

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

ROSIANE MARIA DA COSTA FARIAS

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS ADSORTIVOS DE NANOFIBRAS DE
SÍLICA/CARBONO-N PELA TÉCNICA DE *SOLUTION BLOW SPINNING***

Campina Grande – PB

2018

ROSIANE MARIA DA COSTA FARIAS

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS ADSORTIVOS DE NANOFIBRAS DE
SÍLICA/CARBONO-N PELA TÉCNICA DE *SOLUTION BLOW SPINNING***

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito para a obtenção do título de **Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais.**

Orientador: Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes

Agência Financiadora: CNPq

Campina Grande - PB

2018

F224d Farias, Rosiane Maria da Costa.
Desenvolvimento de sistemas adsorptivos de nanofibras de Sílica/Carbono-N pela técnica de *Solution Blow Spinning* / Rosiane Maria da Costa Farias. - Campina Grande, 2018.
136 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2018.
"Orientação: Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes".
Referências.

1. *Solution Blow Spinning*. 2. Nanofibras de Sílica. 3. Nanofibras Híbrida de Sílica/Carbono-N. 4. Adsorção de Corantes. I. Menezes, Romualdo Rodrigues. II. Título.

CDU 620.1(043)

VITAE DA AUTORA

- Licenciada e química pela UFCG (2010)
- Mestre em ciência e engenharia de materiais pela UFPB (2013)

À Deus em primeiro lugar.

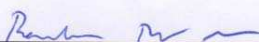
A minha mãe Rita, a meu pai Alceu (*in memoriam*), irmãos e irmãs.

ROSIANE MARIA DA COSTA FARIAS

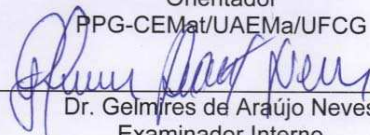
DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS ADSORTIVOS DE NANOFIBRAS DE
SÍLICA/CARBONO-N PELA TÉCNICA DE SOLUTION BLOW SPINNING

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**.

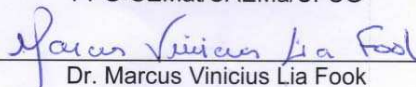
Aprovado em: 28/02/2018



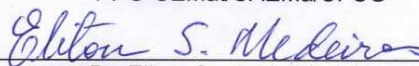
Dr. Romualdo Rodrigues Menezes
Orientador
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



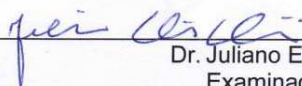
Dr. Gelmires de Araújo Neves
Examinador Interno
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



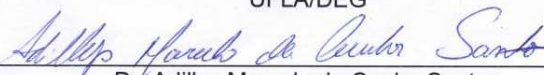
Dr. Marcus Vinicius Lia Fook
Examinador Interno
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



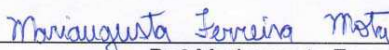
Dr. Eliton Souto de Medeiros
Examinador Externo
UFPB



Dr. Juliano Elvis de Oliveira
Examinador Externo
UFLA/DEG



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



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

Nossa vida é uma bela caminhada,
Que seguimos pela força do destino,
Lindas paisagens se ver quando é menino,
Quando jovem ela é maravilhada,
Na velhice é apenas recordada,
Pois esta estrada se segue e não vem mais,
Quem errar não pode voltar atrás,
Se não corrigir o erro, fica atoa,
A estrada da vida é muita boa,
Só dá medo as curvas que ela faz.

Não se pode seguir numa estrada,
Com ódio, egoísmo e maus planos,
Que os tormentos cruéis e os desenganos,
Esperam-lhe no fim da caminhada,
Torna-se a vida assim martirizada,
E a infância feliz ficando atrás,
Chega a velhice e derruba o seu cartaz,
Vem o pecado mortal e lhe deixa atoa,
A estrada da vida é muita boa,
Só dá medo as curvas que ela faz.

Pois o homem na sua mocidade,
É bravo, forte e furioso,
Não sente cansaço, nem nervoso,
Tem ódio, rancor e maldade,
Só dá valor a festa e a vaidade,
Sempre esquece as coisas divinais,
Despreza Deus e dá prazer a satanás,
Seu espírito de luz com medo voa,
A estrada da vida é muita boa,
Só dá medo as curvas que ela faz.

É preciso ler bem as escrituras,
Confiar nas palavras de Jesus,
Satisfeito, abraçar a sua cruz,
Não trilhar nas veredas mais escuras,
Para não cair nas mãos das desventuras,
Trabalhar pelo bem e pela paz,
Amar uns aos outros por iguais,
Pois Jesus não despreza essa pessoa,
A estrada da vida é muita boa,
Só dá medo as curvas que ela faz.

Alceu Farias (pai – *in memoriam*)

AGRADECIMENTOS

Ao meu misericordioso Deus pela vida e por cuidar tão bem de mim.

À minha mãe Rita, por entregar o seu sonho em minhas mãos (ter uma filha doutora) e acreditar que eu conseguiria. Ao meu pai Alceu (*in memoriam*) por me permitir ir aonde eu quisesse chegar.

Aos meus irmãos e minhas irmãs pelo apoio e por sempre torcerem por mim.

Ao Professor Dr. Romualdo Rodrigues Menezes por toda orientação, dedicação, compreensão e confiança.

Ao Professor Dr. Gelmires de Araújo Neves e a todos os professores que prezam pelo funcionamento do LTM.

Ao Professor Dr. Eliton Souto Medeiros do LAMAB/UFPB pelo livre acesso ao LAMAB e pela parceria na conquista do doutorado sanduíche.

Ao pesquisador Dr Greg M. Glenn (USDA/EUA) pela orientação, parceria e oportunidade de desenvolver o doutorado sanduíche.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

A todos os amigos do *United States Department of Agriculture* (USDA) pelo companheirismo e ensinamentos.

Aos funcionários dos Laboratórios de Tecnologia de Materiais e de Caracterização de Materiais.

Aos grandes amigos e companheiros do Laboratório de Tecnologia de Materiais por toda ajuda, mas principalmente, por toda amizade construída e por tornarem os dias mais leves e divertidos.

A todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

RESUMO

As nanofibras possuem características específicas para utilização como adsorventes de diversos corantes, a exemplo da elevada área superficial específica. Dentre as técnicas de produção de nanofibras, a *solution blow spinning* (SBS) vem mostrando resultados promissores na síntese de nanofibras de vários materiais. Neste trabalho de tese, propôs-se sintetizar nanofibras de sílica e nanofibras híbrida de sílica/carbono-N via SBS baseado em polivinilpirrolidona (PVP), o qual foi utilizado como polímero auxiliar de fiação das nanofibras precursoras de nanofibras sílica, bem como fonte de carbono (C) e nitrogênio (N) para as nanofibras híbridas. As nanofibras precursoras constituídas de PVP e tetraetilortosilicato foram submetidas à calcinação com alta concentração de oxigênio em 550 °C para conversão em sílica pura e, submetidas à calcinação com baixa concentração de oxigênio, para a carbonização do polímero e obtenção das nanofibras híbrida. Foram avaliados o efeito da massa molar do PVP e o efeito da adição de surfactante *Kolliphor* 188 e de emulsão de óleo de girassol na morfologia e na área superficial das nanofibras após o tratamento térmico. As amostras foram caracterizadas quanto a sua morfologia, área superficial, carga superficial, composição química, comportamento térmico e capacidade adsorviva de azul de metileno (AM) e rodamina R (RB). A massa molar do PVP não influenciou na morfologia das nanofibras e a formação de poros interno foi observada nas amostras em que foram adicionadas surfactantes e emulsão. As fibras obtidas apresentaram diâmetros médio na faixa de nanômetros e elevada área de superfície. As nanofibras híbridas apresentaram melhor desempenho na adsorção de ambos os corantes. Os dados experimentais da adsorção do AM e da RB foram melhores ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich, respectivamente. Os dados cinéticos foram ajustados ao modelo de pseudo-segunda ordem para a adsorção de AM, enquanto que o modelo de difusão intrapartícula foi melhor ajustado para representar o mecanismo de adsorção da RB. O parâmetro termodinâmico ΔH° indicou que a adsorção de ambos corantes nas nanofibras de sílica e nas nanofibras híbridas são de natureza exotérmica e endotérmica, respectivamente.

Palavras-chave: *Solution Blow Spinning*, nanofibras de sílica, nanofibras híbrida de sílica/carbono-N, adsorção de corantes.

ABSTRACT

Nanofibers have specific characteristics for use as adsorbents of various dyes, for example the high specific surface area. Among the techniques of nanofiber production, solution blow spinning (SBS) has shown promising results in the synthesis of nanofibers of various materials. In this thesis, it was proposed to synthesize silica nanofibers and silica/carbon-N hybrid nanofibers via SBS based on polyvinylpyrrolidone (PVP), which was used as the auxiliary spinning polymer of silica nanofibers precursor as well as source of carbon (C) and nitrogen (N) for hybrid nanofibers. The precursor nanofibers constituted of PVP and tetraethylorthosilicate were submitted to calcination with high oxygen concentration at 550 °C for conversion to pure silica and submitted to calcination with low oxygen concentration for the carbonization of the polymer and the production of hybrid nanofibers. The effect of the PVP molar weight and the effect of the addition of Kolliphor 188 surfactant and sunflower oil emulsion on the morphology and surface area of the nanofibers after the heat treatment were evaluated. The samples were characterized in terms of their morphology, surface area, surface charge, chemical composition, thermal behavior and adsorptive capacity of methylene blue (AM) and rhodamine R (RB). The weight mass of PVP did not influence the morphology of nanofibers and the formation of internal pores was observed in the samples in which surfactants and emulsion were added. The obtained fibers presented average diameters in the range of nanometers and high surface area. The hybrid nanofibers presented better performance in the adsorption of both dyes. The experimental data of the AM and RB adsorption were better fitted to the Langmuir and Freundlich models, respectively. The kinetic data were adjusted to the pseudo-second order model for AM adsorption, whereas the intraparticle diffusion model was better adjusted to represent the adsorption mechanism of the RB. The thermodynamic parameter ΔH° indicated that the adsorption of both dyes on the silica nanofibers and the hybrid nanofibers are exothermic and endothermic, respectively.

Keywords: solution blow spinning, silica nanofibers, hybrid silica/carbon-N nanofiber, dye adsorption.

PUBLICAÇÕES

FARIAS, R. M. C.; COSTA, D. L.; BRAGA, A. N. S.; NEVES, G. A.; MEDEIROS, E. S.; MENEZES, R. R. Silica nanofibers produced using solution blow spinning – SBS. Aceito para o XIII encontro da SBPMat, 2014.

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 (UFMG), v. 10, p. 1-11, 2015.

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

TEIXEIRA, R. S.; OLIVEIRA, G. L.; SILVA, F. D. C.; FARIAS, R. M. C.; MENEZES, R. R.; TEOFILO, E. T. Obtenção de Nanofibras de Sílica pelo Método SBS e Investigação Preliminar de Sua Aplicação como Carga em Matriz Polimérica. In: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e ciência dos Materiais, 2016.

SEVERO, L. L.; FARIAS, R. M. C.; MENEZES, R. R. ; SANTOS, M. A. . Estudo de Parâmetros da Técnica de Fiação por Sopros em Solução na Obtenção de Nanofibras de Mullita. In: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016.

TEOFILO, E. T.; FARIAS, R. M. C.; COSTA, D. L. ; NEVES, GELMIRE ARAÚJO ; MEDEIROS, E. ; MENEZES, R. R. Obtenção de Nanofibras Vinílicas pelo Método de Fiação por Sopros em Solução. In: XIV Latin American Symposium on Polymer and XII Ibero American Congress on Polymers, 2014.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Classificação de Giles para as isotermas de adsorção.....	19
Figura 2.2	Esquema ilustrativo de um sólido poroso com diferentes tipos de poros....	24
Figura 2.3	Desenho esquemático do aparelho utilizado na técnica de SBS.....	30
Figura 2.4	Sistema de bicos concêntricos.....	31
Figura 2.5	Nanofibras de PLA produzidas diretamente na pele humana.....	33
Figura 2.6	Viscosidade de soluções de PLA em diferentes concentrações.....	35
Figura 2.7	Representação da estrutura química do PVP.....	38
Figura 2.8	Estrutura ideal da sílica amorfa.....	39
Figura 2.9	Estrutura molecular do azul de metileno e da rodamina B.....	46
Figura 3.1	Diagrama de execução dos experimentos.....	53
Figura 3.2	Representação esquemática do aparato empregado na obtenção das nanofibras pelo método de SBS.....	56
Figura 3.3	Desenho esquemático do tratamento térmico das nanofibras.....	57
Figura 4.1	MEVs das nanofibras (1000X) - a) S-PVP(I), b) S-S-PVP(I)-2,5, c) S-S-PVP(I)-5 e d) S-S-PVP(I)-10.....	64
Figura 4.2	MEVs das nanofibras (5000X) - a) S-S-PVP(I)-2,5 e d) S-S-PVP(I)-10.....	64
Figura 4.3	MEVs das nanofibras (1000X) - a) S-PVP(II), b) S-E-PVP(II)-2,5, c) S-E-PVP(II)-5 e d) S-E-PVP(II)-10.....	65
Figura 4.4	Fotografias das nanofibras TEOS-PVP(II) antes do tratamento térmico (a) e (b) e após o tratamento térmico (a') S-PVP(II) e (b') CNS-PVP(II).....	67
Figura 4.5	MEVs e gráficos de distribuição de diâmetros das amostras obtidas antes do tratamento térmico (5000X) (a) e (b) TEOS-PVP(I), (c) e (d) TEOS-S-PVP(I).....	68
Figura 4.6	MEVs e gráficos de distribuição de diâmetros das amostras obtidas antes do tratamento térmico (5000X) (a) e (b) TEOS-PVP(II), (c) e (d) TEOS-E-PVP(II).....	69
Figura 4.7	MEVs e gráficos de distribuição de diâmetros das amostras obtidas após o tratamento térmico (5000X) (a) e (b) S-PVP(I), (c) e (d) S-S-PVP(I).....	70
Figura 4.8	MEVs e gráficos de distribuição de diâmetros das amostras obtidas após o tratamento térmico (5000X) (a) e (b) S-PVP(II), (c) e (d) S-E-PVP(II).....	71
Figura 4.9	MEVs e gráficos de distribuição de diâmetros das amostras obtidas após o tratamento térmico (5000X) (a) e (b) CNS-PVP(I), (c) e (d) CNS-S-PVP(I).....	72
Figura 4.10	MEVs e gráficos de distribuição de diâmetros das amostras obtidas após o tratamento térmico (5000X) (a) e (b) CNS-PVP(II), (c) e (d) CNS-E-PVP(II).....	73
Figura 4.11	MEVs da seção transversal das nanofibras (a) S-PVP(II)-300KX, (b) S-S-PVP(I) -45KX, (c) CNS-PVP(II)-100KX, (d) CNS-E-PVP(II)- 50KX e (e) distribuição dos diâmetros dos poros referentes a CNS-E-PVP(II).....	74
Figura 4.12	Curvas TGA das nanofibras de TEOS-PVP(I) e TEOS-S-PVP(I) em atmosfera de N ₂ e O ₂	75
Figura 4.13	Curvas TGA das nanofibras de TEOS-PVP(II) e TEOS-E-PVP(II) em atmosfera de N ₂ e O ₂	77
Figura 4.14	Curvas de DRX das fibras de sílica e sílica/carbono-N.....	79
Figura 4.15	FTIR das nanofibras S-PVP(I), S-S-PVP(I), CNS-PVP(I) e CNS-S-PVP(I)..	80
Figura 4.16	FTIR das nanofibras S-PVP(II), S-E-PVP(II), CNS-PVP(II) e CNS-E-PVP(II).....	80
Figura 4.17	FTIR das nanofibras S-PVP(I), S-S-PVP(I), CNS-PVP(I) e CNS-S-PVP(I)..	81
Figura 4.18	FTIR das nanofibras S-PVP(II), S-E-PVP(II), CNS-PVP(II) e CNS-E-PVP(II).....	82

Figura 4.19	Análise de área superficial específica, S_{BET}	84
Figura 4.20	Potencial zeta das nanofibras de sílica (a) e das nanofibras híbridas sílica-carbono-N (b).....	85
Figura 4.21	Espectros de absorção molecular correspondentes ao azul de metileno (a) e (b) e a rodamina B (c) e (d).....	86
Figura 4.22	Curva de calibração do azul de metileno e da rodamina B.....	87
Figura 4.23	Efeito do pH para o azul de metileno (a) nanofibras de sílica e (b) nanofibras de sílica/carbono-N.....	88
Figura 4.24	Efeito do pH para a rodamina B (a) nanofibras de sílica e (b) nanofibras de sílica/carbono-N.....	89
Figura 4.25	Efeito da quantidade de adsorvente na adsorção de azul de metileno (a) nanofibras de sílica e (b) nanofibras de sílica/carbono-N.....	90
Figura 4.26	Efeito da quantidade de adsorvente na adsorção de rodamina B (a) nanofibras de sílica e (b) nanofibras de sílica/carbono-N.....	91
Figura 4.27	Isotermas de adsorção de AM em 25, 35 e 45°C para as nanofibras de sílica.....	94
Figura 4.28	Isotermas de adsorção de AM em 25, 35 e 45°C para as nanofibras de sílica/carbono-N.....	95
Figura 4.29	Isotermas de adsorção de RB em 25, 35 e 45°C para as nanofibras de sílica.....	97
Figura 4.30	Isotermas de adsorção de RB em 25, 35 e 45°C para as nanofibras de sílica/carbono-N.....	98
Figura 4.31	Isotermas de Langmuir para adsorção de AM nas nanofibras de sílica.....	98
Figura 4.32	Isoterma de Langmuir para adsorção de AM nas nanofibras híbridas sílica-carbono-N.....	99
Figura 4.33	Isoterma de Langmuir para adsorção de RB nas nanofibras de sílica.....	101
Figura 4.34	Isotermas de Langmuir para adsorção de RB nas nanofibras híbridas de sílica/carbono-N.....	102
Figura 4.35	Isotermas de Freundlich para adsorção de AM nas nanofibras de sílica.....	104
Figura 4.36	Isotermas de Freundlich para adsorção de AM nas nanofibras híbrida de sílica/carbono-N.....	105
Figura 4.37	Isotermas de Freundlich para adsorção de RB nas nanofibras de sílica.....	106
Figura 4.38	Isotermas de Freundlich para adsorção de RB nas nanofibras de sílica/carbono-N.....	107
Figura 4.39	Efeito do tempo de contato para a adsorção de AM nas nanofibras de sílica e sílica/carbono-N.....	109
Figura 4.40	Modelo de pseudo-primeira ordem para o azul de metileno.....	110
Figura 4.41	Modelo de pseudo-segunda ordem para o azul de metileno.....	110
Figura 4.42	Modelo de difusão intrapartícula para o azul de metileno.....	111
Figura 4.43	Efeito do tempo de contato para as amostras de RB.....	111
Figura 4.44	Modelo de pseudo-primeira ordem para a RB.....	113
Figura 4.45	Modelo de pseudo-segunda ordem para a RB.....	113
Figura 4.46	Modelo de difusão intrapartícula para a rodamina B.....	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Diâmetros das fibras publicadas em artigos científicos.....	26
Tabela 2.2	Capacidade máxima de AM e RB adsorvida em diferentes adsorventes.....	46
Tabela 3.1	Parâmetros do processamento de SBS utilizado neste estudo.....	56
Tabela 3.2	Parâmetros do tratamento térmico.....	57
Tabela 3.3	Nomenclatura das amostras produzidas.....	58
Tabela 3.4	Nomenclatura das amostras utilizadas nos experimentos de adsorção.....	58
Tabela 3.5	Variáveis para os experimentos de adsorção.....	62
Tabela 4.1	Composição química obtida por análise elementar (CHN).....	83
Tabela 4.2	Dados da capacidade máxima de adsorção para o azul de metileno..	92
Tabela 4.3	Dados da capacidade máxima de adsorção para o azul de metileno..	96
Tabela 4.4	Parâmetros do modelo isotérmico de Langmuir para a adsorção de AM.....	100
Tabela 4.5	Parâmetros do modelo isotérmico de Langmuir para a adsorção de RB.....	103
Tabela 4.6	Parâmetros do modelo isotérmico de Freundlich para a adsorção de AM.....	105
Tabela 4.7	Parâmetros do modelo isotérmico de Freundlich para a adsorção de RB.....	108
Tabela 4.8	Dados do estudo cinético para a adsorção de azul de metileno.....	109
Tabela 4.9	Dados do de difusão intrapartícula para a adsorção de azul de metileno.....	111
Tabela 4.10	Dados do estudo cinético para a adsorção de rodamina B.....	112
Tabela 4.11	Dados do de difusão intrapartícula para a adsorção de rodamina B....	114
Tabela 4.12	Parâmetros termodinâmicos de adsorção de AM em amostras de sílica.....	116
Tabela 4.13	Parâmetros termodinâmicos de adsorção de AM em amostras de sílica/carbono-N.....	117
Tabela 4.14	Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de rodamina B em amostras de sílica.....	118
Tabela 4.15	Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de rodamina B em amostras de sílica/carbono-N.....	118

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
	2.1. Processo de Adsorção.....	17
	2.1.1. Isotermas de Adsorção.....	17
	2.1.2. Cinética de Adsorção.....	21
	2.1.3. Termodinâmica de Adsorção.....	22
	2.2. Adsorvente.....	23
	2.2.1. Fibras nanoestruturadas.....	25
	2.2.2. Técnicas de Produção de Nanofibras Cerâmicas.....	28
	2.2.2.1. <i>Solution Blow Spinning</i> (SBS).....	30
	2.2.3. Nanofibras de Sílica e de Sílica/Carbono-N.....	49
	2.2.4. Adsorção de Azul de Metileno e Rodamina B em sistemas aquosos.....	45
	MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
	3.1. Materiais.....	54
	3.2. Metodologia.....	54
	3.2.1. Preparo das Soluções.....	54
	3.2.2. <i>Solution Blow Spinning</i>	55
	3.2.3. Tratamento Térmico.....	57
	3.3. Caracterização das nanofibras.....	59
	3.4. Experimentos de Adsorção.....	60
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
	4.1. Obtenção das Nanofibras.....	63
	4.2. Caracterização das Nanofibras Adsorventes.....	67
	4.3. Experimentos de Adsorção.....	85
	4.3.1. Efeito do pH.....	87
	4.3.2. Efeito da Quantidade de Adsorvente.....	89
	4.3.3. Efeito da Temperatura e Concentração Inicial de Adsorbato.....	91
	4.3.4. Efeito do Tempo de Contato e Estudo Cinético.....	108
	4.3.5. Estudo Termodinâmico de Adsorção.....	115
5	CONCLUSÕES.....	119
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	121
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	122

1. INTRODUÇÃO

Com o elevado crescimento nos setores industriais, agrícolas e domésticos, tem-se aumentado consideravelmente o consumo de água potável, e em contrapartida, produzido grande quantidades de águas contaminadas (Santhosh *et al.*, 2016). Dentre os principais contaminantes, destacam-se os contaminantes biológicos, metais pesados e corantes. Os corantes são bastante utilizados nas indústrias têxteis, de fármacos, de tintas, de cosméticos, de alimentos e de papéis. Quando descartados indevidamente nos efluentes aquáticos, os corantes apresentam sérios problemas ambientais, uma vez que a sua presença bloqueia a penetração da luz solar no interior dos corpos hídricos, fazendo com que a fotossíntese seja retardada ou até mesmo impedida. Além de apresentar alta biotoxicidade e possíveis efeitos mutagênicos e carcinogênicos (Gomez *et al.*, 2014; Gan *et al.*, 2015).

Os corantes não são facilmente removidos por processos convencionais e, por isso, a remoção destes das águas residuais tem se tornado alvo de relevantes pesquisas, em busca de técnicas eficientes e de baixo custo. As principais tecnologias envolvidas são: oxidação, floculação-precipitação e adsorção, sendo a adsorção a tecnologia que apresenta maior efetividade, simplicidade, baixo custo e possibilidade de remover poluentes em uma ampla faixa de concentração (Gan *et al.*, 2015).

No processo de adsorção, as moléculas do contaminante (adsorbato) são atraídas para a superfície de um adsorvente sólido. Este deve apresentar elevada área superficial específica, elevada porosidade e propriedades químicas favoráveis à adsorção. O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado, porém, devido à sua estrutura microporosa (poros < 2nm), apresenta baixa eficiência na remoção de contaminantes em baixas concentrações (Aguado *et al.*, 2009) e contaminantes constituídos por moléculas relativamente grandes, a exemplo das moléculas de corantes (Sánchez *et al.*, 2015). Diversos estudos têm sido reportados na literatura, referentes à síntese de nanomateriais com elevada área superficial, com larga distribuição de tamanho de poros, a exemplo das nanofibras porosas (Gómez *et al.*, 2014).

As nanofibras podem ser obtidas por diversas técnicas, sendo que a técnica *solution blow spinning* (SBS), vem se estabelecendo como uma técnica promissora para a produção de nanofibras poliméricas e cerâmicas em larga escala, além de ser constituída por aparatos de baixo custo e de fácil manipulação. Esta técnica foi desenvolvida por Medeiros *et al.* em 2009 e, desde então, várias pesquisas utilizando a SBS para a produção de nanofibras tem sido observado em periódicos acadêmicos por pesquisadores do mundo inteiro, como alternativa para a já estabelecida técnica eletrospinning.

Dentre os vários óxidos cerâmicos, as nanofibras de sílica têm sido bastante reportadas na literatura, com destaque para a sua utilização em sistema de adsorção devido à presença de grupos (OH) na superfície que agem como sítios ativos (Carvalho *et al.*, 2015). Além disso, para melhorar a efetividade da adsorção tem-se observado estudos referentes à obtenção de nanofibras com composição híbrida sílica/carbono. Esta tendência está relacionada com a elevada estabilidade térmica e resistência à oxidação da sílica combinada com a elevada área superficial específica e condutividade elétrica do carbono (Kim *et al.*, 2012; Tong *et al.*, 2016). No entanto, devido à hidrofobicidade do carbono, estudos também apontam que para facilitar a sua dispersão em sistemas de adsorção em meio aquoso, os materiais carbonáceos podem ser dopados com átomos de nitrogênio (N), que além de torná-los hidrofílicos, potencializam a reatividade do material perante íons e moléculas carregadas (Lian *et al.*, 2016).

Vários polímeros podem ser utilizados na obtenção de nanofibras de carbono dopado com N. A poliácridonitrila (PAN), por exemplo, é o polímero mais utilizado, porém a sua solubilidade é limitada a solventes tóxicos e de baixa volatilidade (Nataraj, 2012), o que pode limitar o seu uso na síntese de nanofibras por SBS. Por outro lado, a polivinilpirrolidona (PVP) é um polímero solúvel em etanol e largamente usado na síntese de nanofibras de sílica. Além disso, possui átomos de N na cadeia molecular que podem manter-se na superfície da sílica via carbonização. Entretanto, não há evidências na literatura para a síntese de nanofibras de sílica/carbono-N a partir de PVP como fonte de C e N simultaneamente.

Portanto, considerando a simplicidade das técnicas SBS e adsorção, associada à grande importância científica e tecnológica, que permite o desenvolvimento das pesquisas nacionais, de modo a contribuir e aprimorar o setor nanotecnológico mundial objetivou-se sintetizar nanofibras a partir da mistura de PVP/etanol, tetraetilortosilicato (TEOS) e agentes geradores de porosidade pela técnica SBS, seguida de tratamento térmico sem e com restrição de oxigênio para a conversão das nanofibras de sílica e das nanofibras híbrida de sílica/carbono-N, respectivamente. Além disso, caracterizar as nanofibras, avaliando o efeito da massa molar do PVP, o efeito dos agentes geradores de porosidade, o efeito do tratamento térmico e estudar as propriedades adsorptivas das nanofibras na adsorção corantes catiônicos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Processo de Adsorção

O processo de adsorção pode ser realizado tanto para sistema sólido-gasoso quanto para sistema sólido-líquido. A adsorção é um fenômeno físico ou químico constituída pela adesão de moléculas de uma determinada substância (adsorbato) presente em um fluido líquido ou gasoso, na superfície de um material sólido, o adsorvente (Ruthven, 1984).

Quando a adsorção ocorre por forças de atração física o fenômeno é chamado de adsorção física ou fisiossorção. Na fisiossorção, a interação entre o adsorbato e o adsorvente ocorre através de ligações fracas, a exemplo das ligações de *Van der Waals* e interação dipolo-dipolo. Portanto, as moléculas do adsorbato continuam intactas, pois a energia não é suficiente para romper as ligações. As interações provenientes de ligações químicas são conhecidas como adsorção química ou quimiossorção. Geralmente, estas ligações são covalentes, nas quais ocorrem o compartilhamento ou transferência de elétrons entre as moléculas do adsorbato e as moléculas dos sítios ativos do adsorvente (Ruthven, 1984).

2.1.1. Isotermas de Adsorção

A adsorção é quantitativamente definida em função da concentração da solução no equilíbrio, ou seja, ao atingir o equilíbrio a quantidade máxima de moléculas adsorvidas na superfície do adsorvente é constante. Matematicamente, a adsorção pode ser definida de acordo com a Equação 01:

$$Q_e = \frac{C_i - C_f}{m} V \quad 01$$

Sendo Q_e (mg/g) a quantidade máxima de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente quando o equilíbrio é atingido. C_i (mg.L⁻¹) e C_f (mg.L⁻¹) são as concentrações inicial e final da solução, respectivamente. V (L) é o volume da solução e m (g) é a massa do adsorvente.

Experimentalmente, a relação entre a concentração da solução e a quantidade de moléculas de adsorbato adsorvido pode sofrer influência da temperatura, do pH, da concentração de adsorbato (sistemas sólido-líquido), da pressão do gás (sistemas sólido-gasoso) e da natureza das substâncias presentes (adsorbato, adsorvente e solvente). No entanto, essa relação tem a finalidade de descrever o conceito fundamental da adsorção, as chamadas isotermas de adsorção (McCabe *et al.*, 1993).

As isotermas de adsorção são gráficos referentes à concentração de adsorbato adsorvido por grama de adsorvente versus a concentração de adsorbato em solução, no equilíbrio e em temperatura e pressão constante. As isotermas de adsorção no sistema sólido-líquido podem fornecer informações sobre a capacidade de adsorção e identificar a interação entre adsorbato-adsorbato, adsorbato-adsorvente e adsorbato-solvente (McCabe *et al.*, 1993).

A Figura 2.1 ilustra os modelos de isotermas segundo a classificação de Giles *et al.* (1960). Estes autores classificaram as isotermas em quatro grupos principais em função da inclinação inicial (S, L, H, C), e em cinco subgrupos baseados na parte superior das curvas (1, 2, 3, 4 e mx).

- As isotermas do tipo S (sigmoidal) demonstram uma maior interação adsorbato-adsorbato e adsorbato-solvente do que as interações adsorbato-adsorvente. Estas isotermas são consideradas não favoráveis, pois só apresentam capacidade de adsorção satisfatória, em condições de alta concentração de adsorbato.
- As isotermas do tipo L (Langmuir) são as mais comuns e são consideradas favoráveis. Estas isotermas representam adsorção em monocamadas e sua curvatura em relação ao eixo da concentração é inicialmente côncava, o que pode ser atribuído à diminuição da disponibilidade dos centros adsorptivos.
- As isotermas do tipo H (*High affinity*) demonstram capacidade de adsorção relativamente alta, indicando uma elevada afinidade entre o adsorbato e o adsorvente. Neste caso, a quantidade adsorvida inicialmente é bastante elevada e logo em seguida o equilíbrio é atingido, revelando que o processo adsorptivo é extremamente favorável.
- As isotermas do tipo C (*Constant partition*) possuem um início linear e indicam que o limite para a capacidade máxima do adsorvente não é facilmente definida, uma vez que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração no equilíbrio.

Há vários modelos que descrevem os dados experimentais das isotermas de adsorção, sendo os modelos de Langmuir e Freundlich os modelos mais frequentemente empregados (Eftekhari *et al.*, 2010; Mahapatra *et al.*, 2013; Banerjee *et al.*, 2015; Cheng *et al.*, 2016; Keshtkar *et al.*, 2016; Hayeeye *et al.*, 2017).

Figura 2.1 – Classificação de Giles para as isotermas de adsorção.
(Giles *et al.*, 1960)

➤ Isotermas de Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir sugere que todos os sítios de adsorção são equivalentes, a adsorção acontece até que uma monocamada seja formada e que cada molécula se liga a um sítio ativo sem que haja interação com os sítios vizinhos. Portanto, o modelo de Langmuir é utilizado para ajustar as isotermas de adsorção em sistemas homogêneos e de superfície sólida, em que ocorrem reações de associação/dissociação, como pode ser representado na Equação 02 (Hunter, 1993).



Matematicamente, o modelo de isoterma de Langmuir é definido pela Equação 03 (Langmuir, 1916, Joo *et al.*, 2009).

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{Q_m K_L} \quad 03$$

Sendo que Q_m representa a adsorção máxima (mg.g^{-1}), Q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}), C_e é a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg.L^{-1}) e K_L é a constante do modelo (L.mg^{-1}) que é equivalente à constante de equilíbrio químico em reações.

A Equação 04 é utilizada para expressar os parâmetros da isoterma de Langmuir e identificar o processo de adsorção. Como expressada anteriormente K_L é a constante de Langmuir e C_{im} é a maior concentração inicial do adsorbato. Nesta equação R_L é adimensional, e o seu valor indica se o processo de adsorção é favorável ou não. Isto é, a isoterma é do tipo (S) quando $R_L > 1$; dos tipos (L) e (H) se $0 < R_L < 1$; do tipo (C) se $R_L = 1$ e irreversível se $R = 0$.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_{im}} \quad 04$$

➤ Isotermas de Freudlinch

As Equações 05 e 06 apresentam uma relação exponencial e linear, respectivamente. As isotermas resultantes a partir destas equações, seja ela linear ou exponencial são aplicadas para estudos de adsorção em condições de energias superficiais heterogêneas e foram desenvolvidas, com base empírica, por Langmuir e Freudlinch, sendo mais conhecida como modelo de isoterma de Freudlinch (Mckay, 1996).

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad 05$$

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad 06$$

Sendo q_e a quantidade do adsorbato adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}), C_e é a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg.L^{-1}), K_f [$(\text{mg.g}^{-1}) (\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$] e $1/n$ representam as constantes de Freundlich. Sendo que K_f representa um valor aproximado da capacidade de adsorção ao passo que $1/n$ representa a intensidade do processo de adsorção e está relacionada com a heterogeneidade da superfície, apresentando valores entre 0 e 1, Quanto mais próxima de 0, mais heterogênea é a superfície (McKay, 1996).

2.1.2. Cinética de Adsorção

No processo de adsorção, o equilíbrio é alcançado quando a quantidade de moléculas ou íons do adsorbato aderidas na superfície do adsorvente atinge o seu valor máximo. A velocidade na qual este equilíbrio é alcançado é determinada pela cinética de adsorção, sendo este um fator de grande importância para que se possa compreender o comportamento adsorptivo do sistema. Além disso, a cinética de adsorção, em sistema sólido-líquido, pode ser influenciada tanto pelas características físico-químicas do adsorvente e do adsorbato, como também da solução (Hunter, 1993).

Pode-se dizer que, o mecanismo de adsorção é formado por quatro etapas: difusão das moléculas presentes na solução (adsorbato e solvente) para a camada periférica do adsorvente; em seguida as moléculas difundem-se na interface e a adsorção inicia pelos sítios da superfície externa; na terceira etapa há a difusão das moléculas para dentro dos poros do adsorvente; e por fim há interação das moléculas com os sítios disponíveis na superfície interna, ligando aos espaços porosos e capilares do adsorvente (Hunter, 1993).

➤ Modelo de pseudo-primeira ordem

A Equação 07 representa o modelo de pseudo-primeira ordem, no qual foi proposto por Lagergren para avaliar os processos de adsorção em sistema sólido-líquido (Mckay, 1980). Esse modelo indica que a quantidade de sítios adsorptivos ocupado é proporcional ao número de sítios desocupados.

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - K_1 t \quad 07$$

Onde, Q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente em mg.g^{-1} no equilíbrio; Q_t é a quantidade de soluto adsorvido num determinado tempo (mg.g^{-1}); K_1 é a taxa de equilíbrio para o processo de adsorção (min^{-1}) e t é o tempo de contato em minutos (m).

➤ Modelo de pseudo-segunda ordem

A Equação 08 expressa matematicamente o modelo de pseudo-segunda ordem, o qual indica que a taxa de sítios de adsorção ocupados é proporcional ao quadrado do número de sítios desocupados (Hunter, 1993).

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}$$

Sendo Q_t a quantidade de soluto adsorvido num determinado tempo (mg.g^{-1}); Q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente em mg.g^{-1} ; K_2 é a taxa de equilíbrio para o processo de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) e t é o tempo de contato em minutos (m).

➤ Difusão intrapartícula

A difusão intrapartícula é baseada na Lei de Fick, indicando que a difusão do filme líquido que cerca o sólido adsorvente é considerada desprezível, assumindo que a difusão intrapartícula é responsável pelo controle das etapas de adsorção.

A Equação 09 expressa matematicamente o modelo cinético de difusão intrapartícula.

$$q_t = k_{di}^{\frac{1}{2}} + C$$

Onde k_{di} ($\text{mol.g}^{-1}.\text{min}^{1/2}$) é a constante de velocidade de difusão intrapartícula e C é o valor da interseção da reta com o eixo q_t .

2.1.3. Termodinâmica de Adsorção

Os dados da termodinâmica de adsorção tem grande relevância para determinar a viabilidade de um adsorvente. A variação da energia livre de Gibbs padrão (ΔG°), a variação de entalpia padrão (ΔH°) e a variação de entropia padrão (ΔS°) são grandezas que descrevem o processo de adsorção. Estas grandezas podem ser determinadas a partir das Equações 10, 11 e 12 as quais são baseadas na teoria termodinâmica.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

A Equação 11 indica que o processo de adsorção pode ser considerado como uma reação de equilíbrio em que ocorrem reações de associação e dissociação (Equação 02). Onde K_c é a constante de equilíbrio, C_e é a concentração de adsorbato (soluto) no equilíbrio e Q_e é a quantidade de adsorbato por massa de adsorvente, ou seja, é a concentração de adsorbato na superfície do adsorvente (Ruthven, 1984).

$$K_c = \frac{Q_e}{C_e} \quad 11$$

De acordo com a Equação de Van't Hoff (Equação 12), plotando-se $\ln(K_c)$ em função do inverso da temperatura ($1/T$) em Kelvin (K), obtém-se uma reta na qual é possível calcular os valores de ΔH° e ΔS° a partir do coeficiente angular e do intercepto, respectivamente.

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad 12$$

2.2. Adsorventes

A eficiência na remoção de contaminantes é fortemente dependente de uma série de fatores relacionados tanto com a solução (adsorbato + solvente) quanto com o adsorvente. As propriedades adsorptivas de um material adsorvente dependem da natureza do sólido e, geralmente, sofrem influência da temperatura, do pH, da pressão, da área superficial específica, da textura, da carga superficial, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente, das propriedades do solvente, do número de sítios ativos na superfície do adsorvente e da porosidade (tamanho e volume de poros) (Yagub *et al.*, 2014).

A porosidade do adsorvente exerce um papel muito relevante durante o processo de adsorção, pois, inicialmente, as moléculas do adsorbato se propagam pela superfície do adsorvente, em seguida migram para o interior dos poros e, finalmente, aderem à superfície dos poros. Por isto, é importante ter controle sobre a estrutura porosa do material. A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica os poros de acordo com seus diâmetros, como sendo: microporos, mesoporos e macroporos os poros com diâmetros menores que 2 nm, entre 2 e 50 nm e maiores que 50 nm, respectivamente. Com relação à geometria, os poros são classificados em abertos ou fechados (Ferreira e Alves, 2007).

Na Figura 2.2 observam-se diferentes morfologias de poros abertos, a exemplo dos poros tipo “a”, “b” (gargalo de garrafa) e “c” (cilíndrico) que permitem a entrada do fluxo de gás ou líquido em seu interior. Os poros do tipo “d” são fechados e, portanto, não permitem a penetração de fluxos em seu interior, mas são considerados muito importantes em termos de propriedades mecânicas, densidade e condutividade térmica e os poros do tipo “e” estão relacionados com a rugosidade da superfície do material (Ferreira e Alves, 2007).



Figura 2.2 – Esquema ilustrativo de um sólido poroso com diferentes tipos de poros: abertos (a), (b) e (c), fechado (d) e extremidade da superfície (e) (Ferreira e Alves, 2007).

Dentre os adsorventes mais utilizados industrialmente para o tratamento de água e purificação de gases, destaca-se o carvão ativado, devido a sua elevada área superficial e porosidade. O carvão ativado pode ser obtido a partir de matéria-prima de baixo custo, a exemplo da casca de coco, serragem, caroço de frutas, casca de babaçu e diversos outros resíduos da biomassa. Porém, o processo de ativação pode aumentar o custo efetivo do produto final. A ativação pode ser física ou química, na ativação física há um grande volume de microporos formados através da penetração de vapores de H_2O e/ou CO_2 após a pirólise. Enquanto que, na ativação química a formação dos poros ocorre pela impregnação de ácido fosfórico e de cloreto de zinco antes da etapa de pirólise. A escolha do tipo de ativação depende da natureza da matéria-prima (Kumar *et al.*, 2010; Yagub *et al.*, 2014).

Devido ao tamanho e volume de poros após a ativação, a área superficial específica pode ser acima de $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Porém, o tamanho dos poros, que em sua maioria são microporos ($< 2 \text{ nm}$), limita a difusão de moléculas volumosas, tornando inviável o uso de carvão ativado na adsorção de moléculas relativamente grande, a exemplo das moléculas de corantes orgânicos (Gómez *et al.*, 2014).

Portanto, vários estudos têm sido dedicados ao desenvolvimento de materiais mesoporosos ordenados e com estrutura hierárquica de poros (presença de micro, meso e macroporos). Em geral, a metodologia de síntese mais utilizada é constituída pelo uso de nanopartículas ou agentes micelares como geradores de mesoporosidade. Além dos mesoporos, a eficiência na remoção de diversos tipos de corantes orgânicos vem sendo extensivamente avaliada, utilizando materiais adsorventes com estrutura unidimensional. Portanto nanofibras com estrutura porosa tem sido apontado como candidata promissora para adsorção de vários contaminantes (Batool *et al.*, 2016).

2.2.1. Fibras nanoestruturadas

As estruturas que são enquadradas como nanomateriais têm sua classificação relacionada às suas dimensões, como sendo: zero dimensional, unidimensional e bidimensional. Zero dimensional é a estrutura na qual todas as suas dimensões encontram-se na escala nanométrica, a exemplo das nanopartículas. Unidimensional é aquela em que apenas uma de suas dimensões não se encontra na escala nanométrica, por exemplo, nanofios, nanofitas, nanotubos e nanofibras e, bidimensional consiste na estrutura formada por duas de suas dimensões em escala superior a escala nanométrica, como os nanofilmes (Xiang *et al.*, 2012).

De acordo com a definição da Fundação Nacional de Ciência dos Estados Unidos, os nanomateriais são aqueles em que pelo menos uma de suas dimensões se encontra em uma escala menor ou igual a 100 nm (Yang *et al.*, 2005). Enquanto que, os materiais que apresentam uma de suas dimensões em escala acima de 100 nm e abaixo de 1 μm , possuem estruturas submicrométricas (Ramaseshan *et al.*, 2007).

Zarbin (2007) considera este limite de 100 nm um valor equivocado e define um nanomaterial, como sendo um material que possua pelo menos uma de suas dimensões na faixa nanométrica (independente se abaixo ou acima de 100 nm). Pois, a nanociência e a nanotecnologia estão embasadas no fato de que, as propriedades dos materiais são fortemente dependentes dos tamanhos de suas partículas. Para cada material existe um tamanho de partícula crítico, no qual se manifesta as suas diferentes propriedades, como também, para uma mesma propriedade, o tamanho crítico das partículas pode variar dependendo do tipo de material. No entanto, abaixo do tamanho crítico, as propriedades dos materiais apresentam-se diferenciadas, devido, por exemplo, ao efeito do tamanho que é uma característica da “matéria”, que se manifesta através da alta razão superfície/volume, e pelo confinamento dos portadores de cargas nas dimensões reduzidas das partículas (Zarbin, 2007).

Em geral, os artigos científicos referentes às fibras não delimitam valores de diâmetros para nanofibras, como sendo menor ou igual a 100 nm. Como pode ser observado na Tabela 2.1, os diâmetros das nanofibras são, em alguns casos, muito superiores ao limite determinado pela definição de um material nanoestruturado. No entanto, supõe-se que não há um consenso da comunidade científica em delimitar esses valores com relação às nanofibras o que, de certa forma, concorda com a opinião de Zarbin (2007), que considera que as nanofibras de um determinado material, com diâmetros na faixa de nanômetros ($1 \text{ nm} \leq 999 \text{ nm}$), apresentem propriedades diferenciadas em relação às fibras convencionais do mesmo material e, que sejam inferiores ao seu tamanho crítico.

Dentre as nanoestruturas mencionadas anteriormente, as nanofibras vêm se destacando cada vez mais por apresentar alta razão de aspecto, elevada flexibilidade e característica anisotrópica. Portanto, as nanofibras de um determinado material, além de apresentarem propriedades diferenciadas e singulares, podem apresentar melhores comportamentos e atividades, não apenas sobre as fibras convencionais, como também, sobre as demais nanoestruturas do mesmo material (Song *et al.*, 2012).

As nanofibras estão associadas a uma elevada taxa de inovação, no que diz respeito ao grande potencial de aplicações de alto desempenho às quais são atribuídas. Além disso, podem ser obtidas com sucesso na maioria dos materiais poliméricos, cerâmicos e híbridos (orgânico/inorgânico) (Liu *et al.*, 2010). Com relação às nanofibras de óxidos cerâmicos, estas são reconhecidas por sua estabilidade térmica e química e, conseqüentemente, podem ser aplicadas em uma ampla faixa de temperatura e em ambientes quimicamente agressivos (Dai *et al.*, 2011; Schawaller *et al.*, 2012).

As nanofibras de óxidos cerâmicos podem ser aplicadas em catálises, compósitos, adsorventes, células solares, células combustíveis, membranas de filtração, materiais estruturais que exigem alta resistência mecânica, tecidos de engenharia, nanoeletrônicos, dispositivo óptico e magnético, sensores, biossensores e dispositivos aplicados nas áreas médicas (Ramaseshan *et al.*, 2007).

Tabela 2.1 – Diâmetros das fibras publicadas em artigos científicos e denominadas nanofibras.

Artigos	Diâmetros das nanofibras(nm)	Referências
<i>Magnetic nanofibers of nickel ferrite prepared by electrospinning.</i>	20-70*	Li <i>et al.</i> , 2003.
<i>Synthesis of barium titanate (BaTiO₃) nanofibers via electrospinning</i>	80-190*	Yuh <i>et al.</i> , 2005.
<i>Lanthanum zirconate nanofibers with high sintering resistance.</i>	100-500*	Li <i>et al.</i> , 2006.
<i>Electrospinning of complex oxide nanofibers.</i>	60-130*	Yuh <i>et al.</i> , 2007.
<i>The effect of acetic acid on morphology of PZT nanofibers fabricated by electrospinning.</i>	200**	Hossain e Kim, 2009.
<i>Fabrication and characterization of electrospun mullite nanofibers.</i>	200**	Wu <i>et al.</i> , 2009.
<i>Nanostructures and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) fabricated by electrospinning.</i>	320***	Sangmanee e Maensiri, 2009.
<i>Effects of strontium silicate on structure and magnetic properties of electrospun strontium ferrite nanofibers.</i>	110**	Liu <i>et al.</i> , 2010.
<i>Electrospun Cu-doped ZnO nanofibers for H₂S sensing.</i>	100**	Zhao <i>et al.</i> , 2011.
<i>Growth mechanism of single-crystal α-Al₂O₃ nanofibers fabricated by electrospinning technique.</i>	200-400*	Yu <i>et al.</i> , 2011.
<i>High toluene sensing properties of NiO–SnO₂ composite nanofiber sensors operating at 330 °C.</i>	80-160*	Liu <i>et al.</i> , 2011.
<i>Structural and Thermal Characterization of Calcium</i>	73-171*	Sekak e

<i>Cobaltite Electrospun Nanostructured Fibers.</i>		Lowe, 2011.
<i>Microstructure, magnetic properties and exchange-coupling interactions for one-dimensional hard/soft ferrite nanofibers.</i>	120**	Song <i>et al.</i> , 2012.
<i>Flexible ceramic nanofiber mat electrospun from TiO₂-SiO₂ aqueous sol.</i>	150**	Biswas <i>et al.</i> , 2012.
<i>Fabrication of mesoporous dendritic silica nanofibers by using dendritic polyaniline templates.</i>	120**	Hu <i>et al.</i> , 2012.
<i>Novel dental composites reinforced with zirconia-silica ceramic nanofibers.</i>	190**	Guo <i>et al.</i> , 2012.
<i>Preparation and characterization of barium titanate nanofibers by electrospinning.</i>	50-400*	Sahoo e Panda, 2012.
<i>Preparation of continuous alumina nanofibers via electrospinning of PAN/DMF solution.</i>	150-500*	Yu <i>et al.</i> , 2012.
<i>Characterization of Mg doped ZnO nanocrystallites prepared via electrospinning.</i>	176-223*	Cetin <i>et al.</i> , 2012.
<i>Bromopropyl functionalized silica nanofibers for effective removal of trace level dieldrin from water.</i>	366***	Yue <i>et al.</i> , 2012.
<i>Biocompatible ferroelectric (Na,K)NbO₃ nanofibers.</i>	50-200*	Jalalian e Grishin, 2012.
<i>Silica/PVA biocatalytic nanofibers.</i>	177***	Tong <i>et al.</i> , 2013.
<i>C₂H₂ gas sensor based on Ni-doped ZnO electrospun nanofibers</i>	100**	Wang <i>et al.</i> , 2013
<i>Formation of inorganic nanofibers by heat-treatment of poly(vinyl alcohol)-zirconium compound hybrid nanofibers.</i>	279***	Nakane <i>et al.</i> , 2013.
<i>Synthesis of mullite nanofibres by electrospinning of solutions containing different proportions of polyvinylbutyral.</i>	82-113*	Zadeh <i>et al.</i> , 2013.
<i>Silica nanofiber with hierarchical pore structure templated by a polymer blend nanofiber and surfactant micelle.</i>	300-700*	Nagamine <i>et al.</i> , 2014.
<i>Engineering the coefficient of thermal expansion and thermal conductivity of polymers filled with high aspect ratio silica nanofibers.</i>	20-91*	Ren <i>et al.</i> , 2014.
<i>Electrospinning Silica/Polyvinylpyrrolidone Composite Nanofibers.</i>	300***	Newsome e Olesik, 2014.
<i>A novel electrospun PVA/ZnO nanofiber adsorbent for U(VI), Cu(II) and Ni(II) removal from aqueous solution.</i>	190***	Hallaji <i>et al.</i> , 2015.
<i>Synthesis and characterization of surface modified electrospun poly (acrylonitrile-co-styrene) nanofibers for dye decolorization</i>	370***	El-Aassar <i>et al.</i> , 2016
<i>Synthesis and characterization of mesoporous carbon nanofibers and its adsorption for dye in wastewater</i>	150-200*	Li <i>et al.</i> , 2016
<i>Efficient adsorption and antibacterial properties of electrospun CuO-ZnO composite nanofibers for water remediation</i>	312.0***	Malwal e Gopinath, 2017

*Poly(L-lactic acid) and polyurethane nanofibers
fabricated by solution blow spinning as potential
substrates for cardiac cell culture*

367***

Tomecka et
al., 2017

*faixa de diâmetros; ** diâmetros aproximados e *** diâmetros médios. Fonte: *web of science*.

2.2.2. Técnicas de Produção de Nanofibras Cerâmicas

As nanofibras cerâmicas podem ser produzidas a partir de processos diretos ou indiretos. Nos processos indiretos, estas nanofibras são obtidas a partir de um *template*, no qual as nanofibras de outros materiais são revestidas pelo material desejado. Alguns exemplos de processos indiretos de produção de nanofibras são o processo de deposição química em fase vapor, do inglês *chemical vapor deposition* (CVD) e o método de réplica (processo *Replic*). No processo CVD, as moléculas na fase gasosa de um material desejado são depositadas na superfície fibrosa de outro material. No processo *Relic*, as nanofibras orgânicas são mergulhadas em soluções ou sóis saturados com sais do material desejado, e em ambos os exemplos, os *templates* são removidos posteriormente por tratamento térmico ou pela dissolução em um solvente específico (Schawaller et al., 2012).

Nos processos diretos, as fibras são obtidas através da técnica sol-gel e por métodos de fiações de precursores cerâmicos como, por exemplo, fiação por fundido (*melt spinning*) e fiação por sopro de um material fundido (*melt blowing*) (Schawaller et al., 2012). Porém, não há evidência do uso destes métodos quando o objetivo é produzir fibras com diâmetros abaixo de 1 micron.

Dentre os processos diretos para a produção de nanofibras cerâmicas, o mais utilizado é a eletrofiação (*electrospinning*), por ser uma técnica relativamente simples, versátil e por ser capaz de produzir fibras cerâmicas com diâmetros variando de dezenas de nanômetros até poucos micrômetros com vários centímetros de comprimento (Sigmund et al., 2006). Esta técnica foi, inicialmente, utilizada para a produção de não tecidos constituídos de nanofibras poliméricas e, em seguida aplicada à tecnologia cerâmica, principalmente, em combinação com a técnica sol-gel e utilizando um polímero orgânico em solução, que é considerado como um *template*, por auxiliar no processo de formação das nanofibras, o qual é removido posteriormente através de tratamento térmico (Ramaseshan et al., 2007).

Segundo a literatura, a primeira publicação em síntese de nanofibras cerâmica, por esta técnica, foi obtida no ano de 2002 por Dai et al., eles sintetizaram nanofibras de borato de alumínio, a partir de uma solução aquosa de polivinil álcool (PVA) contendo seus devidos precursores (acetato de alumínio + ácido bórico) (Sigmund et al., 2006, Ramaseshan et al., 2007), o diâmetro médio das nanofibras obtidas após a calcinação em 1400 °C foi de 550 nm.

Desde então tem sido observado um grande número de publicações científicas e patentes relacionados à produção de nanofibras cerâmicas, com o uso da técnica de eletrofiação, tais como: sílica (SiO_2), sílica-carbono, mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), dióxido de titânio (TiO_2), óxido de zinco dopado com cobre (Cu-ZnO), óxido de zinco dopado com magnésio (Mg-ZnO), zircônia-sílica ($\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$), ferrita cobalto-níquel ($\text{Co}_{10-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$), alumina (Al_2O_3), titanato de bário (BaTiO_3), zircônia (ZrO_2), óxido de cobre (CuO), ferrita níquel-zinco ($\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$), hidroxiapatita e outros (Azad, 2006a, Ramaseshan *et al.*, 2007, Zhang *et al.*, 2011, Guo *et al.*, 2012, Xiang *et al.*, 2012, Nagamine *et al.*, 2014, Liu *et al.*, 2014).

Além disso, também pode ser observada nanofibras com diferentes morfologias, por exemplo, nanofibras sólidas contínuas (Xiang *et al.*, 2012), nanofibras com alta porosidade (Wu *et al.*, 2014), nanofibras interconectadas, com estruturas “*scaffolds*” (Dai e Shivkumar, 2007) e “*core-shell*” (“*core-sheath*”) (McCann *et al.*, 2005; Eick e Youngblood, 2009) de modo que, cada morfologia está em conformidade com a sua devida aplicação.

Entretanto, apesar do notável avanço obtido nos últimos anos, a síntese de nanofibras cerâmica ainda é um campo a ser explorado, no que diz respeito ao desenvolvimento de tecnologias alternativas que apresentem viabilidade comercial, ou seja, simplicidade, baixo custo, tempo de processamento reduzido com altas taxas de produção e boa qualidade dos produtos. Embora a eletrofiação seja uma das principais tecnologias para produção de mantas fibrosas no setor industrial, ainda apresenta algumas desvantagens que limita a sua utilização e/ou aumenta o custo de produção. Por exemplo, o uso de altas voltagens associado a uma taxa de produção relativamente baixa pode afetar a viabilidade do processamento para a produção em larga escala (Medeiros *et al.*, 2009).

Com base nesta problemática, alguns grupos de pesquisas vêm utilizando técnicas alternativas, que usam aparatos de fiação baseados em forças aerodinâmicas e centrífugas em substituição as forças eletrostáticas da eletrofiação a fim de minimizar os custos e aumentar a produtividade, a exemplo das técnicas de *solution blow spinning* e *centrifugal jet spinning* (CJS) (Medeiros *et al.*, 2009; Sinha-Ray *et al.*, 2010; Chen *et al.*, 2011; Cheng *et al.*, 2014; Ren e Kotha, 2014; Li *et al.*, 2015; Lu *et al.*, 2015).

2.2.2.1. Solution Blow Spinning (SBS)

A técnica denominada *Solution Blow Spinning* (SBS) foi desenvolvida por Medeiros *et al.* (2009), baseando-se em elementos de outras técnicas, tais como: eletrospinning (*electrospinning*), fiação por fundido (*melt spinning*) e fiação por sopro de um material fundido (*melt bowing*). A SBS comporta-se, essencialmente, como uma alternativa ao processo de eletrospinning, uma vez que possui a mesma capacidade de produzir fibras com diâmetro em escala submicron e/ou nanométrica.

A Figura 2.3 ilustra o arranjo mecânico convencional da técnica SBS. Com base nesta imagem, observa-se que os dispositivos necessários para a técnica são basicamente: uma fonte de gás pressurizado, um regulador de pressão, uma bomba de injeção, uma matriz de fiação com bicos concêntricos e um coletor (Medeiros *et al.*, 2009).

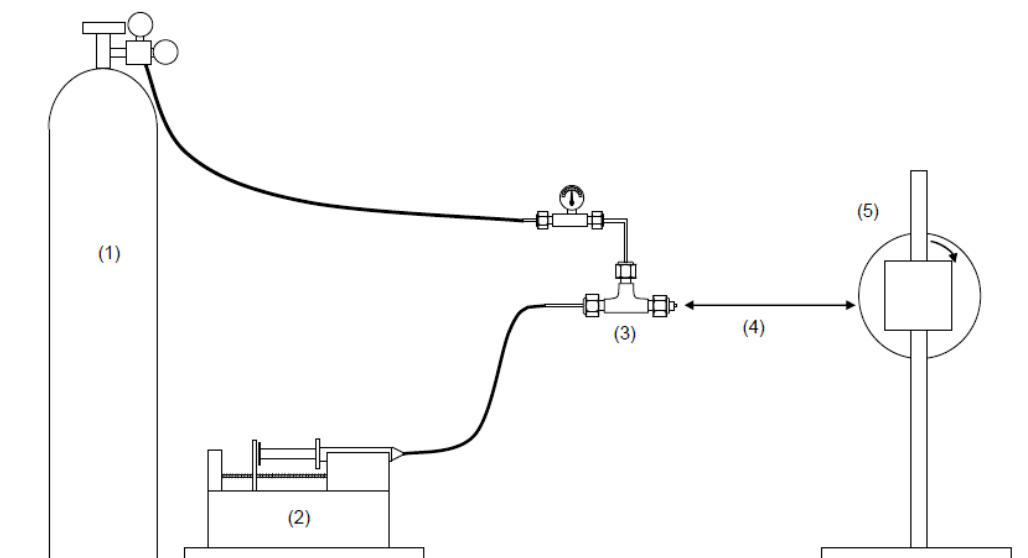


Figura 2.3 – Desenho esquemático do aparelho utilizado na técnica de SBS. (1) Reservatório do gás, (2) bomba de injeção, (3) matriz de fiação, (4) distância de trabalho e (5) coletor (Medeiros *et al.*, 2009).

Durante o processamento, a solução é colocada em uma seringa e bombeada em uma taxa de injeção pré-determinada e constante até chegar à ponta do bico interno. Simultaneamente, o fluxo de gás pressurizado atravessa o bico externo e, ao chegar à ponta do bico entra em contato com a solução, pressionando-a e arrastando-a de modo a formar na ponta do bico algo similar ao cone de Taylor (formado na eletrospinning), denominado jato de formação das fibras (Figura 2.4) (Oliveira *et al.*, 2011a). Mais detalhadamente, quando o fluxo de ar sai do bico externo, há uma queda de pressão repentina, e esta mudança de pressão é convertida em energia cinética, aumentando a velocidade do gás. A solução é acelerada quando o aumento na velocidade do gás promove uma queda de pressão no

centro do jato, criando, assim, uma força motriz que promove o estiramento da solução. Em seguida, o gás pressurizado faz o solvente evaporar, formando as fibras que são direcionadas e depositadas no coletor (Medeiros *et al.*, 2009; Parize *et al.* 2016).

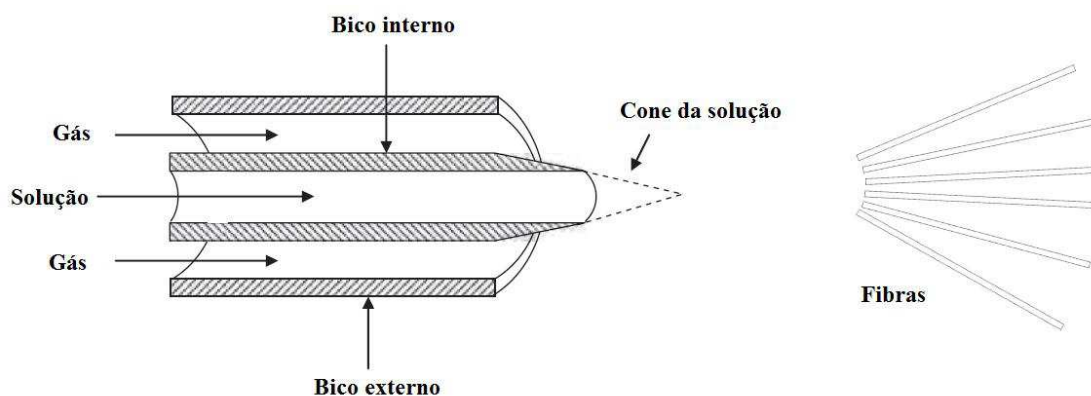


Figura 2.4 – Sistema de bicos concêntricos (Medeiros *et al.*, 2009).

Inicialmente, a consolidação da técnica se deu através de estudos comparativos entre fibras poliméricas obtidas a partir da eletrofiação e da SBS. Nestes estudos foram produzidas com sucesso, pela SBS, nanofibras de vários polímeros, tais como, polimetilmetacrilato (PMMA), poliestireno (PS), poli(ácido láctico) (PLA), polianilina (PANI), policloreto de vinila (PVC), policaprolactona (PCL) e polietileno óxido (PEO) com diâmetros semelhantes as nanofibras eletrofiadas e com taxa de injeção de até 60 vezes maior (Medeiros *et al.*, 2009; Oliveira *et al.*, 2011a).

Por exemplo, Oliveira *et al.* (2011a) produziram nanofibras de PCL, PLA e PEO por ambas as técnicas, as nanofibras obtidas por eletrofiação apresentaram diâmetros médio de 98 nm, 159 nm e 278 nm, respectivamente. Enquanto que as nanofibras obtidas por SBS apresentaram diâmetros médio de 317 nm, 298 nm e 267 nm, respectivamente. Com relação à taxa de injeção, observou-se que a produtividade da *Solution Blow Spinning* foi, significativamente, maior que a produtividade da eletrofiação, como sendo $120 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ e $2 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivamente. Isto significa que, em um mesmo intervalo de tempo, a SBS produz mais que a eletrofiação e partindo deste princípio, pode-se dizer que a SBS apresenta maior viabilidade para produção em larga escala, tornando-a uma técnica mais vantajosa do ponto de vista comercial.

Portanto, com o avanço da nanotecnologia de fibras, nos últimos anos a busca por técnicas de produção eficiente e com elevada taxa de produção tem elevado o número de estudos reportando a SBS e/ou técnicas que apresentam o mesmo princípio, porém nomeada de forma diferente por seus pesquisadores, a exemplo das técnicas de fiação com

jato de ar (*air jet spinning*) (Abdal-Hay *et al.*, 2013) e *solution blowing* (Sinha-Ray *et al.*, 2010; Chen *et al.*, 2011; Khansari, *et al.*, 2012; Cheng *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2015).

Em 2013, Tutak *et al.* produziram um *scaffold* constituído por nanofibras de PLA através de uma técnica denominada *airbrushing*. No entanto, o aparato que constitui esta técnica e a forma de obtenção das fibras também obedece ao mesmo princípio da SBS, uma vez que, os autores utilizaram um aerógrafo (*airbrush*) comercial acoplado a uma fonte de gás comprimido para a produção das nanofibras. O aerógrafo é um pequeno instrumento utilizado em pinturas, em que a solução é ejetada e o gás comprimido é liberado quando o gatilho do aerógrafo é acionado, entretanto, as fibras também são formadas e depositadas no coletor devido a forças aerodinâmica do gás. Já em 2014, pesquisadores deste mesmo grupo reportaram o uso do aerógrafo para produção de nanofibras nomeando a técnica como *solution blow spinning*. E recentemente, outros autores também reportaram a produção de fibras obtidas com sucesso utilizando um aerógrafo, como uma alternativa para o aparato convencional da SBS (Gonzalez-Benito *et al.*; 2017).

Em 2016, Zhao *et al.* e Holopainen e Ritala reportaram a produção de fibras de $\text{CeO}_2/\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e de hidroxiapatita, respectivamente, pela técnica denominada *electro-blown spinning* (EBS). A ESB requer o emprego de forças eletrostáticas e aerodinâmicas ao mesmo tempo. Os autores objetivaram aumentar a produtividade das fibras, adicionando à técnica de eletrofiação elementos baseados na SBS. Zhao *et al.* reportam a perspectiva de elevar a produtividade das fibras quando comparada com as fibras eletrofiadas, como sendo cerca de 5–8g/h de fibras obtidas pela EBS contra 0,1–1g/h de fibras obtidas pela eletrofiação. A massa de nanofibras de hidroxiapatita obtidas em 1 hora foi de 1,38g, mas os autores não compararam os valores com outras técnicas (Holopainen e Ritala, 2016). O diâmetro médio das fibras de $\text{CeO}_2/\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e de hidroxiapatita foram de 630 nm e 200 nm, respectivamente. Em ambos os trabalhos, as nanofibras foram obtidos com sucesso, porém a EBS exhibe as mesmas desvantagens da eletrofiação, quando estas estão associadas ao uso de um campo elétrico.

O uso das forças aerodinâmicas em substituição das forças eletrostáticas permite ao operador minimizar os riscos de manipulação e de locomoção do equipamento. E outros fatores relevantes, que também estão relacionados com a ausência de um campo elétrico, são a possibilidade de utilizar solvente independente de sua constante dielétrica e sensibilidade térmica, e a possibilidade de depositar as nanofibras em substratos não condutores (Rotta *et al.*, 2016). Portanto, as nanofibras podem ser produzidas *in situ* e em diferentes superfícies e materiais, tais como: metais, cerâmicos, poliméricos e inclusive diretamente no corpo humano, como pode ser observado na Figura 2.5 (Medeiros *et al.*, 2009; Tutak *et al.*, 2013; Behrens *et al.*, 2014; Daristotle *et al.*, 2016).



Figura 2.5 A e B – Nanofibras de PLA produzidas diretamente na pele humana. (Medeiros *et al.*, 2009)

A SBS vem se mostrando como uma técnica bastante versátil no que diz respeito às adaptações do aparato e ao ajuste da estrutura e da morfologia das fibras, as quais podem ser aplicadas nas mais diversas áreas da engenharia. Por exemplo, Medeiros *et al.* (2016) produziram *scaffolds* híbrido constituído por nanofibras porosas de poli (D,L-ácido láctico) (PDLLA) incorporada com nanopartículas de vidro bioativo, associando as técnicas SBS e liofilização. Durante a fiação, as fibras foram depositadas em um banho de nitrogênio líquido, ao mesmo tempo em que esferas de gelo foram pulverizadas e incorporadas na manta fibrosa (semelhante ao algodão), formando macroporos interligados dentro da estrutura tridimensional (3D) das nanofibras. Estas nanofibras foram imersas em fluido corpóreo simulado (SBF) para avaliar a velocidade da liberação de íons silício, resultando em uma rápida liberação dos íons.

Ademais, vários estudos apontam a potencialidade das nanofibras poliméricas obtidas através da SBS, as quais podem ser utilizadas em sensores (Oliveira *et al.*, 2011b; Khattab *et al.*, 2017), biosensores (Oliveira *et al.*, 2012), filmes plásticos com barreira de proteção contra micro-organismos (Gonzalez-Benito *et al.*, 2017; Teno *et al.*, 2017), em aplicações biomédicas como na liberação controlada de fármacos e antimicrobianos (Bilbao-Sainz *et al.*, 2014; Souza *et al.*, 2014; Bonan, *et al.*, 2015, Paschoalin *et al.*, 2017) e na engenharia de tecido através de mantas e *scaffolds* formados por nanofibras para cultura de células, bem como revestir e mimetizar a estrutura fibrosa dos tecidos (Behrens *et al.*, 2014; Tomecka *et al.*, 2017).

O sucesso na obtenção de nanofibras poliméricas pela SBS tem sido o ponto de partida para o ingresso de estudos voltados para a síntese de nanofibras cerâmica. Pois apesar de não estar presente na fase final do material cerâmico desejado, o polímero possui um papel importante no ajuste da viscosidade da solução e na formação e morfologia das nanofibras, uma vez que isto depende, essencialmente, do entrelaçamento de suas cadeias (Daristotle *et al.*, 2016). Em geral, a solução para a obtenção de nanofibras cerâmicas é

constituída por polímero, solvente, precursores cerâmicos e, em alguns casos, estabilizantes e catalisadores.

A concentração do polímero é um parâmetro fundamental na formação e no controle do diâmetro das fibras. Observações experimentais apontam que a concentração e a viscosidade da solução deve se encontrar em uma faixa restrita de valores, a qual deve ser acima de um valor crítico, representado por c^* ($c > c^*$). Soluções com viscosidade abaixo ou próximo deste valor ($c < c^*$ e $c \sim c^*$) favorece a formação de contas (*beads*) devido à instabilidade de *Rayleigh*, pela elevada quantidade de moléculas de solvente livre e, conseqüentemente, pelo baixo entrelaçamento das cadeias poliméricas, que dificulta a formação das nanofibras. Em contrapartida, em soluções com viscosidade muito acima do ponto crítico ($c \gg c^*$), o elevado emaranhamento das moléculas do polímero aumenta a resistência ao estiramento (Oliveira *et al.*, 2011a, Li *et al.*, 2015; Daristotle *et al.*, 2016).

Neste sentido, Parize *et al.* (2016) produziram nanofibras de PLA por SBS, avaliando inicialmente as características das soluções de PLA dissolvido em dimetilcarbonato (DMC) em diferentes concentrações. Usando uma taxa de cisalhamento de 1S^{-1} a 25°C obtiveram o gráfico da Figura 2.6, que ilustra os regimes de concentração determinados pela viscosidade em função da concentração de PLA. O regime diluído (região 1) encontra-se na faixa de concentração de 1 a 7 (%). A partir daí inicia a transição para o regime semi-diluído (região 2), esta transição representa o ponto em que se atinge o valor de c^* (concentração crítica), em que as cadeias do polímero começam a entrelaçar-se umas nas outras, fazendo com que haja uma contração das moléculas com o aumento da concentração. Por outro lado, quando a concentração do polímero atinge aproximadamente 10%, inicia a transição do regime semi-diluído para o regime concentrado (Região 3). Portanto acima deste ponto, as moléculas não podem mais se contrair e um pequeno aumento da concentração provoca um aumento, significativo, da viscosidade. Para a obtenção das fibras, os autores variaram a concentração do polímero como sendo 8 e 10% referente a região 2 e 12% referente a região 3 (Fig. 2.5). De acordo com os resultados, o diâmetro médio das nanofibras aumentaram de 110 ± 32 nm para 329 ± 110 nm com o aumento da concentração de 8 para 12%, respectivamente, indicando um considerável aumento dos diâmetros.

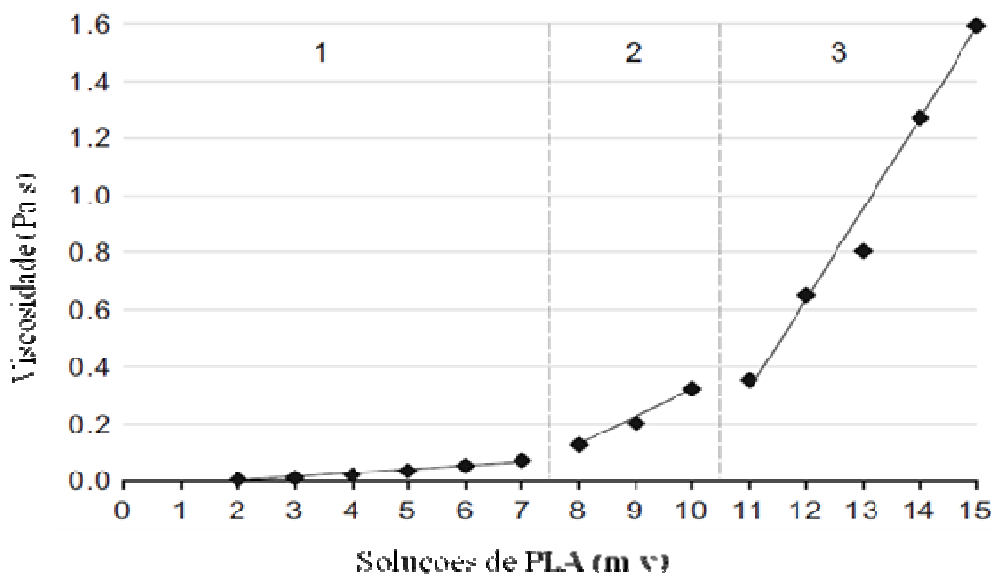


Figura 2.6 - Viscosidade de soluções de PLA em diferentes concentrações. (Parize *et al.*, 2016)

Neste sentido, os parâmetros relacionados à solução tem um papel muito importante na obtenção de nanofibras poliméricas, cerâmicas ou compósitos através da eletrofiação. E, considerando a semelhança entre a eletrofiação e a SBS, pode-se considerar o mesmo princípio, visto que em ambas as técnicas, as forças atribuídas à solução, como forças viscoelásticas e tensão superficial devem ser superadas para que haja a formação das nanofibras (Alves, *et al.*, 2009; Wu *et al.*, 2009; Oliveira *et al.*, 2011a). Além disso, a técnica SBS está associada a uma variedade de parâmetros operacionais, tais como: taxa de injeção, pressão do gás, distância de trabalho (distância entre a ponta do bico e o coletor) e o tipo de coletor.

Segundo Daristotle *et al.* (2016), estudos experimentais têm mostrado que a taxa de injeção (β), que é a taxa que limita o volume da solução que flui no interior do bico interno por unidade de tempo, pode resultar em jatos instáveis a baixas taxas de injeção e em solidificação do polímero na ponta do bico interno em altas taxas de injeção. Situações estas que podem estar diretamente ligadas com as forças relacionadas às soluções e/ou com as forças aerodinâmicas do gás de arraste.

Em geral, a velocidade do gás é muito superior à velocidade da solução, logo esta diferença de velocidade faz com que a gota, inicialmente formada, seja deformada pelas forças aerodinâmicas e divida-se em ligamentos, e esta deformação pode ser impedida ou retardada pela tensão superficial da gota, que tende a voltar ao seu formato original. Logo, a pressão do gás é um parâmetro de grande relevância, pois não deve ser tão baixa a ponto de não vencer as forças físicas que age diretamente no estiramento da solução, de não favorecer a evaporação do solvente e de não permitir que as fibras cheguem até o coletor (Li *et al.*, 2015).

Por outro lado, o diâmetro das fibras pode aumentar com o aumento da pressão e, além disso, pressões muito elevadas podem favorecer a uma grande variação no diâmetro das fibras, provocada pela turbulência na saída do bico. A distância de trabalho também deve estar em conformidade com os outros parâmetros. Pois se esta for muito curta, resulta em incompleta evaporação do solvente e conseqüente aderência a outras fibras, seguida da formação de um filme fino e, distância de trabalho muito grande associada a baixas pressões do gás, as fibras perdem velocidade e não conseguem alcançar o coletor (Medeiros *et al.*, 2009, Oliveira *et al.*, 2011a).

Outro fator relevante é a volatilidade do solvente, pois este deve ser totalmente evaporado no percurso entre a ponta do bico e o coletor (Medeiros *et al.*, 2009). Em contra partida, taxas de volatilidade muito elevadas podem resultar em fibras com diâmetros mais espessos e entupimento do bico devido à solidificação do polímero antes do estiramento.

Apesar destas limitações em relação ao solvente, um estudo publicado recentemente aponta o uso da SBS com solvente de baixa volatilidade e pressão de vapor relativamente alta. Isto evidencia a flexibilidade da técnica, em passar por adaptações a fim de atingir o maior número possível de materiais processados. Neste estudo foi utilizada uma solução aquosa para a obtenção de nanofibras de PVA, em que o aparato de fiação foi adaptado com o uso de um bico de Bunsen a fim de incrementar a temperatura do gás de arraste e, conseqüentemente, auxiliar na evaporação da água. As fibras de PVA com diâmetro médio na faixa de micro e nanômetro foram obtidas com sucesso pela SBS utilizando água como solvente, indicando a possibilidade de utilizar outros sistemas poliméricos baseado em água ou em outros solventes com baixa volatilidade (Santos *et al.*, 2016).

Zhang *et al.* (2009) sintetizaram fibras de polivinilpirrolidona (PVP), a partir da dissolução do polímero em uma mistura de água e álcool etílico, bem como em 100% de álcool etílico. A técnica utilizada pelos autores apresenta configuração semelhante à SBS e o processo de produção das fibras foi realizado em temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$). De acordo com os resultados e as observações durante o processamento, as soluções contendo 100% de álcool etílico apresentaram maior rendimento e melhores condições de fiação do que as soluções contendo a mistura de álcool etílico e água, o que pode estar relacionado com a maior volatilidade do álcool etílico puro. Embora as fibras de PVP tenham sido obtidas com sucesso nas condições de fiação utilizadas, os diâmetros das fibras variaram entre 1 e 20 μm .

Microfibras cerâmicas de dióxido de zircônio (ZrO_2) com diâmetro entre 8 e 10 μm foram produzidas por Cheng *et al.* (2014) pela SBS a partir de uma solução contendo oxicloreto de zircônio, PVP e água destilada. De acordo com as condições de processamento, além da longa distância de trabalho (100 cm), a temperatura do gás

pressurizado foi incrementada para, aproximadamente, 110°C para facilitar a evaporação da água. As microfibras de ZrO₂ foram obtidas após a calcinação em 800°C por 4 horas.

Em 2015, Li *et al.* também produziram fibras cerâmica micrométricas com diâmetros entre 1 e 3 µm a partir da SBS utilizando água destilada como solvente. As microfibras obtidas foram de trióxido de alumínio (Al₂O₃) e o polímero utilizado neste caso foi o PVA. Os autores não reportaram as condições de temperatura do gás comprimido e a evaporação do solvente ocorreu em uma distância de trabalho de 80 cm.

Alguns estudos têm sido publicados utilizando a SBS a fim de obter fibras cerâmicas com diâmetros da ordem de nanômetros e submicrons (< 1 µm) com características semelhantes às fibras eletrofiadas. Em 2015, Farias *et al.* sintetizaram fibras de mulita utilizando o aparato convencional da SBS. As fibras foram produzidas a partir de soluções contendo os precursores da fase mulita e PVC dissolvido em THF. Devido à elevada volatilidade do THF, o processo de obtenção das fibras foi realizado em temperatura ambiente. Após a remoção do PVC, as fibras que foram sinterizadas em 1000°C resultaram em fibras de mulita com diâmetro médio de 800 nm.

Em 2016, Costa *et al.* avaliaram a influência das soluções poliméricas de PVC/THF e PVP/etanol, ambas com precursores cerâmicos, na síntese de fibras de óxido de zinco (ZnO) e óxido de titânio (TiO₂). Neste estudo, para a produção das fibras a partir do sistema PVP/etanol/DMF, os autores utilizaram um forno tubular horizontal posicionado entre a matriz de fiação e o coletor. O forno tubular e o coletor foram aquecidos para promover a total evaporação do etanol/DMF e evitar a coalescência das fibras. Enquanto que as fibras produzidas a partir do sistema PVC/THF foram obtidas em temperatura ambiente. De acordo com os resultados, os diâmetros médios das fibras de ZnO foram na faixa de 192-220 nm e de 500-600 nm para as fibras obtidas utilizando o PVC e o PVP, respectivamente. Enquanto que para as fibras de TiO₂, os diâmetros médios variaram entre 343-380 nm e entre 412-472 nm para as fibras obtidas utilizando o PVC e o PVP, respectivamente. Portanto, todas as fibras produzidas por Costa *et al.* apresentaram diâmetros médios da ordem de nanômetros.

Rotta *et al.* (2016) produziram fibras cerâmica de óxidos de ítrio, bário e cobre (YBCO) via SBS a partir de soluções constituída pelos precursores dos íons do óxido cerâmico e pelo sistema PVP/metanol/ácido-acético/ácido-propiónico. Neste trabalho, a temperatura do ambiente em que as fibras foram produzidas foi incrementada com o auxílio de uma lâmpada de halogênio. O diâmetro médio das fibras após calcinação e remoção do polímero foi na faixa de 359 a 375 nm. Recentemente, Cena *et al.* (2017) sintetizaram fibras de BSCCO (Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+x}) com diâmetro médio de 560 nm através da SBS a partir do sistema PVP dissolvido em álcool isopropílico:água (90:10).

O uso de PVP na síntese de nanofibras abre um leque de possibilidades para obtenção de nanofibras de diversos óxidos cerâmicos, pois o PVP, com fórmula molecular

C_6H_9NO , é um dos polímeros mais utilizados na síntese de nanofibras cerâmica através da eletrofição, por apresentar boa compatibilidade química com vários sais e alcóxidos utilizados como precursores cerâmicos. Este polímero possui baixa toxicidade química, é solúvel na maioria dos solventes polares, sendo a água e o álcool etílico os solventes mais utilizados em soluções para eletrofição (Ramaseshan *et al.*, 2007; Chuangchote *et al.*, 2009). Além de atuar como auxiliar de fição, o PVP também tem sido utilizado como agente formador de poros (Li *et al.*, 2017; Wang e Wang, 2017).

A Figura 2.7 ilustra a representação da estrutura química do PVP, a qual é constituída por múltiplas pirrolidonas ligadas a cadeia principal do polímero. Geralmente, o PVP é removido das nanofibras através de tratamento térmico, em atmosfera inerte, o aumento da temperatura provoca à quebra da ligação entre o nitrogênio e o carbono da carbonila (N-C=O) do PVP. Em seguida, o átomo de nitrogênio é protonado produzindo e liberando vapores de amônia e por fim, a cadeia principal é degradada por processos de descarboxilação e carbonização (Bianco *et al.*, 2003; Jablonski, *et al.*, 2008; Bastarrachea *et al.*, 2011). Em atmosfera oxidante, segundo Bogatyrev *et al.* (2001), os produtos voláteis resultante da degradação térmica oxidativa do PVP entre 300 e 400°C são o CO_2 e o grupo pirrolidona.

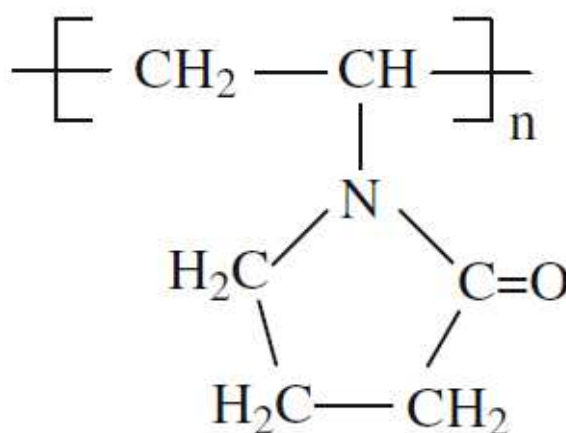


Figura 2.7 – Representação da estrutura química do PVP (Bastarrachea *et al.*, 2011)

Wang e Wang (2017) demonstraram a eficiência do uso de PVP como agente formador de poros, em que diferentes quantidades de PVP foram adicionadas a solução contendo PVA e TEOS para produção de nanofibras. Após a fição, o PVP foi removido pela dissolução em etanol/HCl (20:1), resultando em nanofibras de PVA/sílica. De acordo com os resultados de área superficial, quando a razão mássica PVP:PVA aumentou de 0,25 para 4,0, a área superficial aumentou de 450,8 para 821,3 $m^2.g^{-1}$, o volume de poros aumentou de 0,427 para 0,732 $cm^3.g^{-1}$ e, conseqüentemente, o tamanho médio dos poros diminuiu de 4,75 para 2,70 nm.

Estes estudos evidenciam que a SBS possui potencial para produzir nanofibras de diversos óxidos e não óxidos cerâmicos, além de híbridos orgânico/inorgânico com características semelhantes às nanofibras eletrofiadas e perspectiva para a produção em larga escala com competitividade comercial.

2.2.3. Nanofibras de Sílica e de Sílica/Carbono-N

A sílica é um material de baixo custo que pode ser encontrado naturalmente na fase amorfa ou cristalina. A sílica é constituída por tetraedros de silicatos (SiO_4) ligados entre si. Na fase amorfa, como ilustra a Figura 2.8, há a presença de grupos siloxanos (Si-O-Si) e silanóis (Si-OH) na sua superfície. Os grupos silanóis podem se encontrar isolados, formando poros na partícula de sílica, associados ou ligados por ligação de hidrogênio (silanóis vicinais) (Carvalho *et al.*, 2015).

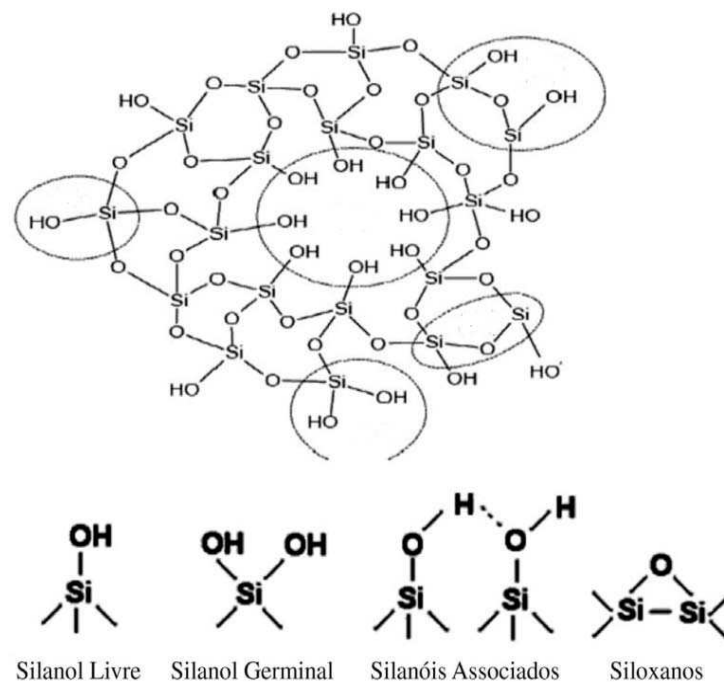


Figura 2.8 – Estrutura ideal da sílica amorfa (Carvalho *et al.*, 2015)

Apesar de ser considerado um dos materiais mais abundantes na natureza, em aplicações nanotecnológica de alto desempenho é mais comumente utilizada a sílica sintética. Pois além de ser facilmente sintetizada, apresenta um elevado grau de pureza e um maior controle no tamanho de suas partículas. A sílica sintética, principalmente na fase amorfa, apresenta potencial para as mais diversas aplicações, a exemplo dos dispositivos óptico e eletrônico, sensores, catalisadores, suportes catalíticos, adsorventes, liberação controlada de fármacos, aplicação médica, reforço em compósito cerâmico e polimérico e

membranas de filtração (Krissanasaeranee *et al.*, 2008; Guo *et al.*, 2012; Batool *et al.*, 2013).

Com o avanço da nanotecnologia, a produção de nanofibras de sílica tem se intensificado bastante, como função de suas excelentes propriedades e funcionalidades associada às características únicas inerentes às nanofibras. Na área de adsorção, por exemplo, as nanofibras mesoporosas de sílica atraem pela sua elevada área superficial e pela capacidade de acomodar moléculas volumosas em seu interior (Batool *et al.*, 2016; Ji *et al.*, 2017).

Em geral, a síntese de nanofibras de sílica consiste na formação de um sol, pela hidrolização de um alcóxido de silício na presença de água ou etanol e de um ácido ou uma base forte, como catalisador. Em seguida, o sol é adicionado a uma solução polimérica utilizada para auxiliar na formação das fibras. Os grupos silanóis são formados durante a evaporação do solvente, formando um gel, que pode ocorrer durante o estiramento da solução. Com relação às nanofibras mesoporosas de sílica, os mesoporos são geralmente, moldados por micelas formadas pela adição de surfactantes, por blendas ou por nanopartículas poliméricas. Após a fiação todos os compostos orgânicos (polímero e surfactante) são removidos por tratamento térmico, resultando apenas a fase sílica (He *et al.*, 2013; Gómez *et al.*, 2014; Nagamine *et al.*, 2014; Wu *et al.*, 2014; Ayad *et al.*, 2016).

Devido à presença dos grupos hidroxilas (OH) nos grupos silanóis, os quais agem como centro de adsorção, é possível incorporar químicos ativos ou funcionais na superfície da sílica amorfa, que são capazes de formar ligações de hidrogênio com outras espécies e de sofrer interações dipólo-dipólo, interações dipolo induzido, interações baseadas em forças de dispersão e protonação/desprotonação da superfície, gerando um grande interesse para uma variedade de aplicações (Newsome e Olesik, 2014b).

Vários estudos têm apontado a síntese de nanofibras de sílica funcionalizadas por moléculas com propriedade de adsorção seletiva. Por exemplo, Yue *et al.* (2012) funcionalizaram a superfície de nanofibras de sílica com (3-bromopropil)triclorsilano (BPTCS) para remoção de traços de dieldrina em sistemas aquosos. A dieldrina é um pesticida muito utilizado como modelo de poluentes orgânicos persistentes (POPs), ou seja, contaminantes de difícil remoção em concentrações muito baixa. O caráter hidrofílico das nanofibras de sílica dificulta a interação com a dieldrina. Portanto a funcionalização aprimorou a eficiência da remoção (~91%) devido a forte interação hidrofóbica entre a dieldrina e o BPTCS.

Alguns estudos mostraram que as moléculas orgânicas constituídas por grupos funcionais aminos ($R-NH_x$) e tíois ($R-SH_x$) utilizadas na funcionalização de sílica mesoporosa tem aumentado a eficiência e seletividade em processo de adsorção de vários metais

pesados (Aguado *et al.*, 2009; Wu *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2011; Teng *et al.*, 2011; wu *et al.*, 2011; Araghi e Entezari, 2015; Wang e Wang, 2017; Zhu *et al.*, 2017).

Além da modificação da superfície, estudos também revelam a versatilidade da sílica em formar sistemas binários e/ou híbridos, como o sistema sílica/zircônia utilizado para reforçar materiais odontológicos (Guo *et al.*, 2012), membranas de titanato/sílica ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) revestida com polianilina para degradação fotocatalítica (Liu *et al.*, 2014), membranas de nanofibras compósito poli(fluoreto) de vinilideno/sílica (PVDF/ SiO_2) que possuem elevada estabilidade térmica, alta condutividade iônica e excelente desempenho eletroquímico, apresentando potencial uso em separadores de baterias de íon lítio (Zhang *et al.*, 2014).

Nos últimos anos, a síntese de materiais com composição híbrida sílica/carbono tem sido bastante reportado na literatura com destaque para a sua utilização em baterias de íon lítio (Dirican *et al.*, 2014; Hyun *et al.*, 2016; Jia *et al.*, 2017) e em adsorção de contaminantes (Glover *et al.*, 2008; Furtado *et al.*, 2013; Mohammadi e Moghaddas, 2015; Li *et al.*, 2016; Tong *et al.*, 2016).

Estas pesquisas têm por objetivo associar as propriedades dos materiais carbonáceos (carvão ativado, nanotubos de carbono e carbono mesoporoso) tais como: elevada área superficial e elevada condutividade elétrica com as excelentes propriedades e funcionalidades inerentes à sílica (elevada área superficial específica, alta permeabilidade, pequenas dimensões dos poros, boa interconectividade dos poros e características superficiais quimicamente apreciáveis), a fim de obter um material híbrido orgânico/inorgânico com elevada resistência à oxidação e elevada estabilidade térmica (Kim *et al.*, 2012; Valle-Vigón *et al.*, 2013).

Os nanomateriais híbridos sílica/carbono podem ser obtidos através de várias técnicas, sendo que as mais utilizadas são a deposição química em fase vapor (CVD) e a eletrofição (Kim *et al.*, 2012; Othman *et al.*, 2013; Dirican *et al.*, 2014; Dillon *et al.*, 2015; Tai *et al.*, 2015; Dirican *et al.*, 2015; Hyun *et al.*, 2016).

Nos estudos envolvendo o processo de eletrofição são, geralmente, produzidas nanofibras a partir de uma solução constituída por um polímero e um precursor de sílica. Após a fição as nanofibras são tratadas termicamente para a conversão do polímero em carbono via carbonização e para a formação da fase sílica. E em alguns casos, os pesquisadores utilizam o método CVD para formar uma camada de carbono revestindo a superfície das nanofibras eletrofiadas (Dirican *et al.*, 2014).

Polivinil álcool (PVA) e poliacrilonitrila (PAN) dissolvidos em *N-N*-dimetilformamida (DMF) são, geralmente, utilizados na síntese de nanofibras híbrida sílica/carbono como fonte de carbono, enquanto que um sol constituído por tetraetilortosilicato (TEOS) dissolvido em etanol na presença de HCl é utilizado como fonte de sílica. Após a eletrofição, as nanofibras são tratadas termicamente em duas etapas. primeiramente, as amostras são

estabilizadas em aproximadamente 280 °C em ar por cerca de 5 a 6 horas, em seguida são carbonizadas em temperaturas superiores sob atmosfera de argônio ou nitrogênio, neste estágio o polímero é pirolisado para formar o carbono (Ji *et al.*, 2009; Kim *et al.*, 2012; Nataraj *et al.*, 2012; Dirican *et al.*, 2014; Pirezada *et al.*, 2014; Dirican *et al.*, 2015; Tai *et al.*, 2015; Zhu *et al.*, 2015; Kim e Kim, 2016; Chen *et al.*, 2017).

Kim *et al.* (2012) sintetizaram um compósito constituído por nanofibras de carbono com nanopartículas de sílica através da eletrofição. A solução precursora foi preparada utilizando grafeno comercial disperso em dimetilformamida (DMF), além de poliácridonitrila (PAN) para auxiliar na formação das nanofibras e como fonte de carbono e o tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor da fase sílica. O grafeno foi utilizado para facilitar o crescimento e a ancoragem das nanopartículas de sílica na superfície das nanofibras. Após a eletrofição as nanofibras foram carbonizadas em 800, 1000, 1200 e 1500°C em atmosfera de argônio. Padrões de DRX indicaram que as amostras carbonizadas em temperaturas inferiores a 1500 °C apresentaram apenas uma banda larga com 2θ variando entre 15 e 35°. Enquanto que em 1500 °C os padrões de DRX indicaram a presença de cristais de carbeto de silício (SiC). A presença do grafeno teve um papel importante no crescimento e ancoragem das nanopartículas, uma vez que as nanofibras sem grafeno apresentaram uma superfície uniforme e suave, enquanto que as que continham grafeno apresentaram nanopartículas homogeneamente dispersas na superfície das nanofibras e, à medida que a temperatura aumentou de 800 a 1500 °C, aumentou se também o tamanho das nanopartículas e diminuiu o diâmetro médio das nanofibras.

Em 2014, Wang *et al.* sintetizaram nanofibras helicoidal híbrida de sílica-carbono com mesoporos lamelar na superfície e microporos com forma de um bastão torcido no interior. As nanofibras foram obtidas a partir da carbonização de nanofibras de 1,2-etileno-sílica, as quais foram preparadas usando brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e citrolenol. Os mesoporos lamelares foram formados mesclando a sílica e as micelas do surfactante arranjado hexagonalmente formando um cilindro. As nanofibras foram carbonizadas em 900°C em atmosfera de argônio. A fim de compreender a estrutura dos poros formados, os autores removeram o carbono calcinando o híbrido em 700 °C, resultando em nanofibras de sílica com a mesma estrutura do híbrido. Enquanto que, apenas partículas de carbono resultaram da remoção da sílica pela dissolução em solução de NaOH. Sugerindo que a estrutura das nanofibras sílica-carbono foi construída pela reticulação da sílica com nanopartículas de carbono isoladas. Análises de área superficial indicaram que a remoção do carbono das nanofibras híbrida reduziu a quantidade de micro e mesoporos e, conseqüentemente, diminuiu a área superficial de 476 m².g⁻¹ para 118 m².g⁻¹.

Li *et al.* (2016-b) sintetizaram compósito de SiO₂/carbono a partir de amilose e tetraetilortosilicato (TEOS) pelo processo de carbonização hidrotermal, preparado na razão

mássica de 9/1 (amilose/SiO₂) a 180°C por 30h. Tanto a sílica quanto o carbono apresentaram estrutura amorfa e porosa, com formato de nanofibras combinada com nano esferas, ambas com diâmetros médios de 40 nm. O compósito foi utilizado na adsorção de íons Pb²⁺ em solução aquosa. De acordo com os resultados, a máxima capacidade de adsorção foi de 52 mg/g. O estudo realizado pra determinar o mecanismo da adsorção mostrou que a adsorção ocorre tanto em monocamada quanto em multicamadas, uma vez que os coeficientes de correlação (R²) apresentaram valores muito próximos, como sendo de 0,995 e 0,998 para os modelos de Langmuir e Freundlich, respectivamente.

A maioria dos nanomateriais híbrido sílica/carbono reportado na literatura são desenvolvidos, com sucesso, para fins de armazenamento de energia eletroquímica, a exemplo das baterias de íon lítio e supercapacitores. Já para processo de adsorção em meio aquoso, estudos apontam que o caráter hidrofóbico do carbono pode prejudicar a dispersão do adsorvente na água e, portanto, alguns pesquisadores doparam os nanomateriais de carbono com átomos N em sua estrutura, para favorecer a um melhor desempenho do material adsorvente frente a soluções aquosa. Pois além de tornar o material hidrofílico, a sua presença apresenta várias vantagens, tais como: aprimoramento da estrutura eletrônica; aumento da condutividade elétrica e aumento da resistência à oxidação (Lei *et al.*, 2017; Al-Enizi *et al.*, 2017; Li *et al.*, 2017). Por isso, os nanomateriais de carbono dopado com N melhora o desempenho de adsorção, principalmente, de íons e moléculas carregadas, como é o caso dos metais e corantes iônicos, devido ao aumento de sua reatividade perante estes componentes (Lian *et al.*, 2016; Xie *et al.*, 2017).

Lian *et al.* (2016) doparam *biochar* (carvão ativado) com nitrogênio pirolisando a biomassa sob atmosfera inerte (N₂), a qual foi, em seguida, substituída por vapores de amônia para promover a dopagem com nitrogênio. O objetivo da dopagem foi aperfeiçoar as propriedades adsorptivas do *biochar*. De acordo com os resultados, a porcentagem de nitrogênio foi de 8,81% e a capacidade de adsorção dos corantes estudados foi de 15 a 20 vezes maior que o *biochar* original.

Em geral, as nanofibras de carbono dopadas com N são sintetizadas via estabilização em 280°C em ar, seguida de carbonização em altas temperaturas de nanofibras constituídas por cadeias poliméricas ricas em nitrogênio, como por exemplo, as nanofibras de polianilina (PANi) e de poliacrilonitrila (PAN).

Recentemente, Al-Enizi *et al.* (2017) produziram um nanocompósito constituído por óxido de níquel (NiO) suportado em nanofibras de carbono-N com atividade eletrocatalítica. O suporte foi sintetizado a partir da eletrofiação da solução contendo a mistura de PANi, grafeno e PVP. Após a fiação, as nanofibras foram estabilizadas em ar a 280°C, seguida da carbonização em 1200°C perante atmosfera de N₂. As nanofibras carbonizadas foram imersas na solução precursora de NiO e em seguida, calcinadas em ar a 500°C. Os

resultados da análise elementar indicaram a presença de 70,23% e 7,7% de carbono e nitrogênio, respectivamente. As medidas eletroquímicas através da voltametria cíclica apontaram que o nanocompósito possui elevado desempenho eletrocatalítico na oxidação de metanol em meio alcalino, atribuído ao conteúdo de N e das nanopartículas de NiO. Além disso, a presença de N aumentou a densidade eletrônica e facilitou a interação entre o NiO e as nanofibras do suporte.

Li *et al.* (2017) reportaram a obtenção de nanofibras de carbono dopadas com N a partir da mistura de poliácridonitrila (PAN) e polivinilpirrolidona (PVP). O PVP foi utilizado com o objetivo de gerar porosidade nas nanofibras, no entanto os autores observaram que além da área superficial, o PVP aumentou o conteúdo de N, devido à elevada quantidade destes átomos em sua estrutura molecular.

Em 2017, Li *et al.* mostraram que o híbrido constituído por nanopartículas de sílica encapsuladas por nanofibras de carbono dopadas com N pode ser utilizado com sucesso, como eletrodo em baterias de íon lítio. Neste estudo, a sílica foi escolhida devido a sua abundância e baixo custo, enquanto que as nanofibras de carbono dopadas com N foram utilizadas para dar flexibilidade e vida longa ao compósito, uma vez que a sílica sofre com a variação de volume durante o movimento de rotação dos eletrodos, reduzindo seu tempo de vida útil. As nanopartículas de sílica foram produzidas *in situ*, adicionando TEOS na solução de PAN dissolvida em DMF. A solução foi eletrofiada e em seguida as nanofibras foram calcinadas para obtenção do nanocompósito. De acordo com as micrografias, as nanopartículas de sílica foram distribuídas uniformemente sobre as nanofibras de carbono. O nanocompósito apresentou excelente flexibilidade e resistência mecânica e, conseqüentemente excelente desempenho eletroquímico, pois a estrutura do nanocompósito permaneceu intacto mesmo após 1000 movimentos de rotação. Além disso, a presença de N pode ter aumentado o número de sítios eletroquímicos e aprimorado o desempenho do eletrodo.

Entretanto, a combinação das propriedades da sílica com carbono dopado com N tem sido pouco reportada na literatura, principalmente para estudo de adsorção. Além disso, não há evidências na literatura para a síntese de nanofibras de carbono dopadas com N a partir de PVP como fonte de C e N ao mesmo tempo.

2.2.4. Adsorção de Azul de Metileno e Rodamina B em sistemas aquosos

A manutenção dos organismos vivos é totalmente dependente da qualidade da água. No entanto, o elevado crescimento nos setores industriais, agrícolas e domésticos tem aumentado consideravelmente o consumo de água potável, e em contrapartida, produzido grandes quantidades de água contaminada. No entanto, medidas de prevenção e conscientização e legislação devem ser tomadas para que nenhum tipo de seres vivos seja prejudicado pelas ações humanas (Santhosh *et al.*, 2016).

No Artigo 15 da Resolução nº 357 (17/03/2005) do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), na qual também são estabelecidas as condições padrões de lançamentos de efluentes, é determinado que para que se atendam as condições padrões de qualidade das águas “*não será permitida a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtrações convencionais*”.

Os corantes não são facilmente removidos por estes processos e, por isso que, a remoção destes nas águas residuais das indústrias tem se tornado alvo de relevantes pesquisas nas áreas de ciências e tecnologias, em busca de técnicas eficientes e de baixo custo. As principais tecnologias envolvidas na remoção de corantes são: oxidação, floculação-precipitação e adsorção. Dentre estas, a adsorção é a tecnologia que apresenta maior efetividade, uma vez que o método de oxidação, no qual utiliza radiação ultravioleta associada às moléculas de ozônio ou a peróxido de hidrogênio, tem seu uso inapropriado para baixas concentrações de corantes, e o processo de floculação-precipitação apresenta duas problemáticas, o uso excessivo de compostos coagulantes e a impossibilidade de reusar o corante devido a sua complexação com o floculante (Gan *et al.*, 2015).

Entretanto, a adsorção é capaz de remover uma grande variedade de contaminantes orgânicos, inorgânicos e biológicos. Sendo que, a adsorção de um determinado poluente está relacionada com as propriedades inerentes ao adsorvente, e é importante ressaltar que as pesquisas voltadas para processos de adsorção objetivam avaliar a capacidade de adsorção do adsorvente em função do adsorbato (contaminante), considerando que um determinado adsorvente não possui a mesma capacidade de adsorção para diferentes adsorbatos (Gan *et al.*, 2015; Santhosh *et al.*, 2016).

Dentre os vários tipos de corantes, o azul de metileno e a rodamina B são os corantes mais utilizados, como modelo de contaminante colorido e catiônico. O azul de metileno (AM) é um corante catiônico monovalente. Conforme sua estrutura química (Figura 2.7), o AM é um composto aromático heterocíclico com fórmula química $C_{16}H_{18}N_3SCl$ e massa molar de $319,85 \text{ g.mol}^{-1}$. O tamanho da molécula do azul de metileno é de $1,43 \text{ nm} \times 0,61 \text{ nm} \times 0,40 \text{ nm}$. Vários produtos industriais são beneficiados pelo uso de azul de

metileno como corante no tingimento de couro, papel, seda, algodão e na produção de tintas (Nekouei *et al.*, 2016). Em solução aquosa, dímeros e agregados altamente ordenados são formados a partir do íon AM^+ após a dissociação das moléculas de azul de metileno (Ovchinnikov *et al.*, 2016).

Rodamina B (RB) também é um corante bastante utilizado na indústria, é um composto orgânico de fórmula química $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ (Figura 2.9) e massa molar de $479,02 \text{ g.mol}^{-1}$. A molécula da RB tem dimensões de $1.59 \text{ nm} \times 1.18 \text{ nm} \times 0.56 \text{ nm}$ (Eftekhari *et al.*, 2010; Wu *et al.*, 2017). A RB é um corante catiônico, mas pode se apresentar em duas diferentes formas: em condições ácidas, apresenta-se positivamente carregada (RB^+) e em condições básicas apresenta uma espécie de *Zwitterion*, ou seja, possui cargas opostas em átomos não adjacentes (RB^\pm), podendo se comportar como ácidos ou como base (anfóteros) (Yang *et al.*, 2016).

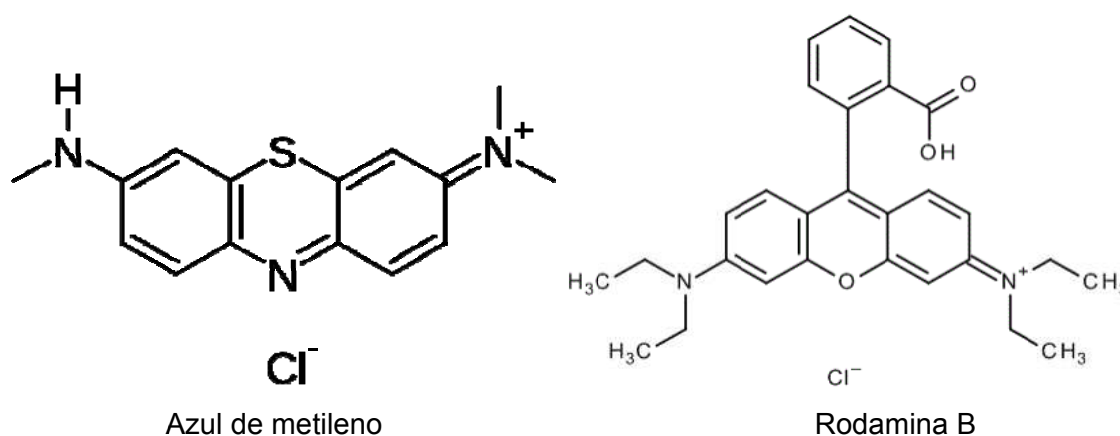


Figura 2.9 – Estrutura molecular do azul de metileno e da rodamina B (Eftekhari *et al.*, 2010)

Um número significativo de estudos voltados para a síntese de materiais com propriedades adsorventes para remover AM e RB em solução aquosas tem sido reportado ao longo dos últimos anos. A Tabela 2.2 apresenta alguns destes estudos, indicando o adsorvente e a capacidade máxima removida.

Tabela 2.2 – Capacidade máxima de AM e RB adsorvida em diferentes adsorventes

Adsorvente	Corante	Q_e (mg/g)	Referências
AIMCM41	AM	$2.08 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$	Eftekhari <i>et al.</i> , 2010
	RB	$8.74 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$	
SBA15	AM	~20	Gomez <i>et al.</i> , 2014
Silica gel		~20	
Mesoporous carbon		~200	
PTC	AM	65,81	Makrigianni <i>et al.</i> , 2015
Hal-850-HCl	AM	427	Shu <i>et al.</i> , 2015
Hal-1000-NaOH		249	
Porous soy protein isolate based composite beads	AM	272,40	Liu <i>et al.</i> , 2016

In-MOF@GO composite	RB	267	Yang <i>et al.</i> , 2016
Mesoporous carbon nanofibers	AM	101,35	Li <i>et al.</i> , 2016
MSM@PDA	AM	83,30	Germi e Nematollahzadeh, 2016
Silica SBA-16 funcionalized with carboxylic acid	AM	561	Tsai <i>et al.</i> , 2016
N-doped microporous biochar	AM	436	Lian <i>et al.</i> , 2016
Citric acid functionalized magnetic grapheme oxide coated corn straw	AM	315,5	Ge <i>et al.</i> , 2016
γ -Fe ₂ O ₃ /SiO ₂	AM	116,09	Chen <i>et al.</i> , 2016
AgCl nanorods loaded on activated carbon	AM	227,27	Nekouei <i>et al.</i> , 2016
Magnetic chitosan/active charcoal	AM	500	Karaer e Kaya , 2016
Modified Zeolites	RB	4,41	Cheng <i>et al.</i> , 2016
N-doped hierarchical porous carbon microspheres	RB	95,4	Xie <i>et al.</i> , 2017
gelatin/activated carbon composite beads	RB	256,41	Hayeeye <i>et al.</i> , 2017

Em 2010, Eftekhari *et al.* consideraram que a maioria das águas residuais oriunda das indústrias são constituídas por diferentes contaminantes. Portanto, estudaram a adsorção de AM e RB presente na mesma solução (sistema binário) e compararam com a adsorção destes corantes em soluções contendo AM ou RB (sistema unitário). Os autores utilizaram como adsorvente o AIMCM-41, no qual o alumínio foi incorporado na estrutura do MCM-41 por substituição isomórfica dos átomos de silício. Este adsorvente foi escolhido devido à elevada área superficial ($940 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) e estrutura de mesoporos, bem como pela possibilidade de adsorver corantes catiônicos pelo método de substituição iônica. A capacidade máxima adsorvida para o sistema unitário foi de $2.08 \times 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$ e $8.74 \times 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$ em $25 \text{ }^\circ\text{C}$ para o AM e a RB, respectivamente, enquanto que para o sistema binário foi de $1.96 \times 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$ e $5.87 \times 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$ para o AM e RB, respectivamente, resultando em uma redução de 94% para 79% na capacidade máxima da adsorção entre os sistemas unitários e binários, esta redução foi atribuído a competitividade na adsorção dos corantes presente na solução do sistema binário.

Gómez *et al.* (2014) estudaram a utilização de três diferentes materiais mesoporosos (sílica gel, SBA-15 e carbono mesoporoso) na adsorção de AM. Todos os materiais apresentaram poros com diâmetros entre 6 e 8 nm, permitindo que as moléculas de AM fluam com facilidade para o interior dos poros, resultando em processos de adsorção relativamente rápido, nos quais o equilíbrio para todas as amostras foi alcançado antes de 60 minutos. A quantidade máxima adsorvida foi de aproximadamente 20 mg.g^{-1} para a sílica gel e para a SBA-15 e de 200 mg.g^{-1} para o carbono mesoporoso. Os autores enfatizaram a influência do pH durante os experimentos de adsorção. Ambos os materiais de sílica, sílica

gel e SBA-15, possuem ponto isoelétrico em valores de pH entre 2,5 e 3 e apresentaram influência do pH da solução. Pois, a quantidade de AM adsorvido aumentou para valores de pH acima de 3, em que a área superficial do adsorvente negativamente carregada permitiu a atração eletrostática das moléculas de AM carregada positivamente (AM^+). Já o carbono mesoporoso não sofreu influência significativa do pH e a adsorção pode ter sido favorecida pelas interações de Van der Waals e ligações de hidrogênio entre o nitrogênio do AM e os diferentes grupos funcionais na superfície do carbono, como os grupos hidroxila, carboxila e carbonila, visto que não houve alteração da quantidade máxima adsorvida de AM com a variação do pH.

Como citado anteriormente, Lian *et al.* (2016) avaliaram o desempenho de *biochar* dopado com N na adsorção do corante aniônico laranja ácido 7 e do corante catiônico azul de metileno. Os autores utilizaram palha de milho para obtenção do *biochar*. Após os prévios tratamentos da biomassa, esta foi carbonizada em atmosfera de N_2 e ativada com NH_3 em diferentes temperaturas para a dopagem com N. De acordo com os resultados, a amostra de *biochar*-N que apresentou melhor desempenho adsorativo foi ativada por 3 horas em $800^\circ C$. Análise química elementar indicou que esta amostra continha 77,6% de C e 5,69% de N e a área superficial específica de $418,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. A máxima quantidade adsorvida de laranja ácido 7 e azul de metileno para esta amostra foi de $292 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ e $436 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente. Conforme os autores, a eficiência na adsorção do corante aniônico pôde ser atribuída a forte interação eletrostática influenciada pela presença de N, enquanto que para o azul de metileno, a adsorção foi dominada pela elevada área superficial e estrutura microporosa do adsorvente.

Em 2016, Gerami e Nematollahzadeh desenvolveram microesfera de sílica meso e macroporosa com a superfície decorada com polidopamina. A área superficial específica de $612,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e o volume de mesoporos foi reduzido de 0,95 para $0,91 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ com a presença da polidopamina. Quanto aos macroporos, estes favoreceram a uma rápida transferência de massa como sendo de $0,9\text{--}2,67 \times 10^{-3} \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}$ e os grupos funcionais da polidopamina atuaram na captura do azul de metileno, visto que as microesferas foram submetidas a testes de adsorção de azul de metileno em coluna de leito fixo. Os resultados indicaram que a capacidade de adsorção é dependente do pH do meio, na qual aumentou de $14,68 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ para $83,8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ quando o pH variou de 3 para 10. Os autores enfatizaram que o valor do pH não deve ser superior a 10, pois pode ocorrer a precipitação simultânea do azul de metileno.

A remoção de azul de metileno em condições básicas (pH 9), também foi avaliado nos estudos de Tsai *et al.* em 2016, os autores obtiveram valores para a capacidade de adsorção de azul de metileno relativamente alta, em torno de $561 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, utilizando sílica mesoporosa do tipo SBA-16 funcionalizada com 30% em mol de ácido carboxílico ($-COOH$).

Neste estudo, a estrutura mesoporosa foi obtida utilizando a mistura de dois surfactantes, *pluronic* 123 e *pluronic* 127, como *template*, nos quais foram removidos através de tratamento térmico em 550°C por 6 horas. Os autores variaram a porcentagem em mols de -COOH de 0 a 60% e observaram que a máxima capacidade de adsorção de azul de metileno foi obtido em 30% de -COOH, o que pode está associada a elevada área superficial (738 m².g⁻¹) e a carga superficial mais negativa, a qual foi determinada por análise de potencial zeta. Portanto, os grupos -COOH tiveram um papel muito importante no processo de adsorção, devido à interação eletrostática das moléculas catiônica do azul de metileno e a superfície negativamente carregada do adsorvente.

Chen *et al.* (2016) produziram um nanocompósito magnético de γ -Fe₂O₃/SiO₂ para a adsorção de azul de metileno. O componente γ -Fe₂O₃ foi utilizado por causa de suas propriedades magnéticas, com o objetivo de obter um adsorvente de fácil separação, devido à possibilidade de, após a adsorção, ser removido do meio líquido pela aplicação de um campo magnético. Após os experimentos de adsorção, os autores observaram que a capacidade máxima de adsorção utilizando a SiO₂ reduziu de 25,3 mg.g⁻¹ para 12,8 mg.g⁻¹ com a adição de γ -Fe₂O₃, o que pode ter reduzido a quantidade de sítio ativos na superfície da sílica, pois o aprimoramento da máxima quantidade adsorvida, atingindo um valor de 116,09 mg.g⁻¹ foi obtida após revestir o compósito γ -Fe₂O₃/SiO₂ com outra camada de sílica.

Li *et al.* (2016-a) sintetizaram nanofibras de carbono mesoporoso pelo método hidrotermal, utilizando sulfato de ferro (FeSO₄) e ácido nitrilotriacético como precursor. A carbonização das nanofibras foi realizada em uma única etapa, em que as nanofibras foram tratadas termicamente em 500 °C em um sistema fechado, formando um híbrido C/Fe₂O₃. Em seguida, os mesoporos foram obtidos pela dissolução do trióxido de ferro (Fe₂O₃) em ácido clorídrico. As nanofibras de carbono mesoporoso resultante foram analisadas como adsorvente dos corantes azul de metileno (catiônico) e alaranjado de metila (aniônico). O adsorvente analisado possui área superficial específica de 392,3 m².g⁻¹ e tamanho dos poros na faixa de 3-5 nm. De acordo com os experimentos de adsorção, ambos os corantes apresentaram dados de equilíbrio experimental melhor ajustado pelo modelo de isoterma de Langmuir e cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem. Enquanto que os dados termodinâmicos indicaram que a adsorção destes corantes na superfície do adsorvente é espontânea e de natureza endotérmica. A capacidade máxima de adsorção foi de 101,35 mg.g⁻¹ e 83,05 mg.g⁻¹ para o azul de metileno e o alaranjado de metila, respectivamente.

Yang *et al.* (2016) obtiveram um compósito constituído por MIL-68(In)-NH₂ e óxido de grafite (GO). O MIL-68(In)-NH₂ é um composto com estrutura metal-orgânico (MOFs) baseada em índio aminofuncionalizado utilizado na adsorção de H₂ e CO₂. Neste estudo, os autores propuseram a adição de GO para avaliar o desempenho do compósito MIL-68(In)-NH₂/GO na adsorção de RB. Os resultados indicaram que o desempenho do compósito na

adsorção de 267 mg.g^{-1} foi atribuída a elevada área superficial específica ($679,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) e as interações eletrostática entre a RB^+ e o compósito, devido a carga negativa dos grupos funcionais contendo oxigênio e das ligações π - π do empilhamento das folhas GO. Com relação ao efeito do pH do meio, observaram-se que a quantidade de RB adsorvida aumentou e diminuiu quando o pH variou entre 2 e 12, com ponto máximo em pH entre 6 e 7. O compósito apresentou ponto de carga zero em pH 4.2, o que implica que em pH abaixo desse valor o compósito é carregado positivamente dificultando a adsorção de cátions de RB^+ tanto pela repulsão eletrostática quanto por competição com íons H^+ . Por outro lado, esperava-se que em pH superior a 4.2 a superfície do compósito carregada negativamente favorecesse a atração de RB^+ . No entanto, a capacidade de adsorção pode ter sido desfavorecida pelas espécies anfóteras (RB^\pm) volumosas que impediram a difusão para o interior dos poros limitando a capacidade de adsorção.

Han *et al.* (2016) compararam a capacidade de adsorção de aerogel de sílica com diferentes propriedades, como sendo hidrofóbica (MSA) e hidrofílica (HSA). Eles avaliaram a adsorção tanto de azul de metileno quanto de rodamina B. Os resultados da capacidade máxima de adsorção indicaram que o aerogel de sílica com superfície hidrofílica tem o comportamento de adsorção mais eficiente que o aerogel de sílica com superfície hidrofóbica para a rodamina B, como sendo de $134,25 \text{ mg.g}^{-1}$ e $185,61 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivamente. Enquanto que, para a adsorção de azul de metileno as características hidrofóbicas mostram-se mais eficientes que as hidrofílicas, como sendo de $65,74 \text{ mg.g}^{-1}$ e $47,21 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivamente. Os autores reportaram que os grupos hidroxilas na superfície do HSA formam ligações de hidrogênio com o grupo carboxila da rodamina B, e devido ao menor efeito estérico em função do tamanho da molécula, a adsorção do azul de metileno foi regida pelas interações de *Van der Waals* com o grupo hidrofóbico da superfície do MSA.

Em 2016, Cheng *et al.* reportaram os resultados dos experimentos de adsorção de RB utilizando zeolitas modificadas com HCl e CTAB. Os autores determinaram a carga superficial das amostras de zeolitas com e sem modificação através de análise de potencial zeta. Conforme os resultados ambas as amostras possuem carga superficial negativa em valores de pH de 3 a 12. No entanto, ao analisar o efeito do pH das soluções de RB na adsorção, nenhuma alteração na quantidade adsorvida foi observada, indicando que ocorreu poucas interações eletrostática entre as zeolitas e a RB. Além disso, a quantidade máxima de RB adsorvida pela zeolita modificada foi de apenas $4,41 \text{ mg.g}^{-1}$. Este valor representa cerca de 10% maior que a quantidade máxima adsorvida pela zeolita não modificada.

Xie *et al.* (2017) sintetizaram microesferas porosa de carbono dopado com N a partir do revestimento de microesferas mesoporosa de sílica com PAN. As microesferas foram carbonizadas, em 620°C e em atmosfera de argônio, para a transformação do PAN em carbono e N e em seguida, a sílica foi removida por ataque ácido com HCl. As microesferas

apresentaram diâmetro médio de 286 nm, razão molar C/N de 5.2, área superficial específica de $554,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e estrutura hierárquica de poros (micro e macroporos). Experimentos de adsorção indicaram que as microesferas de carbono-N exibiu boa dispersão em água e capacidade de adsorção de rodamina B ($95,4 \text{ mg}.\text{g}^{-1}$) de 1.6 vezes maior que as microesferas mesoporosas de sílica usada como *template*. Estudos cinéticos e termodinâmicos indicaram que os dados da adsorção foram melhores ajustados com o modelo de pseudo-segunda ordem e com o modelo de isoterma de Freundlich.

Recentemente, a adsorção de RB também foi estudado por Hayeeye *et al* (2017). Estes autores sintetizaram um compósito na forma de *beads* constituído por carvão ativado e gelatina. O compósito denominado GE/AC apresentou área superficial específica de $34,75 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e diâmetro médio dos poros de 3,25 nm. A quantidade máxima de RB adsorvida pelo GE/AC foi de $256,41 \text{ mg}.\text{g}^{-1}$ em condições ácida (pH 4), em que a superfície do carvão ativado negativamente carregado pôde atrair os cátions RB^+ . Estudos cinéticos indicaram que o equilíbrio da adsorção foi atingido após 27 horas de contato e que os dados experimentais foram melhores ajustados pelo modelo de pseudo-segundo ordem, o que implica que, a remoção da RB em solução ocorreu devido a interações físico-química entre as duas fases. O mecanismo da adsorção em monocamada foi indicado pelo modelo de isoterma de Langmuir, o qual apresentou maior coeficiente de correlação (R^2). A quantidade máxima adsorvida aumentou com o aumento da temperatura na faixa de 30-60 °C, indicando que o processo é endotérmico.

Essas pesquisas confirmam que a adsorção é uma técnica bastante eficiente na remoção de corantes. Além disso, indicam que os estudos voltados para a síntese e a compreensão do mecanismo de adsorção de diferentes adsorvente é uma área em amplo desenvolvimento, devido a grande variedade de materiais que podem ser sintetizados e utilizados para este fim, especialmente quando se avalia a síntese destes materiais explorando a versatilidade de tecnologias simples, eficiente e de baixo custo, resultando em um produto final promissor e apreciável pelo setor industrial.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção estão apresentados os materiais e os métodos utilizados para a produção das nanofibras a partir da técnica *solution blow spinning* (SBS). Os materiais e os métodos foram desenvolvidos com base na literatura, a fim de obter adsorventes constituídos por nanofibras de sílica com características propícia para atingir os objetivos propostos. Portanto, para elevar a área superficial do adsorvente, propôs-se a obtenção de nanofibras porosas adicionado surfactante ou emulsão de óleo de girassol na solução de fiação. Além disso, propôs-se a obtenção de nanofibras híbridas sílica-carbono dopada com N através de modificações no tratamento térmico, a fim de aprimorar a funcionalização da superfície e a capacidade adsortiva.

Para avaliar as características dos materiais adsorventes obtidos, também estão sendo apresentados os métodos de caracterização físico-química e morfológicas das nanofibras, bem como os experimentos de adsorção de corantes catiônicos em sistemas aquosos.

A obtenção de nanofibras cerâmica pela técnica de SBS foi dividida em três etapas, a saber:

- I. Preparação da solução de fiação, contendo precursores cerâmicos e um polímero orgânico com o seu respectivo solvente;
- II. Produção das nanofibras a partir do aparato de SBS;
- III. Tratamento térmico das nanofibras para a remoção dos compostos orgânicos e a formação das fases desejadas.

A Figura 3.1 ilustra o diagrama de execução dos experimentos realizados neste estudo. De acordo com o diagrama, as soluções de fiação são denominadas de solução de fiação (I) e solução de fiação (II), tais denominações referem-se ao uso de PVP com diferentes massas molares, bem como pelo uso de surfactante e de emulsão nas soluções (I) e (II), respectivamente.

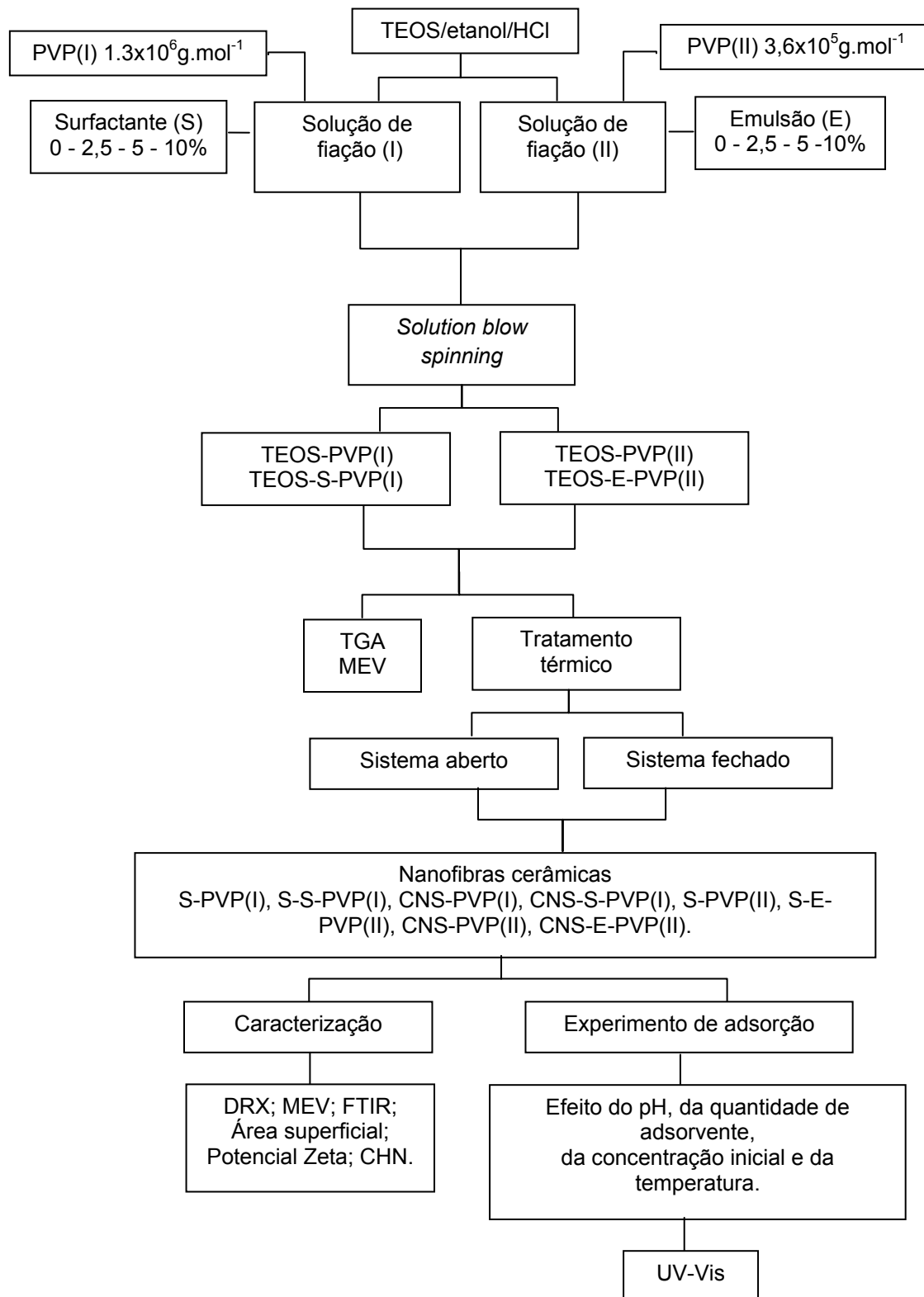


Figura 3.1 – Diagrama de execução dos experimentos

3.1. Materiais

Os materiais utilizados nesta pesquisa foram:

- Polivinilpirrolidona (PVP) (I) – $[C_6H_9NO]_n$ – M.M = 1.3×10^6 g.mol⁻¹ (*Sigma Aldrich Chemistry*).
- Polivinilpirrolidona (PVP) (II) – $[C_6H_9NO]_n$ – M.M = $3,6 \times 10^5$ g.mol⁻¹ (*Sigma Aldrich Chemistry*).
- Tetraetilortosilicato (TEOS) – $[Si(OC_2H_5)_4]$ – M.M = 208,33 g.mol⁻¹ (*Sigma Aldrich Chemistry*), pureza de 99%, Ref. 86578.
- Álcool etílico absoluto P.A. (etanol) – $[CH_3CH_2OH]$ – (*Synth*, teor por volume 99,5%).
- Ácido clorídrico – $[HCl]$ – (Cinética, P.A, MM = 36,46 g.mol⁻¹).
- Hidróxido de sódio – $[NaOH]$ – (*Sigma Aldrich Chemistry*)
- Kolliphor P188 – (*Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol)*) (*Sigma Aldrich Chemistry*), Ref: 15759.
- Óleo de girassol comercial.
- Tween® 20 – (*Sigma Aldrich Chemistry*).
- Azul de metileno – M.M. = 319.86 g.mol⁻¹ - $C_{16}H_{18}ClN_3S$ – (*Merck Millipore*).
- Rodamina B – M.M. = 479.01 g.mol⁻¹ - $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ – (*Sigma Aldrich Chemistry*).

3.2. Metodologia

3.2.1. Preparo das soluções

Soluções de fiação (I) – Estas soluções foram preparadas utilizando o PVP com maior massa molar ($1,3 \times 10^6$ g.mol⁻¹). Além disso, essas soluções também foram preparadas com concentrações do surfactante *Kolliphor P188* (KP188), como sendo de 0, 2,5, 5 e 10%. As soluções contendo 0% do surfactante foram, inicialmente, preparadas dissolvendo 0,8 g de PVP em 8,2 g de etanol sob agitação constante por 60 min e a temperatura do ambiente. Enquanto que, as soluções contendo 2,5, 5 ou 10% de surfactante foram, inicialmente, preparadas dissolvendo o surfactante em etanol em aproximadamente 40 °C, e em seguida adicionadas a solução de 0,8 g de PVP dissolvido em etanol, de modo que a soma de todas as massas ((surfactante + etanol) + (PVP + etanol)) se igualasse a 9 g de solução. Após a mistura, a solução permaneceu sob agitação constante por 60 min. a temperatura do ambiente.

Simultaneamente, 1 ml de TEOS (~940 mg) e 20 µl de HCl foram adicionados a 1 g de etanol e permaneceram sob agitação constante por cerca de 60 min. a temperatura do ambiente. Em seguida, as soluções contendo o PVP e o TEOS foram misturadas e agitadas constantemente por mais 60 min. A relação mássica do TEOS e da solução polimérica (incluindo o surfactante) é de aproximadamente 1:10 (m:m).

Soluções de fiação (II) – Estas soluções foram preparadas utilizando o PVP com massa molar ($3,6 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$). Além disso, essas soluções também foram preparadas com adição de 0, 2,5, 5 e 10% de emulsão. Inicialmente, obteve-se a emulsão obtida a partir do óleo de girassol, em que 50% (m) de *Tween* 20 foi adicionado a mistura de álcool e óleo de girassol. A massa do óleo de girassol foi de 20%. As soluções contendo 0% de emulsão foram, inicialmente, preparadas dissolvendo 0,8 g de PVP em 8,2 g de etanol sob agitação constante por 60 min. e a temperatura do ambiente. Enquanto que, as soluções contendo 2,5, 5 ou 10% de emulsão foram preparadas adicionando-se a emulsão a solução de 0,8 g de PVP dissolvido em etanol, de modo que a soma de todas as massas ((emulsão + etanol) + (PVP + etanol)) se igualasse a 9 g de solução. Após a mistura, a solução permaneceu sob agitação constante por 60 min. a temperatura do ambiente.

Simultaneamente, 1 ml de TEOS (~940 mg) e 20 µl de HCl foram adicionados a 1 g de etanol e permaneceram sob agitação constante por cerca de 60 min. a temperatura do ambiente. Em seguida, as soluções contendo o PVP e o TEOS foram misturadas e agitadas constantemente por mais 60 min. A relação mássica do TEOS e da solução polimérica (incluindo a emulsão) é de aproximadamente 1:10 (m:m).

3.2.2. Solution Blow Spinning

A Figura 3.2 ilustra o aparato de fiação utilizado para a produção das fibras. O aparato de fiação é constituído por (1) uma fonte de gás comprimido, (2) um regulador de pressão, (3) uma bomba de injeção, (4), uma matriz de fiação, (5) um coletor e (6) um forno tubular horizontal.

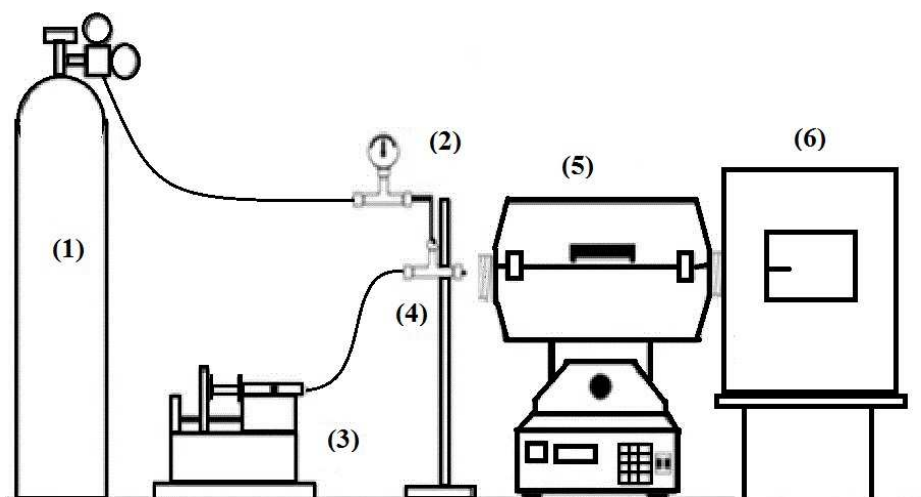


Figura 3.2 – Representação esquemática do aparato empregado na obtenção das nanofibras pelo método SBS.

A Tabela 3.1 apresenta os parâmetros que foram usados durante o processo de fiação. A fiação foi realizada com a temperatura do ar incrementada, para promover a rápida evaporação do solvente durante a fiação. Neste caso, a solução e o gás ao sair da ponta dos bicos internam e externo, respectivamente, fluem dentro do tubo metálico localizado dentro do forno tubular horizontal até alcançar o coletor. A temperatura do forno foi fixada em 300 °C durante todo o processo de fiação. Porém, não foi possível determinar com exatidão a temperatura do gás que flui no interior do tubo, sendo de aproximadamente 60°C. O coletor é constituído por uma câmara aquecida com uma lâmpada de mercúrio, para auxiliar na evaporação do solvente das fibras e evitar a coalescência após a deposição no coletor.

Tabela 3.1 – Parâmetros do processamento de SBS utilizado neste estudo.

Parâmetros	
Taxa de injeção (ml.h ⁻¹)	6.6
Pressão do gás (psi)	50
Natureza do gás comprimido	Ar atmosférico
Distância de trabalho (cm)	80
Distância de protusão (mm)	2
Diâmetros do bico interno (mm)	1,07 (DE) e 0,69 (DI)
Diâmetros do bico externo (mm)	3,11(DE) e 1,48 (DI)

3.2.3. Tratamento térmico

As nanofibras foram tratadas termicamente em um forno tipo mufla. A Tabela 3.2 refere-se aos parâmetros utilizados durante o aquecimento, tais como temperatura, taxa de injeção e tempo de permanência.

Tabela 3.2 – Parâmetros do tratamento térmico

Etapas	Temperatura °C	Taxa de aquecimento (°C.min ⁻¹)	Tempo de permanência (min)
1 ^a	Ambiente – 150	10	60
2 ^a	150 – 250	10	30
3 ^a	250 – 350	10	30
4 ^a	350 – 450	10	30
5 ^a	450 – 550	10	60

A Figura 3.3 ilustra o desenho esquemático do tratamento térmico, em que as amostras foram calcinadas sem restrição de fluxo de atmosfera oxidante utilizando um cadinho aberto e com restrição do fluxo de oxigênio no interior do cadinho (cadinho fechado). Todas as amostras foram submetidas à calcinação (sistema com cadinho aberto) para a conversão das nanofibras constituídas por PVP/TEOS em sílica. E as amostras escolhidas para atuarem como adsorventes nos ensaios de adsorção, as quais são apresentadas posteriormente, além de calcinadas sem restrição de oxigênio foram calcinadas em sistema fechado a fim de avaliar a influência da restrição do fluxo de oxigênio no produto final, com o objetivo de obter nanofibras híbridas constituídas por sílica, carbono e nitrogênio.

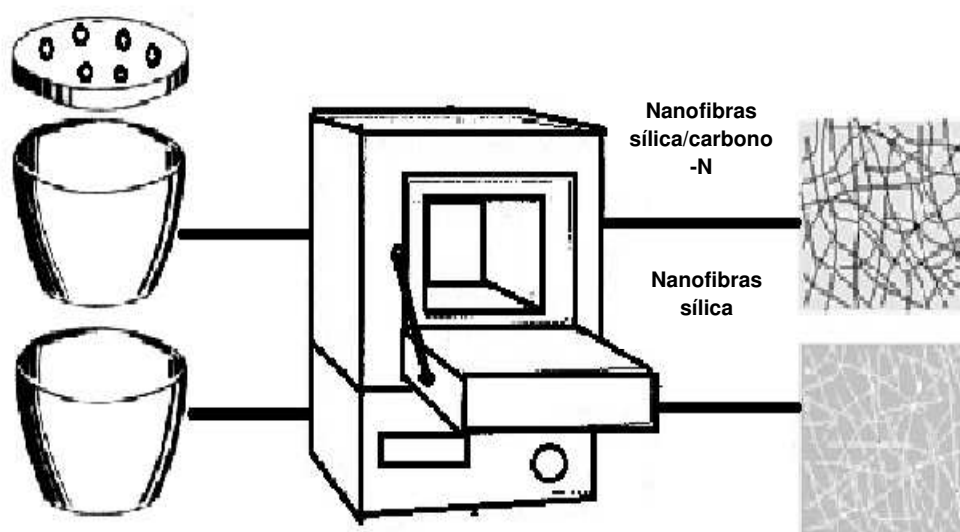


Figura 3.3 – desenho esquemático do tratamento térmico das nanofibras

A Tabela 3.3 apresenta a nomenclatura das amostras produzidas a partir das soluções (I) e soluções (II) nas diferentes concentrações de surfactante ou emulsão. Apesar de o PVP, a emulsão e o surfactante não estarem presentes nos produtos após o tratamento térmico, as amostras foram designadas relacionando fatores como: massa molar do PVP como sendo (I) ou (II) e o uso do surfactante (S) ou uso da emulsão (E).

Tabela 3.3 – Nomenclatura das amostras produzidas

Amostras	PVP (g.mol^{-1})	Emulsão (%)	Surfactante (%)	Tratamento térmico (550°C)
S-PVP(I)	$1,3 \times 10^6$	-	0	Calcinação
S-S-PVP(I) – 2,5	$1,3 \times 10^6$	-	2,5	Calcinação
S-S-PVP(I) – 5	$1,3 \times 10^6$	-	5	Calcinação
S-S-PVP(I) – 10	$1,3 \times 10^6$	-	10	Calcinação
S-PVP(II)	$3,6 \times 10^5$	0	-	Calcinação
S-E-PVP(II) – 2,5	$3,6 \times 10^5$	2,5	-	Calcinação
S-E-PVP(II) – 5	$3,6 \times 10^5$	5	-	Calcinação
S-E-PVP(II) – 10	$3,6 \times 10^5$	10	-	Calcinação

Tanto as observações experimentais durante o processamento quanto às análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras citadas na Tabela 3.3 foram avaliadas para determinar a concentração de emulsão e surfactante ideal para a produção das fibras utilizadas nos experimentos de adsorção, bem como para avaliar a influência do fluxo de atmosfera oxidante no interior do cadinho durante o tratamento térmico.

A Tabela 3.4 apresenta a nomenclatura das amostras utilizadas para os testes de adsorção. Para as amostras calcinadas sem restrição de atmosfera oxidante a designação S refere-se a fase sílica e para as amostras calcinadas com restrição de atmosfera oxidante a designação CNS refere-se as fases carbono, nitrogênio e sílica. Nestas amostras tanto a massa do surfactante quanto da emulsão foi de 5% em relação à massa total da solução de fiação.

Tabela 3.4 – Nomenclatura das amostras utilizadas nos experimentos de adsorção.

Amostras	PVP (g.mol^{-1})	Emulsão (E)	Surfactante (S)	Tratamento térmico (550°C)
S-PVP(I)	$1,3 \times 10^6$	-	-	Cadinho aberto
S-S-PVP(I)	$1,3 \times 10^6$	-	X	Cadinho aberto
CNS-PVP(I)	$1,3 \times 10^6$	-	-	Cadinho fechado
CNS-S-PVP(I)	$1,3 \times 10^6$	-	X	Cadinho fechado
S-PVP(II)	$3,6 \times 10^5$	-	-	Cadinho aberto
S-E-PVP(II)	$3,6 \times 10^5$	X	-	Cadinho aberto
CNS-PVP(II)	$3,6 \times 10^5$	-	-	Cadinho fechado
CNS-E-PVP(II)	$3,6 \times 10^5$	X	-	Cadinho fechado

3.3. Caracterização das Nanofibras

✓ **Análise térmica**

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em um equipamento modelo DTG-60H da SHIMADZU em atmosfera de oxigênio e nitrogênio ($20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$), a uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, com temperatura inicial de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e final de $700 \text{ }^\circ\text{C}$ para as todas as amostras.

✓ **Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

As amostras foram analisadas por MEV em dois diferentes equipamentos: modelo VEGA 3 da marca TESCAN. Para este equipamento, as amostras foram recobertas com ouro, com o auxílio de um metalizador por cerca de 4 minutos. E em um microscópio da marca Hitachi, modelo S-4700 (Hitachi, Japan), as amostras foram colocadas sob fita de carbono em stubs de alumínio (Ted Pella, Inc.) e recobertas com ouro-paládio com o auxílio de um metalizador Deton Desk II Sputter Coating Unit (Deton Vacuum, Moorestown, NJ) por 180 segundos. Os diâmetros das fibras foram medidos através de um software analisador de imagens (Image J, National Institutes of Health, USA). Para cada amostra o diâmetro médio e sua distribuição foi determinada a partir da medição de 100 fibras aleatórias.

✓ **Difração de raios X**

A difração de raios X foi realizada em um equipamento de difração de raios X da marca SHIMADZU, modelo XRD-6000. A radiação utilizada foi $\text{Cu K}\alpha$ ($40\text{kV}/30\text{mA}$) e modo de operação de tempo fixo, com tempo de permanência de 0,60 segundos, com 2θ na faixa de 10 a 60° e passo de $0,02^\circ$.

✓ **Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier foram obtidos a fim de determinar a presença dos grupos funcionais das amostras após o tratamento térmico. Foi utilizado um espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo IRAffinity-1. Os espectros de infravermelho foram registrados na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , com 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} , utilizando pellet de KBr com 0,6% de amostra.

✓ **Potencial zeta**

As análises de carga superficial foi realizada em um equipamento Malvern-Zetasizer, modelo nano-ZS (Malvern Instruments Ltd., Malvern, UK). A concentração da suspensão foi de 1% (m/v), 2 mg da amostra foi colocada em 20 ml de água destilada e sonificada por 10 minutos. O potencial zeta das amostras foi medido na faixa de pH de 3 a 10.

✓ **Análise elementar – CHN**

A determinação de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi realizada em um Analisador Elementar EA modelo 2400 da Perkin Elmer e foram realizadas na unidade Embrapa Instrumentação da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) da cidade de São Carlos/SP.

✓ **Determinação da área superficial**

A área superficial específica foi determinada em um equipamento Surface Area and Porosity Analyzer, da marca Micromeritics, modelo ASAP 2020 através do método de adsorção de nitrogênio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET).

3.4. Experimentos de Adsorção

Os experimentos de adsorção foram realizados em bateladas. As soluções estoque dos corantes foram preparadas em balão de fundo chato (1L) com concentração de 1000 mg.L⁻¹. As soluções utilizadas nos ensaios de adsorção foram diluídas para as concentrações desejadas a partir da solução estoque e colocadas em frascos de vidro de 30 ml. Com exceção do estudo do efeito da quantidade do adsorvente, os demais experimentos foram realizando na proporção massa de adsorvente:volume da solução de 1:2 (mg:ml). Os sistemas adsorvente/solução foram protegidos da luz e submetidos à agitação constante de 250 rpm em um agitador orbital sob temperatura constante (MAX Q 4000 Benchtop Orbital Shaker Incubator). Alíquotas das soluções foram centrifugadas a velocidade de 3600 rpm por 5 minutos.

A concentração das soluções após as reações de adsorção foram determinadas utilizando um espectrofotômetro de UV-Vis modelo UV-1800 Spectrophotometer da SHIMADZU e com comprimento de onda definido em 664 nm para o azul de metileno e 554 nm para a rodamina B. A técnica de espectrofotometria UV-Vis é fundamentada pela lei de Beer e é aplicada para calcular a concentração de moléculas que absorvem luz UV ou Vis. A

Equação 13 é a expressão matemática da lei de Beer, a qual indica que a absorvância é diretamente proporcional ao comprimento do caminho ótico (b) e a concentração (c) em mol.L⁻¹ das moléculas que absorvem a luz. Em que ϵ é a absorvância molar em L.mol⁻¹ cm⁻¹.

$$A = \epsilon bc$$

13

Os espectros de absorção molecular foram obtidos pela varredura dentro da faixa espectral de 400 nm a 700 nm a partir de soluções dos corantes com concentração de 10 mg.L⁻¹. O pH das soluções foram ajustados entre 3 e 9 para as soluções de rodamina B e entre 4 e 10 para as soluções de azul de metileno.

- **Efeito do pH das soluções**

Para analisar o efeito do pH no processo de adsorção, os sistemas adsorventes/soluções foram submetidos a agitação constante por 24 h e temperatura de 25 °C. Foram analisadas soluções com concentrações inicial de 100 mg/L e pH variando entre 4 e 10 para o azul de metileno e entre 3 e 9 para a rodamina B.

- **Efeito da quantidade de adsorvente**

A quantidade de adsorvente foi variada entre 1 e 10mg para 10 ml de solução de azul de metileno em pH10 e concentração inicial da solução de 100 mg.L⁻¹. A massa de adsorvente foi variada entre 2,5 e 10 mg para 10 ml de solução de rodamina B em pH9 e concentração inicial de 100 mg.L⁻¹. As reações foram realizadas a temperatura de 25 °C com agitação constante por 24 h.

- **Efeito da concentração inicial do adsorbato e da temperatura**

As concentrações iniciais das soluções de azul de metileno foram variadas entre 10 e 500 mg/L, com pH 10. Enquanto que as concentrações iniciais das soluções de rodamina B com pH 9 foram variadas entre 5 e 100 mg/L. O efeito das concentrações iniciais do adsorbato foi analisado em diferentes temperaturas tais como, 25, 35 e 45°C afim de verificar o efeito da temperatura, simultaneamente.

- **Efeito do tempo de contato**

O tempo de contato foi estudado a fim de avaliar o tempo de equilíbrio de adsorção dos sistemas soluções/adsorventes. O estudo foi realizado em soluções com concentração inicial de 100 mg/L em pH 10 e 50 mg/L em pH 9 para as soluções de azul de metileno e rodamina B, respectivamente. Adicionou-se 50 mg de adsorvente a 100 ml da solução em agitação constante de 250 rpm e temperatura de 25°C. Alíquotas das soluções foram retiradas em tempos variando entre 15 a 480 min.

A Tabela 3.5 resume os valores das variáveis para cada efeito analisado nos experimentos das adsorções de azul de metileno e rodamina B.

Tabela 3.5 – Variáveis para os experimentos de adsorção

	Efeito do pH	
	Azul de Metileno	Rodamina B
Concentração do corante (ml.L ⁻¹)	100	100
Tempo de contato (h)	24	24
Temperatura (°C)	25	25
Massa do adsorvente (mg)	5	5
pH	4/5,5/7/8,5/10	3/5/7/9
Efeito da massa do adsorvente		
	Azul de Metileno	Rodamina B
Concentração do corante (ml.L ⁻¹)	100	100
Tempo de contato (h)	24	24
Temperatura (°C)	25	25
Massa do adsorvente (mg)	2,5/5/7,5/10	2,5/5/7,5/10
pH	10	9
Efeito da concentração inicial do corante e da Temperatura		
	Azul de Metileno	Rodamina B
Concentração do corante (ml.L ⁻¹)	10 – 500	5 – 100
Tempo de contato (h)	24	24
Temperatura (°C)	25/35/45	25/35/45
Massa do adsorvente (mg)	5	5
pH	10	9
Efeito do tempo de contato		
	Azul de Metileno	Rodamina B
Concentração do corante (ml.L ⁻¹)	100	50
Tempo de contato (min)	15 – 480	15 – 480
Temperatura (°C)	25/45	25/45
Massa do adsorvente (mg)	5	5
pH	10	9

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Obtenção das nanofibras

Inicialmente, obtiveram-se nanofibras de sílica a partir de diferentes quantidades de surfactante KP188 utilizando PVP(I) e nanofibras de sílica a partir de diferentes quantidades de emulsão utilizando PVP(II) a fim de selecionar as amostras utilizadas nos experimentos de adsorção. Para a seleção das amostras, adotaram-se os seguintes critérios: melhores condições de fiação por SBS, rendimento e morfologia. Os quais foram analisados baseados em observações experimentais e por imagens microscópicas.

As Figuras 4.1(a) e 4.3(a) ilustram a morfologia das nanofibras de sílica obtidas a partir das soluções contendo PVP com massa molar de $1,3 \times 10^6$ g.mol⁻¹ (PVP(I)) e $3,6 \times 10^5$ g.mol⁻¹ (PVP(II)), respectivamente. Ambas as imagens revelam a formação de fibras finas e alongadas, com uma concentração de *beads* relativamente baixa, sugerindo que a concentração de 8% de ambos os polímeros pode se encontrar na faixa de concentração do regime semidiluído (Parize *et al.*, 2017; Daristotle *et al.*, 2016) independente da massa molar dos polímeros avaliados.

As Figuras 4.1(b), (c) e (d) ilustram as imagens microscópicas das nanofibras de sílica obtidas a partir de soluções contendo TEOS, PVP(I) e diferentes quantidades de surfactante KP188, como sendo 2,5, 5 e 10%, respectivamente. De acordo com as imagens, a amostra S-S-PVP(I)-5 (Fig. 4.1(c)) ilustra a formação de nanofibras finas, contínuas e sem a formação expressiva de *beads*. Além disso, durante a fiação, observaram-se jatos contínuos, sem entupimento do bico e, considerando o volume da amostra, esta apresentou um rendimento relativamente alto.

Com relação às amostras das Figuras 4.1(b) e 4.1(d), as quais se referem, respectivamente, às nanofibras de sílica obtidas a partir de soluções contendo 2,5 e 10% de surfactante, pode-se observar a formação de elevadas quantidades de esferas dispersas isoladamente na superfície das nanofibras. As Figuras 4.2(a) e 4.2(b) referem-se às micrografias das Figuras 4.1(b) e 4.1(d), respectivamente, com magnificação de 5000 vezes, nas quais se observam que as esferas são da ordem de micrômetros.

Observações experimentais indicaram que as soluções contendo 2,5% de surfactante resultaram em fiações com jatos descontínuos e com a deposição de pequenas esferas solidificadas na superfície do coletor, conseqüentemente com um rendimento relativamente baixo. Enquanto que para as soluções contendo 10% de surfactante, o baixo rendimento foi conseqüência do frequente entupimento do bico interno pela solidificação da solução na ponta do bico, além da formação das microesferas. A adição do copolímero (surfactante KP188) provavelmente alterou as propriedades reológicas da solução, pois

quando estas não estão bem ajustadas com a taxa de injeção e com a pressão do gás comprimido pode interferir na formação do cone e, conseqüentemente, na morfologia das fibras (Rotta *et al.*, 2016). No entanto, sugere-se que as condições do processamento de fiação utilizadas neste trabalho foram melhores apropriados para soluções com concentração de surfactante de 5%.

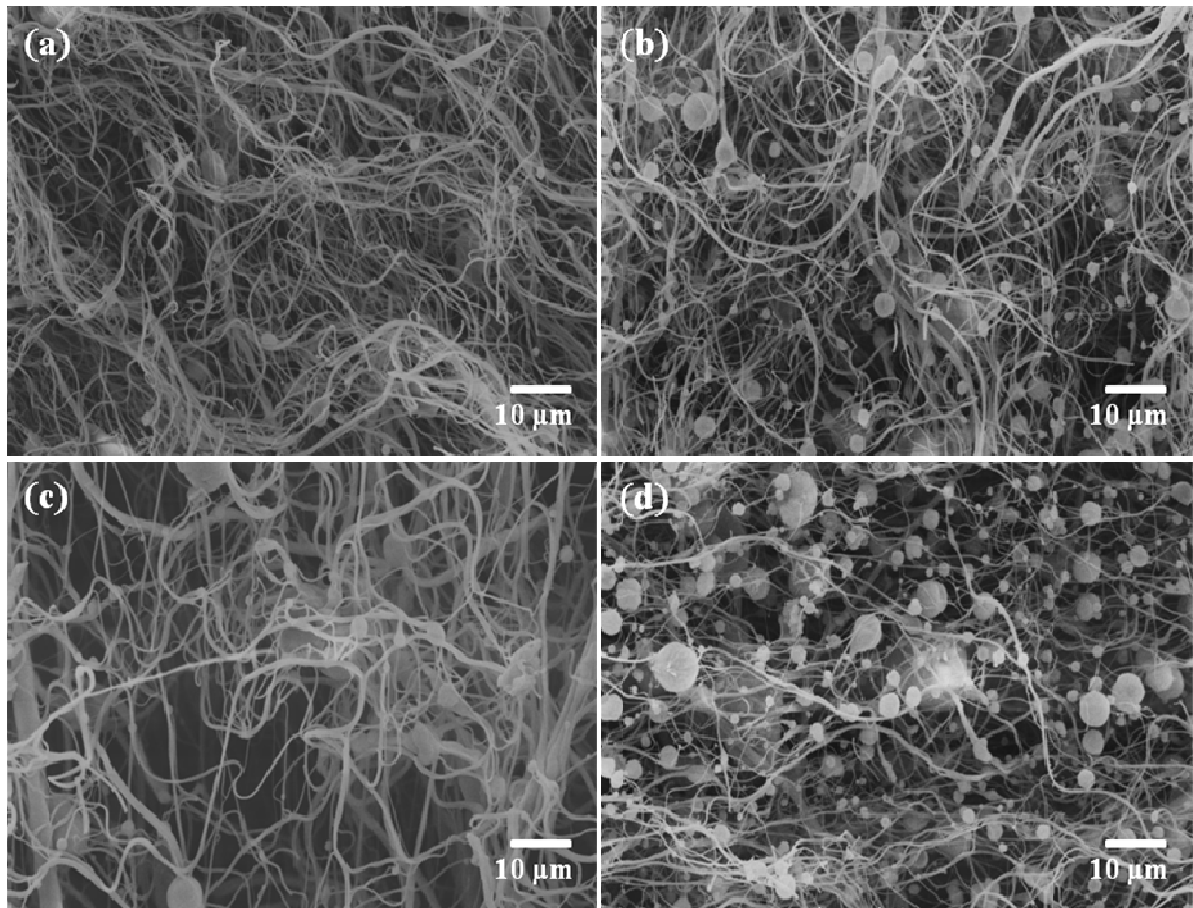


Figura 4.1 – MEVs das nanofibras (1000X) - a) S-PVP(I), b) S-S-PVP(I)-2,5, c) S-S-PVP(I)-5 e d) S-S-PVP(I)-10.

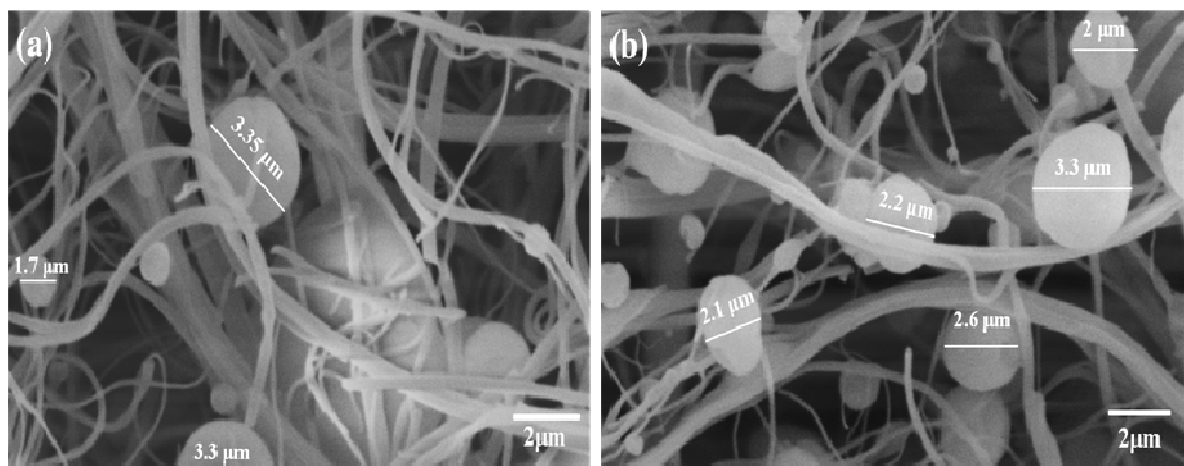


Figura 4.2 – MEVs das nanofibras (5000X) - a) S-S-PVP(I)-2,5 e d) S-S-PVP(I)-10.

As Figuras 4.3 (b), (c) e (d) ilustram as imagens microscópicas das fibras de sílica obtidas a partir de soluções contendo TEOS, PVP(II) e diferentes quantidades de emulsão, como sendo 2,5, 5 e 10%, respectivamente. A imagem 4.3(d) referente à amostra que continha maior quantidade de emulsão (10%), ilustra a má formação das fibras, com nanofibras quebradiças e regiões em que não se observa fibras. Durante a fiação, observaram-se jatos com minúsculas gotículas da solução, as quais foram depositadas no coletor ainda úmidas e com aspecto oleoso. O que sugere que a emulsão com concentração de 10% pode ter prejudicado a homogeneidade da solução e dificultado no estiramento das fibras.

De acordo com as micrografias das amostras obtidas a partir de 2,5 e 5% de emulsão (S-PVP(II)-2,5 e S-E-PVP(II)-5) não foram observadas diferenças significativas, porém, com relação a formação das fibras, as nanofibras S-E-PVP(II)-5 apresentaram maior rendimento que as nanofibras S-E-PVP(II)-2,5.

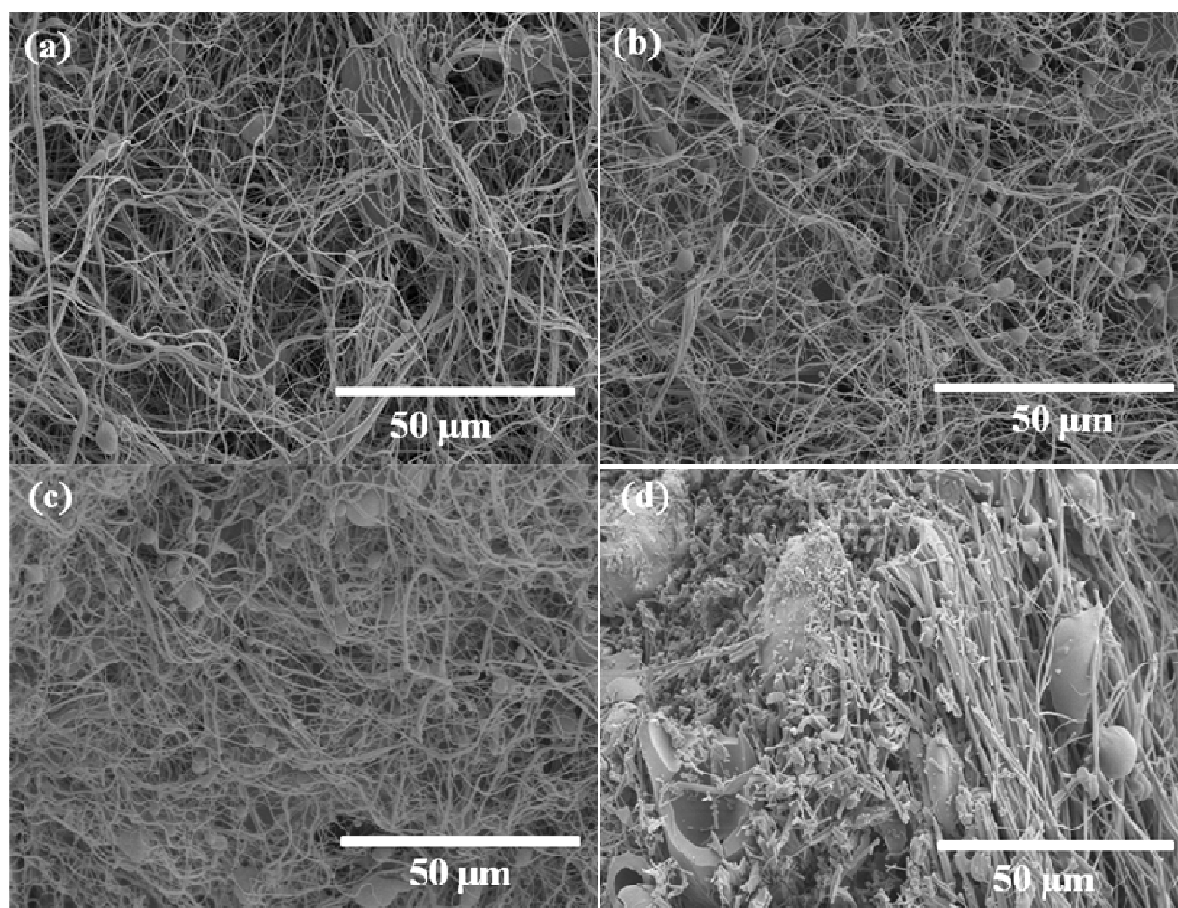
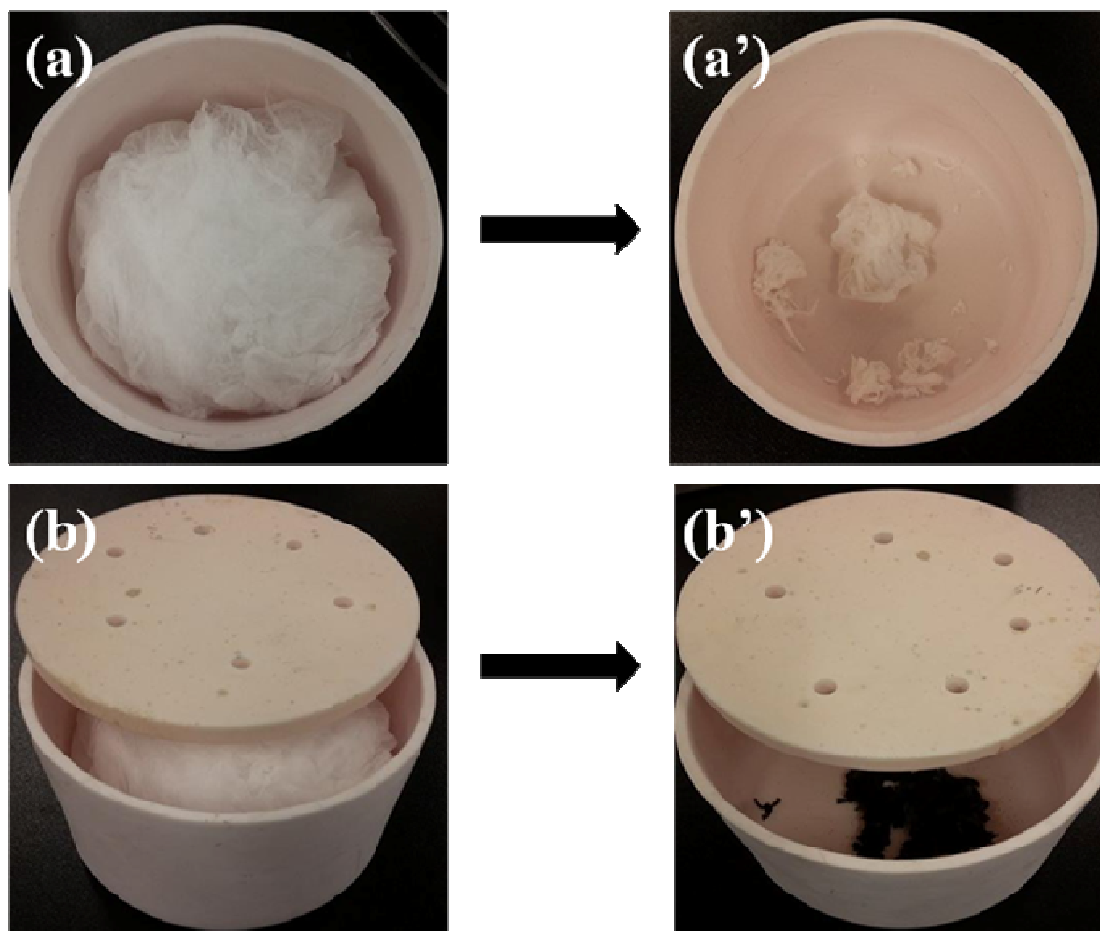


Figura 4.3 – MEVs das nanofibras (1000X) - a) S-PVP(II), b) S-E-PVP(II)-2,5, c) S-E-PVP(II)-5 e d) S-E-PVP(II)-10.

No entanto, as amostras obtidas a partir de 0% e 5% de surfactante (S-PVP(I) e S-S-PVP(I)-5) e 0% e 5% de emulsão (S-PVP(II) e S-E-PVP(II)-5) foram escolhidas para dar seguimento aos estudos de caracterização, para a formação do híbrido sílica-carbono dopado com N e para os experimentos de adsorção. Para as seguintes etapas, estas amostras são nomeadas como S-PVP(I), S-S-PVP(I), S-PVP(II) e S-E-PVP(II), como descrito na metodologia.

A Figura 4.4 ilustra as fotografias das nanofibras TEOS-PVP(II) antes do tratamento térmico (Fig. 4.4(a) e 4.4(b)) e após o tratamento térmico com o cadinho aberto (Fig. 4.4(a')) e com o cadinho tampado (Fig. 4.4(b')). Estas imagens representam as demais amostras, uma vez que todas apresentaram colorações semelhantes em função do tratamento térmico. A coloração preta das nanofibras após o tratamento térmico (Fig. 4.4(b')) indica que a amostra é resultante da carbonização via pirólise das nanofibras, devido à restrição de atmosfera oxidante dentro do cadinho, impedindo a oxidação do carbono e do nitrogênio presente no PVP (Li *et al.*, 2016a, Sheng *et al.*, 2016), semelhante a utilização de atmosfera inerte durante o tratamento térmico para inibir a oxidação dos compostos orgânicos (Ji *et al.*, 2009). Bogatyrev *et al.* (2001) também obtiveram sílica com a superfície carbonizada, com coloração semelhante, após o tratamento térmico em um aparelho de termólise a vácuo em 700°C, segundo os autores, a remoção da camada de PVP adsorvida na superfície da sílica é dificultada pela ausência de atmosfera, resultando na carbonização do polímero da camada mais próxima da sílica.

A coloração branca indica que as nanofibras precursoras foram calcinadas com cadinho aberto resultando na formação de dióxido de silício puro (sílica), em conformidade com os resultados reportados na literatura quando as nanofibras precursoras de sílica são submetidas a tratamento térmico sem restrição de atmosfera oxidante (Wu *et al.*, 2011; Nagamine *et al.*, 2014). Portanto as nanofibras com coloração branca e preta da Figura 4.4(a') e 4.4(b') foram nomeadas como S-PVP(II) e (b') CNS-PVP(II), respectivamente, como descrito na Tabela 3.4 (pág. 58).



4.4 - Fotografias das nanofibras TEOS-PVP(II) antes do tratamento térmico (a) e (b) e após o tratamento térmico (a') S-PVP(II) e (b') CNS-PVP(II).

4.2. Caracterização das Nanofibras Adsorventes

As Figuras 4.5(a) e 4.5(b) ilustram a micrográfrica e o gráfico da distribuição dos diâmetros referentes à amostra TEOS-PVP(I). E as Figuras 4.5(c) e 4.5(d) representam a imagem microscópica e o gráfico da distribuição dos diâmetros referentes à amostra TEOS-S-PVP(I). Ambas as amostras apresentaram uma larga distribuição de diâmetros, com diâmetro médio de 549 ± 356 nm e 626 ± 389 nm para as nanofibras de TEOS-PVP(I) e TEOS-S-PVP(I), respectivamente. Os resultados indicaram que a adição de 5% de surfactante não provocou alterações significativas nos valores dos diâmetros das fibras. Além disso, aproximadamente 80% das fibras, para ambas as amostras, apresentaram diâmetros inferiores a 800 nm.

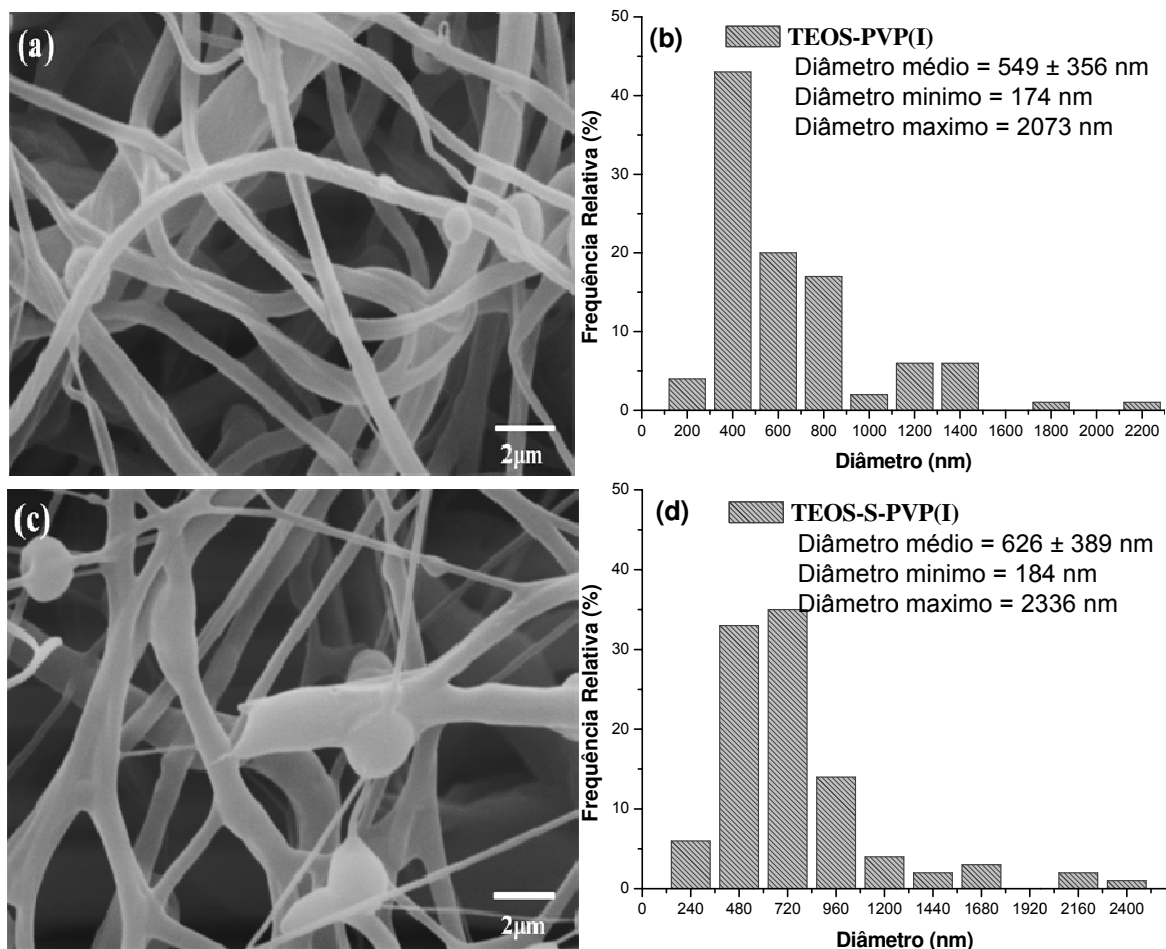


Figura 4.5 – MEVs e gráficos de distribuição de diâmetros das amostras obtidas antes do tratamento térmico (5000X) (a) e (b) TEOS-PVP(I), (c) e (d) TEOS-S-PVP(I).

As Figuras 4.6(a) e 4.6(b) representam a imagem microscópica e o gráfico da distribuição dos diâmetros referentes à amostra TEOS-PVP(II). E as Figuras 4.6(c) e 4.6(d) representam a imagem micrográfica e o gráfico da distribuição dos diâmetros referentes à amostra TEOS-E-PVP(II). Ambas as amostras apresentaram morfologia semelhantes, com fibras suaves e contínuas, bem como a presença de microesferas entre as fibras. Apesar da larga distribuição dos diâmetros, especialmente na amostra TEOS-PVP(II) que varia de 140 a 2985 nm, cerca de 65-70% das fibras possuem diâmetros abaixo de 500 nm em ambas as amostras. Entretanto não foi observada alterações na morfologia superficial das nanofibras ocasionada pela adição de 5% de emulsão, sugerindo que as gotículas da emulsão estão distribuídas no interior das fibras. O diâmetro médio das amostras foi de 617 ± 541 nm e 513 ± 396 nm para as fibras de TEOS-PVP(II) e TEOS-E-PVP(II), respectivamente.

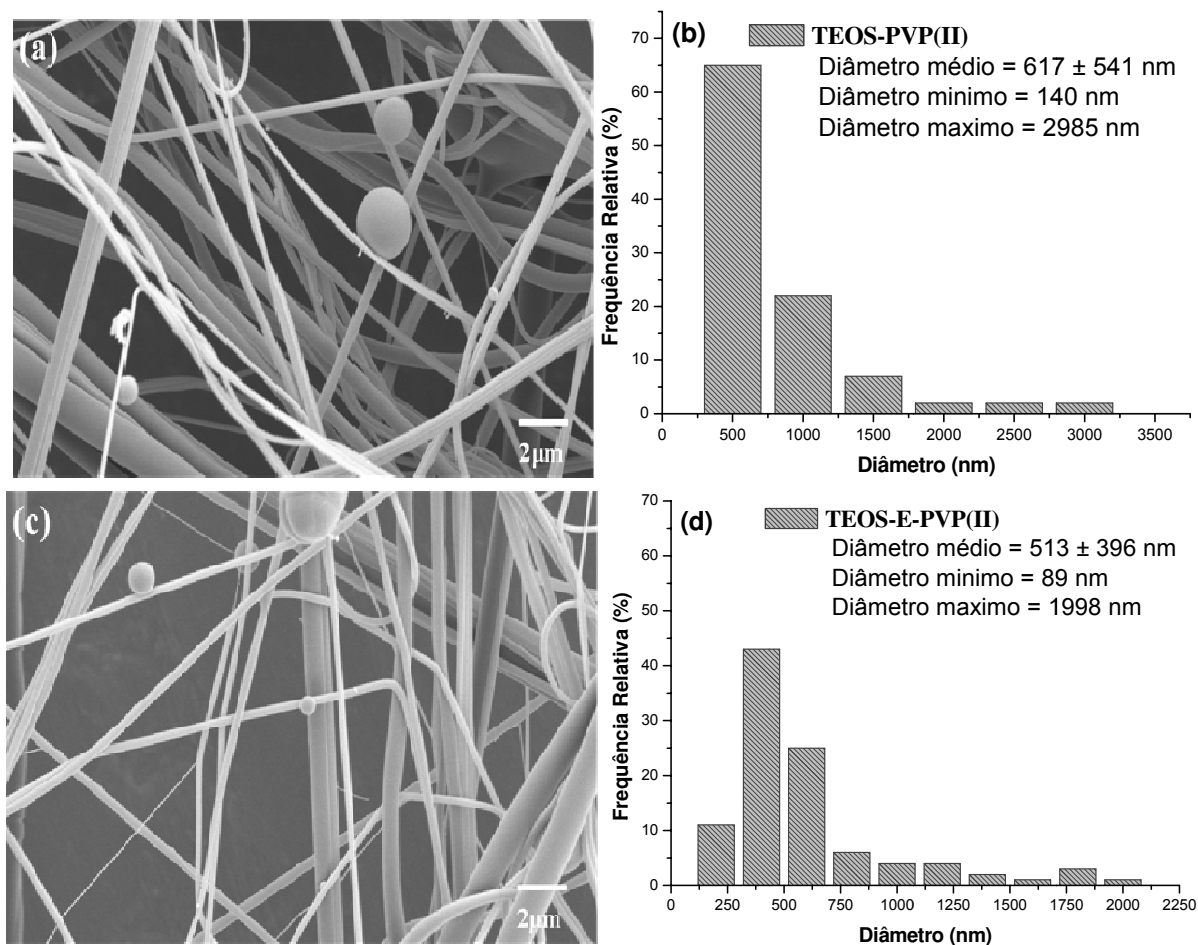


Figura 4.6 – MEVs e gráficos de distribuição de diâmetros das amostras obtidas antes do tratamento térmico (5000X) (a) e (b) TEOS-PVP(II), (c) e (d) TEOS-E-PVP(II).

Considerando a massa molar do PVP(I) e do PVP(II) não se observou variações relevantes entre os dois polímeros na obtenção das fibras.

As Figuras 4.7(a) e 4.7(c) representam a imagem micrográfica das nanofibras de sílica obtidas utilizando o PVP(I) sem e com surfactante, respectivamente. Como esperado, a remoção do polímero através do tratamento térmico provocou a retração das nanofibras, reduzindo o diâmetro médio e a faixa de distribuição dos diâmetros, como pode ser observado nas Figuras 4.7(b) e 4.7(d) referentes às amostras S-PVP(I) e S-S-PVP(I), respectivamente. De acordo com os gráficos, os diâmetros médios das nanofibras reduziram de 549 nm (± 356) para 216 ± 106 nm para as nanofibras S-PVP(I) antes e depois da calcinação, respectivamente, e de 626 ± 389 nm para 333 ± 173 nm referentes à amostra S-S-PVP(I) após a remoção do polímero e do surfactante.

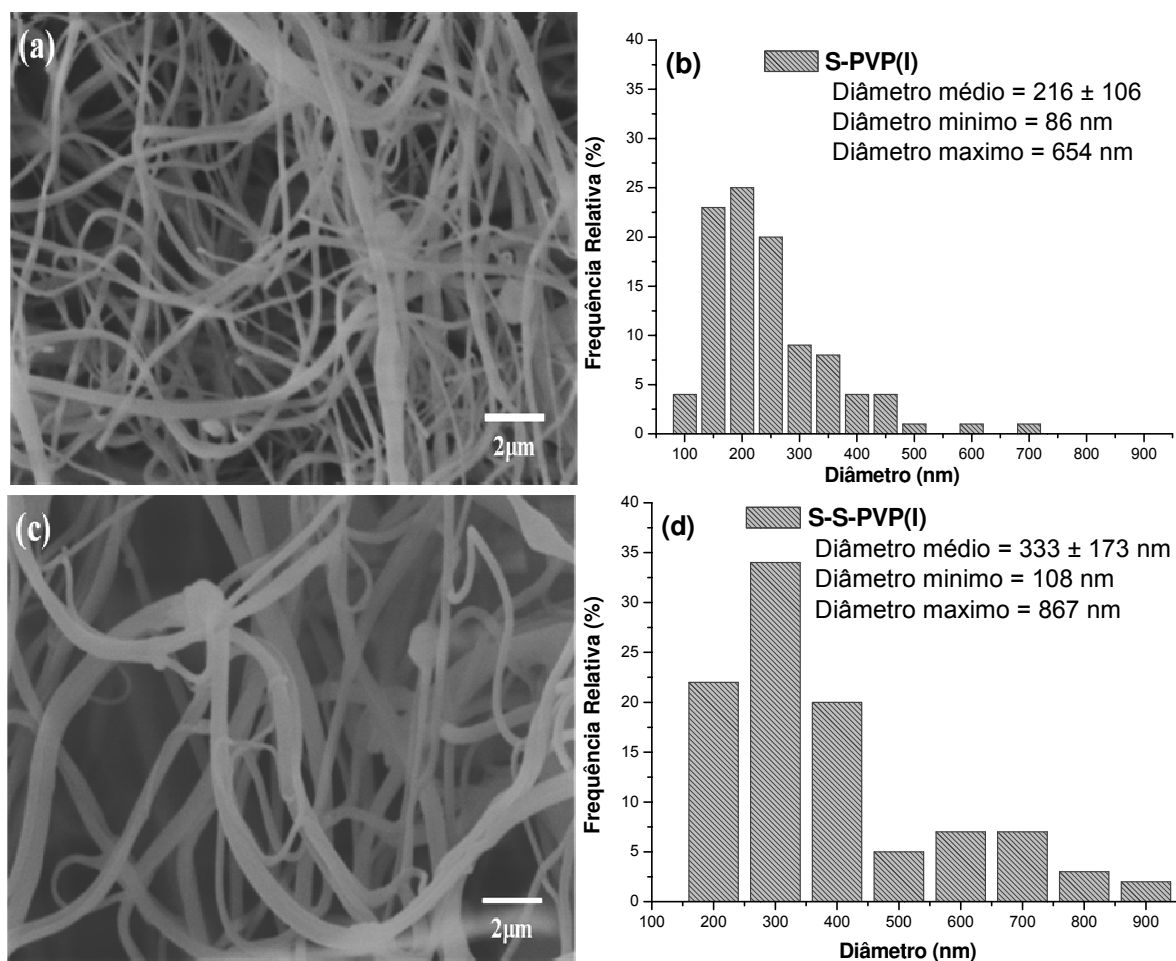


Figura 4.7 – MEVs e gráficos de distribuição de diâmetros das amostras obtidas após o tratamento térmico (5000X) (a) e (b) S-PVP(I), (c) e (d) S-S-PVP(I).

Com relação às nanofibras de sílica obtidas utilizando o PVP(II), também foram observada uma diminuição considerável do diâmetro médio das fibras, bem como da faixa de distribuição dos diâmetros, quando comparadas com as nanofibras precursoras (antes da calcinação, Fig. 4.6a). De acordo com os gráficos, os diâmetros médios das nanofibras reduziram de 617 ± 541 nm para 220 ± 173 nm para as nanofibras S-PVP(II) (Fig. 4.8b) antes e depois da calcinação, respectivamente, e de 513 ± 396 nm para 202 ± 151 nm referentes à amostra S-E-PVP(I) (Fig. 4.8d) após a remoção do polímero e da emulsão.

As Figuras 4.8(a) e 4.8(c) ilustram as imagens micrográficas, as quais representam a morfologia das nanofibras S-PVP(II) e S-E-PVP(II) respectivamente. Ambas as amostras apresentaram fibras finas e alongadas, no entanto, a amostra S-E-PVP(II) apresentou um maior número de microesferas no meio das fibras do que a amostra S-PVP(II).

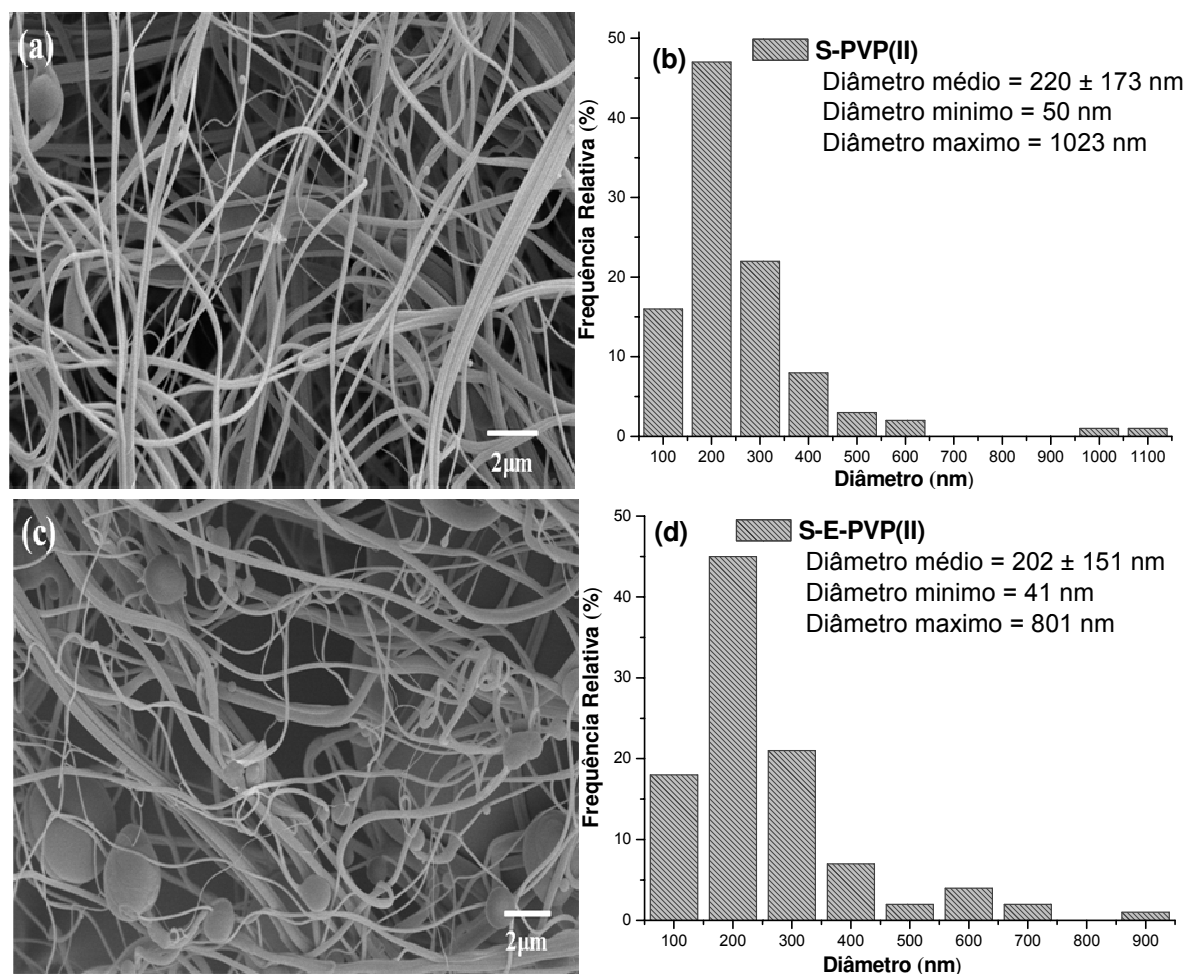


Figura 4.8 – MEVs e gráficos de distribuição de diâmetros das amostras obtidas após o tratamento térmico (5000X) (a) e (b) S-PVP(II), (c) e (d) S-E-PVP(II).

As nanofibras híbrido sílica-carbono dopado com N obtidas utilizando o PVP(I) estão representadas nas Figuras 4.9(a) e 4.9(c) para as amostras CNS-PVP(I) e CNS-S-PVP(I), respectivamente. De acordo com as imagens micrográficas, ambas as amostras apresentaram morfologias diferentes das nanofibras de sílica pura (S-PVP(I) e S-S-PVP(I)).

Na amostra CNS-PVP(I) os diâmetros variam de 63 nm a 1230 nm, com diâmetro médio de 241 ± 156 nm. Estes valores são expressivamente inferiores aos diâmetros das fibras CNS-S-PVP(I), sendo o diâmetro médio de 545 ± 324 nm com diâmetros variando entre 166 a 2967 nm.

Visualmente, as amostras apresentaram um aspecto semelhante ao algodão, porém a amostra CNS-S-PVP(I) apresentou um aspecto quebradiço e pulverento, devido provavelmente ao processo de pirólise associado a presença do surfactante KP188, que conforme as curvas TGA da Figura 4.12 possui baixa resistência térmica independente da atmosfera do forno. Portanto, como pode ser observado na Figura 4.9(c), microscopicamente a amostra CNS-S-PVP(I) apresenta fibras com deformação aparente.

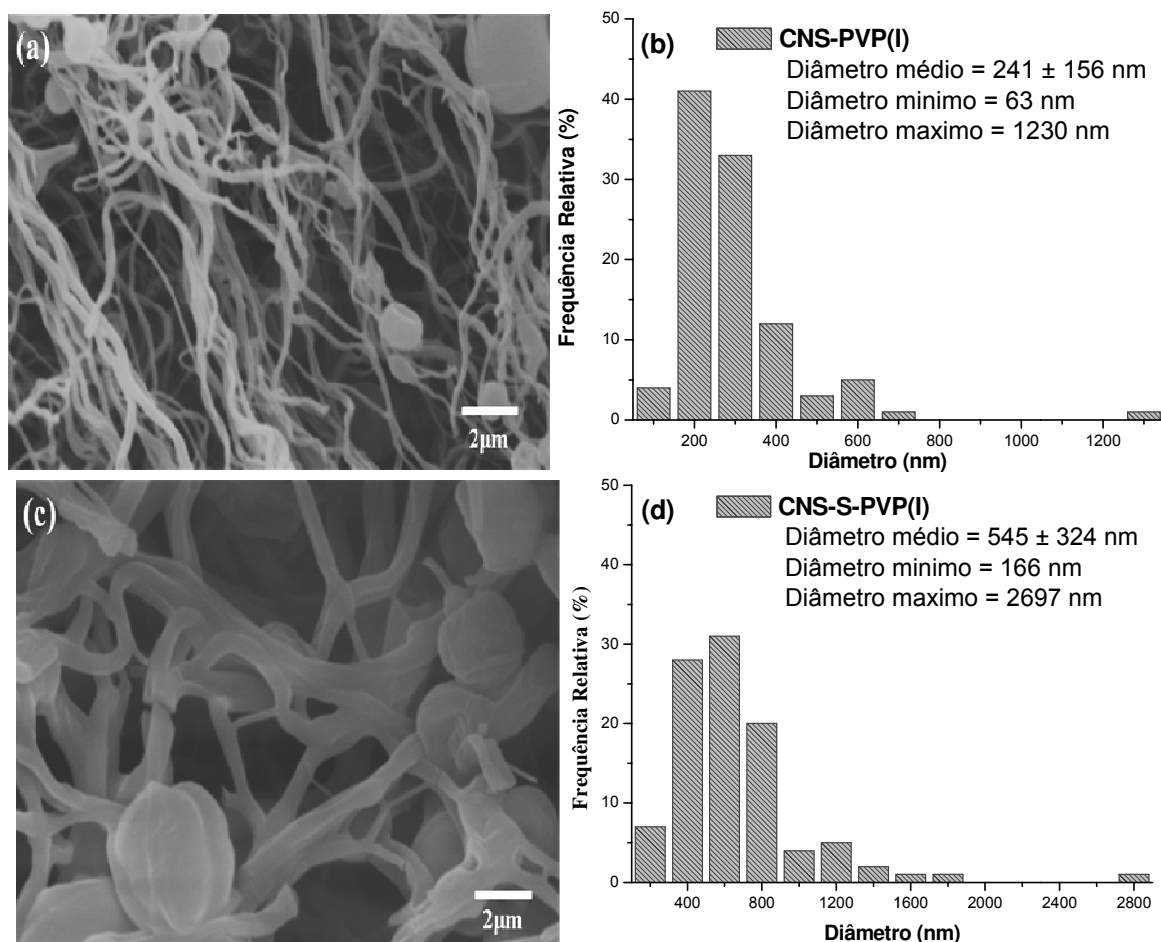


Figura 4.9 – MEVs e gráficos de distribuição de diâmetros das amostras obtidas após o tratamento térmico (5000X) (a) e (b) CNS-PVP(I), (c) e (d) CNS-S-PVP(I).

As imagens microscópicas referentes às amostras CNS-PVP(II) e CNS-E-PVP(II) estão ilustradas nas Figuras 4.10(a) e 4.10(c), respectivamente. Estas amostras também revelaram larga distribuição de diâmetros das fibras, como pode ser observado nos gráficos de distribuição dos diâmetros nas Figuras 4.10(b) e 4.10(d) referente às respectivas amostras CNS-PVP(II) e CNS-E-PVP(II). De acordo com os gráficos, a amostra CNS-E-PVP(II) possui fibras mais grossas, quando comparada com a amostra CNS-PVP(II), a qual foi tratada termicamente nas mesmas condições, e com a amostra S-E-PVP(II) (Fig. 4.8c), obtida nas mesmas condições, porém, tratada termicamente sem restrição de atmosfera oxidante. As fibras CNS-PVP(II) têm diâmetro médio de 233 ± 178 nm, com diâmetros variando entre 47 nm e 1157 nm e as fibras CNS-E-PVP(II) têm diâmetro médio de 404 ± 217 nm e com diâmetros distribuídos entre 120 nm e 1457 nm.

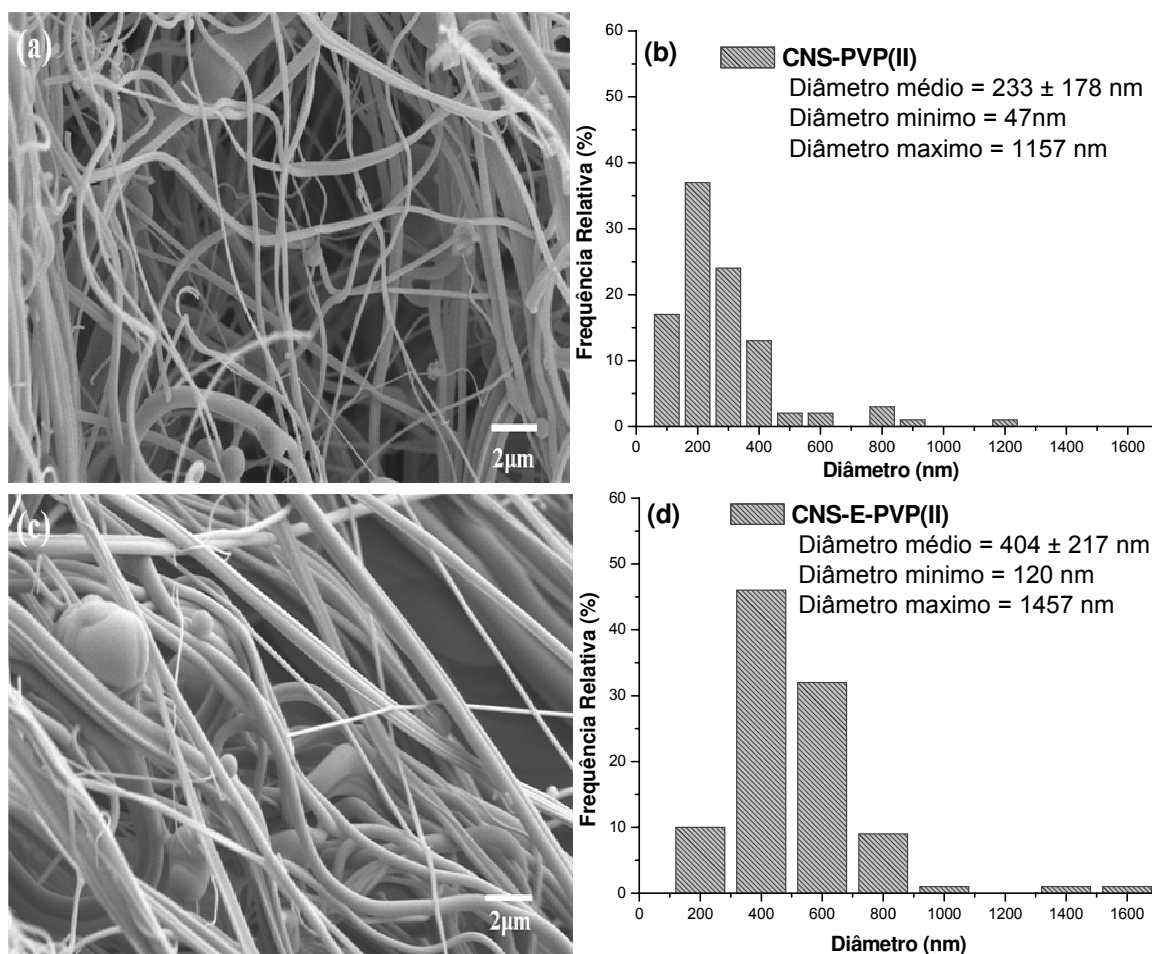


Figura 4.10 – MEVs e gráficos de distribuição de diâmetros das amostras obtidas após o tratamento térmico (5000X) (a) e (b) CNS-PVP(II), (c) e (d) CNS-E-PVP(II).

Todas as amostras apresentaram fibras aglutinadas, o que pode ter contribuído para o alargamento da distribuição dos diâmetros. Este mesmo comportamento foi observado por Zhang *et al*, em 2009 para fibras de PVP puro, segundo os autores, a aderência entre as fibras podem ser provocada pelo contato dos jatos da solução antes da total evaporação do solvente.

As Figuras 4.11 (a), (b), (c) e (d) ilustram as micrografias eletrônica de varredura da seção transversal das amostras S-PVP(II), S-S-PVP(I), CNS-PVP(II) e CNS-E-PVP(II), respectivamente, com magnificação variando entre 45KX e 300KX. A amostra S-PVP(II) exibiu a formação de pequenas partículas conectadas entre si e a formação de pequenos poros entre as partículas nas superfícies interna e externa da nanofibra. A amostra S-S-PVP(I) exibiu a formação de várias cavidades semelhantes a canais no interior das nanofibras, que pode ser atribuído a ação do surfactante *KP188*. A amostra CNS-PVP(II) exibe características semelhantes a amostra S-PVP(II), porém com formação de poros maiores no interior das nanofibras. A amostra CNS-E-PVP(II) exibe a formação de vários

poros na seção transversal da nanofibra, que pode ser atribuído a remoção das gotículas da emulsão distribuídas ao longo das fibras.

Figura 4.11 – MEVs da seção transversal das nanofibras (a) S-PVP(II)-300KX, (b) S-S-PVP(I) -45KX, (c) CNS-PVP(II)-100KX, (d) CNS-E-PVP(II)- 50KX e (e) distribuição dos diâmetros dos poros referentes a CNS-E-PVP(II).

Com relação às demais amostras não foi possível obter imagens nítidas da seção transversal. No entanto, as imagens da Figura 4.11 podem denotar uma morfologia aproximada das amostras correspondentes, ou seja, a Figura 4.11(a) pode representar a seção transversal da amostra S-PVP(I), uma vez que a diferença entre as duas está

relacionado apenas com a massa molar do PVP, pois Wang e Wang (2017) reportaram resultados semelhantes utilizando PVP com massa molar de $\sim 40.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (PVP K-30). A seção transversal das amostras S-E-PVP(II), CNS-PVP(I) e CNS-S-PVP(I) pode ser representada pelas amostra CNS-E-PVP(II), CNS-PVP(II) e S-S-PVP(I), respectivamente.

A Figura 4.12 ilustra as curvas TGA das nanofibras de TEOS-PVP(I) e TEOS-S-PVP(I) quando submetidas ao aquecimento em atmosfera de O_2 e N_2 . De acordo com as curvas, as amostras apresentaram três etapas de perda de massa independente da atmosfera. A primeira etapa de perda massa ocorreu entre aproximadamente 30°C e 95°C com perda de massa de 9 e 12% para a amostra TEOS-PVP(I) e TEOS-S-PVP(I), respectivamente.

Na segunda etapa de perda de massa, as nanofibras de TEOS-S-PVP(I) exibiram perda de massa mais acentuada do que a amostra contendo apenas TEOS e PVP, em ambas as atmosferas. Além disso, o surfactante exibiu baixa resistência térmica, iniciando a segunda etapa de perda de massa logo após a primeira etapa.

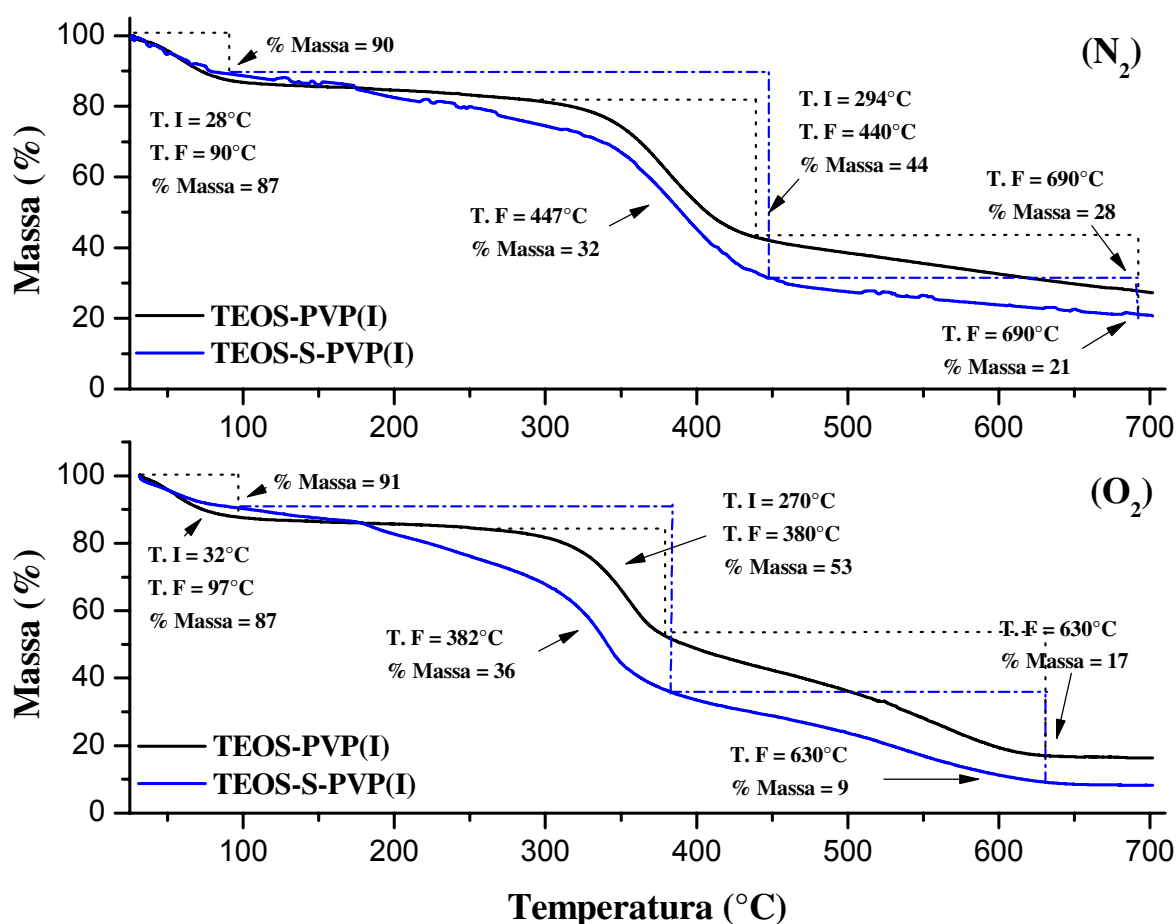


Figura 4.12 – Curvas TGA das nanofibras de TEOS-PVP(I) e TEOS-S-PVP(I) em atmosfera de N_2 e O_2 .

Em atmosfera de O_2 a massa da amostra TEOS-S-PVP(I) reduziu gradualmente à medida que a temperatura aumentou até aproximadamente 300°C , seguida de uma intensa queda até 382°C com perda de massa de 51%.

Em atmosfera de N₂, as nanofibras de TEOS-S-PVP(I) apresentaram maior resistência térmica em comparação com a atmosfera de O₂, uma vez que a curva permaneceu constante até 400°C. Com o sucessivo aumento da temperatura até 447°C, a variação da massa foi de 55% na segunda etapa.

Com relação à amostra TEOS-PVP(I), a segunda etapa de perda de massa variou de 270°C a 380°C e de 294°C a 440°C para as curvas obtidas em atmosfera de O₂ e N₂, respectivamente. Nesta ordem a perda de massa foi de 38 e 46%.

Tanto para a amostra TEOS-PVP(I) quanto para a amostra TEOS-S-PVP(I), a terceira etapa refere-se a gradual perda de massa até aproximadamente 630°C e 690°C referente às curvas obtidas em condições de atmosfera oxidante e inerte, respectivamente. A partir das curvas, observa-se também que em 690°C a massa residual das nanofibras com e sem surfactantes analisadas em atmosfera de N₂ são superiores a massa residual das referidas amostras analisadas em atmosfera de O₂. A amostra TEOS-PVP(I) tem 17% e 28% de massa residual em função da atmosfera de O₂ e N₂, respectivamente. Enquanto que a amostra TEOS-S-PVP(I) tem massa residual de 9 e 21% em função da atmosfera de O₂ e N₂, respectivamente.

O comportamento térmico relacionado à degradação das nanofibras TEOS-PVP(II) e TEOS-E-PVP(II) em atmosfera de N₂ e O₂ está ilustrado na Figura 4.13. A adição da emulsão na composição das nanofibras resultou em alterações relevantes do comportamento térmico perante as diferentes atmosferas. Em atmosfera inerte, a amostra TEOS-E-PVP(II) apresentou duas etapas de perda, a primeira etapa abaixo de 100°C e a segunda etapa entre 300°C e 446°C. Em seguida, a massa residual de 26% permanece estável em temperaturas superiores a 446°C.

Em atmosfera de O₂, a amostra contendo emulsão apresenta três etapas de perda de massa. A primeira etapa abaixo de 100°C, resultando em cerca de 20% de perda de massa, permanecendo estável até aproximadamente 260°C. O sucessivo aumento da temperatura até aproximadamente 320°C provocou a perda de 32 % da massa em uma estreita faixa de temperatura, esse comportamento pode estar relacionado com as intensas reações de oxidação dos componentes da emulsão, como o *Tween* 20 e o óleo de girassol. Na terceira etapa, a perda de massa ocorre gradualmente até tornar-se estável em aproximadamente 665°C, com massa residual de 12%.

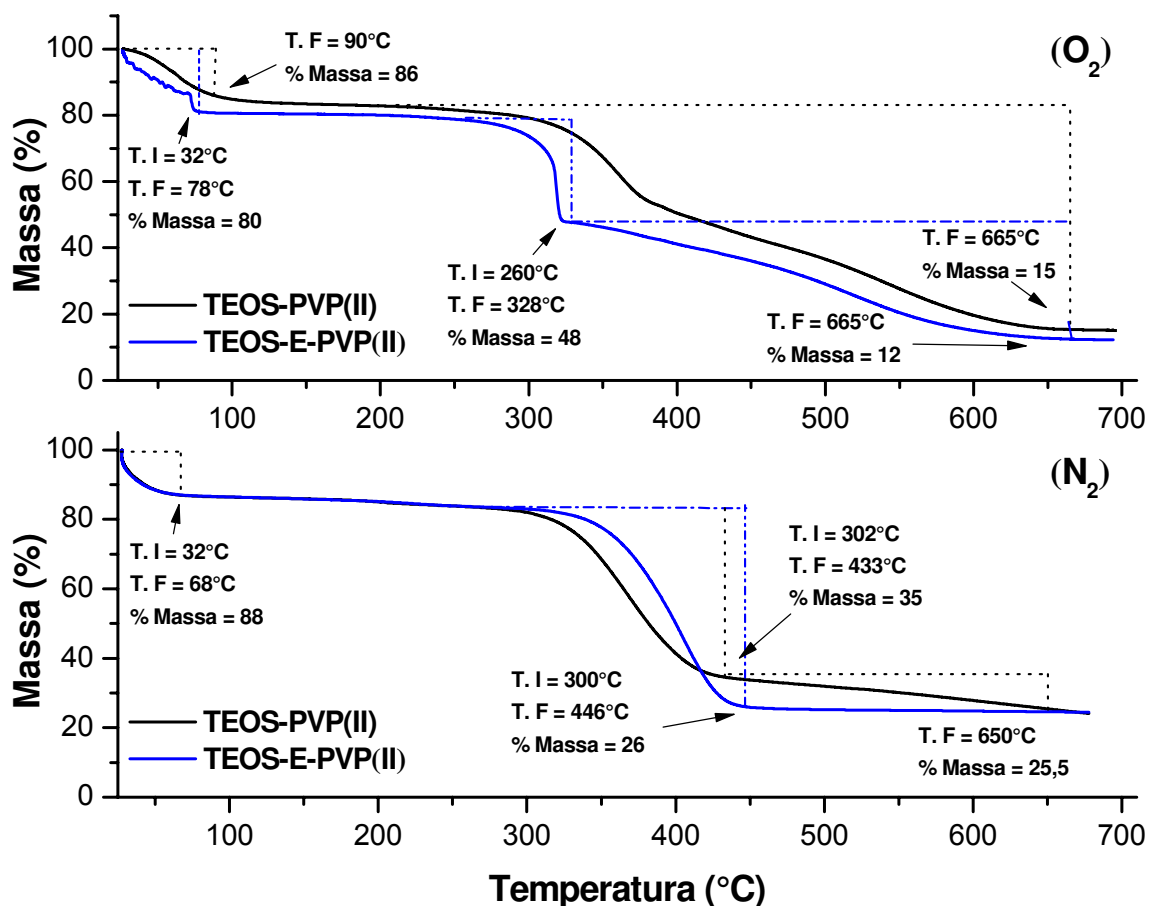


Figura 4.13 – Curvas TGA das nanofibras de TEOS-PVP(II) e TEOS-E-PVP(II) em atmosfera de N₂ e O₂.

As curvas TGA da amostra TEOS-PVP(II) apresentaram aproximadamente 12 % de perda de massa na primeira etapa em ambas as atmosferas. Para a análise realizada em atmosfera de O₂, o comportamento térmico desta amostra assemelha-se ao comportamento térmico da amostra TEOS-PVP(I) nesta mesma atmosfera (Fig. 4.12). No entanto, para a amostra obtida com o PVP(II), observa-se que a segunda etapa de perda de massa ocorre continuamente até aproximadamente 665°C como um único estágio e em seguida, a amostra permanece estável, exibindo massa residual de 15%.

Em atmosfera inerte, a amostra TEOS-PVP(II) apresenta três estágios bem definidos de perda de massa. A primeira etapa ocorre à perda de 12% da massa em temperaturas abaixo de 100°C. Em seguida a curva permanece estável até iniciar a segunda etapa, a qual ocorreu entre 302°C e 433°C. Nesta etapa a variação de massa foi 53%. Na terceira etapa, a amostra reduziu 10% em massa, resultando em 25,5% de massa residual em 650°C.

Para todas as curvas de TGA, a primeira etapa de perda de massa pode ser atribuída à evaporação de etanol residual, bem como pela remoção de água fisiossorida, uma vez que o TEOS e o PVP absorvem água com facilidade. A segunda etapa de perda de massa é caracterizada pela liberação dos anéis pirrolidona, com uma pequena contribuição da decomposição da cadeia principal do polímero (Bianco *et al.*, 2003, Jablonski, *et al.*,

2008), além da decomposição e/ou volatilização dos grupos etóxi do TEOS e da degradação do surfactante e da emulsão quando aplicável. A terceira etapa de perda pode ser atribuída à remoção das cadeias do PVP mais próximas da superfície da fase sílica (Bogatyrev *et al.*, 2001).

Em relação à atmosfera, tanto a amostra TEOS-PVP(I) quanto a amostra TEOS-PVP(II) resultou em 10% a mais de massa residual quando submetida ao aquecimento em atmosfera inerte do que quando submetida ao aquecimento em atmosfera oxidante, sugerindo que a interação entre os grupos carbonila e amina terciária do PVP e os grupos silanóis dificulta a clivagem da cadeia polimérica adsorvida na superfície da sílica pela ausência de atmosfera oxidante, promovendo a carbonização na superfície da sílica (Bogatyrev *et al.*, 2001).

Estes resultados também estão em conformidade com os resultados de aplicações práticas exibidos na literatura, em que vários autores utilizam atmosfera de argônio ou nitrogênio durante o tratamento térmico de um polímero para evitar a oxidação de compostos de carbono na síntese de materiais carbonáceos (Ji *et al.*, 2009; Kim *et al.*, 2012; Hyun *et al.*, 2016, Li *et al.*, 2017), enquanto que o ar atmosférico é utilizado quando se faz necessário a total remoção dos compostos orgânicos (Wu *et al.*, 2014; Ayad *et al.*, 2016).

A Figura 4.14 ilustra as curvas de raios X das amostras tratadas termicamente sem restrição de atmosfera oxidante (cadinho aberto) e com restrição de atmosfera oxidante (cadinho fechado), todas as amostras apresentaram apenas uma banda larga, com 2θ variando entre 15 e 35°, indicando que a estrutura da sílica e da sílica/carbono dopado com N são amorfas, este mesmo comportamento foram observado na literatura por Krissanasaerane *et al.* (2008), Ji *et al.* (2009), Kim *et al.* (2012) e Wang *et al.* (2014).

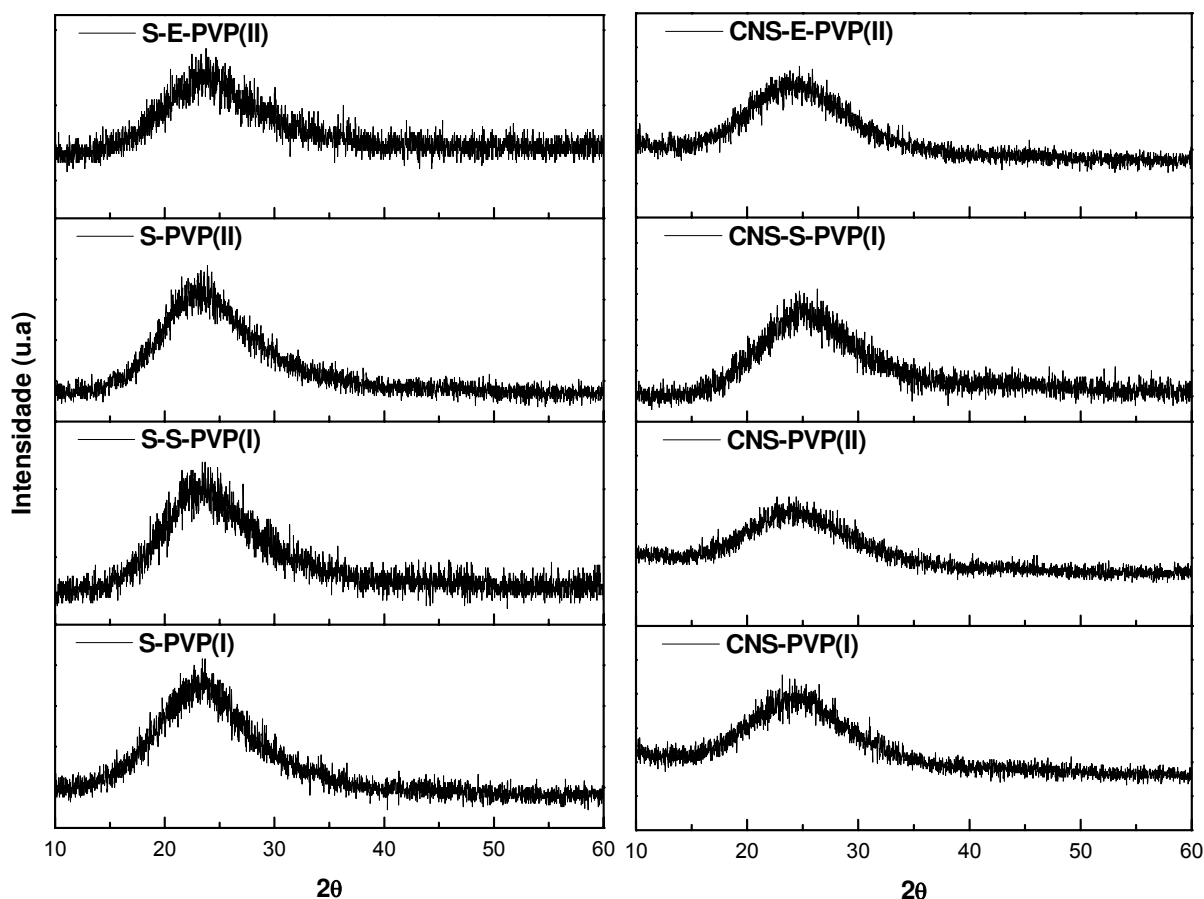


Figura 4.14 – Curvas de DRX das nanofibras de sílica e sílica/carbono-N.

As Figuras 4.15, 4.16, 4.17 e 4.18 ilustram os espectros de FTIR que foram obtidos a fim de identificar compostos presente nas nanofibras produzidas utilizando o PVP(I) e PVP(II) na regiões em que forma identificados picos e/ou bandas.

As Figuras 4.15 e 4.16 ilustra a região de estiramento axial em torno de 2700 a 3700 cm^{-1} para as nanofibras de sílica e de sílica/carbono-N, respectivamente. Nesta região, observam-se uma banda larga característica do grupo OH, que pode ser atribuída à presença de água fisiossorvida e dos grupos silanóis na superfície da sílica presente em todas as amostras. Comparando as bandas nesta região, observa-se que para os espectros correspondentes as amostras tratadas termicamente com restrição de atmosfera oxidante, as bandas de absorção deslocam-se para comprimento de ondas menores, tornando-se mais largas que as bandas das amostras tratadas termicamente sem restrição de atmosfera oxidante, o que pode indicar, também, bandas sobrepostas atribuídas ao estiramento dos grupos N-H e C-H (Lian *et al.*, 2016). As absorções localizadas na região de 2920 até 2848 cm^{-1} são características de vibrações simétricas e assimétricas de grupos metilas ($-\text{CH}_3$) e metilenos ($=\text{CH}_2$) e são observadas nitidamente nas amostras obtidas a partir de PVP(II), inclusive nas amostras calcinadas com o cadinho aberto, o que pode indicar que o polímeros não foi totalmente eliminado durante tratamento térmico.

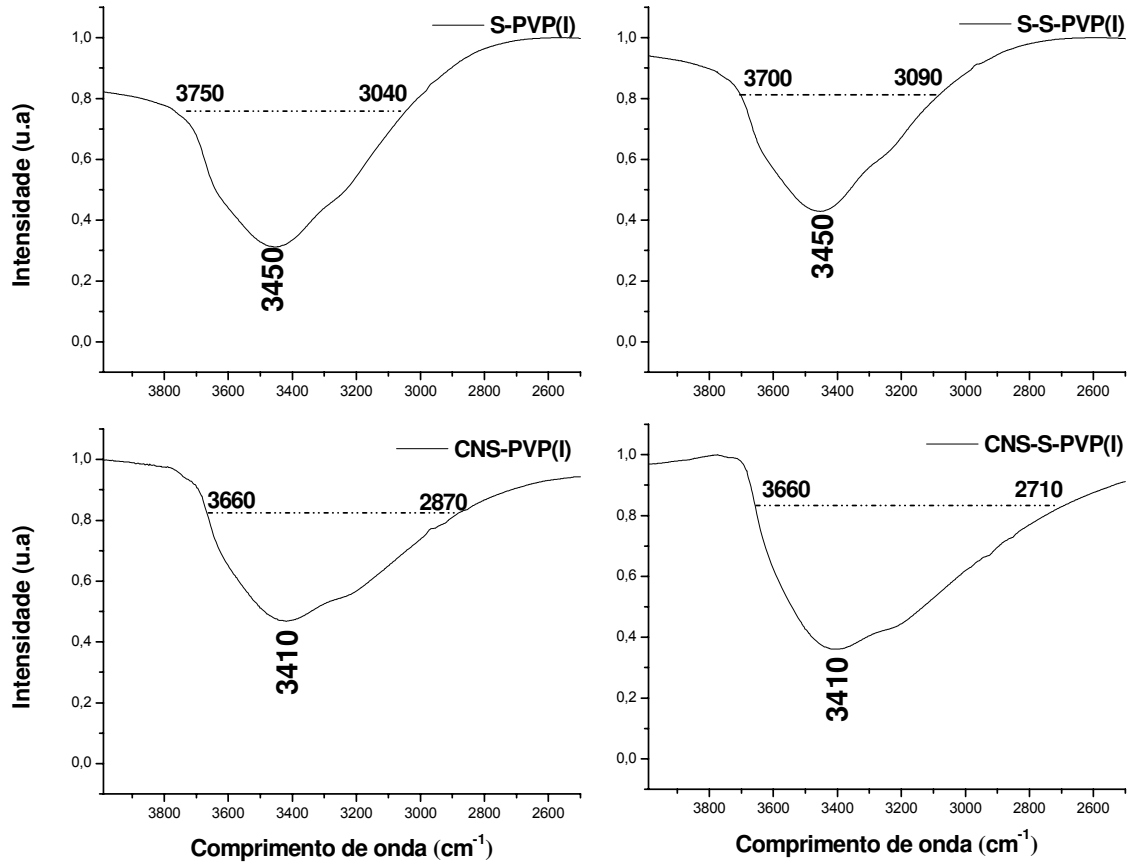


Figura 4.15 – FTIR das nanofibras S-PVP(I), S-S-PVP(I), CNS-PVP(I) e CNS-S-PVP(I)

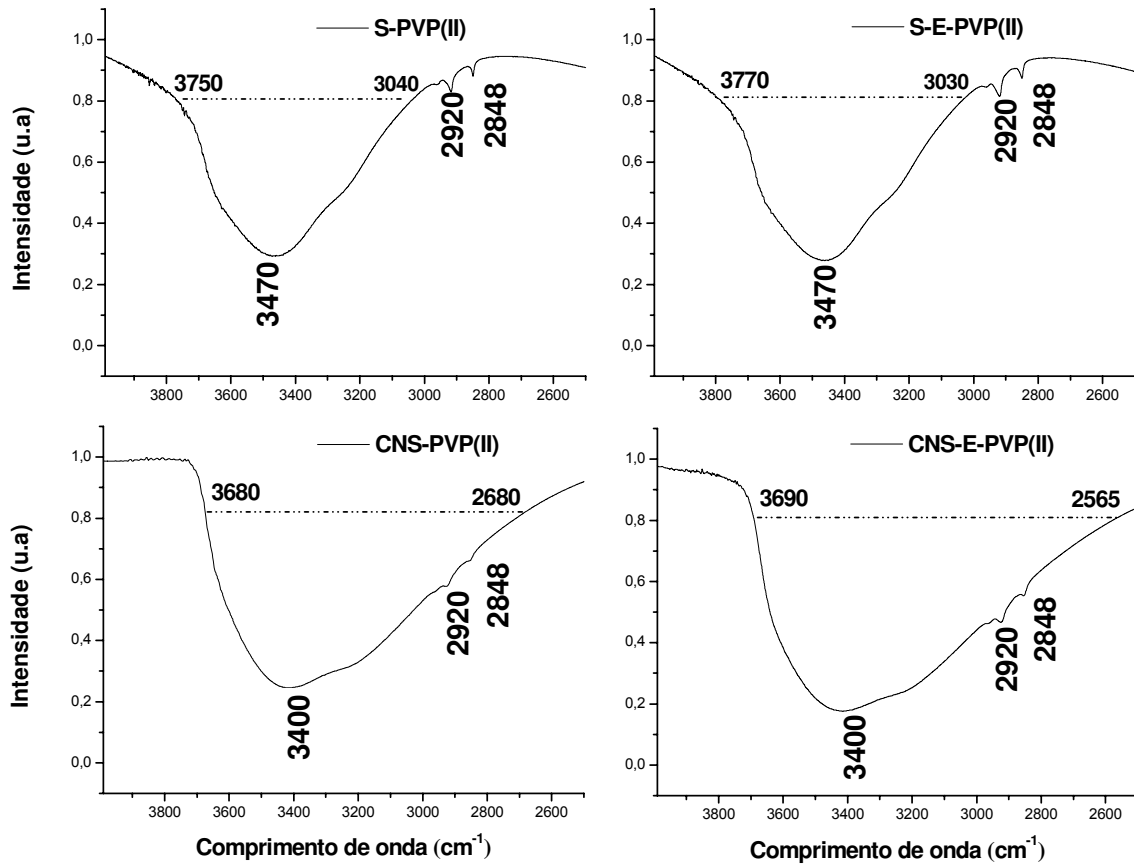


Figura 4.16 – FTIR das nanofibras S-PVP(II), S-E-PVP(II), CNS-PVP(II) e CNS-E-PVP(II)

As Figuras 4.17 e 4.18 apresentam aos espectros na região de menores comprimentos de onda, na qual foram observado pico e/ou bandas referentes às amostras de sílica e sílica/carbono-N. Todos os espectros apresentam bandas características da fase sílica. As bandas 470 e 1080 cm^{-1} correspondem às vibrações de estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si, em 790 e 970 cm^{-1} tem-se as vibrações de estiramento do grupo silanol (Si-O(H)) na superfície da sílica (Wu *et al.*, 2010; Yue *et al.*, 2012). Na região do espectro em torno de 1600 cm^{-1} pode haver sobreposição de diferentes bandas de absorção, tornando-as mais amplas devido à forte absorção de carbono (Valle-Vigón *et al.*, 2013). Portanto, os picos referentes às vibrações das ligações Si-OH em torno de 1648 cm^{-1} das amostras S-PVP(I), S-S-PVP(I), S-PVP(II) e S-E-PVP(II) são mais largos e mais intensos do que os picos referentes as amostras CNS-PVP(I), CNS-CNS-PVP(I), CNS-PVP(II) e CNS-E-PVP(II) nesta mesma região, além disso, deslocam-se para comprimento de ondas menores como 1630 e 1625 cm^{-1} para as amostras obtidas utilizando PVP(I) e PVP(II), respectivamente.

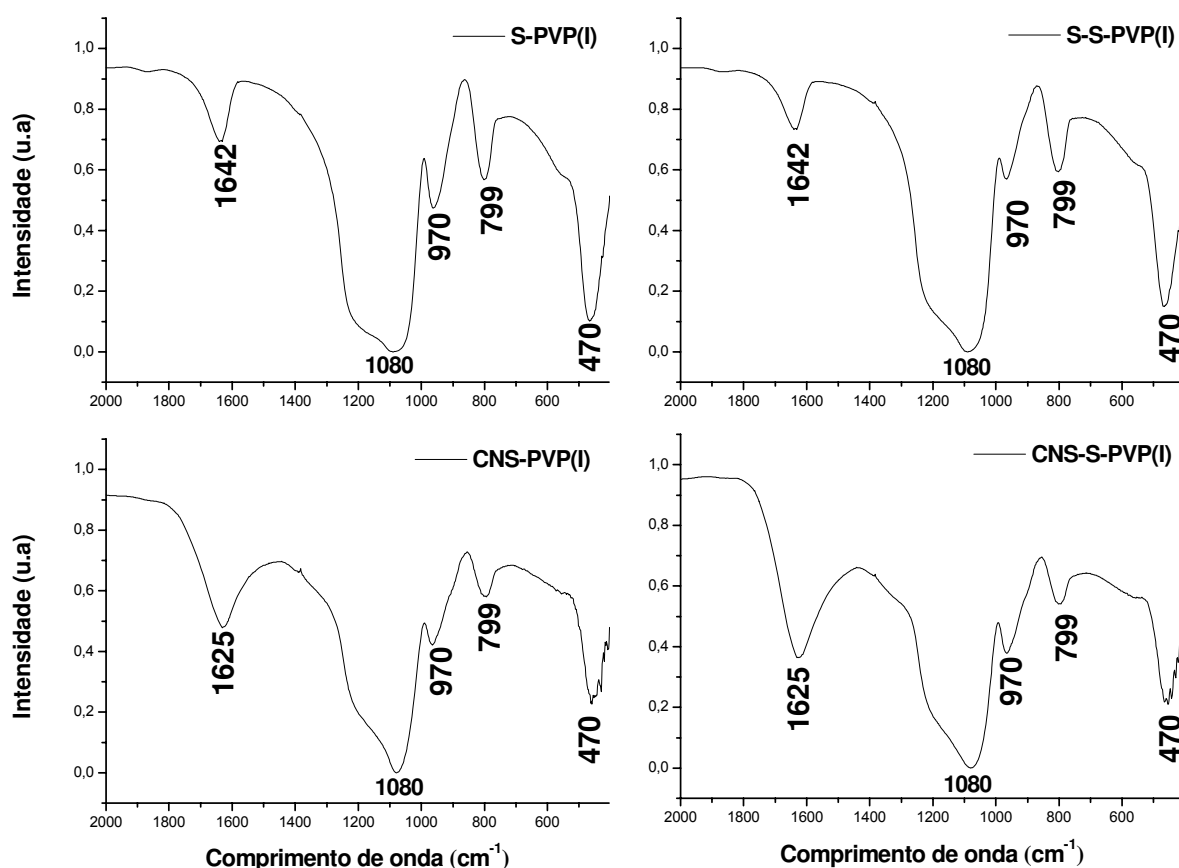


Figura 4.17 – FTIR das nanofibras S-PVP(I), S-S-PVP(I), CNS-PVP(I) e CNS-S-PVP(I)

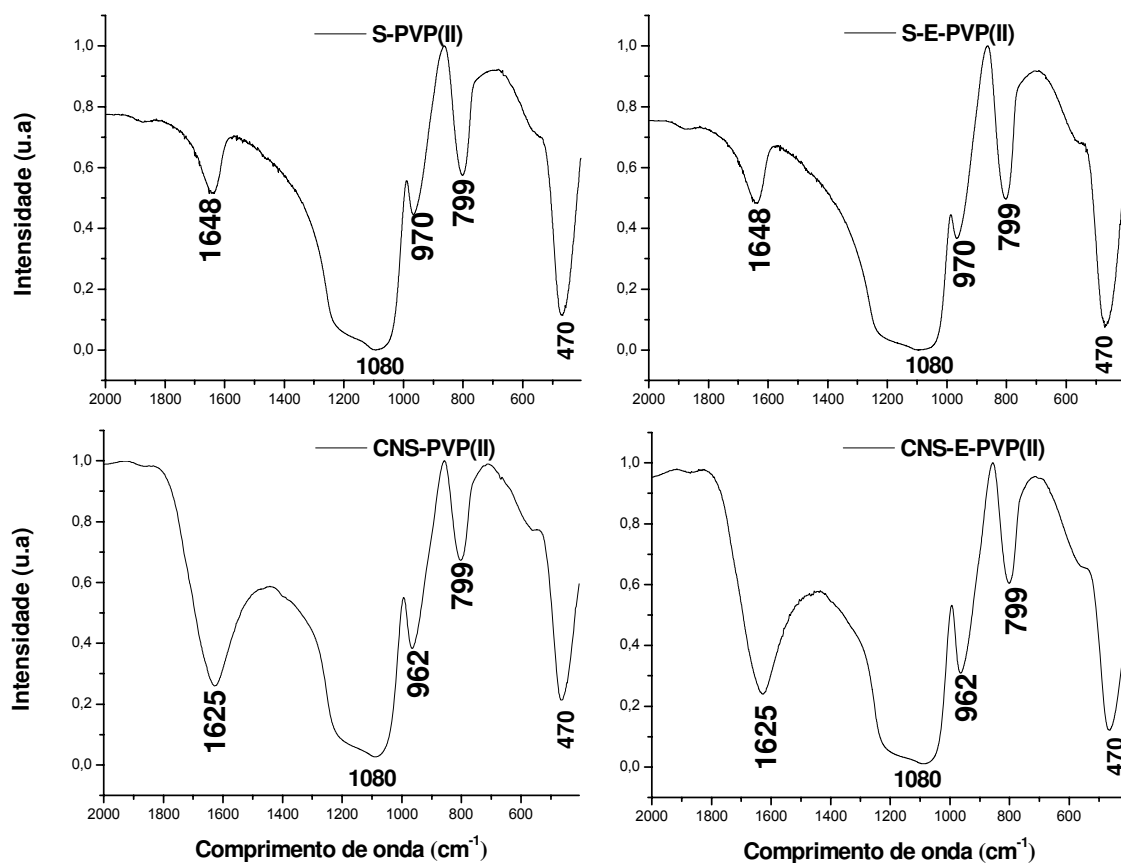


Figura 4.18 – FTIR das nanofibras S-PVP(II), S-E-PVP(II), CNS-PVP(II) e CNS-E-PVP(II)

A Tabela 4.1 apresenta os resultados da análise elementar expressa pela porcentagem mássica de carbono, hidrogênio e nitrogênio. Como esperado, as amostras carbonizadas apresentaram quantidades expressiva de carbono e nitrogênio com valores semelhantes aos demonstrado na literatura (Lian *et al.*, 2016; Al-Enizi *et al.*, 2017), indicando a eficiência do tratamento térmico e evidenciando a capacidade múltipla do PVP na obtenção do híbrido sílica/carbono-N, como auxiliar de fiação e fonte de carbono e nitrogênio ao mesmo tempo. O conteúdo de carbono variou entre 18,2 e 26,5%, e o conteúdo de nitrogênio variou entre 6,2 e 8,5%. Os valores máximos de C e N foram obtidos para a amostra CNS-S-PVP(I) obtida a partir do PVP com maior massa molar e surfactante *KP188*. As amostras S-PVP(I), S-PVP(II), S-S-PVP(I) e S-E-PVP(II) apresentaram pequenas quantidades de resíduos de carbono e nitrogênio, sendo que as amostras obtidas a partir do PVP(I) apresentaram as maiores porcentagens.

Tabela 4.1 – Composição química obtida por análise elementar (CHN)

Amostras	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)
S-PVP(I)	1,86	1,29	0,56
S-PVP(II)	0,65	1,71	0,54
S-S-PVP(I)	1,54	0,86	0,17
S-E-PVP(II)	0,52	1,54	0,15
CNS-PVP(I)	18,23	1,88	6,47
CNS-PVP(II)	20,85	1,47	6,20
CNS-S-PVP(I)	26,5	1,98	8,56
CNS-E-PVP(II)	20,0	1,60	7,32

A Figura 4.19 ilustra o gráfico em barras correspondentes aos valores de área superficial, S_{BET} , das nanofibras adsorventes de sílica e das nanofibras híbridas sílica-carbono dopada com N. As amostras S-PVP(I) e S-PVP(II) tem elevada área superficial superiores de 352,6 e 385,5 $m^2.g^{-1}$, respectivamente. A elevada área superficial destas amostras pode estar atribuída tanto aos pequenos diâmetros das fibras como pela formação de mesoporos com a remoção do PVP, como pode ser observado superficialmente na Figura 4.11(a), considerando que o PVP é um excelente agente formador de mesoporos com diâmetros variando entre 2 e 8 nm (Wang e Wang, 2017). A adição de surfactante provocou uma leve diminuição na área superficial da S-S-PVP(I) em comparação com a amostra S-PVP(I), o que pode estar relacionado com o aumento dos diâmetros, assim como pela formação de canais internos (Fig. 4.11b) que podem ser atribuído a remoção do surfactantes *tri-block KP188*.

A amostra S-E-PVP(II) exibiu área superficial de 225,4 $m^2.g^{-1}$, enquanto que a amostra do híbrido CNS-E-PVP(II) possui área de 261,4 $m^2.g^{-1}$, a qual foi adicionada emulsão para formação de estrutura porosa. Devido à presença de C e N na estrutura das nanofibras híbrida, esperava-se que a amostra de sílica pura exibisse área superficial superior. No entanto, estes resultados podem estar relacionados com as diferentes condições do tratamento térmico entre as amostras, que conforme a Figura 4.13 a presença de emulsão apresenta comportamento térmico diferente frente às diferentes atmosferas. A Figura 4.11(d) a formação de meso e macroporos no interior das nanofibras híbridas, as quais foram calcinadas com restrição de atmosfera oxidante. Dessa forma sugere-se que a amostra S-E-PVP(II) possua porosidade interna com diâmetros maiores devido as fortes reações de oxidação da emulsão, provocando a redução da área superficial.

Como esperado, as amostras híbridas CNS-PVP(I) e CNS-PVP(II) apresentaram área superficial de 315,15 $m^2.g^{-1}$ e 256,6 $m^2.g^{-1}$, respectivamente, as quais são inferior as respectivas amostras de sílica pura S-PVP(I) e S-PVP(II) o que pode ser atribuído a presença de C e N, bem como a larga distribuição dos diâmetros de ambas as amostras.

Com relação à amostra CNS-S-PVP(I), a área superficial relativamente baixa (54,4 $m^2.g^{-1}$) pode estar relacionada com a larga distribuição de diâmetro, bem como pela elevada

quantidade de C e N, resultante da carbonização do PVP e do copolímero *KP188* (surfactante), quando comparado com as demais amostras híbridas.

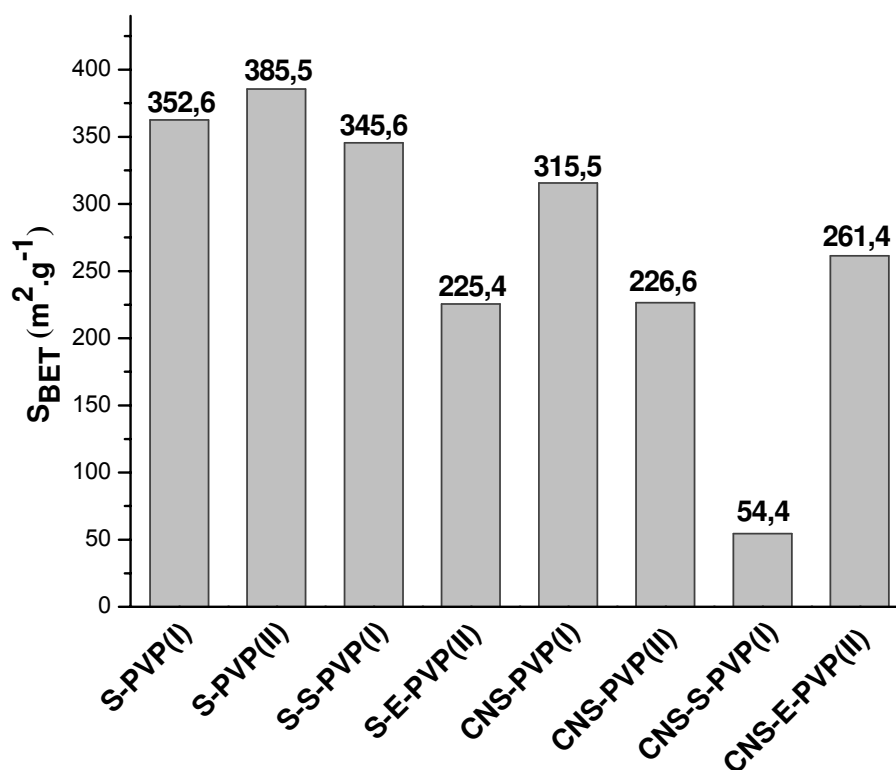


Figura 4.19 – Análise de área superficial específica, S_{BET} .

A carga superficial das nanofibras adsorventes foram analisadas em pHs variando de 3 a 10 em conformidade com os ensaios de adsorção em função do pH, os quais serão discutidos posteriormente. A Figura 4.20 (a) representa a variação dos valores do potencial zeta em função do pH para as amostras de sílica S-PVP(I), S-PVP(II), S-S-PVP(I) e S-E-PVP(II), em comparação com os valores do potencial zeta das amostras híbridas sílica-carbono-N CNS-PVP(I), CNS-PVP(II), CNS-S-PVP(I) e CNS-E-PVP(II) (Fig. 4.18b), as amostras de sílica pura exibiram valores de potencial zeta mais negativos do que as amostras híbridas. Estes resultados podem estar relacionados com a superfície hidroxilada das nanofibras de sílica que desenvolve cargas negativas em solução aquosa e que pode ter reduzido pela presença do carbono e do nitrogênio. Além disso, conforme a literatura, o ponto isoelétrico de materiais de sílica se dá entre pH 2,5 e 3 e para materiais de carbono é em torno de 6,5 (Gomez *et al.*, 2014). No entanto, na faixa de pH avaliado não identificou-se o ponto isoelétrico das amostras.

A amostra S-PVP(II) não sofreu variações consideráveis na carga superficial para pHs acima de 5 e a amostra S-E-PVP(II) apresentou comportamento semelhante, variando apenas quando o pH aumentou de 9 para 10. A carga superficial das demais amostras torna-se mais negativa à medida que o pH diminui.

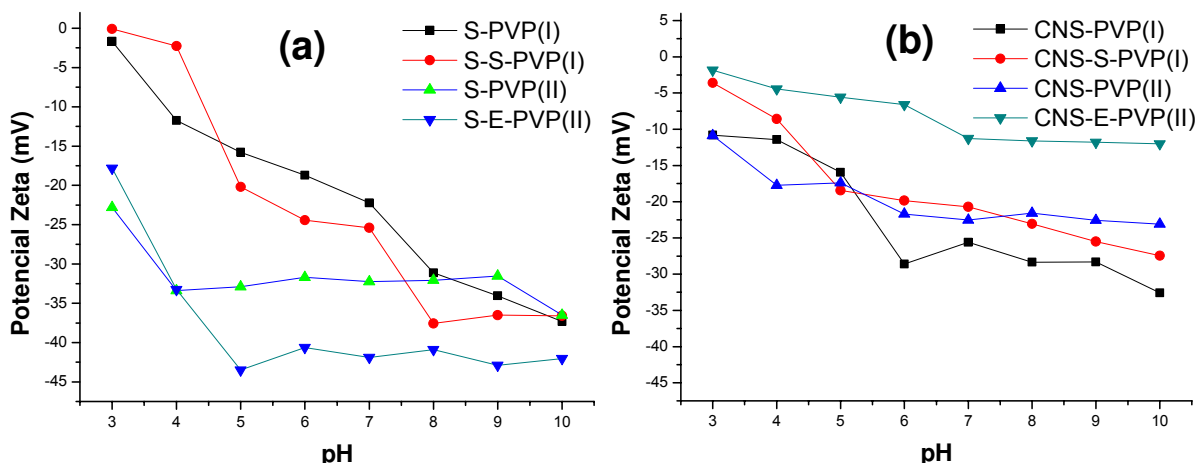


Figura 4.20 – Potencial zeta das nanofibras de sílica (a) e das nanofibras híbridas sílica-carbono-N (b).

4.3. Experimentos de Adsorção

- **Espectro de absorção molecular dos corantes**

As Figuras 4.21(a) e 4.21(c) representam os espectros visíveis de absorção molecular obtidos para os corantes azul de metileno e rodamina B em diferentes pHs. Os espectros correspondentes ao azul de metileno apresentaram uma banda em 664 nm e um “ombro” em 613 nm em todos os pHs. A Figura 4.21(b) representa a ampliação do espectro do azul de metileno em torno do comprimento de onda de máxima absorbância, 664 nm, o qual permaneceu fixo à medida que o pH variou entre 4 e 10. No entanto, verifica-se que a intensidade das bandas aumentou com a variação do pH, sendo que a intensidade da banda para o pH 5,5 foi superior a intensidade da banda em pH 7.

A Figura 4.21(d) representa a ampliação do espectro da rodamina B em torno do comprimento de onda de máxima absorbância. Em pH 3 o comprimento de onda de máxima absorbância é de 556 nm, enquanto que em pH de 5 a 9 é de 554 nm. A intensidade das bandas variam levemente com a mudança do pH.

No entanto, para as medidas de absorbâncias em todos os ensaios de adsorção, empregaram-se o comprimento de onda de 664 nm e 554 nm para o corante azul de metileno e rodamina B, respectivamente, sendo estes os mais, comumente, utilizados na literatura, independente do pH (Banerjee *et al.*, 2015; Cheng *et al.*, 2016; Tsai *et al.*, 2016; Hayeeye *et al.*, 2017).

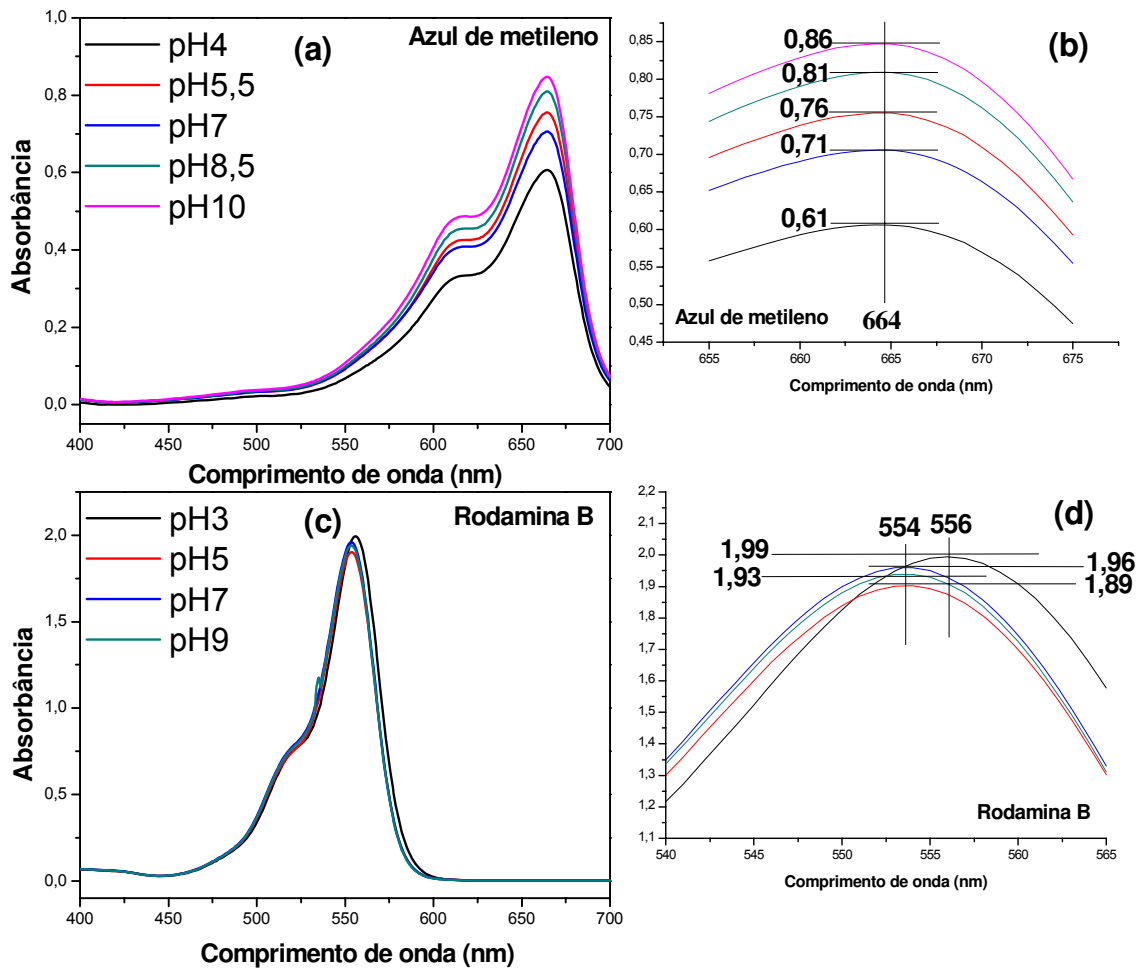


Figura 4.21 – Espectros de absorção molecular corresponde ao azul de metileno (a) e (b) e a rodamina B (c) e (d).

As Figuras 4.22 e 4.23 ilustram as curvas de calibração (absorbância x concentração) obtidas para avaliar o comportamento de adsorção através do espectrofotômetro UV-Vis. A partir das curvas plotadas, calcularam-se as equações das retas e os coeficientes de correlação linear (R^2). As equações foram utilizadas para calcular a concentração residual de corante na solução dos corantes após os experimentos de adsorção.

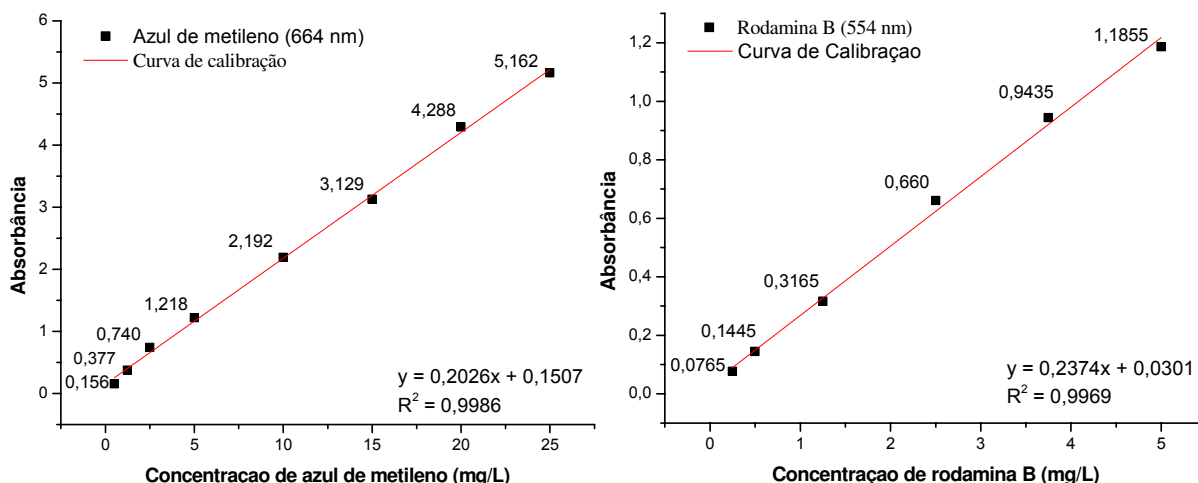


Figura 4.22 - Curva de calibração do azul de metileno e da rodamina B

4.3.1. Efeito do pH

Os resultados de potencial zeta (Fig. 4.20) indicaram que o pH das soluções aquosas pode afetar a carga superficial dos sólidos adsorventes, assim como também podem afetar os grupos funcionais presentes no adsorbato (Li *et al.*, 2016a). Entretanto, o efeito do pH inicial das soluções no processo de adsorção é um fator de grande importância a ser avaliado.

As Figuras 4.23(a) e 4.23(b) ilustram os gráficos que representam o efeito do pH inicial nas soluções de azul de metileno, os quais foram analisados variando o pH de 4 a 10. A quantidade adsorvida em porcentagem foi calculada a partir da Equação 13, sendo C_i e C_f as concentrações inicial e final (g.L^{-1}), respectivamente.

$$\text{Quantidade adsorvida (\%)} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad 13$$

De acordo com os gráficos, a quantidade adsorvida para todas as amostras é dependente do pH inicial da solução, a qual aumenta a medida que o pH aumenta de 4,0 para 10. Segundo Chen *et al.*, (2016), em meio aquoso, as moléculas de azul de metileno são carregadas positivamente, no entanto, é necessário que a superfície do adsorvente disponibilize grupos carregados negativamente para promover a adsorção dos corantes catiônicos. Em condições básicas, enquanto que as moléculas de azul de metileno tornam-se cátions, a superfície do sólido adsorve os ânions OH^- , formando centro de adsorção carregado negativamente, facilitando a adsorção. A adsorção de OH^- na superfície dos adsorventes pode ser confirmado pelos valores de potencial zeta dos mesmos, pois os grupos carregados negativamente na superfície dos adsorventes aumentam a medida que o

pH do meio tende à pHs básico. Além disso, pHs ácidos são resultantes de elevada concentrações de íons H^+ que podem protonar a superfície do adsorvente e repelir as moléculas catiônicas do corante (Hayeeye *et al.*, 2017).

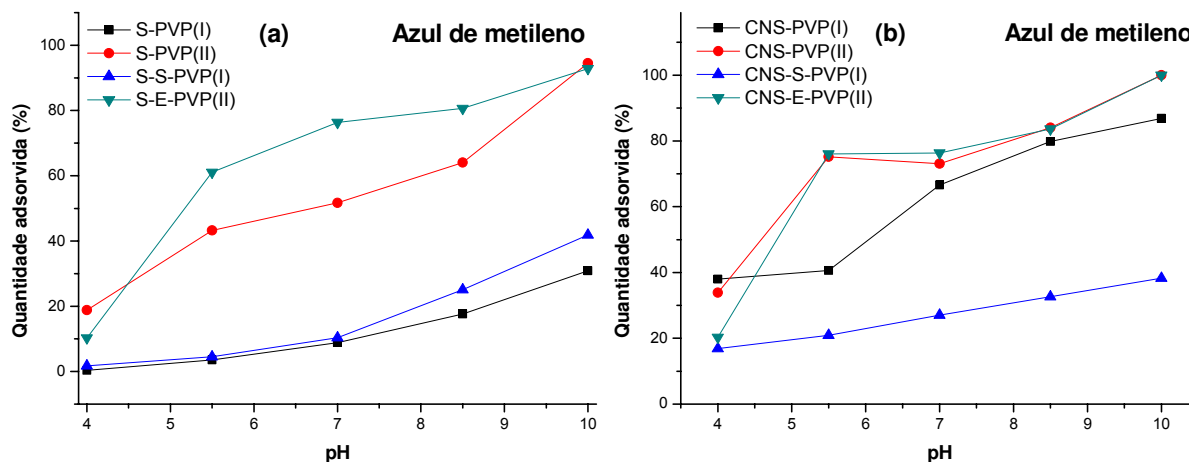


Figura 4.23 – Efeito do pH para o azul de metileno (a) nanofibras de sílica e (b) nanofibras de sílica/carbono-N

A Figura 4.24 ilustra o comportamento da adsorção da rodamina B na superfície das nanofibras, quando o pH aumenta de 3 para 9. A quantidade adsorvida não aumentou significativamente com o aumento do pH e em comparação com o azul de metileno, a capacidade de adsorção foi, significativamente, inferior em todas as amostras. De acordo com Eftekhari *et al.*, (2010), esse comportamento já foi observado por vários pesquisadores e com diferentes tipos de adsorventes, e que pode ser atribuído ao tamanho da molécula de rodamina B que é maior que a molécula de azul de metileno (Fig. 2.9) e, portanto, há uma maior dificuldade das moléculas maiores penetrar no interior dos poros do adsorvente do que as moléculas menores, resultando em uma capacidade de adsorção limitada a superfície externa do adsorvente.

Para a adsorção de rodamina B, a maior quantidade adsorvida foi observada para a amostra S-E-PVP(II), que de acordo com os valores do potencial zeta, esta é a amostra com mais grupos negativamente carregados em sua superfície, especialmente em pH9. Isto sugere que a adsorção de rodamina B pode ser devido a atração eletrostática entre as suas moléculas catiônicas e a carga superficial negativa do adsorvente (Hayeeye *et al.*, 2017).

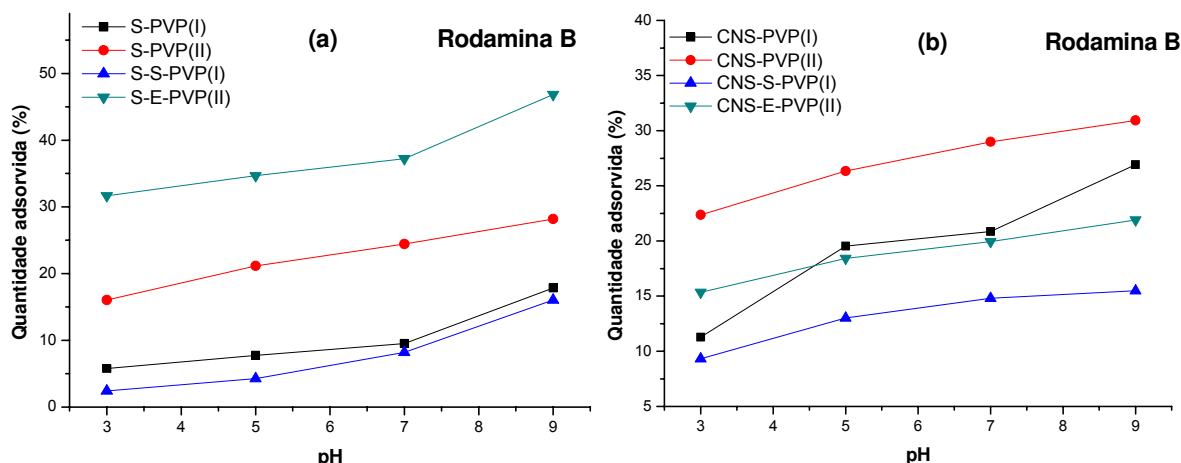


Figura 4.24 - Efeito do pH para a rodamina B (a) nanofibras de sílica e (b) nanofibras de sílica/carbono-N.

4.3.2. Efeito da Quantidade de Adsorvente

A quantidade ótima de adsorvente também é considerada um parâmetro de grande importância, principalmente em aplicações industriais, para que não haja prejuízos com o excesso de massa. Isso se deve ao fato de que, apesar de quanto maior a quantidade de adsorvente maior o número de sítios de adsorção, em muitos casos, a adsorção máxima é atingida e a quantidade de molécula de adsorbato ligada ao adsorvente e a quantidade de molécula de adsorbato livre permanece constante mesmo aumentando a massa de adsorvente (Chen *et al.*, 2016; Hayeeye *et al.*, 2017).

A quantidade de adsorvente foi variada entre 2,5 e 10 mg para 10 mL de solução de azul de metileno em pH10 e concentração inicial da solução de 100 mg.L^{-1} . Como ilustram as Figuras 4.25(a) e 4.25(b), a quantidade adsorvida aumenta quando a massa do adsorvente aumenta de 2,5 para 5 mg para as amostras S-PVP(II), S-E-PVP(II), CNS-PVP(I), CNS-PVP(II) e CNS-E-PVP(II), enquanto que o sucessivo aumento da quantidade adsorvida, quando a massa do adsorvente aumenta para 10 mg é praticamente insignificante. Este comportamento pode indicar que o aumento da massa do adsorvente acima de 5 mg pode provocar a sobreposição dos sítios de adsorção, devido ao congestionamento de adsorvente, reduzindo a área superficial (Batool *et al.*, 2016). Com relação às amostras S-PVP(I), S-S-PVP(I) e CNS-S-PVP(I), a quantidade de corante adsorvida aumenta, consideravelmente, quando a massa do adsorvente aumenta de 2,5 para 10 mg.

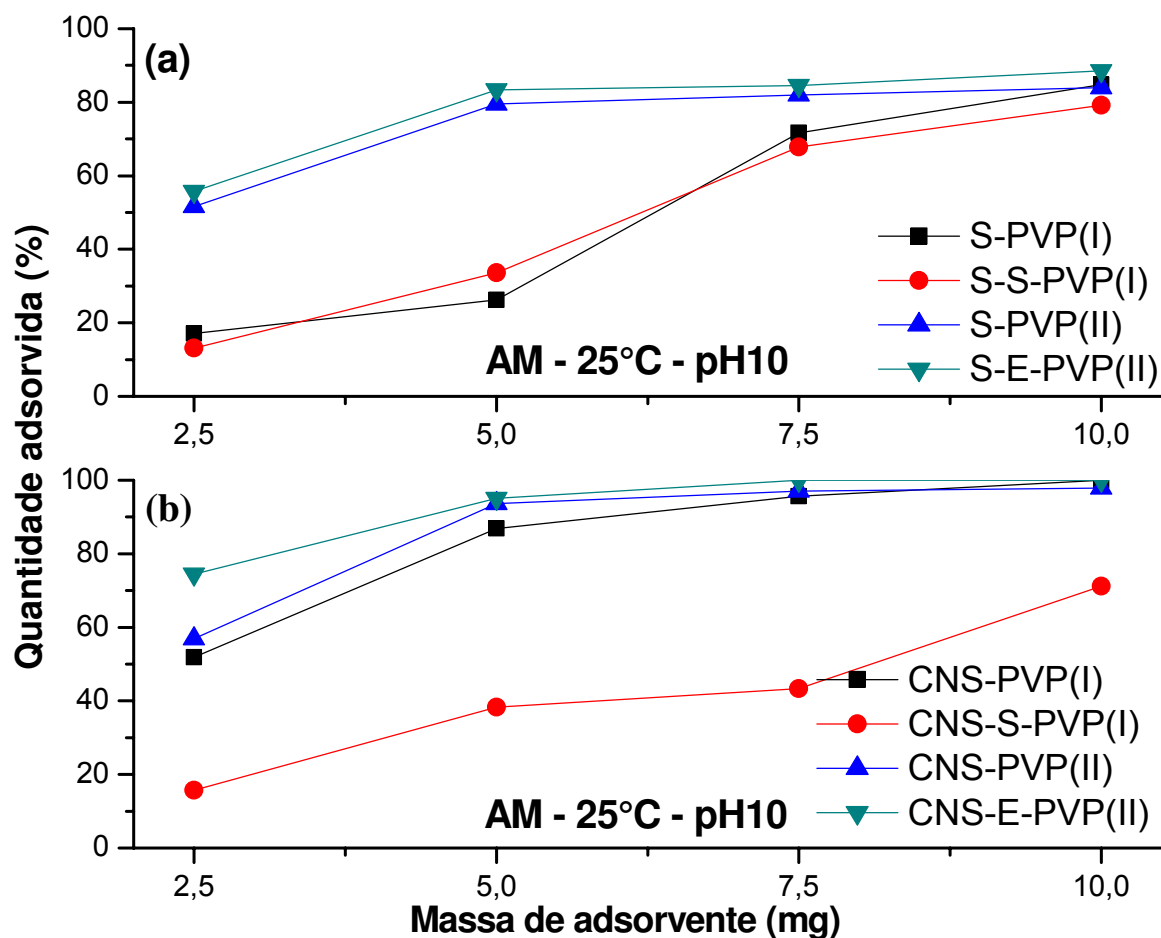


Figura 4.25 - Efeito da quantidade de adsorvente na adsorção de azul de metileno (a) nanofibras de sílica e (b) nanofibras de sílica/carbono-N.

As Figuras 4.26(a) e 4.26(b) representam o comportamento dos ensaios de adsorção de rodamina B, quando a massa de adsorvente foi variada de 2,5 para 10 mg em 10 mL de solução de rodamina B com pH9 e concentração inicial de 100 mg.L^{-1} . Conforme as Figuras 4.26(a) e 4.26(b), para as amostras S-PVP(II), S-E-PVP(II), CNS-PVP(I), CNS-S-PVP(I), CNS-PVP(II) e CNS-E-PVP(I) a quantidade de rodamina B adsorvida aumenta quando a massa do adsorvente aumenta de 2,5 para 5 mg e permanece constante com o progressivo aumento da massa de 5 para 10 mg. As amostras S-PVP(I) e S-S-PVP(I) resultaram em um gradual aumento da quantidade adsorvida quando a massa do adsorvente aumentou de 2,5 para 5 mg, enquanto que apresentaram um expressivo aumento quando a massa aumentou de 5 para 7,5 mg tornando-se constante de 7,5 a 10 mg.

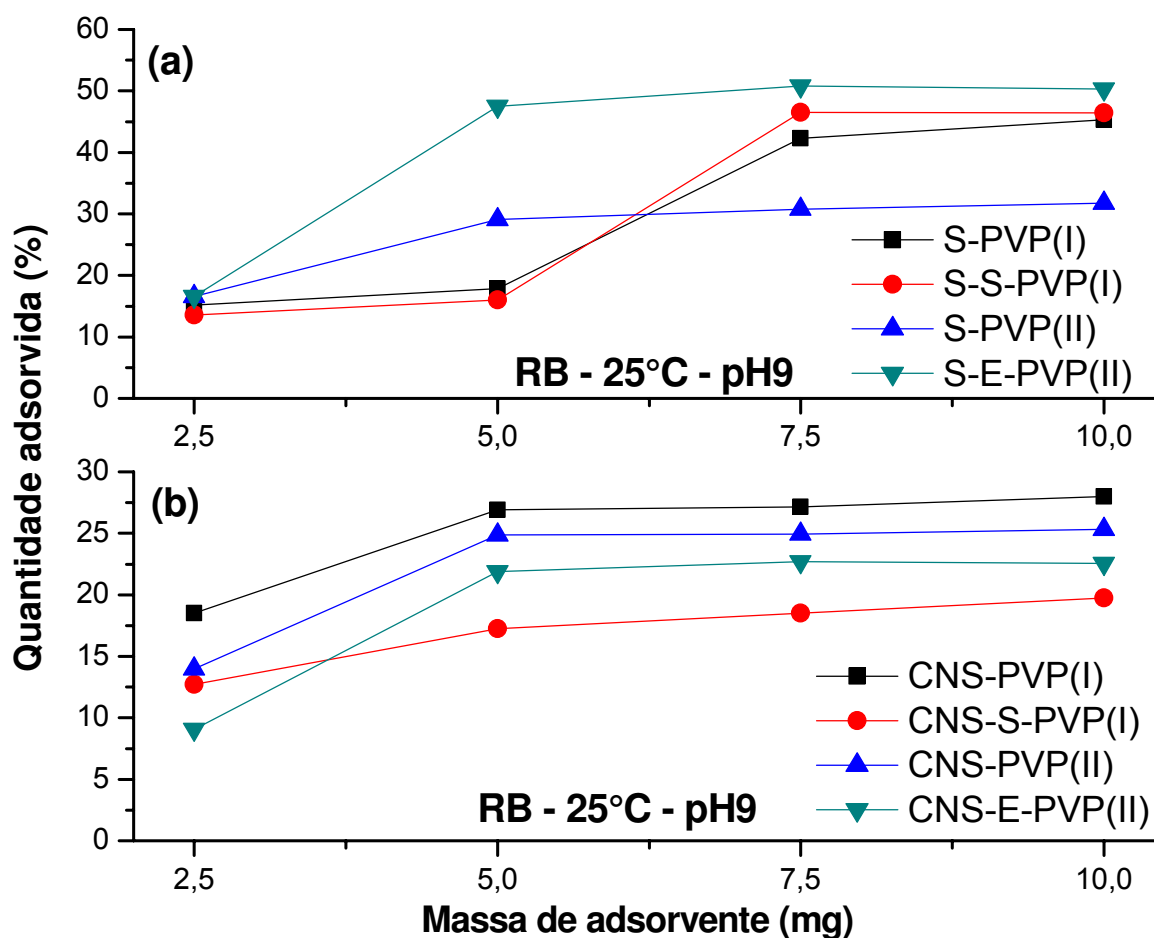


Figura 4.26 – Efeito da quantidade de adsorvente na adsorção de rodamina B (a) nanofibras de sílica e (b) nanofibras de sílica/carbono-N.

Coforme os resultados obtidos, todos os demais experimentos foram realizados utilizando 5 mg em massa de adsorvente para 10 ml de solução do corante com pH inicial de 9 e 10 para a rodamina B e o azul de metileno, respectivamente.

4.3.3. Efeito da Temperatura e Concentração Inicial de Adsorbato

Para verificar o efeito da concentração inicial de azul de metileno, prepararam-se soluções com pH 10 e concentração variando de 10 a 500 mg/L. Os experimentos foram realizados em temperaturas de 25°C, 35°C e 45 °C. Após a adsorção, as concentrações finais das soluções foram determinadas (C_e) e os valores de Q_e em mg.g^{-1} foram calculados através da Equação 01.

A Tabela 4.2 apresenta os valores de máxima adsorção (Q_e) para o azul de metileno nas diferentes temperaturas. Conforme os resultados, para todas as amostras de sílica pura, quando a temperatura aumenta de 25 para 45 °C, a quantidade de azul de metileno adsorvido diminui indicando o processo de adsorção é exotérmico e pode indicar

que o aumento da temperatura diminui as forças adsorptivas entre o corante e o adsorvente (Yagub *et al.*, 2014). Enquanto que, para as amostras do híbrido sílica/carbono-N, a quantidade de azul de metileno adsorvido aumenta com o aumento da temperatura, indicando que o processo de adsorção é de natureza endotérmica. Para estas amostras, o aumento da energia favorece a mobilidade das moléculas do corante aumentando também o número de sítios ativos, resultando em maiores capacidades adsorptivas (Yagub *et al.*, 2014).

As nanofibras híbridas sílica/carbono-N apresentaram capacidade de adsorção superior às nanofibras de sílica correspondentes, por exemplo, as nanofibras CNS-PVP(II) obtiveram capacidade máxima de adsorção de 397,46 mg.g⁻¹, enquanto que as nanofibras S-PVP(II) obtiveram capacidade máxima de 278,86 mg.g⁻¹. Considerando a área superficial e a carga superficial destas amostras esperava-se um melhor desempenho para a amostra S-PVP(II), por apresentar maior área de superfície (385,5m².g⁻¹) e carga superficial mais negativa (-42.5mV). Este resultado pode indicar que a área superficial da amostra CNS-PVP(II) de 226,6 5m².g⁻¹ pode ter sido reduzida devido a presença de poros com largas dimensões que podem ter facilitado a difusão de um número maior de azul de metileno nas nanofibras CNS-PVP(II) (Gomez *et al.*, 2014), enquanto que a adsorção de AM nas amostras S-PVP(II) pode ser atribuída as interações eletrostática do corante catiônico com a superfície negativa da amostra.

Para as nanofibras de sílica, o valor de Qe aumentou na sequência de S-PVP(I) < S-S-PVP(I) < S-E-PVP(II) < S-S-PVP(I) e para as nanofibras de sílica/carbono-N, o valor de Qe aumentou na sequência de CNS-S-PVP(I) < CNS-PVP(I) < CNS-E-PVP(II) < CNS-PVP(II).

Tabela 4.2 – Dados da capacidade máxima de adsorção para o azul de metileno

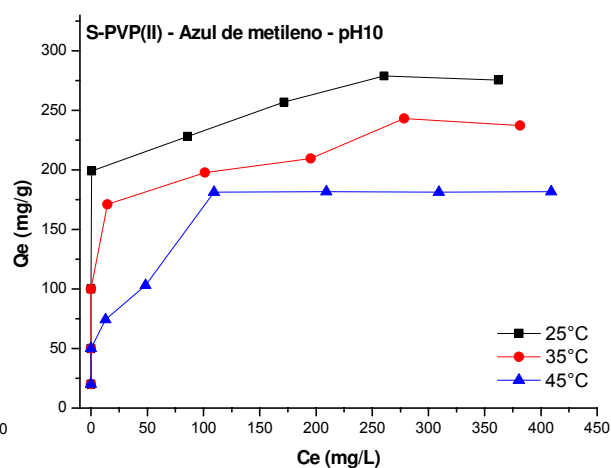
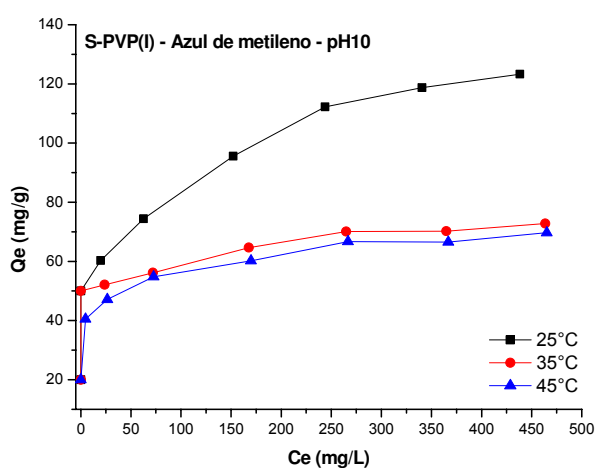
Temperatura	S-PVP(I)	S-PVP(II)	S-S-PVP(I)	S-E-PVP(II)
Qe (mg.g ⁻¹)				
25 °C	123,29	278,86	194,36	254,66
35°C	72,79	243,16	81,44	238,76
45°C	69,70	247,66	78,98	154,96
Temperatura	CNS-PVP(I)	CNS-PVP(II)	CNS-S-PVP(I)	CNS-E-PVP(II)
Qe (mg.g ⁻¹)				
25 °C	199,36	341,76	95,91	292,26
35°C	218,29	338,96	165,97	318,26
45°C	221,91	397,46	200,0	379,16

As Figuras 4.27 e 4.28 ilustram as isotermas de adsorção de azul de metileno nas nanofibras de sílica e sílica/carbono-N, respectivamente, as quais foram determinadas pela relação da concentração de azul de metileno (adsorbato) na solução e a concentração de azul de metileno na superfície das nanofibras adsorventes quando o equilíbrio é atingido, fornecendo informações sobre o estado final do sistema.

Segundo a classificação de Giles *et al.* (1960) as isotermas tendem ao mesmo comportamento da isoterma do tipo L2 (Fig 2.1), a qual sugere que as moléculas do azul de metileno tem elevado grau de afinidade com as moléculas do adsorvente, indicando que o processo de adsorção é favorável.

Todas as amostras apresentaram-se eficientes para sistemas com baixo nível de concentração inicial ($< 25 \text{ mg.L}^{-1}$), resultando em 100% de AM adsorvido na superfície das nanofibras adsorventes. E com exceção da amostra CNS-S-PVP(I), observa-se que independente da temperatura, a quantidade adsorvida de azul de metileno aumenta com o aumento da concentração inicial do corante, isto pode indicar que todos os sítios de adsorção na superfície das nanofibras adsorventes atingem o equilíbrio quando as soluções possuem concentração inicial acima de 50 mg.L^{-1} (Banerjee *et al.*, 2014).

Conforme Germi e Nematollahzadeh (2016), isto se deve ao fato de que, em concentrações mais elevadas, um maior número de sítios ativos é ocupado e este número torna-se menor em relação ao número de moléculas do corante. No entanto, há uma força motriz que surge da diferença da quantidade de corante entre a superfície do adsorvente e a solução. Portanto, em concentração mais elevadas de corante na solução pode causar um aumento na força motriz superando a resistência da transferência de massa, aumentando a capacidade de adsorção.



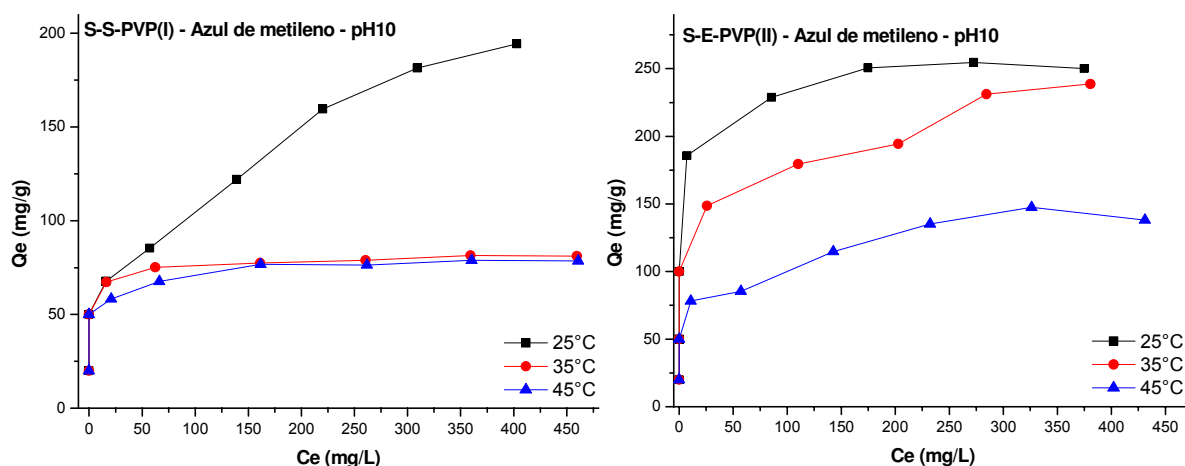


Figura 4.27 – Isothermas de adsorção de AM em 25, 35 e 45°C para as nanofibras de sílica.

Com relação às nanofibras de sílica/carbono-N (Fig. 4.28), a amostra CNS-S-PVP(I) apresentou capacidade máxima de adsorção inferior às demais em todas as temperaturas, como a adsorção é um fenômeno de superfície, este comportamento pode estar relacionado com a área superficial desta amostra, a qual apresentou um valor, significativamente, inferior às demais (Fig 4.19). Além disso, para os processo de adsorção em 35°C e 45°C, a agitação das moléculas de AM em função do aumento da temperatura favoreceu a adsorção em soluções com concentração inicial de até 100 mg.L⁻¹, alcançando 100% de AM adsorvido em 45°C. Observa-se também que, à medida que a concentração inicial aumenta de 100 mg.L⁻¹ para 500 mg.L⁻¹, os valores de Qe decrescem. Segundo Ovchinnikov *et al.* (2016), a formação de dímeros e agregados do tipo H das moléculas de azul de metileno aumenta com o aumento da concentração, podendo desta forma, prejudicar a adsorção destes componentes volumosos em função da área superficial, relativamente baixa, para esta amostra.

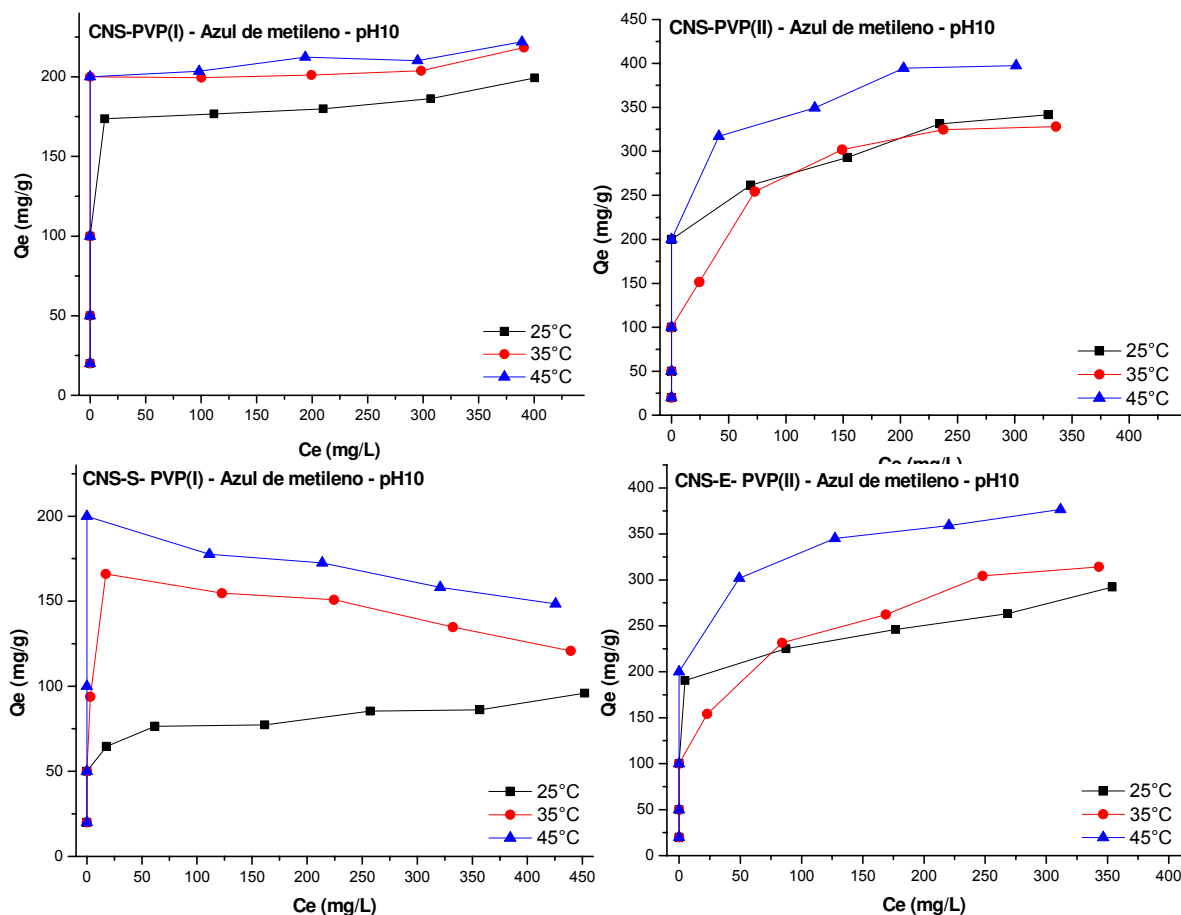


Figura 4.28 – Isothermas de adsorção de AM em 25, 35 e 45°C para as nanofibras de sílica/carbono-N.

O efeito da concentração inicial de rodamina B foi analisado a partir de soluções com pH 9 e concentração inicial variando de 5 a 100 mg/L. Os experimentos também foram realizados em temperaturas constantes de 25, 35 e 45 °C.

Os dados da capacidade máxima de adsorção de RB na superfície das nanofibras adsorventes estão indicados na Tabela 4.3. De forma análoga às adsorções de AM, a capacidade máxima de adsorção das nanofibras de sílica diminui com o aumento da temperatura indicando que o processo é exotérmico, enquanto que para as nanofibras de sílica/carbono-N a capacidade de adsorção aumenta com o aumento da temperatura, indicando que o processo é endotérmico (Yagub *et al.*, 2014).

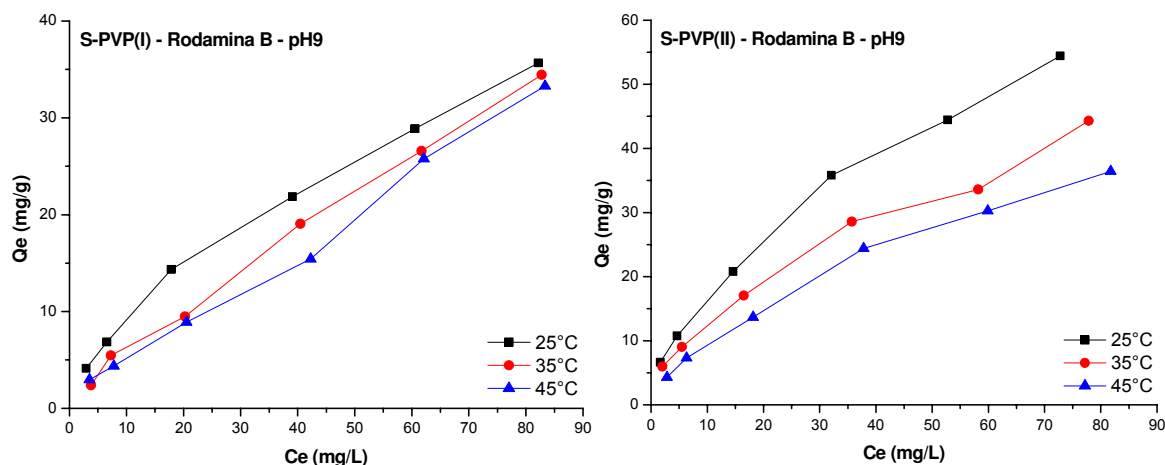
Além disso, conforme os valores de Q_e , as nanofibras híbridas sílica/carbono-N também apresentaram melhor desempenho na adsorção de rodamina B do que as nanofibras de sílica.

Para as nanofibras de sílica, o valor de Q_e aumentou na sequência de S-S-PVP(I) < S-PVP(I) < S-PVP(II) < S-E-PVP(II) e para as nanofibras de sílica/carbono-N, o valor de Q_e aumentou na sequência de CNS-S-PVP(I) < CNS-PVP(I) < CNS-E-PVP(II) < CNS-PVP(II).

Tabela 4.3 – Dados da capacidade máxima de adsorção para a rodamina B

Temperatura	S-PVP(I)	S-PVP(II)	S-S-PVP(I)	S-E-PVP(II)
Q_e (mg.g ⁻¹)				
25 °C	35,68	54,43	32,05	93,69
35 °C	34,44	44,33	29,66	71,27
45 °C	33,29	36,44	22,98	48,61
Temperatura	CNS-PVP(I)	CNS-PVP(II)	CNS-S-PVP(I)	CNS-E-PVP(II)
Q_e (mg.g ⁻¹)				
25 °C	53,83	43,65	34,28	53,26
35 °C	54,32	97,06	35,35	103,21
45 °C	55,97	142,77	37,83	132,95

As Figuras 4.29 e 4.30 ilustram as isotermas obtidas a partir dos dados de $Q_e \times C_e$ para os processos adsorptivos de RB na superfície das amostras de sílica e sílica/carbono-N, respectivamente. As formas das isotermas, em especial as referentes às amostras S-PVP(I), S-PVP(II) e CNS-S-PVP(I) possuem uma tendência linear, e segundo a classificação de Giles *et al.* (1960), estas isotermas se assemelham as isoterma do tipo C, a qual assume que o número de sítio ativo é constante e, portanto, não apresentam uma capacidade máxima de adsorção bem definida com o aumento da concentração inicial. Entretanto, apresentam um aspecto levemente côncavo tendendo a processos adsorptivos com isotermas do tipo L. Além disso, Giles *et al.* (1960) afirmaram que em alguns casos a parte inicial da isoterma do L é, praticamente linear ou quase linear, atribuindo como um caso intermediário entre as isotermas dos tipos S e L.



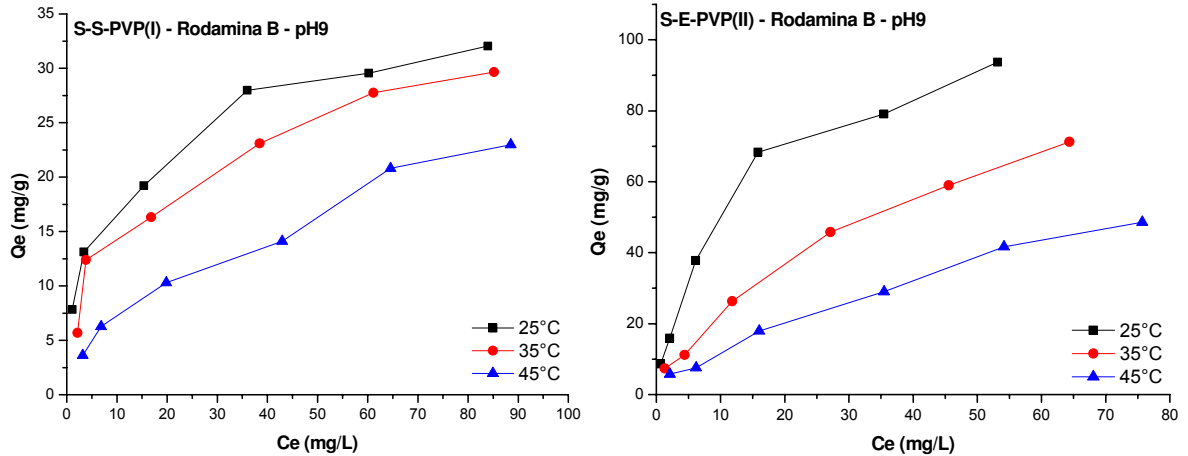


Figura 4.29 – Isothermas de adsorção de RB em 25, 35 e 45°C para as nanofibras de sílica.

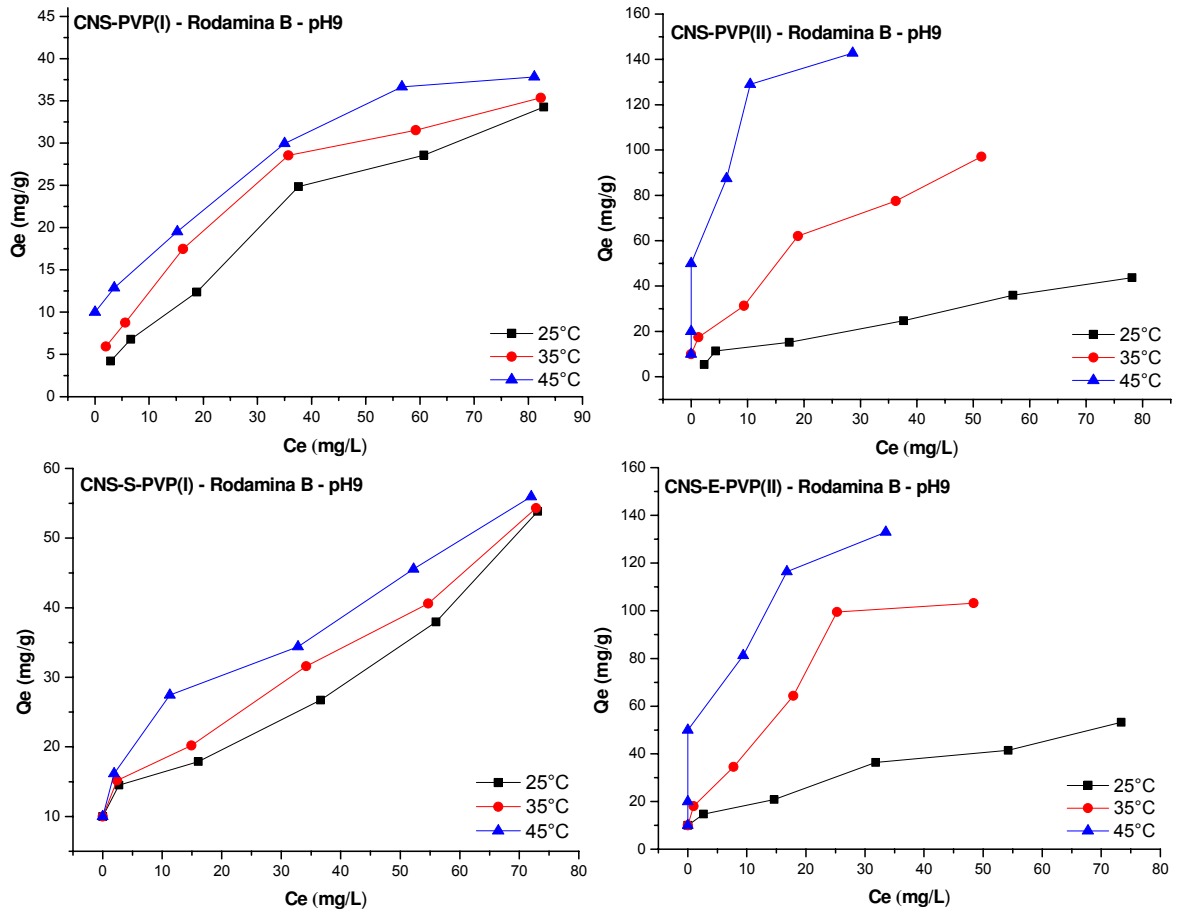


Figura 4.30 – Isothermas de adsorção de RB em 25, 35 e 45°C para as nanofibras de sílica/carbono-N.

- **Isotermas de Langmuir**

As Figuras 4.31 e 4.32 ilustram o ajuste dos dados experimentais dos processos de adsorções de azul de metileno, de acordo com a linearização de Langmuir, nas amostras de sílica e sílica/carbono-N, respectivamente, em 25°C, 35°C e 45°C. A partir do *slop* e do intercepto das curvas ajustadas, calcularam-se os parâmetros de Langmuir Q_{max} e K_L , respectivamente e os dados estão listados na Tabela 4.4.

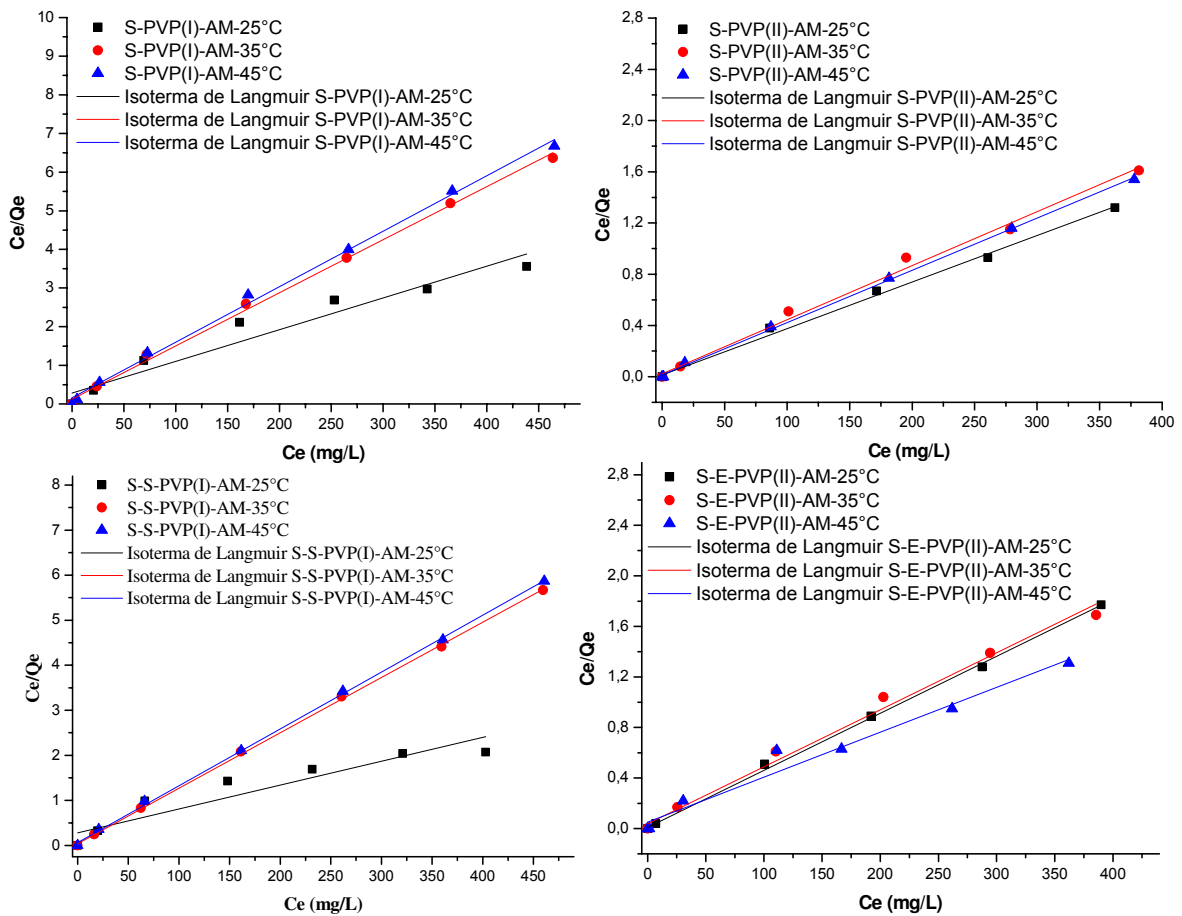
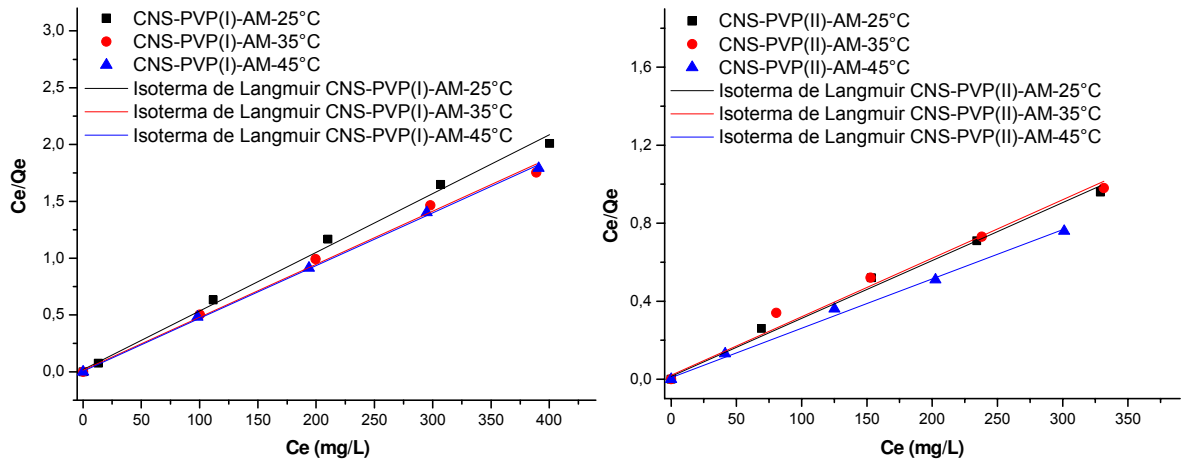


Figura 4.31 – Isotermas de Langmuir para adsorção de AM nas nanofibras de sílica.



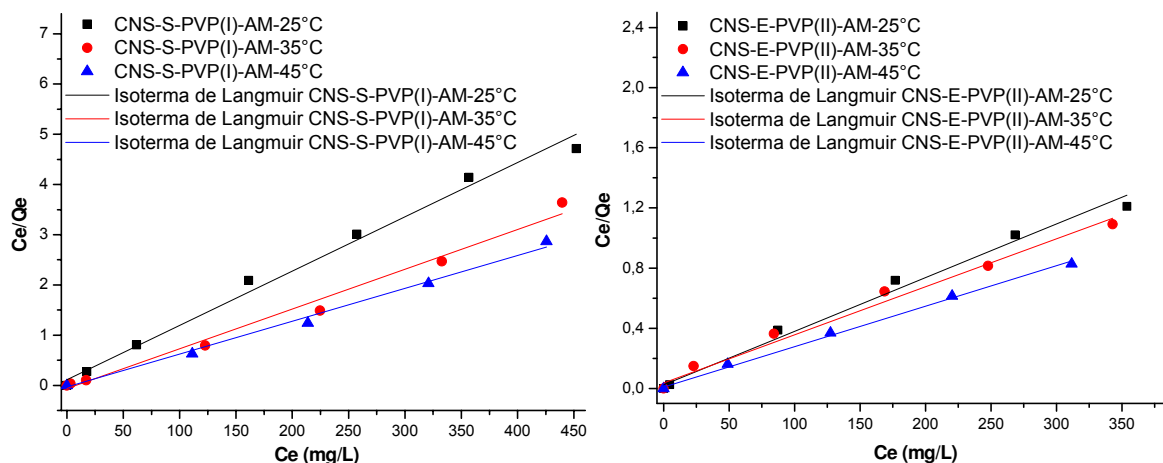


Figura 4.32 – Isotherma de Langmuir para adsorção de AM nas nanofibras híbridas sílica-carbono-N.

De acordo com os resultados da Tabela 4.4, com exceção da amostra CNS-S-PVP(I) em 35°C e 45°C, os valores de Q_{max} se aproximam dos valores de Q_e obtidos experimentalmente e os valores de K_L indicam que há afinidade entre o AM e as nanofibras adsorvente, portanto, quanto maior o valor de K_L maior a afinidade adsorvente/adsorbato. Os coeficientes de correlação (R^2) apresentaram valores superior a 0,98, indicando o modelo de Langmuir pode ser uma representação aceitável para o processo de adsorção de azul de metileno nas amostras de sílica e de sílica/carbono-N. Neste modelo, pressupõe-se que o número de moléculas adsorvidas é, exatamente, igual ao número de sítios ativos disponível na superfície do adsorvente e a quantidade máxima adsorvida (Q_{max}), ocorre quando há a saturação da camada por moléculas do adsorbato (Chen *et al.*, 2016).

R_L é um fator de separação adimensional que contribui para a análise do modelo de Langmuir e foi estimado a partir da Equação 04. Os resultados com valores variando entre 0,0033 e 0,067 ($0 < R_L < 1$) sugeriram que a adsorção de azul metileno nas amostras estudadas é favorável (Yagub *et al.*, 2014).

Tabela 4.4 – Parâmetros do modelo isotérmico de Langmuir para a adsorção de AM.

AMOSTRAS		Q _e (exp) (mg.g ⁻¹)	Q _{max} (cal) (mg.g ⁻¹)	K _L (L.mg ⁻¹)	R _L	R ²
S-PVP(I)		123,29	124,84	0,050	0,038	0,987
S-PVP(II)		278,86	277,78	0,286	6,9x10 ⁻³	0,996
S-S-PVP(I)		194,36	198,42	0,028	0,067	0,987
S-E-PVP(II)	AM	254,66	254,45	0,600	3,3x10 ⁻³	0,999
CNS-PVP(I)	25°C	199,36	193,80	0,273	7,3x10 ⁻³	0,996
CNS-PVP(II)	pH10	341,76	344,83	0,200	9,9x10 ⁻³	0,993
CNS-S-PVP(I)		95,91	92,5	0,095	0,021	0,991
CNS-E-PVP(II)		292,26	280,11	0,158	0,013	0,989
S-PVP(I)		72,79	72,99	0,106	0,032	0,997
S-PVP(II)		243,16	238,1	0,186	0,011	0,994
S-S-PVP(I)		81,44	81,3	0,316	6,3x10 ⁻³	0,999
S-E-PVP(II)	AM	238,76	234,19	0,092	0,021	0,983
CNS-PVP(I)	35°C	218,93	217,39	0,346	5,8x10 ⁻³	0,996
CNS-PVP(II)	pH10	338,76	333,33	0,150	0,013	0,988
CNS-S-PVP(I)		165,97	126,4	0,130	0,015	0,988
CNS-E-PVP(II)		318,26	313,4	0,087	0,022	0,986
S-PVP(I)		69,70	69,93	0,088	0,022	0,997
S-PVP(II)		247,66	250,0	0,290	6,9x10 ⁻³	0,999
S-S-PVP(I)		78,98	79,18	0,208	9,5x10 ⁻³	0,999
S-E-PVP(II)	AM	154,96	155,3	0,050	0,038	0,981
CNS-PVP(I)	45°	221,29	215,52	0,726	7,8x10 ⁻³	0,999
CNS-PVP(II)	pH10	397,46	400,0	0,313	6,4x10 ⁻³	0,996
CNS-S-PVP(I)		200,00	152,9	0,209	9,5x10 ⁻³	0,995
CNS-E-PVP(II)		379,16	371,75	0,326	6,1x10 ⁻³	0,997

As Figuras 4.33 e 4.34 ilustram o ajuste dos dados experimentais dos processos de adsorções de rodamina B, de acordo com a linearização de Langmuir, nas amostras de sílica e sílica/carbono-N, respectivamente, em 25°C, 35° e 45°C. A partir do *slop* e do intercepto das curvas ajustadas, calcularam-se os parâmetros de Langmuir Q_{max} e K_L, respectivamente e os estão listados na Tabela 4.5.

Analisando as isotermas das Figuras 4.33 e 4.34, observa-se que os pontos experimentais estão mais distantes do ajuste linear de Langmuir para a rodamina B do que para o azul de metileno (Fig. 4.31 e Fig. 4.32), o que pode indicar que a interação dos adsorventes são maiores para as moléculas de azul de metileno.

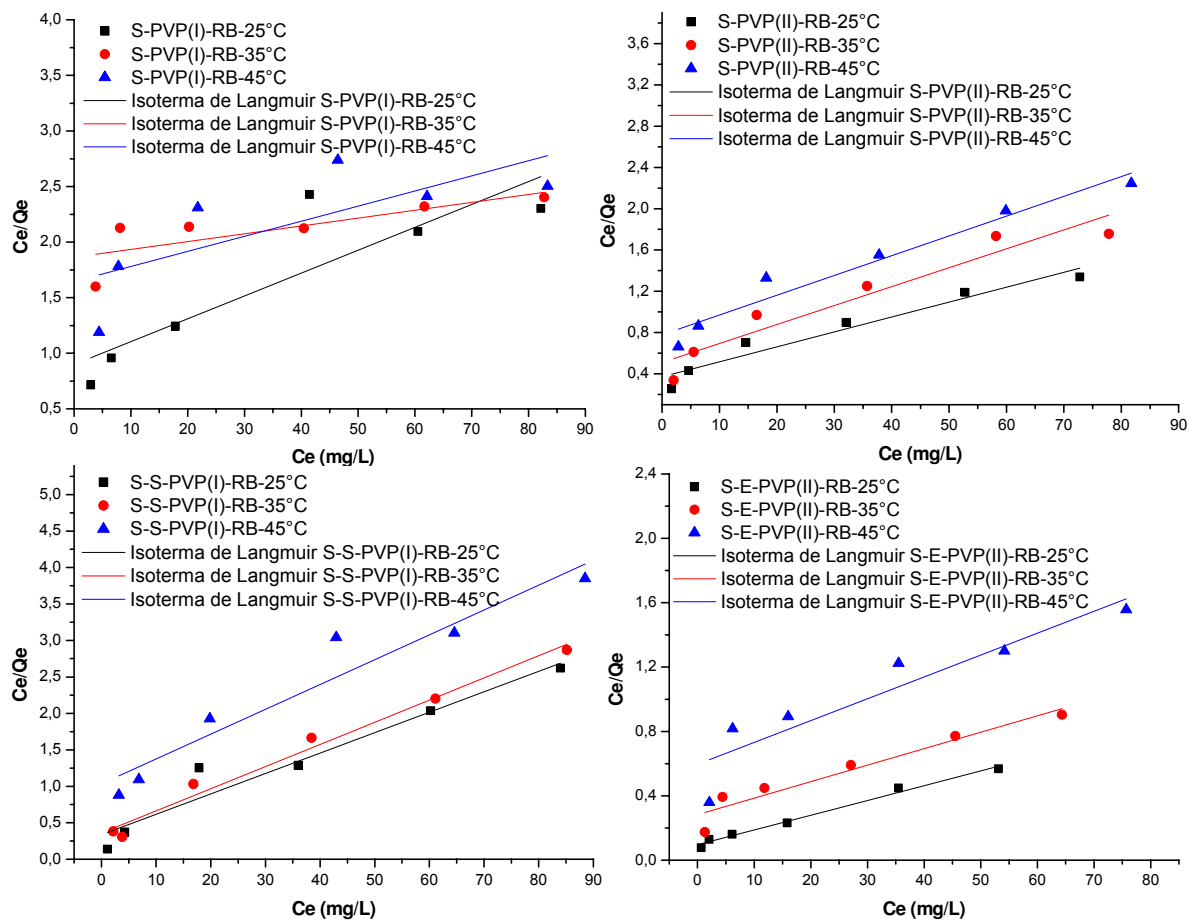
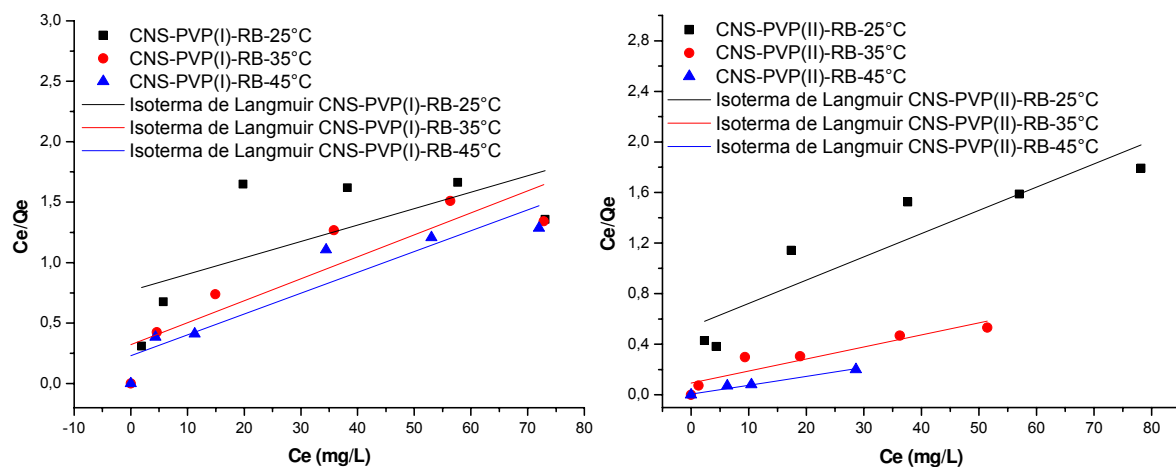


Figura 4.33 – Isotherma de Langmuir para adsorção de RB nas nanofibras de sílica.



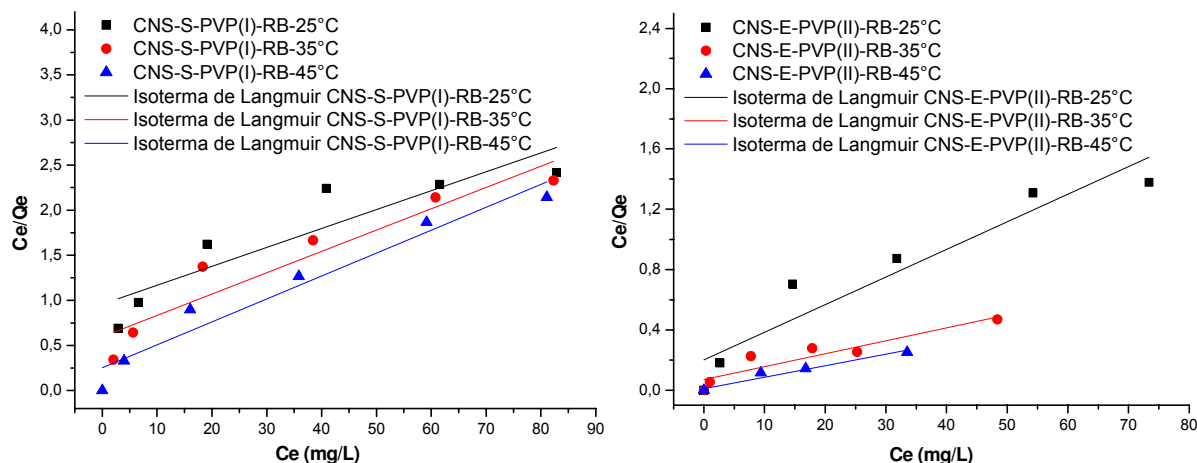


Figura 4.34 – Isotermas de Langmuir para adsorção de RB nas nanofibras híbridas de sílica/carbono-N.

Os resultados da Tabela 4.5, mostram que os valores de Q_{max} que mais se aproximam dos valores de Q_e obtidos experimentalmente foram resultantes do ajuste dos dados experimentais relacionados às amostras híbridas sílica/carbono-N, especialmente em processos realizados em 45°C. Em relação aos valores de K_L , estas amostras também apresentarem mais afinidades com as moléculas de rodamina B do que as amostras de sílica pura e a afinidade aumentam com o aumento da temperatura.

A afinidade entre a rodamina B é menor para a amostra S-PVP(I) e assim como as demais amostras de sílica pura a afinidade diminui com o aumento da temperatura.

Os resultados de R_L com valores entre 0,0088 e 0,89 ($0 < R_L < 1$) sugeriram que a adsorção de rodamina B nas amostras estudadas também é favorável (Yagub *et al.*, 2014). Enquanto que os valores de R^2 apresentaram-se distantes da unidade, que conforme observado nas Figuras 4.33 e 4.34, os valores dos dados experimentais se desviam da linearidade.

Tabela 4.5 – Parâmetros do modelo isotérmico de Langmuir para a adsorção de RB.

AMOSTRAS		Qe (exp) (mg.g ⁻¹)	Qmax (cal) (mg.g ⁻¹)	K _L (L.mg ⁻¹)	R _L	R ²
S-PVP(I)		35,68	48,63	0,023	0,30	0,724
S-PVP(II)		54,43	71,43	0,038	0,05	0,931
S-S-PVP(I)		32,05	35,70	0,086	0,11	0,933
S-E-PVP(II)	RB	93,69	109,89	0,095	0,10	0,987
CNS-PVP(I)	25°C	53,83	73,64	0,018	0,36	0,315
CNS-PVP(II)	pH9	43,65	54,64	0,034	0,23	0,841
CNS-S-PVP(I)		34,28	47,71	0,022	0,31	0,791
CNS-E-PVP(II)		53,26	54,63	0,091	0,10	0,884
S-PVP(I)		34,44	142,0	4x10 ⁻³	0,73	0,527
S-PVP(II)		44,33	55,56	0,035	0,05	0,902
S-S-PVP(I)		29,26	32,90	0,084	0,11	0,981
S-E-PVP(II)	RB	71,27	97,75	0,036	0,22	0,915
CNS-PVP(I)	35°C	54,32	55,04	0,056	0,15	0,765
CNS-PVP(II)	pH9	97,06	105,26	0,102	0,09	0,841
CNS-S-PVP(I)		35,35	42,32	0,039	0,26	0,882
CNS-E-PVP(II)		103,21	116,28	0,124	0,07	0,846
S-PVP(I)		33,29	73,58	1x10 ⁻³	0,89	0,463
S-PVP(II)		36,44	52,63	0,024	0,08	0,943
S-S-PVP(I)		22,98	29,40	0,033	0,23	0,913
S-E-PVP(II)	RB	48,61	74,07	0,023	0,30	0,831
CNS-PVP(I)	45°C	55,97	57,94	0,075	0,18	0,845
CNS-PVP(II)	pH9	142,77	144,93	0,113	8,8x10 ⁻³	0,975
CNS-S-PVP(I)		37,83	39,34	0,100	0,09	0,939
CNS-E-PVP(II)		132,95	131,06	0,811	0,01	0,961

- **Isotermas de Freundlich**

Os dados experimentais também foram analisados pelo modelo de isoterma de Freundlich, este modelo define superfícies heterogêneas, as quais possuem sítios ativos com diferentes afinidades (Chen *et al.*, 2016), resultando na adsorção em multicamadas (Banerjee *et al.*, 2014). As Figuras 4.35 e 4.36 apresentam o ajuste linear dos dados experimentais relacionando $\ln(Q_e)$ versus $\ln(C_e)$ em 25°C, 35° e 45°C para adsorção de azul de metileno na superfície das nanofibras de sílica e das nanofibras de sílica/carbono-N, respectivamente. Para o ajuste do modelo, os dados experimentais das soluções em que o azul de metileno foi 100% removido foram desprezados, devido a anulação do $\ln(C_e)$. A partir do *slop* e do intercepto das retas, determinaram-se os valores das constantes de Freundlich (K_F) e de $1/n$, respectivamente. Os resultados estão discriminados na Tabela 4.6.

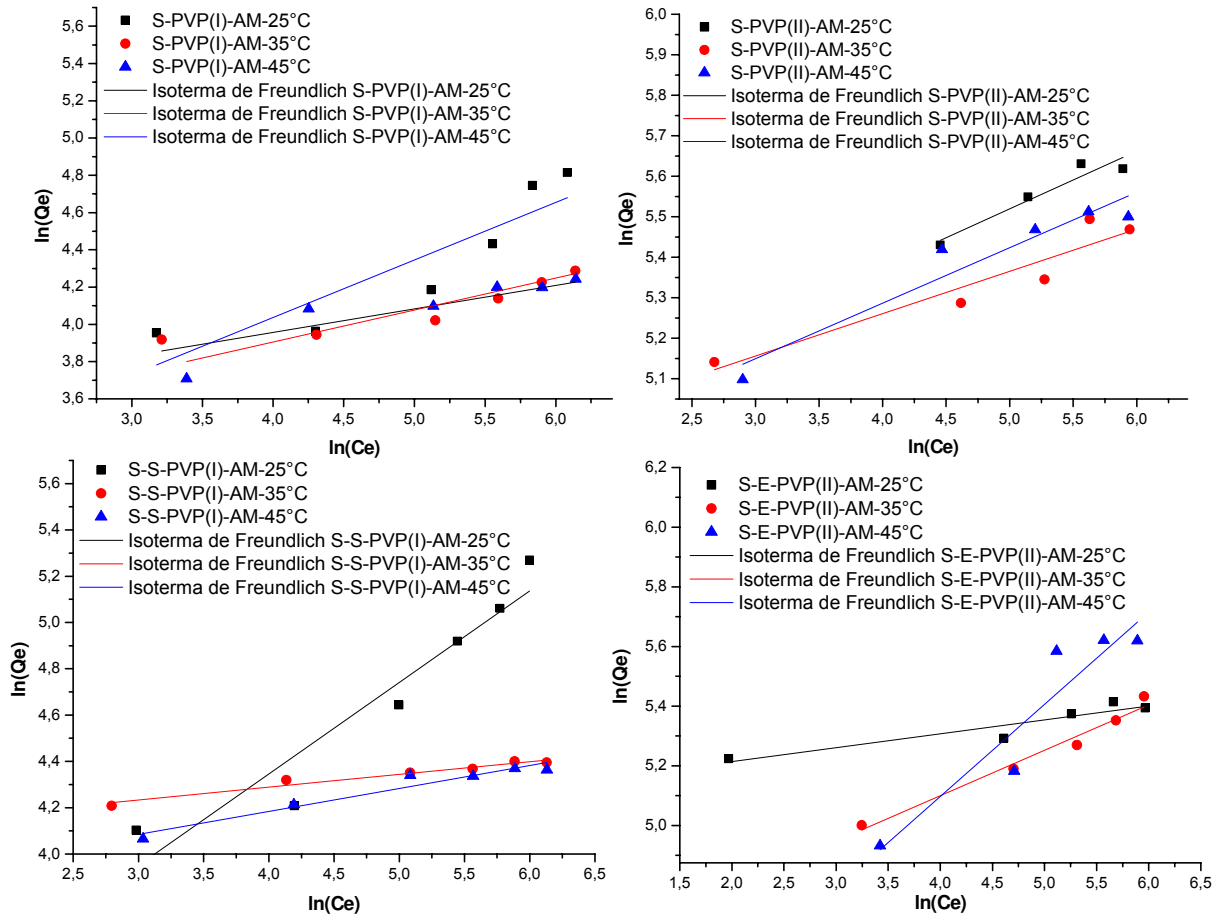
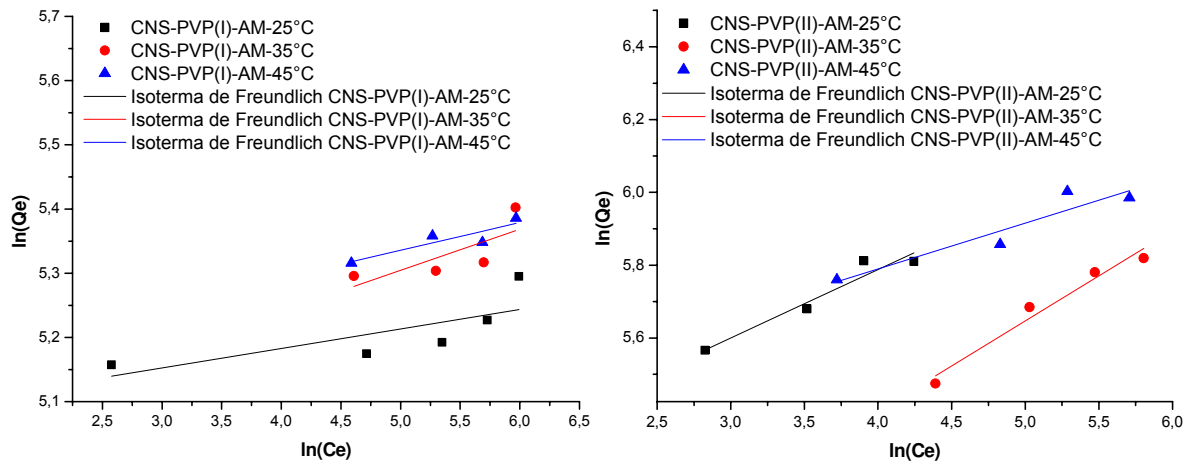


Figura 4.35 – Isothermas de Freundlich para adsorção de AM nas nanofibras de sílica.



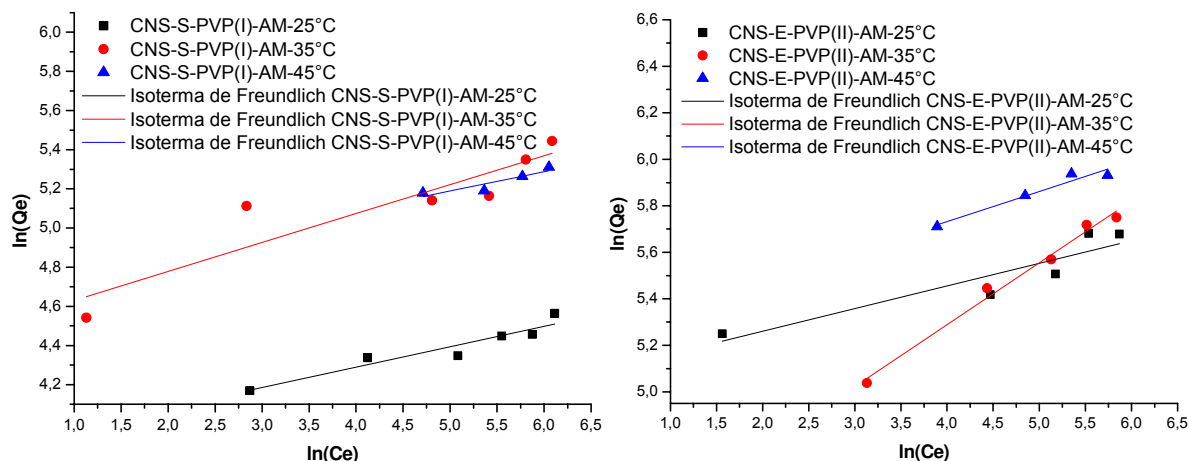


Figura 4.36 - Isothermas de Freundlich para adsorção de AM nas nanofibras híbrida de sílica/carbono-N.

Conforme os resultados da Tabela 4.6, os valores de $1/n$ (<1) indicam que a adsorção foi favorável para todas as amostras e temperaturas. No entanto, os valores do coeficiente de correlação (R^2) apresentaram valores inferiores, quando comparados com o modelo de Langmuir e indicaram que o modelo de Freundlich é inadequado para representar os dados experimentais da adsorção (Benerjee et al., 2014).

Tabela 4.6 – Parâmetros do modelo isotérmico de Freundlich para a adsorção de AM.

AMOSTRAS	Q_e (exp) (mg.g^{-1})	$1/n$	K_F (mg.g^{-1}). (L.mg^{-1}) $^{1/n}$	R^2
S-PVP(I)	123,29	0,13	31,57	0,808
S-PVP(II)	278,86	0,14	15,89	0,884
S-S-PVP(I)	194,36	0,40	122,36	0,888
S-E-PVP(II)	254,66	0,05	167,5	0,844
CNS-PVP(I)	199,36	0,03	157,78	0,444
CNS-PVP(II)	341,76	0,18	153,96	0,907
CNS-S-PVP(I)	95,91	0,10	48,02	0,889
CNS-E-PVP(II)	292,26	0,10	158,45	0,810
<hr/>				
S-PVP(I)	72,79	0,17	25,05	0,812
S-PVP(II)	243,16	0,10	126,73	0,867
S-S-PVP(I)	81,44	0,06	58,42	0,952
S-E-PVP(II)	238,76	0,15	89,30	0,967
CNS-PVP(I)	218,93	0,06	146,13	0,381
CNS-PVP(II)	338,76	0,25	82,10	0,950
CNS-S-PVP(I)	165,97	0,15	88,51	0,806
CNS-E-PVP(II)	318,26	0,27	68,24	0,984
<hr/>				
S-PVP(I)	69,70	0,31	16,5	0,752
S-PVP(II)	247,66	0,14	141,19	0,897
S-S-PVP(I)	78,98	0,10	44,10	0,931
S-E-PVP(II)	154,96	0,31	47,52	0,853
CNS-PVP(I)	221,29	0,04	167,40	0,702
CNS-PVP(II)	397,46	0,13	197,50	0,832
CNS-S-PVP(I)	200,00	0,10	109,86	0,762
CNS-E-PVP(II)	379,16	0,13	183,97	0,923

As Figuras 4.37 e 4.38 representa o ajuste linear dos dados experimentais da adsorção de rodamina B nas nanofibras de sílica e sílica/carbono-N ao modelo de isoterma de Freundlich, respectivamente. Semelhante ao azul de metileno as retas foram obtidas pela linearização da equação de Freundlich e os dados de K_F e $1/n$ calculados a partir do *s/lop* e do intercepto das retas, respectivamente. Os dados para avaliação do ajuste do modelo estão descritos na Tabela 4.7.

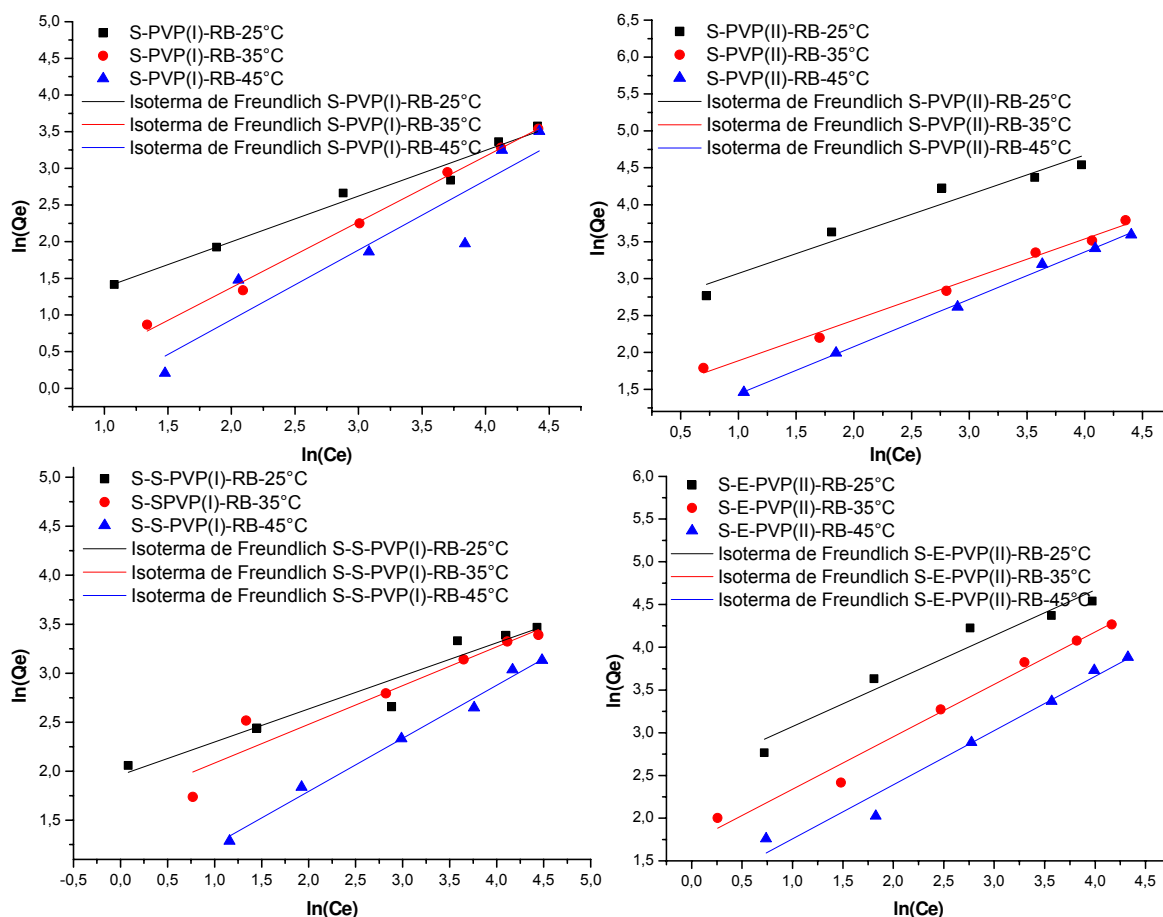
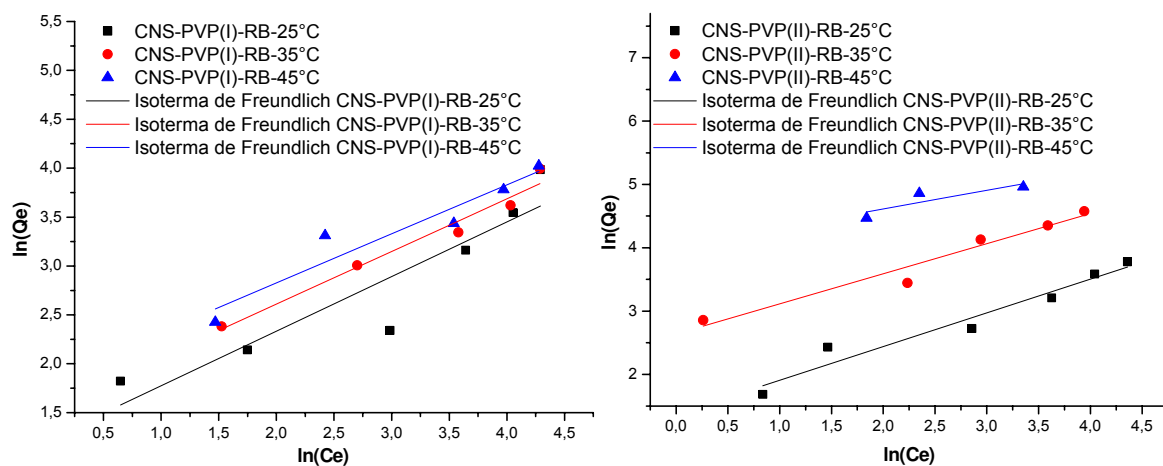


Figura 4.37 – Isothermas de Freundlich para adsorção de RB nas nanofibras de sílica.



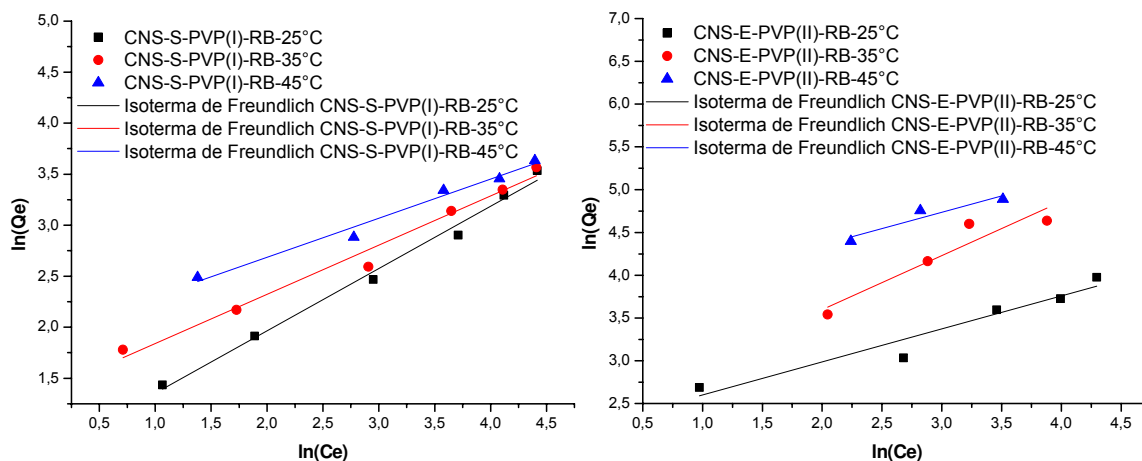


Figura 4.38 – Isothermas de Freundlich para adsorção de RB nas nanofibras de sílica/carbono-N.

De acordo com os dados da Tabela 4.7, para todas as amostras e em todas as temperaturas a adsorção mostrou-se favorável em função dos valores de $1/n$ (<1). Analisando o coeficiente de correlação (R^2), observa-se que a maioria das amostras apresentaram valores mais próximos da unidade do que os valores de R^2 de azul de metileno ajustado ao modelo de Freundlich.

Além disso, com exceção dos valores de R^2 referente à adsorção de rodamina B nas amostras de S-S-PVP(I) em 25 e 35°C, na amostra S-E-PVP(II) em 25°C e nas amostras híbridas sílica/carbono-N em 45°C, todas as demais amostras quando comparadas com os valores de R^2 para o ajuste dos dados experimentais de RB ao modelo de Langmuir, apresentam valores mais próximos da unidade, o que pode indicar que o modelo de isoterma de Freundlich é mais apropriado para prever o processo de adsorção de rodamina B nestas amostras.

Tabela 4.7 – Parâmetros do modelo isotérmico de Freundlich para a adsorção de RB.

AMOSTRAS		Q _e (exp) (mg.g ⁻¹)	1/n	K _F (mg.g ⁻¹). (L.mg ⁻¹) ^{1/n}	R ²
S-PVP(I)		35,68	0,62	2,12	0,972
S-PVP(II)		54,43	0,53	12,65	0,933
S-S-PVP(I)	RB	32,05	0,34	7,10	0,921
S-E-PVP(II)	25°C	93,69	0,53	12,65	0,933
CNS-PVP(I)	pH9	53,83	0,56	3,38	0,828
CNS-PVP(II)		43,65	0,53	3,94	0,942
CNS-S-PVP(I)		34,28	0,61	2,10	0,989
CNS-E-PVP(II)		53,26	0,39	9,18	0,917
S-PVP(I)		34,44	0,90	1,52	0,995
S-PVP(II)		44,33	0,55	3,81	0,991
S-S-PVP(I)	RB	29,26	0,40	5,39	0,928
S-E-PVP(II)	35°C	71,27	0,61	5,61	0,980
CNS-PVP(I)	pH9	54,32	0,54	4,64	0,960
CNS-PVP(II)		97,06	0,47	13,99	0,942
CNS-S-PVP(I)		35,35	0,48	3,90	0,979
CNS-E-PVP(II)		103,21	0,63	10,27	0,846
S-PVP(I)		33,29	0,95	2,62	0,835
S-PVP(II)		36,44	0,64	2,17	0,997
S-S-PVP(I)	RB	22,98	0,54	2,04	0,988
S-E-PVP(II)	45°C	48,61	0,63	3,07	0,968
CNS-PVP(I)	pH9	55,97	0,50	6,20	0,890
CNS-PVP(II)		142,77	0,29	56,14	0,519
CNS-S-PVP(I)		37,83	0,40	6,82	0,976
CNS-E-PVP(II)		132,95	0,31	36,31	0,812

4.3.4. Efeito do Tempo de Contato e Estudo Cinético

A Figura 4.39 ilustra o efeito do tempo de contato de azul de metileno adsorvido nas nanofibras de sílica e sílica/carbono-N. A partir das curvas, observa-se que o equilíbrio é, praticamente, atingido em aproximadamente 300 minutos para todas as amostras, com um gradual aumento da quantidade adsorvida à medida que o tempo de contato aumenta até 480 minutos. Observa-se também que todas as amostras apresentam quantidades expressivas de azul de metileno adsorvido nos primeiros 30 minutos. Esta rápida adsorção pode estar relacionada com a elevada quantidade de sítios ativos disponíveis na superfície do adsorvente, atraindo facilmente as moléculas do corante (Banerjee *et al.*, 2015).

Em 480 minutos de contato, as amostras S-PVP(I), S-S-PVP(I), S-PVP(II) e S-E-PVP(II) removeram cerca 67,8%, 82,2%; 95,6% e 90,3% de azul de metileno, respectivamente. E as amostras CNS-PVP(I), CNS-S-PVP(I), CNS-PVP(II) e CNS-E-PVP(II) removeram cerca de 89,5%, 68,1%, 100% e 94,6% de azul de metileno.

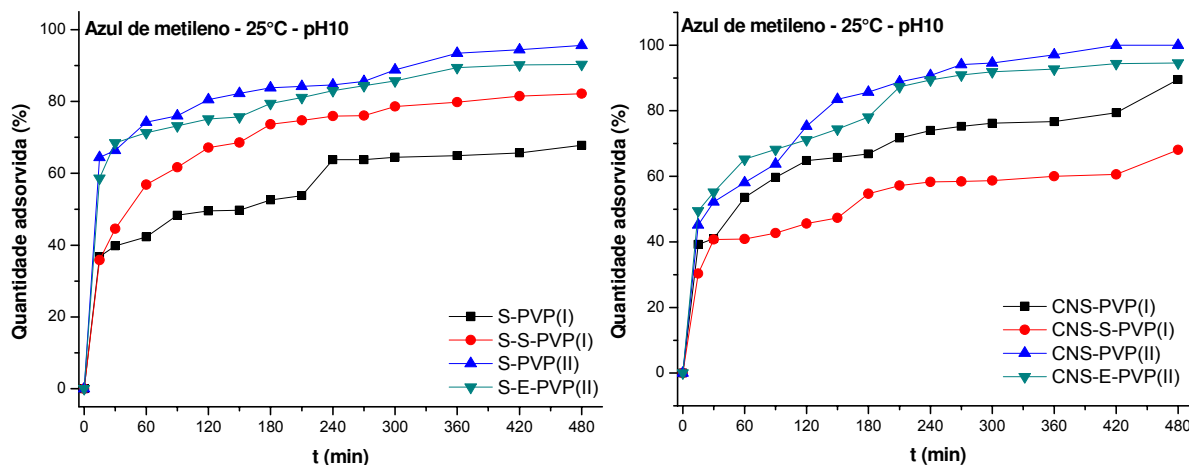


Figura 4.39 – Efeito do tempo de contato para a adsorção de AM nas nanofibras de sílica e sílica/carbono-N.

Os parâmetros cinéticos foram determinados a partir do ajuste dos dados cinéticos da adsorção de azul de metileno nos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

A Tabela 4.8 apresenta os dados dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Para o modelo de pseudo-primeira ordem os valores de $Q_{e(\text{calc.})}$ e K_1 foram obtidos a partir do intercepto e da inclinação da reta (*slop*) dos gráficos da Figura 4.40. Em todas as amostras os valores de $Q_{e(\text{calc.})}$ não apresentaram resultados compatíveis com os valores obtidos experimentalmente.

No modelo cinético de pseudo-segunda ordem os valores de $Q_{e(\text{calc.})}$ e K_2 foram obtidos a partir do intercepto e da inclinação da reta (*slop*) dos gráficos da Figura 4.41. De acordo com os dados da Tabela 4.8, os valores de $Q_{e(\text{calc.})}$ apresentaram valores aproximados aos valores obtidos experimentalmente, para todas as amostras.

Tabela 4.8 – Dados do estudo cinético para a adsorção de azul de metileno

Amostras	$Q_{e(\text{exp})}$ (mg.g^{-1})	Modelo de Pseudo-primeira ordem			Modelo de Pseudo-segunda ordem		
		$Q_{e(\text{calc.})}$ (mg.g^{-1})	K_1 ($10^{-3}.\text{min}^{-1}$)	R^2	$Q_{e(\text{calc.})}$ (mg.g^{-1})	K_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	R^2
S-PVP(I)	135,6	118,48	1,85	0,87	140,80	0,029	0,98
S-S-PVP(I)	164,3	110,62	1,94	0,95	172,41	0,038	0,99
S-PVP(II)	191,2	114,03	2,08	0,85	181,82	0,081	0,99
S-E-PVP(II)	180,7	127,55	1,79	0,86	185,87	0,051	0,99
CNS-PVP(I)	179,0	111,11	1,93	0,95	174,52	0,028	0,98
CNS-S-PVP(I)	136,2	188,67	1,12	0,90	134,23	0,029	0,98
CNS-PVP(II)	200,0	210,12	2,20	0,95	170,94	0,041	0,99
CNS-E-PVP(II)	189,2	169,20	1,41	0,91	199,20	0,034	0,99

Analisando os gráficos das Figuras 4.40 e 4.41, observam-se que os pontos correspondentes aos valores experimentais são mais compatíveis com o ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem, o que pode ser confirmado pelos valores do coeficiente de

correlação (R^2), uma vez que apresentaram valores mais próximos da unidade, sugerindo que a cinética de adsorção de azul de metileno nas nanofibras adsorvente estudadas foi melhor ajustada ao modelo de pseudo-segunda ordem do que ao modelo de pseudo-primeira ordem.

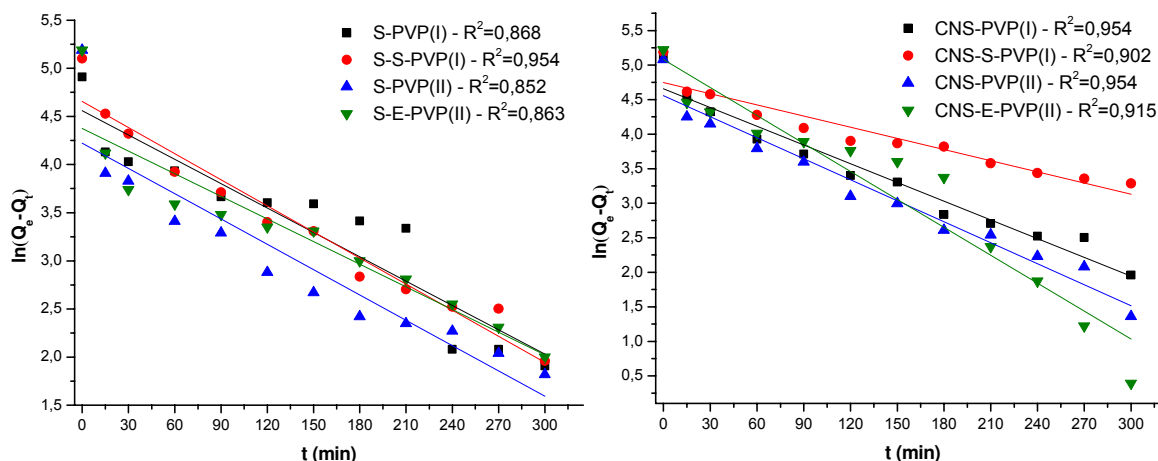


Figura 4.40 – Modelo de pseudo-primeira ordem para o azul de metileno.

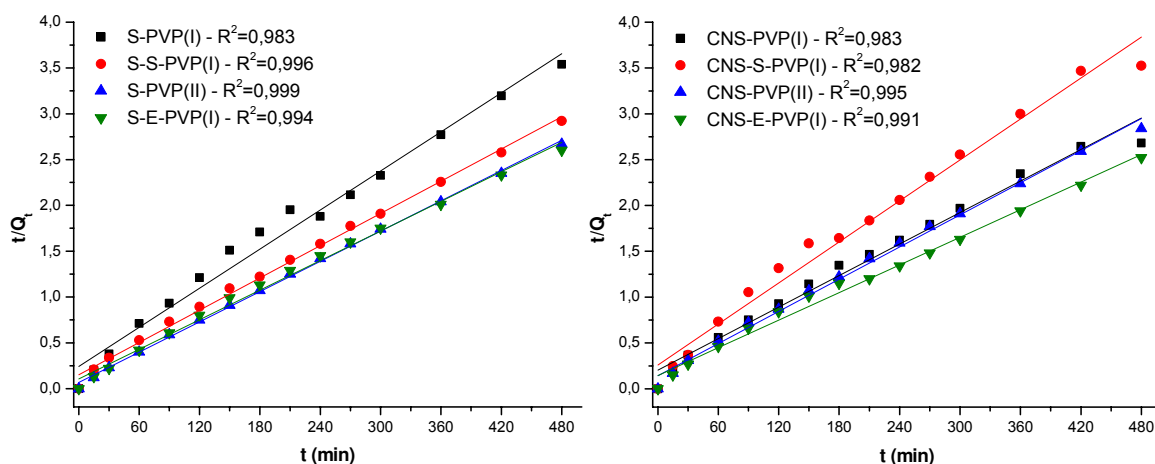


Figura 4.41 - Modelo de pseudo-segunda ordem para o azul de metileno

As Figuras 4.42 (a) e 4.42 (b) ilustram os gráficos de difusão intrapartícula para adsorção de azul de metileno nas amostras de sílica e sílica/carbono-N. Os gráficos apresentaram multilinearidade, indicando que a cinética de adsorção ocorre em mais de uma etapa. A primeira etapa indica que há a transferência de massa externa, a qual ocorre instantaneamente, a segunda etapa é seguida pela difusão gradual no interior dos meso e microporos, a terceira etapa refere-se ao equilíbrio, a difusão torna-se mais lenta devido à baixa concentração de adsorbato e redução de sítios de ativos disponíveis (Banerjee *et al.*, 2015). A partir das curvas ajustadas ao modelo de difusão intrapartícula (Fig. 4.42c e 4.42d), obtiveram-se os dados do coeficiente de difusão intrapartícula K_{di} e C , os dados estão listados na Tabela 4.8. O valor de C está relacionado com a camada limite, portanto quanto

maior o valor de C maior a contribuição desta camada, os melhores valores foram para as amostras S-PVP(II) e S-E-PVP(II).

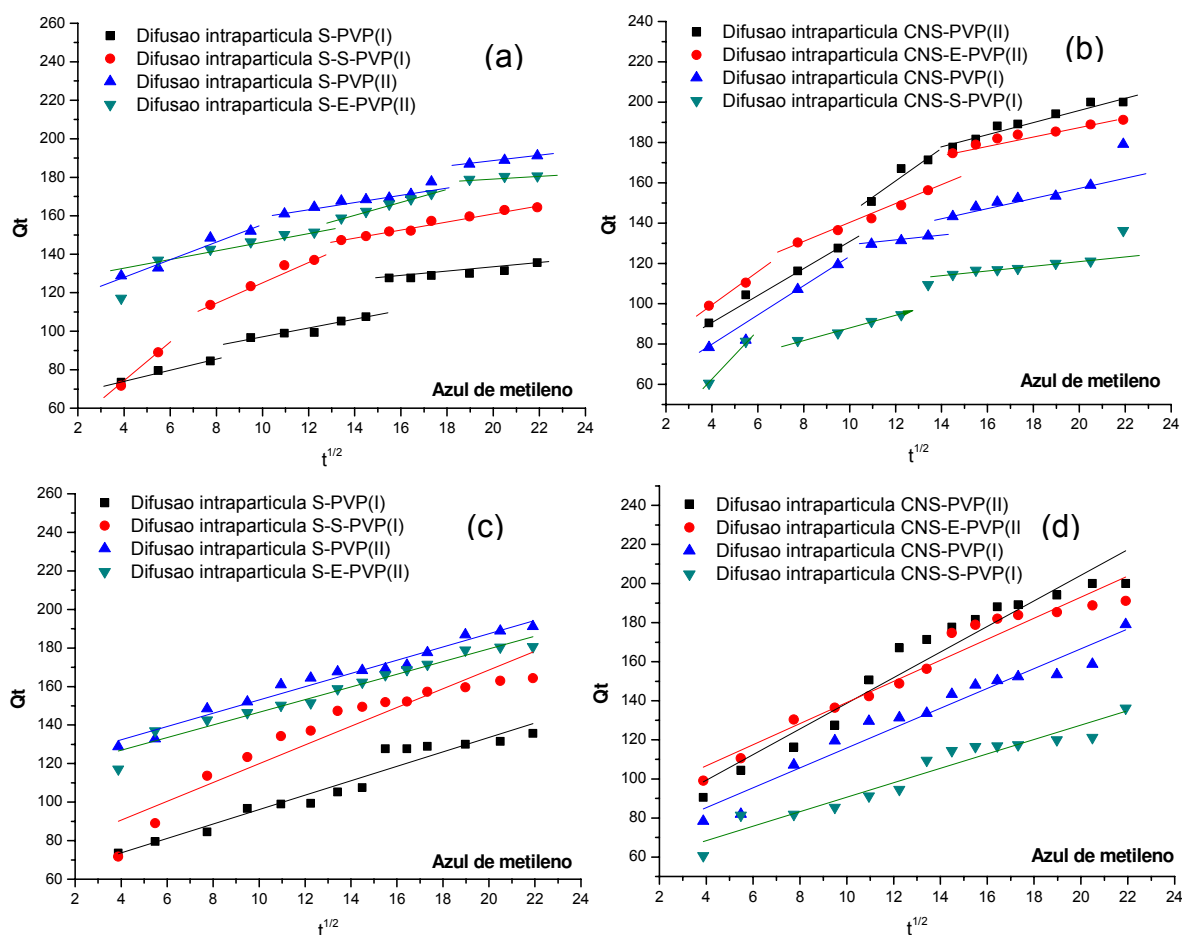


Figura 4.42 - Modelo de difusão intrapartícula para o azul de metileno

De acordo com a Tabela 4.10 e analisando os gráficos da Figura 4.42 (c) e 4.42 (d), observa-se que os ajustes dos dados cinéticos experimentais ao modelo de difusão intrapartícula não resultaram em uma reta linear passando pela origem, apresentando valores de R^2 relativamente baixo, indicando que o modelo de difusão intrapartícula não é a única etapa que controla a cinética da adsorção de azul de metileno nas amostras estudadas (Kumar *et al.*, 2010).

Tabela 4.9 – Dados do de difusão intrapartícula para a adsorção de azul de metileno

Amostras	K_{di} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{1/2}$)	C	R^2
S-PVP(I)	0,267	58,65	0,938
S-S-PVP(I)	0,206	71,23	0,877
S-PVP(II)	0,291	118,64	0,971
S-E-PVP(II)	0,304	113,74	0,958
CNS-PVP(I)	0,197	64,93	0,947
CNS-S-PVP(I)	0,271	53,57	0,931
CNS-PVP(II)	0,153	73,67	0,935
CNS-E-PVP(II)	0,185	85,02	0,945

A Figura 4.43 ilustra o efeito do tempo de contato de rodamina B adsorvido nas nanofibras de sílica e sílica/carbono-N. A partir das curvas, observa-se que na fase inicial, a adsorção de rodamina B nas amostras é relativamente lenta, principalmente, nas amostras S-PVP(I), S-S-PVP(I), CNS-PVP(I) e CNS-S-PVP(I).

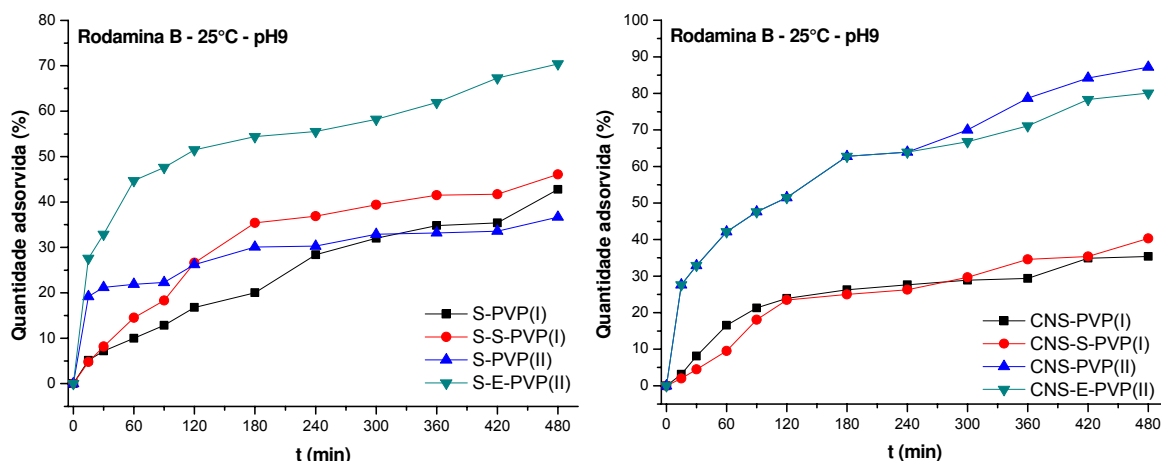


Figura 4.43 – efeito do tempo de contato para as amostras de RB.

A Tabela 4.10 apresenta os dados dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Para o modelo de pseudo-primeira ordem os valores de $Q_{e(cal.)}$ e K_1 foram obtidos a partir do intercepto e da inclinação da reta (*slop*) dos gráficos da Figura 4.44. Assim como para o azul de metileno, os valores de $Q_{e(cal.)}$ não apresentaram resultados compatíveis com os valores obtidos experimentalmente.

No modelo cinético de pseudo-segunda ordem os valores de $Q_{e(cal.)}$ e K_2 foram obtidos a partir do intercepto e da inclinação da reta (*slop*) dos gráficos da Figura 4.45. De acordo com os dados da Tabela 4.10, os valores de $Q_{e(cal.)}$ apresentaram valores aproximados aos valores obtidos experimentalmente para as amostras S-PVP(II) e S-E-PVP(II), sendo estas as amostras que apresentaram valores de R^2 mais próximos da unidade.

Tabela 4.10 – Dados do estudo cinético para a adsorção de rodamina B

Amostras	$Q_{e(exp)}$ ($mg.g^{-1}$)	Modelo de Pseudo-primeira ordem			Modelo de Pseudo-segunda ordem		
		$Q_{e(cal.)}$ ($mg.g^{-1}$)	K_1 ($10^{-3}.min^{-1}$)	R^2	$Q_{e(cal.)}$ ($mg.g^{-1}$)	K_2 ($g.mg^{-1}.min^{-1}$)	R^2
S-PVP(I)	85,50	196,7	0,99	0,96	114,94	0,004	0,61
S-S-PVP(I)	92,05	147,4	1,47	0,95	119,05	0,006	0,83
S-PVP(II)	36,66	114,0	2,08	0,85	36,63	0,032	0,98
S-E-PVP(II)	70,36	127,5	1,79	0,86	70,42	0,028	0,98
CNS-PVP(I)	70,82	166,7	1,44	0,85	94,33	0,006	0,74
CNS-S-PVP(I)	80,63	195,5	1,06	0,92	126,58	0,003	0,60
CNS-PVP(II)	87,21	98,6	2,23	0,92	91,74	0,016	0,96
CNS-E-PVP(II)	80,13	74,6	2,66	0,95	86,73	0,015	0,96

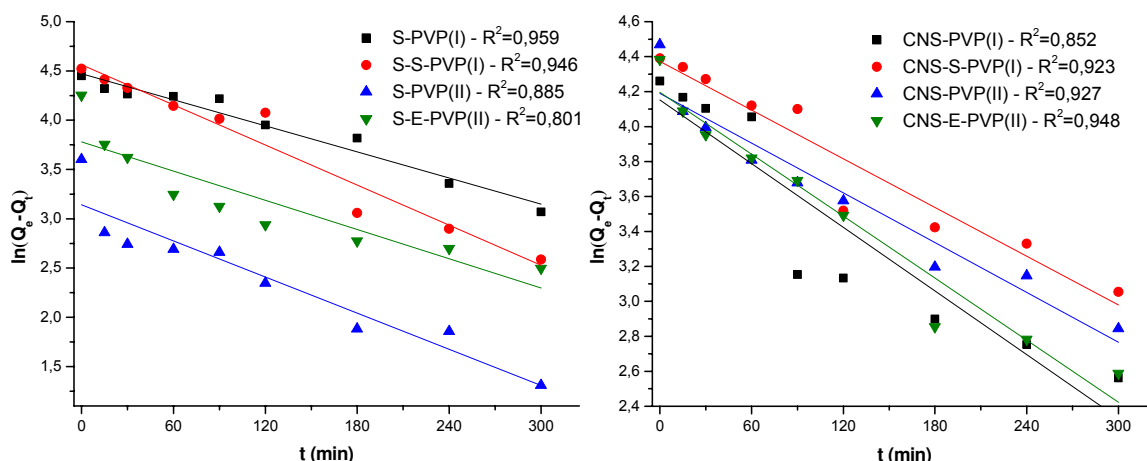


Figura 4.44 – Modelo de pseudo-primeira ordem para a RB.

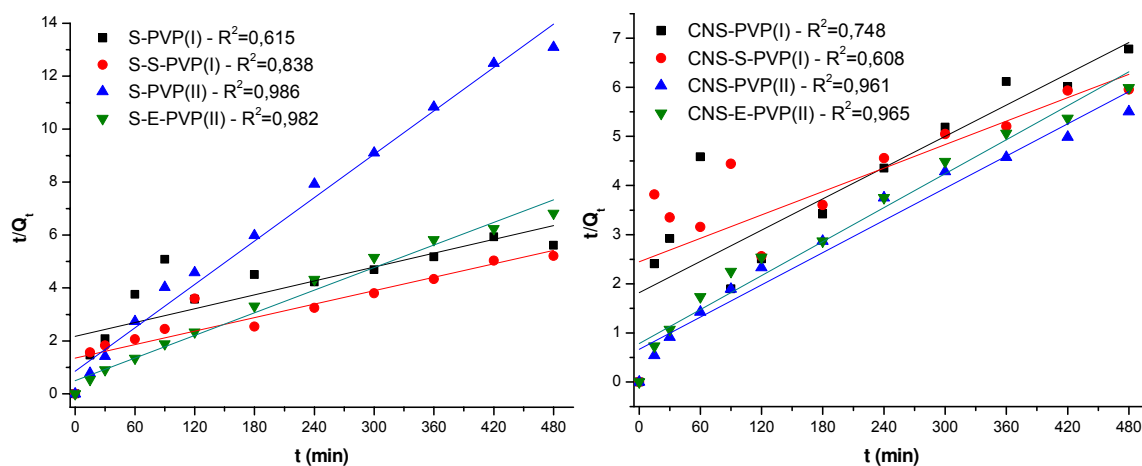


Figura 4.45 – Modelo de pseudo-segunda ordem para a RB.

A Figura 4.46 (a) e 4.46 (b) ilustra os gráficos de difusão intrapartícula para adsorção de rodamina B nas amostras de sílica e sílica/carbono-N, respectivamente. Os gráficos também apresentaram multilinearidade, indicando que a cinética de adsorção ocorre em mais de uma etapa, como descrito anteriormente. A partir das curvas ajustadas ao modelo de difusão intrapartícula (Fig. 4.46c e 4.46d), obtiveram-se os dados do coeficiente de difusão intrapartícula K_{di} e C , os dados estão listados na Tabela 4.10. O valor de C está relacionado com a camada limite, portanto quanto maior o valor de C maior a contribuição desta camada, os melhores valores foram para as amostras S-PVP(II) e S-E-PVP(II).

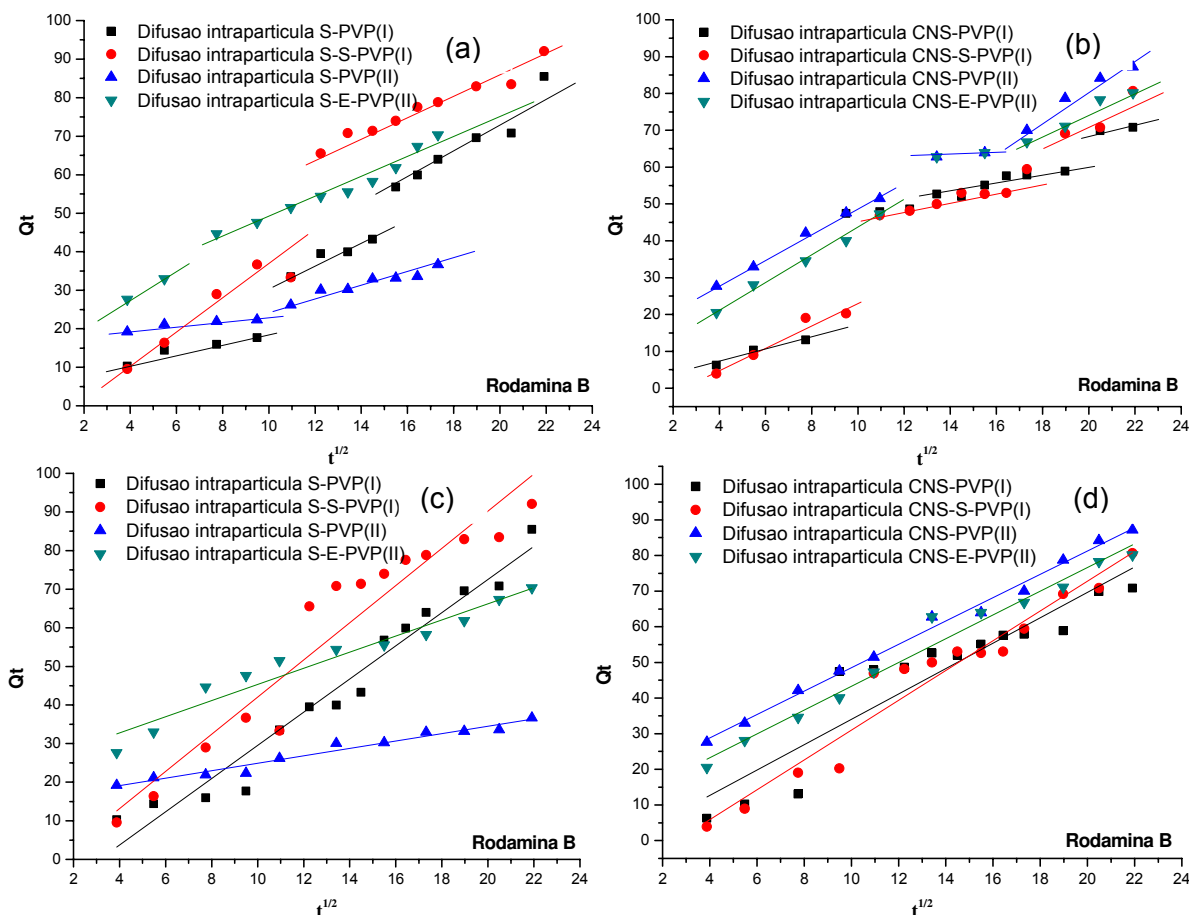


Figura 4.46 - Modelo de difusão intrapartícula para a rodamina B

De acordo com a Tabela 4.11 e analisando os gráficos da Figura 4.46 (c) e 4.46 (d), observa-se que os ajustes dos dados cinéticos experimentais ao modelo de difusão intrapartícula não resultaram em uma reta linear passando pela origem, no entanto, apresentaram valores de R^2 mais próximos da unidade do que os modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda ordem, indicando que o modelo de difusão intrapartícula se ajusta melhor para controlar a cinética da adsorção de rodamina B nas amostras estudadas, especialmente na amostra CNS-PVP(II) com R^2 igual a 0,993 (Kumar *et al.*, 2010).

Tabela 4.11 – Dados do de difusão intrapartícula para a adsorção de rodamina B

Amostras	K_{di} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{1/2}$)	C	R^2
S-PVP(I)	0,233	13,48	0,958
S-S-PVP(I)	0,208	6,14	0,914
S-PVP(II)	0,939	15,27	0,963
S-E-PVP(II)	0,478	24,40	0,941
CNS-PVP(I)	0,281	1,54	0,852
CNS-S-PVP(I)	0,239	10,81	0,944
CNS-PVP(II)	0,305	15,71	0,993
CNS-E-PVP(II)	0,300	9,95	0,976

4.3.5. Estudo Termodinâmico de Adsorção

De acordo com Equação 10, a constante K_c está relacionada com o processo de adsorção e dessorção no equilíbrio. Neste estudo, K_c foi determinada pela razão entre a concentração de adsorbato na superfície do adsorvente (Q_e) e a concentração de adsorbato remanescente em solução (C_e) utilizando os dados dos ensaios de adsorção das soluções com máxima concentração inicial de cada corante em 25, 35 e 45 °C, com valores de Q_e extrapolando para zero.

A Tabela 4.12 expõe os resultados obtidos a partir da equação de Van't Hoff (Equação 12) correspondente à adsorção de azul de metileno. Conforme os resultados, os valores negativos para a variação de entalpia padrão, ΔH° , em todas as amostras de sílica pura indicam que o processo é exotérmico, enquanto que para as amostras do híbrido sílica/carbono-N o processo é endotérmico em virtude dos valores positivos de ΔH° (Eftekhari *et al.*, 2010; Banerjee *et al.*, 2015).

O mesmo comportamento foi observado para a variação de entropia (ΔS°) em que as amostras de sílica pura apresentaram valores negativos e as amostras do híbrido sílica/carbono-N apresentaram valores positivos. Quando a variação de entropia (ΔS°) é menor que zero, indica que há uma diminuição no grau de desordem do sistema, uma vez que as moléculas do adsorbato tendem a se deslocar para superfície do adsorvente em camadas mais organizadas. Enquanto que há uma maior aleatoriedade das moléculas do adsorbato na interface sólido/líquido quando a variação de entropia é maior que zero.

Com relação à energia livre de Gibbs (ΔG°), o processo é espontâneo quando ΔG° é menor que zero. No entanto, os valores de ΔG° referentes às amostras de sílica pura S-PVP(I) e S-S-PVP(I) apresentaram-se positivo em todas as temperaturas estudadas. Para todas as amostras de sílica pura, os valores de ΔG° diminuem quando a temperatura reduz de 45°C (318K) para 25°C (298K), implicando que a espontaneidade do processo pode ser obtida em temperaturas inferiores a 25°C. As amostras S-PVP(II) e S-E-PVP(II), por exemplo, apresentaram valores negativos em 25°C e valores positivos em temperaturas superiores.

As amostras CNS-PVP(I) e CNS-S-PVP(I) apresentaram-se não espontânea, com valores de ΔG° positivo em todas as temperaturas, enquanto que as CNS-PVP(II) e CNS-E-PVP(II) apresentaram-se espontâneas em todas as temperaturas. Em contraste com as amostras de sílica pura, os valores de ΔG° das amostras do híbrido sílica/carbono-N diminuem quando a temperatura aumenta de 25°C para 45°C, portanto, a espontaneidade do sistema pode ser favorecida em temperaturas superiores a 45°C. Estes resultados estão relacionados com a natureza exotérmica e endotérmica dos processos de adsorção

utilizando as amostras de sílica pura e as amostras do híbrido como adsorvente, respectivamente.

Por definição a adsorção é uma reação exotérmica, espontânea e com baixo grau de desordem. Porém, entende-se que o aumento da temperatura pode fazer com que a ação dos grupos superficiais seja minimizada e, portanto pode controlar o processo de adsorção através da difusão das moléculas do adsorbato nos poros do adsorvente, pois o aumento da temperatura aumenta a mobilidade das moléculas do adsorbato. Além disso, segundo Donia *et al.* (2009), os valores de positivos de ΔS podem estar relacionados com o aumento da agitação das moléculas do sistema devido à liberação de água de moléculas de hidratação na superfícies e nos poros das amostras. Esta liberação é provocada pelo calor adsorvido e consumido na desidratação dos sítios ativos, facilitando a interação do adsorbato com o adsorvente. Portanto, a reação é espontânea, como indica os valores de ΔG° das amostras CNS-PVP(II) e CNS-E-PVP(II), os quais se tornam mais negativos à medida que a temperatura aumenta.

Tabela 4.12 – Parâmetros termodinâmicos de adsorção de AM em amostras de sílica

S-PVP(I)				
T(K)	lnKc	ΔG° (KJ.mol ⁻¹)	ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
298	-1,26	3,41		
308	-1,85	4,33	-25,0	-95,2
318	-1,89	5,32		
S-S-PVP(I)				
T(K)	lnKc	ΔG° (KJ.mol ⁻¹)	ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
298	-0,73	2,18		
308	-1,73	3,64	-41,39	-146,2
318	-1,77	5,10		
S-PVP(II)				
T(K)	lnKc	ΔG° (KJ.mol ⁻¹)	ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
298	0,07	-0,12		
308	-0,08	0,11	-6,9	-22,9
318	-0,11	0,33		
S-E-PVP(II)				
T(K)	lnKc	ΔG° (KJ.mol ⁻¹)	ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
298	0,05	-0,04		
308	-0,21	0,34	-11,91	-39,83
318	-0,25	0,76		

Tabela 4.13 – Parâmetros termodinâmicos de adsorção de AM em amostras de sílica/carbono-N

CNS-PVP(I)				
T(K)	lnKc	ΔG (KJ.mol ⁻¹)	ΔH (KJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
298	-0,69	1,67		
308	-0,56	1,57	4,58	9,78
318	-0,58	1,47		
CNS-S-PVP(I)				
T(K)	lnKc	ΔG (KJ.mol ⁻¹)	ΔH (KJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
298	-1,55	3,85		
308	-1,29	3,33	19,59	52,8
318	-1,05	2,80		
CNS-PVP(II)				
T(K)	lnKc	ΔG (KJ.mol ⁻¹)	ΔH (KJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
298	0,36	-0,77		
308	0,39	-1,26	13,85	49,05
318	0,72	-1,75		
CNS-E-PVP(II)				
T(K)	lnKc	ΔG (KJ.mol ⁻¹)	ΔH (KJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
298	0,15	-0,28		
308	0,28	-0,88	17,38	59,27
318	0,59	-1,47		

De acordo com os dados termodinâmicos referentes aos processos de adsorção de rodamina B na superfície das amostras de sílica pura, os quais estão dispostos na Tabela 4.15, os parâmetros negativos de ΔH° e ΔS° para todas as amostras indicam que a adsorção é um processo exotérmico e com um baixo grau de desordem, respectivamente (Hayeeye *et al.*, 2017).

As amostras S-PVP(I) e S-PVP(II) possuem valores positivos de ΔG° , indicando que nos processos de adsorções envolvendo estas amostras, as reações tem um comportamento não espontâneo. A adsorção envolvendo a amostra S-S-PVP(I) é espontânea em todas as temperaturas ($\Delta G^\circ < 0$), enquanto que para a amostra S-E-PVP(II) a não espontaneidade é observada apenas quando a reação ocorre em 45°C. Devido à natureza exotérmica das reações envolvendo estas amostras, os valores de ΔG° tornam-se menores a medida que a temperatura diminui.

A adsorção de rodamina B nas amostras CNS-PVP(I) e CNS-PVP(II) CNS-S-PVP(I) e CNS-E-PVP(II) (Tab. 4.17) apresentam comportamento semelhante à adsorção de azul de metileno para estas mesmas amostras, com valores de ΔH° e ΔS° positivo em todas as temperaturas. A adsorção envolvendo as amostras CNS-PVP(I) e CNS-S-PVP(I) possuem valores de ΔG° maiores que zero em todas as temperaturas. A amostra CNS-PVP(II) e a amostra CNS-E-PVP(II) são não espontânea em 25°C. Devido à natureza endotérmica das reações envolvendo estas amostras, os valores de ΔG° tornam-se menores à medida que a temperatura aumenta.

Tabela 4.14 – Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de rodamina B

S-PVP(I)				
T(K)	lnKc	ΔG° (KJ.mol ⁻¹)	ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
298	-0,83	2,06		
308	-0,88	2,24	-3,30	-18,0
318	-0,92	2,42		
S-S-PVP(I)				
T(K)	lnKc	ΔG° (KJ.mol ⁻¹)	ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
298	-0,96	-12,99		
308	-1,05	-12,85	-15,08	-7,01
318	-1,35	-12,84		
S-PVP(II)				
T(K)	lnKc	ΔG° (KJ.mol ⁻¹)	ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
298	-0,29	0,72		
308	-0,56	1,43	-20,41	-70,92
318	-0,81	2,14		
S-E-PVP(II)				
T(K)	lnKc	ΔG° (KJ.mol ⁻¹)	ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
298	0,57	-1,45		
308	0,10	-0,161	-39,73	-128,47
318	-0,44	1,12		

Tabela 4.15 – Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de rodamina B

CNS-PVP(I)				
T(K)	lnKc	ΔG° (KJ.mol ⁻¹)	ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
298	-0,31	0,77		
308	-0,29	0,73	2,11	4,49
318	-0,25	0,68		
CNS-S-PVP(I)				
T(K)	lnKc	ΔG° (KJ.mol ⁻¹)	ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
298	-0,88	2,21		
308	-0,84	2,12	4,71	8,40
318	-0,76	2,04		
CNS-PVP(II)				
T(K)	lnKc	ΔG° (KJ.mol ⁻¹)	ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
298	-0,58	1,38		
308	0,63	-1,48	86,35	285
318	1,61	-4,33		
CNS-E-PVP(II)				
T(K)	lnKc	ΔG° (KJ.mol ⁻¹)	ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
298	-0,32	0,63		
308	0,75	-1,60	67,10	222,94
318	1,34	-3,82		

5. CONCLUSÕES

Em virtude dos resultados obtidos pode-se concluir que:

- Nanofibras de sílica e sílica/carbono-N com propriedades adsorptivas de azul de metileno e rodamina B foram sintetizadas com sucesso pela técnica SBS.
- A formação das nanofibras polímero/precursor foi favorecida pela adaptação do aparato original da SBS com uma fonte de aquecimento (forno tubular) para promover a rápida evaporação do solvente e estiramento das nanofibras que são direcionadas ao coletor.
- O PVP, independente da massa molar, apresentou propriedades para ser utilizado como auxiliar na fiação das nanofibras via SBS e como fonte de carbono e de nitrogênio ao mesmo tempo. Tanto o surfactante KP188 quanto a emulsão de óleo de girassol apresentaram potencial como agentes formadores de poros nas nanofibras.
- As nanofibras precursoras foram facilmente convertidas em nanofibras de sílica quando calcinadas a 550 °C em cadinho aberto e convertidas em nanofibras híbrida sílica/carbono-N pela carbonização via pirólise do PVP quando as nanofibras precursoras foram calcinadas com o cadinho fechado, restringindo o fluxo de ar (atmosfera oxidante) em seu interior.
- A presença de carbono e nitrogênio nas nanofibras de sílica/carbono-N foi confirmada por análise química elementar e pelo deslocamentos das bandas nos espectros de infravermelho quando comparados com os espectros das nanofibras de sílica pura.
- As nanofibras apresentaram diâmetros médios na faixa de nanômetros e área superficial relativamente alta. O diâmetro médio das amostras variou entre $202 \pm 155 \text{ nm}$ e $545 \pm 324 \text{ nm}$ e a área superficial variou de $54,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para $385,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.
- As nanofibras de sílica e as nanofibras de sílica/carbono-N apresentaram melhor desempenho na adsorção de azul de metileno do que na adsorção de rodamina B. Sendo que a capacidade máxima adsorvida de $397,48 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ e $142,77 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ para adsorção de azul de metileno e rodamina B, respectivamente, foi atribuída as nanofibras híbridas sílica/carbono-N.
- Os dados da adsorção de azul de metileno nas amostras de sílica e nas amostras de sílica/carbono-N foram melhores ajustados ao modelo de isoterma de Langmuir, enquanto que os dados experimentais referente à adsorção de rodamina B foram melhores ajustados ao modelo de isoterma de Freundlich. O modelo de pseudo-segunda e o modelo de difusão intrapartícula foram melhor ajustados aos dados cinéticos da adsorção de azul de metileno e rodamina B, respectivamente, para todas as amostras estudadas. Enquanto que os dados termodinâmicos indicaram que tanto

para o azul de metileno quanto para a rodamina B, as adsorções nas nanofibras de sílica são de natureza exotérmico e nas amostras híbridas sílica/carbono-N são processos de natureza endotérmicos.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Produzir e caracterizar nanofibras de sílica-carbono-N tratadas termicamente em diferentes temperaturas (600 – 1000°C) para avaliar a morfologia e a microestrutura em função da temperatura.
- Analisar a capacidade de adsorção de novos contaminantes como metais pesados.
- Preparar uma membrana de filtração com as nanofibras e realizar ensaios de adsorção em sistemas de fluxo contínuo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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, p. 635-643, 2013.

AGUADO, J.; ARSUAGA, J. M.; ARENCIBIA, A.; LINDO, M.; GASCÓN, V. Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica. **Journal of Hazardous Materials**, 163, p. 213–221, 2009.

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

ALKOY, M. E.; 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), p. 2566-2570, 2009.

AN, G. H.; JEONG, S. Y.; SEONG, T. Y.; AHN, H. J. One-pot fabrication of hollow SiO₂ nanowires via an electrospinning technique. **Materials Letters**, 65, p. 2377–2380, 2011.

ARAGHI, S. H. ENTEZARI, M. H. Amino-functionalized silica magnetite nanoparticles for the simultaneous removal of pollutants from aqueous. **Applied Surface Science**, 333, p. 68–77, 2015.

ATIA, A. A.; DONIA, A. M.; AL-AMRANI, W. A. Adsorption/desorption behavior of acid orange 10 on magnetic silica modified with amine groups. **Chemical Engineering Journal**, 150, p. 55–62, 2009.

AZAD A. M. Fabrication of transparent alumina (Al₂O₃) nanofibers by electrospinning. **Materials Science and Engineering A**, 435-436 p. 468-473, 2006a.

AZAD A. M. Fabrication of yttria-stabilized zirconia nanofibers by electrospinning. **Materials Letters**, 60(1), p. 67-72, 2006b.

AYAD, M. M.; SALAHUDDIN, N. A.; EL-NASR, A. A.; TORAD, N. L. Amine-functionalized mesoporous silica KIT-6 as a controlled release drug delivery Carrier. **Microporous and Mesoporous Materials**, 229, p. 166-177, 2016.

BANERJEE, S.; GAUTAM, R. K.; JAISWAL, A.; CHATTOPADHYAYA, M. C.; SHARMA, Y. C. Rapid scavenging of methylene blue dye from a liquid phase by adsorption on alumina nanoparticles. **The Royal Society of Chemistry**, 5, p. 14425–14440, 2015.

BATTOOL, S. S.; IMRAN, Z.; ISRAR-QADIR, M.; JAMIL-RANA, S.; USMAN, M.; JAMIL, H.; RAFIQ, M. A.; HASAN, M. M.; NUR, O.; WILLANDER, M. Silica nanofibers based impedance type humidity detector prepared on glass substrate. **Vacuum**, 87, p. 1-6, 2013.

BEHRENS, A. D.; CASEY, B. J.; SIKORSKI, M. J.; WU, K. L.; TUTAK, W.; SANDLER, A. D.; KOFINAS, P. In Situ Deposition of PLGA Nanofibers via Solution Blow Spinning. **ACS Macro Letter**, 3, p. 249–254, 2014.

BIANCO, G.; SOLDI, M. S.; PINHEIRO, E. A.; PIRES, A. T. N.; GEHLEN, M. H.; SOLDI V. Thermal stability of poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone-co-methacrylic acid) copolymers in inert atmosphere. **Polymer Degradation and Stability**, 80, p. 567-574, 2003.

BILBAO-SAINZ, C.; CHIOU, B. R.; VALENZUGELA-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, p. 1–10, 2014.

BISWAS, A.; PARK, H.; SIGMUND, W. M. Flexible ceramic nanofiber mat electrospun from TiO₂–SiO₂ aqueous sol. **Ceramics International**, 38, p. 883-886, 2012.

BOGATYREV, V. M.; BORISENKO, N. V.; POKROVSKII, V. A. Thermal Degradation of Polyvinylpyrrolidone on the Surface of Pyrogenic Silica. **Russian Journal of Applied Chemistry**, 74(5), p. 839-844, 2001.

BONAN, R. F.; BONAN, P. R. F.; BATISTA, A. U. D.; SAMPAIO, F. C.; ALBUQUERQUE, A. J. R.; MORAES, M. C. B.; MATOSO, L. H. C.; GLENN, G. M.; MEDEIROS, E. S.; OLIVEIRA, J. E. In vitro antimicrobial activity of solution blow spun poly(lactic acid)/polyvinylpyrrolidone nanofibers loaded with Copaiba (*Copaifera* sp.) oil. **Materials Science and Engineering C**, 48, p. 372-377, 2015.

CARVALHO, N. B.; LIMA, A. S.; SOARES, C. M. F. Uso de sílicas modificadas para imobilização de lípases. **Química Nova**, 38(3), p. 399-409, 2015.

CENA, C. R.; TORSONI, G. B.; ZADOROSNY, L.; MALMONGE, L. F.; CARVALHO, C. L.; MALMONGE, J. A. BSCCO superconductor micro/nanofibers produced by solution blow spinning Technique. *Ceramics International*, 43, p. 7663–7667, 2017.

CETIN, S.S.; USLU, I.; AYTIMUR, A.; OZCELIK, S. Characterization of Mg doped ZnO nanocrystallites prepared via electrospinning. ***Ceramics International***, 38(5), p. 4201-4208, 2012.

CHEN, S.; HOU, H.; HARNISCH, F.; PATIL, S. A.; CARMONA-MARTINEZ, A. A.; AGARWAL, S.; ZHANG, Y.; SINHA-RAY, S.; YARIN, A. L.; GREINER, A.; SCHRÖDER, U. Electrospun and solution blown three-dimensional carbon fiber nonwovens for application as electrodes in microbial fuel cells. ***Energy Environmental Science***, 4, p. 1417–1421, 2011.

CHEN, D.; ZENG, Z.; ZENG, Y.; ZHANG, F.; WANG, M. Removal of methylene blue and mechanism on magnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ nanocomposite from aqueous solution. ***Water Resources and Industry***, 15, p. 1–13, 2016.

CHEN, Y.; HU, Y.; SHEN, Z.; CHEN, R.; HE, X.; ZHANG, X.; LI, Y.; WU, K. Hollow core@shell structured silicon@carbon nanoparticles embed in carbon nanofibers as binder-free anodes for lithium-ion batteries. ***Journal of Power Sources***, 342, p. 467-475, 2017.

CHENG, B.; TAO, X. X.; SHI, L.; YAN, G.; ZHUANG, X. Fabrication of ZrO_2 ceramic fiber mats by solution blowing process, ***Ceramics International***, 40, p. 15013-15018, 2014.

CHENG, W. Y.; LI, N.; PAN, Y. Z.; JIN, L. H. The Adsorption of Rhodamine B in Water by Modified Zeolites, ***Modern Applied Science***, 10(5), p. 67-76, 2016.

CHUANGCHOTE, S.; SAGAWA, T.; YOSHIKAWA, S. Electrospinning of poly(vinyl pyrrolidone): Effects of solvents on electrospinnability for the fabrication of poly(*p*-phenylene vinylene) and TiO_2 nanofibers. ***Journal of applied polymer science***, 114(51), p. 2777–2791, 2009.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA, Resolução Nº 357, **DOU nº 053**, p. 58-63, 18/03/2005.

COSTA, D. L.; LEITE, R. S.; NEVES, G. A.; SANTANA, L. N. L.; MEDEIROS, E. S.; MENEZES, R. R. Synthesis of TiO_2 and ZnO nano and submicrometric fibers by solution blow spinning. ***Materials Letters***, 183, p. 109–113, 2016.

DAI, H.; GONG, J.; KIM, H.; LEE, D. A novel method for preparing ultra-fine alumina-borate oxide fibers via electrospinning technique. **Nanotechnology**, 13(5), p. 674-677, 2002.

DAI, X.; SHIVKUMAR, S. Electrospinning of hydroxyapatite fibrous mats. **Materials Letters**, v. 61(13), p. 2735-2738, 2007.

DAI, Y.; LIU, W.; FORMO, E.; SUN, Y.; XIA, Y. Ceramic nanofibers fabricated by electrospinning and their applications in catalysis, environmental science, and energy technology. **Polymer Advanced Technology**, 22, p. 326-338, 2011.

DARISTOTLE, J. L.; BEHRENS, A. M.; SANDLER, A. D.; KOFINAS, P. A Review of the Fundamental Principles and Applications of Solution Blow Spinning. **ACS Applied Materials & Interfaces**. 8, p. 34951-34963, 2016.

DIRICAN, M.; YANILMAZ, M.; FU, K.; YILDIZ, O.; KIZIL, H.; HU, Y.; ZHANG, X. Carbon-Confining PVA-Derived Silicon/Silica/Carbon Nanofiber Composites as Anode for Lithium-Ion Batteries. **Journal of The Electrochemical Society**, 161 (14), p. 2197-2203, 2014.

DIRICAN, M.; YILDIZ, O.; LU, Y.; FANG, X.; JIANG, H.; KIZIL, H.; HU, Y.; ZHANG, X. Flexible binder-free silicon/silica/carbon nanofiber composites as anode for lithium-ion batteries. **Electrochimica Acta**, 169, p. 52-60, 2015.

EICK, B.; YOUNGBLOOD, J. SiC nanofibers by pyrolysis of electrospun preceramic polymers. **Journal of materials science**, v. 44(1), p. 160-165, 2009.

EFTEKHARI, S.; YANGJEH, A. H.; SOHRABNEZHAD. Application of AIMCM-41 for competitive adsorption of methylene blue and rhodamine B: Thermodynamic and kinetic studies. **Journal of Hazardous Materials**, 178, p. 349-355, 2010.

EL-ASSAR, M. R.; EL-KADY, M. F.; HASSAN, H. S.; AL-DEYAB, S. S. Synthesis and characterization of surface modified electrospun poly(acrylonitrile-co-styrene) nanofibers for dye decolorization. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 58, p. 274-282, 2016.

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, p. 47-49, 2015.

FERREIRA, O. P.; ALVES, O. L. Ecomateriais: desenvolvimento e aplicação de materiais porosos funcionais para proteção ambiental. **Química Nova**, 30(2), p. 464-467, 2007.

GAN, Y.; TIAN, N.; TIAN, X.; MA, L.; WANG, W.; YANG, C.; ZHOU, Z.; WANG, Y. Adsorption behavior of methylene blue on amine-functionalized ordered mesoporous alumina **Journal Porous Materials**, 22, p. 147–155, 2015.

GE, H.; WANG, C.; LIU, S.; HUANG, Z. Synthesis of citric acid functionalized magnetic graphene oxide coated corn straw for methylene blue adsorption. **Bioresource Technology**, 221, p. 419–429, 2016.

GERMI, T. A.; NEMATOLLAHZADEH, A. Bimodal porous silica microspheres decorated with polydopamine nano-particles for the adsorption of methylene blue in fixed-bed columns. **Journal of Colloid and Interface Science**, 470, p. 172-182, 2016.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. **Journal of Chemical Society**, p. 3973-3993, 1960.

GÓMEZ, J. M. G.; GALAN, J.; RODRÍGUEZ, A.; WALKER, G. M. Dye adsorption onto mesoporous materials: pH influence, kinetics and equilibrium in buffered and saline media. **Journal of Environmental Management**, 146, p. 355-361, 2014.

GONZÁLEZ-BENITO, J.; GONZALEZ-GAITANO, G.; XU, S.; CHIANG, M. Y. PVDF/TiO₂ nanocomposites prepared by solution blow spinning: Surface properties and their relation with *S. Mutans* adhesion. **Polymer Testing**, 58, p. 21-30, 2017.

GUO, G.; FAN, Y.; ZHANG, J. F.; HAGAN, J. L.; XU, X. Novel dental composites reinforced with zirconia–silica ceramic nanofibers. **Dental Materials**, v. 28, p. 360-368, 2012.

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

HAN, H.; WEI, W.; JIANG, Z.; LU, J.; ZHU, J.; XIE, J. Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption onto hydrophobic/hydrophilic silica aerogel. **Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engineer Aspects**, 509, p. 539–549, 2016.

HAYEEYE, F.; SATTAR, M.; CHINPA, W.; SIRICHOTE, O. Kinetics and thermodynamics of Rhodamine B adsorption by gelatin/activated carbon composite beads. **Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engineer Aspects**, 513, p. 259–266, 2017.

HE, H.; WANG, J.; LI, X.; ZHANG, X.; WENG, W.; HAN, G. Silica nanofibers with controlled mesoporous structure via electrospinning: From random to orientated. **Materials Letters**, 94, p. 100–103, 2013.

HOLOPAINEN, J.; RITALA, M. Rapid production of bioactive hydroxyapatite fibers via Electroblowing. **Journal of the European Ceramic Society**, 36, p. 3219–3224, 2016.

HOSSAIN, M.; KIM, A. The effect of acetic acid on morphology of PZT nanofibers fabricated by electrospinning. **Materials Letters**, 63, p. 789-792, 2009.

HU, X.; WANG, X.; LIU, J.; ZHANG, S.; JIANG, C.; HE, X. Fabrication of mesoporous dendritic silica nanofibers by using dendritic polyaniline templates. **Materials Chemistry and Physics**, 137, p. 17-21, 2012.

HUNTER, R. J. Introduction to modern colloid science. New York: Oxford University Press, 1993. 338p.

HYUN, Y.; CGOI, J. Y.; PARK, H. K.; BAE, J. Y.; LEE, C. S. Synthesis and electrochemical performance of mesoporous SiO₂-carbon nanofibers composite as anode materials for lithium secondary batteries. **Materials Research Bulletin** 82, p. 92–101, 2016.

JABLONSKI, A. E.; LANG, A. J.; VYAZOVKIN, S. Isoconversional kinetics of degradation of polyvinylpyrrolidone used as a matrix for ammonium nitrate stabilization, **Thermochemica Acta**, 474, p. 78-80, 2008.

JALALIAN, A.; GRISHIN, A. M. Biocompatible ferroelectric (Na,K)NbO₃ nanofibers. **Applied Physics Letters**, 100, p. 012904(1)-012904(4), 2012.

JI, L.; LIN, Z.; MEDFORD, A. J.; ZHANG, X. Porous carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile/SiO₂ composites as an energy storage material. **Carbon**, 47, p. 3346 –3354, 2009.

JI, G.; ZHU, G.; WANG, X.; WEI, Y.; YUAN, J.; GAO, C. Preparation of amidoxime functionalized SBA-15 with platelet shape and adsorption property of U(VI). **Separation and Purification Technology**, 174, p. 455–465, 2017.

JOO, J. B.; PARK, J.; YI, J. Preparation of polyelectrolyte-functionalized mesoporous silicas for the selective adsorption of anionic dye in an aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, 168, p. 102–107, 2009.

KESHTKAR, A. R.; TABATABAEEFAR, A.; VANEGHI, A. S.; MOOSAVIAN, M. A. Electrospun polyvinylpyrrolidone/silica/3-aminopropyltriethoxysilane composite nanofiber adsorbent: Preparation, characterization and its application for heavy metal ions removal from aqueous solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 4, p. 1248–1258, 2016.

KHANSARI, S.; SINHA-RAY, S.; YARIN, A. L.; POURDEYHIMI, B. Stress-strain dependence for soy-protein nanofiber mats. **Journal of Applied Physics**, 111, 044906 (1-12), 2012.

KHATTAB, T. A.; REHAN, M.; ALY, S. A.; HAMOUDA, T.; HAGGAG, K.M.; KLAPÖTKE, T. M. Fabrication of PAN-TCF-Hydrazone Nanofibers by Solution Blowing Spinning Technique: Naked-eye Colorimetric Sensor. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 17, p. 2213-3437, 2017.

KIM, S. Y.; KIM, B. H.; YANG, K. S.; KIM, K. Y. The formation of silica nanoparticles on the polyacrylonitrile-based carbon nanofibers by graphene via electrospinning. **Materials Letters**, 71. p. 74–77, 2012.

KIM, S. Y.; KIM, B. H. Silica decorated on porous activated carbon nanofiber composites for high-performance supercapacitors. **Journal of Power Sources**, 328, p. 219-227, 2016.

KRISSANASAERANEE, M.; VONGSETSKUL, T.; RANGKUPAN, R.; SUPAPHOL, P.; WONGKASEMJIT, S. Preparation of ultra-fine silica fibers using electrospun poly(vinyl alcohol)/silatrane composite fibers as precursor. **Journal of American Ceramic Society**, 91(9), p. 2830-2835, 2008.

KUMAR, P. S.; RAMALINGAM, S.; SENTHAMARAI, C.; NIRANJANAA, M.; VIJAYALAKSHMI, P.; SIVANESAN, S. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. **Desalination**, 261 p. 52–60, 2010.

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Parte I. **Journal of the American Chemical Society**, 38, p. 2221-2295, 1916.

LI, D.; HERRICKS, T.; XIA, Y. Magnetic nanofibers of nickel ferrite prepared by electrospinning. **Applied Physics Letters**, 83, p. 4586-4588, 2003.

LI, J. Y.; DAI, H.; LI, Q.; ZHONG, X. H.; MA, X. F.; MENG, J.; CAO, X. Q. Lanthanum zirconate nanofibers with high sintering-resistance. **Materials Science and Engineering**, 133, p. 209-212, 2006.

LI, S.; YUE, X.; JING, Y.; BAI, S.; DAI, Z. Fabrication of zonal thiol-functionalized silica nanofibers for removal of heavy metal ions from wastewater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical. Engineer Aspects*, 380, p. 229– 233, 2011.

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, p. 409-15, 2015.

LI, S.; JIA, Z.; LI, Z.; LI, Y.; ZHU R. Synthesis and characterization of mesoporous carbon nanofibers and its adsorption for dye in wastewater. **Advanced Powder Technology**, 27, p. 591–598, 2016 a.

LI, Y.; LI, K.; SU, M.; REN, Y.; LI, Y.; CHEN, J.; LI, L. Fabrication of carbon/SiO₂ composites from the hydrothermal carbonization process of polysaccharide and their adsorption performance. **Carbohydrate Polymers**, 153, p. 320–328, 2016 b.

LI, X.; ZHAO, Y.; BAI, Y.; ZHAO, X.; WANG, R.; HUANG, Y.; LIANG, Q.; HUANG, Z. A Non-Woven Network of Porous Nitrogen-doping Carbon Nanofibers as a Binder-free Electrode for Supercapacitors. **Electrochimica Acta**, 230, p. 445–453, 2017.

LI, L.; LIU, P.; ZHU, K.; WANG, J.; TAI, G.; LIU, J. Flexible and robust N-doped carbon nanofiber film encapsulating uniformly silica nanoparticles: Free-standing long-life and low-cost electrodes for Li- and Na-Ion batteries. **Electrochimica Acta**, 235, p. 79–87, 2017.

LIAN, F.; CUI, G.; LIU, Z.; DUO, L.; ZHANG, G.; XING, B. One-step synthesis of a novel N-doped microporous biochar derived from crop straws with high dye adsorption capacity. **Journal of Environmental Management**, 176, p. 61-68, 2016.

LIU, M.; SONG, F.; SHEN, X.; ZHU, Y. Effects of strontium silicate on structure and magnetic properties of electrospun strontium ferrite nanofibers. **Journal Sol-Gel Science Technology**, 56, p. 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, p. 448-454, 2011.

LIU, Z.; MIAO, Y-E.; LIU, M.; DING, Q.; TJIU, W.; CUI, X.; LIU, T. Flexible polyaniline-coated $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ nanofiber membranes with enhanced visible-light photocatalytic degradation performance. **Journal of Colloid and Interface Science**, 424, p. 49-55, 2014.

LU, Y.; FU, K.; ZHANG, S.; LI, Y.; CHEN, CHEN.; ZHU, J.; YANILMAZ, M.; DIRICAN, M.; ZHANG, X. Centrifugal spinning: A novel approach to fabricate porous carbon fibers as binder-free electrodes for electric double-layer capacitors. **Journal of Power Sources**, 273, p. 502-510, 2015.

MALWAL, D.; GOPINATH, P. Efficient adsorption and antibacterial properties of electrospun CuO-ZnO composite nanofibers for water remediation. **Journal of Hazardous Materials**, 321, p. 611–621, 2017.

MAHAPATRA, A.; MISHRA, B. G.; HOTA, G.; Electrospun $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanocomposite fibers as efficient adsorbent for removal of heavy metal ions from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, 258– 259, p. 116– 123, 2013.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. Unit Operations of Chemical Engineering, 5^a ed. McGraw-Hill Book Company, 1993.

McCANN, J. T.; LI, D.; XIA, Y. Electrospinning of nanofibers with core-sheath, hollow, or porous structures. **Journal of Materials Chemistry**, 15(7), p. 735-738, 2005.

McKay, G.; Otterburn, M. S.; Sweeney, A. G. The removal of colour from effluent using various adsorbents – III. Silica: rate processes. **Water Research**. v. 14, p. 15-20, 1980.

McKay, G. Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters. Florida: CRC Press, 1996.

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, p. 2322-2330, 2009.

MEDEIROS, E. L. G.; BRAZ, A. L.; PORTO, I. J.; MENNER, A.; BISMARCK, A.; BOCCACCINI, A. R.; LEPRY, W. C.; NAZHAT, S. N.; MEDEIROS, E. S.; BLAKER, J. J. Porous Bioactive Nanofibers via Cryogenic Solution Blow Spinning and Their Formation into 3D Macroporous Scaffolds. **ACS Biomaterials Science & Engineering**, 2, p. 1442–1449, 2016.

MOHAMMADI, A.; MOGHADDAS, J. Synthesis, adsorption and regeneration of nanoporous silica aerogel and silica aerogel-activated carbon composite. **Chemical engineering research and design**, 94, p. 475–484, 2015.

NAGAMINE, S.; KOSAKA, K.; TOHYAMA, S.; OHSHIMA, M. Silica nanofiber with hierarchical pore structure templated by a polymer blend nanofiber and surfactant micelle. **Materials Research Bulletin**, 50, p. 108-112, 2014.

NAKANE K.; MATSUOKA, S.; GAO S.; YONEZAWA, S.; KIM, J. H.; OGATA, N. Formation of inorganic nanofibers by heat-treatment of poly(vinyl alcohol)-zirconium compound hybrid nanofibers. **Journal of Mining and Metallurgy**, 49(1), p. 77-82, 2013.

NATARAJ, S. K.; YANG, K. S.; AMINABHAVI, T. M. Polyacrylonitrile-based nanofibers—A state-of-the-art review. **Progress in Polymer Science**, 37, p. 487– 513, 2012.

NEWSOME, T. E.; OLESIK, S. Electrospinning Silica/Polyvinylpyrrolidone Composite Nanofibers, **Journal Applied Polymer Science**, v. 131, p. 40966(1-9), 2014a.

NEWSOME, T. E.; OLESIK, S. Silica-based nanofibers for electrospun ultra-thin layer chromatography, **Journal of Chromatography A**, 1364, p. 261-270, 2014b.

OLIVEIRA, J. E.; MORAES, E. A.; COSTA, R. G. F.; AFONSO, A. S.; 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**, 5, p. 3396-3405, 2011a.

OLIVEIRA, J. E.; ZUCALOTTO, V.; MATTOSO, L. H. C.; MEDEIROS, E. S. Multi-walled carbon nanotubes and poly(lactic acid) nanocomposite fibrous membranes prepared by solution blow spinning. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 12(3), p. 2733-2741, 2011b.

OLIVEIRA, J. E.; MATTOSO, L. H. C.; MEDEIROS, E. S.; ZUCALOTTO, V. Poly (lactic acid)/carbon nanotube fibers as novel platforms for glucose biosensors. **Biosensors**, 2(1), p. 70-82, 2012.

OVCHINNIKOV, O. V.; EVTUKHOVA, A. V.; KONDRATENKO, T. S.; SMIRNOV, M. X.; KHOKHLOV, V. Y.; ERINA, O. V. Manifestation of intermolecular interactions in FTIR spectra of methylene blue molecules. **Vibrational Spectroscopy**, 86, p. 181–189, 2016.

OTHMAN, R. N.; KINLOCH, Y. A.; WILKINSON, N. A. Synthesis and characterisation of silica–carbon nanotube hybrid microparticles and their effect on the electrical properties of poly(vinyl alcohol) composites. **CARBON**, 60, p. 461–470, 2013.

PARIZE, D. D. S.; FOSCHINI, M. M.; OLIVEIRA, J. P. K.; GLENN, M. G.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Solution blow spinning: parameters optimization and effects on the properties of nanofibers from poly(lactic acid)/dimethyl carbonate solutions. **Journal of Materials Science**, 51, p. 4627–4638, 2016.

PASCHOALIN, R. T.; TRALDI, B.; AYDIN, G.; OLIVEIRA, J. E.; RÜTTEN, S.; MATTOSO, L. H. C.; ZENKE, M.; SECHI, A. Solution blow spinning fibres: New immunologically inert substrates for the analysis of cell adhesion and motility. **Acta Biomaterialia**, 51, p. 161–174, 2017.

PIRZADA, T.; ARVIDSON, S. A.; SAQUING, C. D.; SHAH, S. S.; KHAN, S. A. Hybrid Carbon Silica Nanofibers through Sol–Gel Electrospinning. **Langmuir**, 30, p. 15504-15513, 2014.

RAMASESHAN R.; SUNDARRAJAN S.; JOSE R.; RAMAKRISHNA, S. Nanostructured ceramics by electrospinning, **Journal of applied physics**, 102, p. 111101-111101-17, 2007.

REN, L.; PASHAY, K.; FARD, H. R.; KOTHA, S. P.; TASCIUC, T. B.; OZISIK, R. Engineering the coefficient of thermal expansion and thermal conductivity of polymers filled with high aspect ratio silica nanofibers. **Composites: Part B**, 58, p. 228-234, 2014.

REN, L.; KOTHA, S. P. Centrifugal jet spinning for highly efficient and large-scale fabrication of barium titanate nanofibers. **Materials Letters**, 117, p. 153–157, 2014.

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, p. 16230–16234, 2016.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SANGMANEE, M.; MAENSIRI, S. Nanostructures and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) fabricated by electrospinning. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, 7, p. 167-177, 2009.

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

SCHAWALLER D.; CLAU B.; BUCHMEISER M. R. Ceramic filament fibers – A Review. **Macromolar Materials Engineering**, 297(6), p. 502-522, 2012.

SEKAK, K. A.; LOWE, A. Structural and Thermal Characterization of Calcium Cobaltite Electrospun Nanostructured Fibers. **Journal of American Ceramic Society**, 94(2), p. 611-619, 2011.

SHU, Z.; CHEN, Y.; ZHOU, J.; LI, T.; YU, D.; WANG, Y. Nanoporous-walled silica and alumina nanotubes derived from halloysite: controllable preparation and their dye adsorption applications. *Applied Clay Science*, 112–113, p. 17–24, 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), p. 395-407, 2006.

SILVA, T. H.; OLIVEIRA, J. E.; MEDEIROS, E. S. Obtenção de micro e nanofibras de PVC pela técnica de Fiação por Sopros em Solução. **Polímeros**, 25(2), p. 229-235, 2015.

SONG F.; SHEN, X.; LIU, M.; XIANG, J. Microstructure, magnetic properties and exchange-coupling interactions for one-dimensional hard/soft ferrite nanofibers. **Journal of Solid State Chemistry**, 185, p. 31-36, 2012.

SOUZA, M. A.; SAKAMOTO, K. Y.; MATTOSO, L. H. C. Release of the diclofenac sodium by nanofibers of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) obtained from electrospinning and solution blow spinning. **Journal of Nanomaterials**. 2014, p. 1-8, 2014.

SZILA'GYI, I. M.; SANTALA, E.; HEIKKILÉ, M.; KEMELL, M.; NIKITIN, T.; KHRIACHTCHEV, L.; RITALA, M.; LESKELÉ, M. Thermal study on electrospun polyvinylpyrrolidone/ammonium metatungstate nanofibers: optimising the annealing conditions for obtaining WO₃ nanofibers. **Journal Thermal Analytical Calorimetry**, 105(1), p. 73-81, 2011.

TAI, M. H.; JUAY, J.; SUN, D. D.; LECKIE, J. O. Carbon-silica composite nanofiber membrane for high flux separation of water-in-oil emulsion – Performance study and fouling mechanism. **Separation and Purification Technology**, 156, p. 952–960, 2015.

TENG, M.; WANG, H.; LI, F.; ZHANG, B. Thioether-functionalized mesoporous fiber membranes: Sol-gel combined electrospun fabrication and their applications for Hg²⁺ removal. **Journal of Colloid and Interface Science**, 355, p. 23–28, 2011.

TOMECKA, E.; WOJASINSKI, M.; JASTRZEBSKA, E.; CHUDY, M.; CIACH, T.; BRZOZKA, Z. Poly(L-lactic acid) and polyurethane nanofibers fabricated by solution blow spinning as potential substrates for cardiac cell culture. **Materials Science and Engineering C**, 75, p. 305–316, 2017.

TONG, H. W.; MUTLU, B. R.; WACKETT, L. P.; AKSAN, A. Silica/PVA biocatalytic nanofibers, **Materials Letters**, 111, p. 234–237, 2013.

TSAI, C. H.; CHANG, W. C.; WU, C. E.; KAO, H. M. Functionalization of cubic mesoporous silica SBA-16 with carboxylic acid via one-pot synthesis route for effective removal of cationic dyes. **Journal of Hazardous Materials**, 309, p. 236–248, 2016.

TUTAK, W.; SARKAR, S.; LIN-GIBSON, S.; FAROOQUE, T. M.; JYOTSNENDU, G.; WANG, D.; KOHN, J.; BOLIKAL, D.; SIMON JR, C. G. The support of bone marrow stromal cell differentiation by airbrushed nanofiber scaffolds. **Biomaterials**, 34, p. 2389 - 2398, 2013.

VALLE-VIGÓN, P.; SEVILLA, M.; FUERTES, A. B. Functionalization of mesostructured silica-carbon composites. **Materials Chemistry and Physics**, 139, p. 281-289, 2013.

WANG, X.; ZHAO, M.; LIU, F.; JIA, J.; LI, X.; CAO, L. C₂H₂ gas sensor based on Ni-doped ZnO electrospun nanofibers. **Ceramics International**, 39, p. 2883–2887, 2013.

WANG, Q.; LI, B. Z.; LI, Y. Preparation and characterization of helical carbon/silica nanofibers with lamellar mesopores on the surfaces. **Chinese Chemical Letters**, 25, p. 253–256, 2014.

WANG, D.; WANG, J. Electrospinning Polyvinyl alcohol/silica-based nanofiber as highly efficient adsorbent for simultaneous and sequential removal of Bisphenol A and Cu(II) from water. **Chemical Engineering Journal**, 314, p. 714–726, 2017.

WU, J.; LIN, H.; LI, J. B.; ZHAN, X. B.; LI, J. F. Fabrication and characterization of electrospun mullite nanofibers. **Materials Letters**, 63, p. 2309-2312, 2009.

WU, S.; LI, F.; WANG, H.; FU, L.; ZHANG, B.; LI, G. Effects of poly (vinyl alcohol) (PVA) content on preparation of novel thiol-functionalized mesoporous PVA/SiO₂ composite nanofiber membranes and their application for adsorption of heavy metal ions from aqueous solution. **Polymer**, 51, p. 6203-6211, 2010.

WU, Y.; LI, F.; WU, Y.; JIA, W.; HANNAM, P.; QIAO, J.; LI, G. Formation of silica nanofibers with hierarchical structure via electrospinning. **Colloid Polymer Science**, 289, p. 1253–1260, 2011.

WU, C.; YUAN, W.; AL-DEYAB, S. S.; ZHANG, K. Q. Tuning porous silica nanofibers by colloid electrospinning for dye adsorption. **Applied Surface Science**, 313, p. 389–395, 2014.

WU, S.; DUAN, Z.; HAO, F.; XIONG, S.; XIONG, W.; LV, Y.; LIU, P.; LUO, H. Preparation of acid-activated sepiolite/Rhodamine B@SiO₂ hybrid fluorescent pigments with high stability. **Dyes and Pigments**, 137, p. 395-402, 2017.

XIANG, J.; CHU, Y.; SHEN, X.; ZHOU, G.; GUO, Y. Electrospinning preparation, characterization and magnetic properties of cobalt-nickel ferrite (Co_{10-x}Ni_xFe₂O₄) nanofibers. **Journal of colloid and interface science**, 376, p. 57-61, 2012.

XIANG, J.; ZHOU, G.; SHEN, X.; CHU, Y.; GUO, Y. Effect of Bi₂O₃ addition on structure and magnetic properties of Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ nanofibers. **Journal Sol-Gel Science Technology**, 62(2), p.186-192, 2012.

XIE, Y.; YANG, W.; WANG, M.; GE, X. Fibrous N-doped hierarchical porous carbon microspheres: Synthesis and adsorption performance. **Chemical Engineering Journal**, 323, p. 224–232, 2017.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, p. 1-13, 2014.

YANG, C.; WU, S.; CHENG, J.; CHEN Y. Indium-based metal-organic framework/graphite oxide composite as an efficient adsorbent in the adsorption of rhodamine B from aqueous solution. **Journal of Alloys and Compounds**, 687, p. 804-812, 2016.

YANG, H.; YAN, Y.; ZHU, P.; LI, H.; ZHU, Q.; FAN, C. Studies on the viscosity behavior of polymer solutions at low concentrations. **European Polymer Journal**, 41, p. 329-340, 2005.

YAO, Y.; LI, J.; LU, H.; GOU, J.; HUI, D.; Investigation into hybrid configuration in electrospun nafion/silica nanofiber. **Composites: Part B**, 69, p. 478–483, 2015.

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, p. 723-731, 2011.

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, p. 247-249, 2012.

YUE, X.; FENG, S.; LI, S.; JING, Y.; SHAO, C. Bromopropyl functionalized silica nanofibers for effective removal of trace level dieldrin from water. **Colloids and Surfaces A: Physicochem and Engineering Aspects**, 406, p. 44-51, 2012.

YUH, J.; NINO, J. C.; SIGMUND, W. M. Synthesis of barium titanate (BaTiO₃) nanofibers via electrospinning. **Materials Letters**, 59, p. 3645 – 3647, 2005.

YUH, J.; PEREZ, L.; SIGMUND, W. M.; NINO, J. C. Electrospinning of complex oxide nanofibers. **Physica E**, 37, p. 254-259, 2007.

ZADEH, M. M. A.; RAD, M. K.; EBADZADEH, T. Synthesis of mullite nanofibres by electrospinning of solutions containing different proportions of polyvinyl butyral. **Ceramics International**, 39, p. 9079-9084, 2013.

ZARBIN, A. J. G. Química de (Nano)materiais, **Química Nova**, 30(6), p. 1469-1479, 2007.

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, p. 3479–3486, 2009.

ZHANG, Y. B.; XIAO, C. F.; AN, S. L.; YANG, J. F. A morphological study of mullite long fiber prepared using polyvinyl butyral as spinning AIDS. **Journal Sol-Gel Science Technogy**, 57, p. 142-148, 2011.

ZHANG, F.; MA, X.; CAO, C.; LI, J.; ZHU, Y. Poly(vinylidene fluoride)/SiO₂ composite membranes prepared by electrospinning and their excellent properties for nonwoven separators for lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, 251, p. 423-431, 2014.

ZHAO, Y. X.; ZHOU, X. H.; LI, L.; XU, W.; KANG, W. M.; CHENG, B. W. Preparation of porous CeO₂/CuO/Al₂O₃ fibers via electro-blown spinning method. **Materials Letters**, 164, p. 460–463, 2016.

ZHU, G. T.; XI CHEN, X.; HE, X. M.; WANG, H.; ZHANG, Z.; FENG, Y. Q. Electrospun Highly Ordered Mesoporous Silica–Carbon Composite Nanofibers for Rapid Extraction and Prefractionation of Endogenous Peptides. **Chemistry A European Journal**, 21, p. 4450 – 4456, 2015.