



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS

GABRIEL RIBEIRO FERRAZ DOS SANTOS

**PRODUÇÃO DE NANOFIBRAS DE SÍLICA POR SOLUTION BLOW SPINNING E AVALIA-
ÇÃO DA SUA INCORPORAÇÃO EM RESINAS ACRÍLICAS**

João Pessoa

2017

GABRIEL RIBEIRO FERRAZ DOS SANTOS

PRODUÇÃO DE NANOFIBRAS DE SÍLICA POR SOLUTION BLOW SPINNING E AVALIAÇÃO DA SUA INCORPORAÇÃO EM RESINAS ACRÍLICAS

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Eliton Souto de Medeiros

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Amélia Ferreira dos Santos

João Pessoa

2017

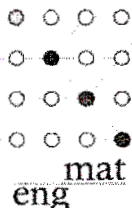
S237p Santos, Gabriel Ribeiro Ferraz dos.
Produção de nanofibras de sílica por solution blow spinning
e avaliação da sua incorporação em resinas acrílicas / Gabriel
Ribeiro Ferraz dos Santos. - João Pessoa, 2017.
97 f.: il. -

Orientador: Eliton Souto de Medeiros.
Coorientadora: Amélia Ferreira dos Santos.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/ CT

1. Engenharia dos materiais. 2. Nanofibras. 3. Nanofibras
de sílica. 4. Solution Blow Spining. 5. Nanocompósitos.
I. Título.

UFPB/BC

CDU: 620.1(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA ENGENHARIA DE MATERIAIS



**Ata da defesa de dissertação de mestrado
apresentado pela aluna GABRIEL RIBEIRO
FERRAZ DOS SANTOS, no dia 18 de abril de
2017.**

Às DEZ horas do dia dezoito de abril de dois mil e dezessete, prédio multimídia do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, reuniram-se os membros da banca examinadora composta pelos Professores: Dr. ELITON SOUTO DE MEDEIROS- UFPB/PPCEM (Presidente, Orientador), Dra. AMELIA SEVERINO FERREIRA E SANTOS- UFPB/PPCEM (Examinadora Interna), RICARDO PEIXOTO SUASSUNA DUTRA UFPB/PPCEM (Examinador Interno) e o Dr. ROMUALDO RODRIGUES MENEZES UFCG (Examinador Externo) a fim de avaliarem a Defesa Pública de Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, com título "PRODUÇÃO DE NANOFIBRAS DE SÍLICA POR SOLUTION BLOW SPINNING E AVALIAÇÃO DA INCORPORAÇÃO DAS NANOFIBRAS NAS PROPRIEDADES DE MATRIZES DE RESINA ACRÍLICA" de autoria da candidata GABRIEL RIBEIRO FERRAZ DOS SANTOS, matrícula 2015111636. A reunião foi aberta pelo Presidente da banca, que deu início aos trabalhos autorizando a candidata a iniciar sua apresentação. Concluídos os trabalhos de apresentação e de arguição, a Comissão Examinadora emitiu o seguinte parecer¹:

O CANDIDATO APRESENTOU O TRABALHO E CUMPRIU TODAS AS EXIGÊNCIAS SENDO, PORTANTO, CONSIDERADO APROVADO PELA BANCA EXAMINADORA.

A BANCA SUGERIU A MUDANÇA DE TÍTULO PARA: "PRODUÇÃO DE NANOFIBRAS DE SÍLICA POR SOLUTION BLOW SPINNING E AVALIAÇÃO DE SUA INCORPORAÇÃO EM RESINAS ACRÍLICAS".

1

Situação final (aprovado, reprovado), observações, correções necessárias e prazos para tal.

sendo que a emissão do diploma está condicionada ao cumprimento integral, por parte do candidato, das eventuais exigências da banca contidas no quadro acima, no prazo determinado. Para constar, foi lavrado a presente ata, que vai assinada pelos membros da Comissão Examinadora.



Dr. ELITON SOUTO DE MEDEIROS
Orientador



Dra. AMELIA SEVERINO FERREIRA E SANTOS-UFPB/PPCEM
Examinadora Interna

RICARDO PEIXOTO SUASSUNA DUTRA
Examinador Interno



Dr. ROMUALDO RODRIGUES MENEZES
Examinador Externo

João Pessoa, 18 de abril de 2017

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todos que promovem a pesquisa científica e contribuem para o desenvolvimento tecnológico e social do Brasil nos mais diversos campos de estudo. A vocês, meu profundo respeito e reconhecimento.

AGRADECIMENTOS

Aos Meus Pais, Ângelo e Lírida.

Pela família maravilhosa. Por todo o sacrifício em prol da educação dos filhos. Por serem a motivação maior para alcançar meus objetivos. Por representarem os maiores espelhos de conduta. Por me encherem orgulho cada dia mais.

A minha irmã, Isabela.

Pelo carinho e companheirismo.

A minha namorada, Nathalia Claudino.

Por todo apoio e confiança em mim. Por ter sempre me dado suporte em todos os momentos, especialmente naqueles em que não pude dar a atenção que ela merecia.

Ao meu orientador, Eliton Souto de Medeiros.

Pela imensa fonte de sabedoria. Por ser um raro exemplar de paixão profissional.

Ao minha co-orientadora, Amélia Santos.

Pelas inúmeras contribuições no meu trabalho.

Ao Professor Romualdo Rodrigues Menezes.

Pelo marcante exemplo de Professor.

Aos demais amigos, técnicos e profissionais do LAMAB.

Pela troca de experiências. Por terem de alguma forma contribuído para minha formação. Por todo auxílio na realização do trabalho. Pela maravilhosa companhia dos últimos 2 anos.

Quando você deseja que um instante não seja substituído por outro, que um instante não vire tempo, mas sim eternidade; então, sua vida vale a pena.

Nietzsche

RESUMO

A atual preocupação da sociedade por proteção térmica de residências, prédios e indústrias, apelando por conforto e redução do consumo energético, tem impulsionado a pesquisa e desenvolvimento de materiais capazes de suportar tais exigências. As tintas com incorporação de fibras cerâmicas em sua composição visando redução da transferência de calor e melhora na resistência a chama tem sido uma alternativa para essa necessidade da sociedade moderna. Neste trabalho, nanofibras de sílica foram incorporadas em matrizes de resina acrílica típica de tinta, com finalidade de avaliação das propriedades térmicas, mecânicas, morfológicas, hidrofobicidade e resistência ao fogo. Nesta linha, o presente estudo foi desenvolvido em duas partes: (I) produção nanofibras de sílica pela técnica de Solution Blow Spinning a partir dos polímeros precursores PVC e PVP, seguido de sua caracterização por MEV, TG, DSC, FTIR, DRX e BET; (II) produção de nanocompósitos através da incorporação das nanofibras de sílica em matrizes acrílicas e avaliação de condutividade térmica, calor específico, microdureza, ângulo de contato e resistência a chama. Como resultado, a técnica de SBS se mostrou eficiente na produção de nanofibras de sílica. A análise de MEV mostrou que a rota via PVC produziu fibras com melhor aspecto e diâmetro médio de 113 nm. As análises de TG e DSC mostraram possível influência do TEOS na mobilidade das cadeias poliméricas. A análise de FTIR indicou que o processo de queima eliminou o polímero por completo e foram identificadas regiões características de sílica (SiO_2). O DRX mostrou nanofibras de sílica amorfas e a análise de BET indicou uma área superficial muito maior para nanofibras de sílica produzidas via PVC. Para os nanocompósitos, as análises mostraram que as nanofibras de sílica tiveram influência na condutividade térmica e calor específico, entretanto de maneira não expressiva. A molhabilidade dos nanocompósitos não teve alteração significativa com incorporação das nanofibras de sílica, já a dureza das amostras com sílica foi aumentada em 15,6%, 17,1% e 17,9% para as amostras com 1, 2 e 4%, respectivamente, evidenciada no ensaio Vickers. O ensaio de resistência a chama mostrou que os nanocompósitos incorporados com as nanofibras suportaram 14 segundos a menos se comparado a resina sem nanofibras. Com isso, pôde-se compreender melhor o comportamento do nanocompósitos com a incorporação das nanofibras de sílica.

Palavras chave: nanofibras, nanofibras de sílica, Solution Blow Spining, nanocompósitos

ABSTRACT

The current concern of society for the thermal protection of homes, buildings, and industries, appealing for comfort and reduction of energy consumption has driven the research and development of materials able to withstand such requirements. Paints incorporating ceramic fibers in their composition aimed at reducing heat transfer and improving flame resistance have been an alternative to this need of modern society. Silica nanofibers were incorporated into typical acrylic resin matrices for the purpose of evaluating the thermal, mechanical, morphological, hydrophobicity and fire resistance properties. In this line, the present work was developed in two parts: (I) silicon nanofibrous production by the technique of Solution Blow Spinning from the precursor polymers PVC and PVP, followed by its characterization by SEM, TG, DSC, FTIR, XRD and BET; (II) production of nanocomposites through the incorporation of silica nanofibers into acrylic matrices and evaluation of thermal conductivity, specific heat, microhardness, contact angle and flame resistance. As a result, the SBS technique proved to be efficient in the production of silica nanofibers. The SEM analysis showed that the route through PVC produced fibers with better appearance and an average diameter of 113 nm. The TG and DSC analyzes showed a possible influence of TEOS on the mobility of the polymer chains. FTIR analysis indicated that the firing process completely eliminated the polymer and characteristic silica (δ) regions were identified. DRX showed amorphous silica nanofibers and BET analysis indicated a much higher surface area for silica nanofibers produced via PVC. For the nanocomposites, the analyzes showed that the silica nanofibers had influence in the thermal conductivity and specific heat, however in an inexpressive way. The wettability of the nanocomposites did not change significantly with the incorporation of the silica nanofibers, whereas the hardness of the silica samples was increased by 15.6%, 17.1% and 17.9% for the 1, 2 and 4% samples, Respectively, as evidenced in the Vickers test. The flame resistance test showed that the nanocomposites incorporated with the nanofibers supported 14 seconds less compared to nanofiber-free resin. Thus, the behavior of nanocomposites with the incorporation of silica nanofibers was better understood.

Palavras chave: nanofiber, silicon nanofiber, Solution Blow Spining, nanocomposite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura de acrilatos e metacrilatos, respectivamente	28
Figura 2 - Estrutura do PVC (a) e PVP (b).....	28
Figura 3 - Metodologia utilizada no trabalho.....	38
Figura 4 - Representação esquemática do aparato empregado na obtenção das nanofibras pelo método SBS (a) – fiação em temperatura ambiente e (b) fiação em temperatura elevada.....	41
Figura 5 - Nanofibras de sílica a partir do PVC antes e depois da queima.....	42
Figura 6 - Fibrilas e partículas de sílica após maceradas	43
Figura 7 - Metodologia de análise de calor específico utilizando DSC para a Safira (3), amostra (2) e baseline (1).....	48
Figura 8 - Aparato UL 94	49
Figura 9 - Microscopia eletrônica de varredura de micro e nanofibras de sílica a partir de PVC antes (PVC-TEOS) e depois (PVC-SÍLICA) da queima, respectivamente.....	51
Figura 10 - Microscopia Eletrônica de Varredura de micro e nanofibras de sílica a partir de PVP antes e depois da queima, respectivamente.	53
Figura 11 - Análise BET para amostras de sílica a partir do (A) PVC e (B) PVP	54
Figura 12 - Curvas TG (a) e DTG (b) para PVC puro, PVC/TEOS, Sílica – PVC.....	56
Figura 13 - Curvas TG e DTG para PVP puro, nanofibras de PVC/TEOS e nanofibras de Sílica	57
Figura 14 - Curvas DSC para (A) PVC puro, PVC/TEOS, Sílica (B) PVP puro, PVP/TEOS e Sílica	59
Figura 15 - Difratometria de raio X amostra de sílica produzida a partir do PVC e PVP	61
Figura 16 - Espectro de infravermelho com transformada de Fourier para amostras de (A) PVC puro, nanofibras de PVC/TEOS e sílica; (B) PVP puro, nanofibras de PVCP/TEOS e sílica	62
Figura 17 - Análise termogravimétrica das amostras de resina acrílica pura incorporadas com 0, 1, 2 e 4% em massa de nanofibras de sílica.	64
Figura 18 - Ensaio de condutividade térmica em amostras de resina pura e incorporadas com 1% de nanofibras de sílica	65

Figura 19 – Imagens da câmera térmica para amostra com 1% de sílica registradas em 0, 3, 6 e 9 minutos.	65
Figura 20 - Ensaio de condutividade térmica em amostras de resina pura e incorporadas com 2% de nanofibras de sílica.	66
Figura 21 - Imagens da câmera térmica para amostra com 2% de sílica registradas em 0, 3, 6 e 9 minutos.	66
Figura 22 - Ensaio de condutividade térmica em amostras de resina pura e incorporadas com 4% de nanofibras de sílica	67
Figura 23 - Imagens da câmera térmica para amostra com 4% de sílica registradas em 0, 3, 6 e 9 minutos.	67
Figura 24 - Gráfico de calor específico por DSC para amostras de resina incorporadas com 0, 1, 2 e 4% de nanofibras de sílica.....	69
Figura 25 - Ensaio de perfilometria em amostra de resina acrílica pura e incorporada com 1 e 2 % de nanofibras de sílica.....	71
Figura 26 - Avaliação da dureza em amostras de resina acrílica pura, incorporada com 1, 2 e 4% de nanofibras de sílica	72
Figura 27 - Análise de ângulo de contato para amostra de resina pura em (a) 0, (b) 30, (c) 60 e (d) 90 segundos	74
Figura 28 - Análise de ângulo de contato para amostra incorporada com 1% de nanofibras de sílica em em (a) 0, (b) 30, (c) 60 e (d) 90 segundos.....	75
Figura 29 - Análise de ângulo de contato para amostra incorporada com 2% de nanofibras de sílica em (a) 0, (b) 30, (c) 60 e (d) 90 segundos.....	75
Figura 30 - Análise de ângulo de contato para amostra incorporada com 4% de nanofibras de sílica em (a) 0, (b) 30, (c) 60 e (d) 90 segundos.....	75
Figura 31 - Análise dos ângulos de contato para amostras incorporadas com 0, 1, 2 e 4% de nanofibras de sílica	76
Figura 32 - análise de resistência ao fogo UL94 para amostras de resina pura e incorporada com 4% de nanofibras de sílica, respectivamente.	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Brunauer Emmett Teller
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial. Do inglês: <i>Differential scanning calorimetry</i>
DTG	Termogravimetria derivada. Do inglês: <i>Derivative Thermogravimetric Analysis</i>
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. Do inglês: <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>
HCL	Ácido clorídrico
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
nm	Nanômetro
PCL	Poli(ε-caprolactona)
PDLLA	
PE	Polietileno
PEG	Poli(etileno glicol)
PHB	Polihidroxibutilato
PLA	Poli(ácido láctico)
PLGA	Poli(ácido láctico-co-ácido glicólico)
PVA	Poli(acetato de vinilo)
PVP	Polivinilpirrolidona
SBS	Solution Blow spinning
SBS	Fiação por sopro em solução. Do inglês: <i>Solution Blow Spinning</i>
T _c	Temperatura de cristalização
TEOS	Tetraetilortosilicato
T _g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica. Do inglês: <i>Thermal Gravimetric Analysis</i>
THF	Tetrahidrofurano
T _m	Temperatura de fusão cristalina
X _c (%)	Grau de cristalinidade

SUMÁRIO

2.	Objetivos	17
3.	Revisão bibliográfica	18
3.1.	Nanofibras poliméricas.....	18
3.2.	Nanofibras cerâmicas	20
3.2.1.	Nanofibras de sílica	23
3.3.	Polímeros utilizados na produção das nanofibras.....	26
3.4.	Resina acrílica	27
3.5.	Solution Blow Spinning.....	30
3.5.1.	Parâmetros de processo [7], [17], [48], [65], [66]	30
3.6.	Nanocompósitos	32
3.6.1.	Condutividade térmica em nanocompósitos	33
3.7.	Propriedades térmicas em sólidos	34
4.	Materiais e métodos	37
4.1.	Materiais	37
4.2.	Métodos	38
4.2.1.	Produção das nanofibras	38
	Preparação das soluções.....	39
	Fiação por SBS.....	39
	Tratamento térmico das nanofibras poliméricas	41
4.2.3.	Caracterização	43
	Caracterização das nanofibras	43
	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura.....</i>	43
	<i>Difratometria de Raio X – DRX</i>	43
	<i>Análise termogravimétrica – TG.....</i>	44
	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC.....</i>	44
	<i>Área superficial pelo método BET.....</i>	44
	<i>Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i>	45
	Caracterização dos nanocompósitos	45
	<i>Condutividade térmica.....</i>	45
	<i>Perfilometria</i>	46
	<i>Calor específico</i>	47
	<i>Microdureza</i>	48
	<i>Ângulo de contato</i>	48
	<i>Resistência a chama (teste de inflamabilidade)</i>	49

5. Resultados e discussões	50
5.1. Nanofibras de sílica produzidas por SBS.....	50
a. Caracterização morfológica.....	50
MEV	50
BET.....	53
b. Caracterização térmica	54
TG e DTG	54
DSC	58
c. Caracterização cristalográfica.....	59
DRX.....	59
d. Caracterização espectroscópica.....	61
FTIR.....	61
5.2. Nanocompósito resina/sílica	63
a. Caracterização térmica	63
Termogravimetria – TG.....	63
Condutividade térmica.....	64
Calor específico	68
b. Caracterização morfológica.....	69
Perfilometria	70
c. Caracterização mecânica.....	71
Microdureza	72
d. Caracterização da molhabilidade.....	73
Ângulo de contato	73
e. Caracterização de resistência a fogo.....	76
Resistência ao fogo.....	76
6. Conclusões.....	78
7. Bibliografia	79

Inúmeros pesquisadores, engenheiros, projetistas e profissionais técnicos em geral têm se dedicado ao desenvolvimento de novos materiais ou ao aprimoramento daqueles já existentes, modificando as propriedades de materiais poliméricos, buscando conseguir desempenho e características que até então não eram possíveis. Tal desenvolvimento muitas vezes só é possível quando dois ou mais materiais com propriedades diferentes são combinados, buscando alcançar uma determinada característica específica. [1]

Dentre os materiais largamente estudados encontram-se as resinas acrílicas, devido ao seu amplo leque de aplicação nos mais diversos ramos da indústria, desde construção civil até microeletrônicos. As resinas acrílicas são polímeros obtidos a partir de monômeros de ésteres dos ácidos acrílicos e metacrílicos, comumente via polimerizados por emulsão. Os polímeros acrílicos mais utilizados na indústria de tintas são os poliacrilatos e polimetacrilatos. As primeiras aplicações da resina acrílica na indústria datam da década de 1930, sendo, atualmente, muito utilizada na indústria de tintas. [2]

As tintas produzidas a partir de resinas acrílicas apresentam maior durabilidade, maior resistência às intempéries, a produtos químicos, ao crescimento de algas e fungos, maior resistência ao descascamento e à formação de bolhas e melhor adesão ao substrato em condições úmidas. A evolução das tintas pode ser percebida diariamente, havendo no mercado uma infinidade de tipo. Dentre elas, há um mercado insurgente das tintas intumescentes, ou seja, aquelas que resistem a exposição do calor e chama. Esta propriedade é atingida mediante vasto conhecimento das propriedades dos materiais que compõe a tinta, entre eles a resina acrílica, e a exploração de materiais que possam ser incorporados ao processo visando conferir resistência ao calor, propriedade esta que as resinas por si só não apresentam. Dentre os materiais utilizados para alcançar tal propriedade encontram-se as nanoesferas de sílica, que são incorporadas ao processo na composição das tintas intumescentes. [3] [4]

No entanto, a forma e a estrutura do material são variáveis importantes de influência no desempenho térmico, mecânico e químico. Uma das formas de aumentar a área específica é a produção de nanoestruturas como nanopartículas e nanofibras.

Micro e nanofibras poliméricas vem se desenvolvendo em ritmo acelerado, tornando realidade muitas potenciais aplicações. [5]

As nanofibras de sílica apresentam grande potencialidade, haja vista o histórico de uso de nanoesferas incorporadas em resinas acrílicas, apresentam grande potencialidade de utilização nesses nanocompósitos em virtude da sua elevada área específica e facilidade de desaglomeração, o que não ocorre com as nanoesferas de sílica. [12]

Ademais, o uso de nanofibras possibilita aliar as propriedades das nanofibras de sílica com resinas poliméricas acrílicas, produzindo um nanocompósito com propriedades superiores e possibilitando futuras aplicações, tais como em tintas para isolamento térmico e resistência ao fogo. Entretanto, para isso, é necessária a produção eficiente e viável de nanofibras de sílica e o conhecimento da influência da incorporação dessas fibras nas propriedades térmicas, microestruturais, elétricas, mecânicas, óticas, entre outras, de matrizes acrílicas.

Assim, neste trabalho produziram-se nanofibras de sílica pela técnica Solution Blow Spinning. As fibras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, calorimetria exploratória diferencial, termogravimetria, BET, difração de raio X e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. Após a produção e caracterização das nanofibras foram incorporadas em uma resina acrílica base para tintas acrílicas por mistura via ultrassom e caracterizadas por calorimetria exploratória diferencial, termogravimetria, condutividade térmica, calor específico, ângulo de contato, resistência a chama, perfilometria e microdureza. Com isto, espera-se contribuir com um maior entendimento sobre o sistema nanofibras/resina para futuras aplicações em composição de tintas com características especiais.

2. Objetivos

Este trabalho tem por objetivo a incorporação de nanofibras de sílica, produzidas por Solution Blow Spinning, em matrizes de resina acrílica típica de tinta, com finalidade de avaliação das propriedades térmicas, mecânicas, morfológicas, de hidrofobicidade e de resistência ao fogo.

Para alcançar o objetivo e sistematizar a pesquisa este estudo foi esquematizado segundo os seguintes objetivos específicos:

- Produzir nanofibras de sílica por Solution Blow Spinning;
- Caracterizar os compósitos desenvolvidos (nanofibras de sílica/matriz acrílica);
- Desenvolver um protótipo de um material isolante térmico para aplicações que demandam por esta propriedade.

3. Revisão bibliográfica

3.1. Nanofibras poliméricas

Etimologicamente, a palavra nanofibra é originária da união do prefixo nano e o termo fibra. A primeira, em grego, significa anão. A segunda, em latim, significa objeto ou estrutura alongada. Porém, tecnicamente, o termo nano refere-se a uma unidade de medida cuja equivalência em metros é 10^{-9} m. Dessa forma, pode-se definir o termo nanofibra como uma estrutura fibrilar com umas de suas dimensões, por exemplo, o diâmetro, de pelo menos 100 nm. A nanotecnologia é, portanto, a ciência que investiga estruturas ou dispositivos nessa ordem de grandeza. [13]

A produção de nanofibras de polímeros são matérias que têm recebido atenção especial devido às propriedades únicas que estas fibras possuem, como consequência principalmente da sua elevada área superficial elevada que faz com que as propriedades das fibras sejam diferentes das propriedades volumétricas dos materiais do quais são fabricadas. Tais propriedades especiais fazem com que as fibras tenham aplicações potenciais que variam desde materiais médicos (suportes para crescimento de tecidos, liberação controlada de medicamentos e como curativos para regeneração de pele) a filtros, vestimentas de proteção contra agentes químicos e biológicos, camuflagem antirradar, sensores, dispositivos eletroeletrônicos, matrizes para imobilização de catalisadores, aplicações militares, sensores e biossensores, com um mercado mundial que já se encontra na faixa dos 14 bilhões de dólares anuais. [7]

Atualmente, a maioria das fibras comerciais é produzida pelas técnicas de melt spinning, solution spinning, melt blowing e, menos comumente em escala comercial, eletrofiação. No entanto, as três primeiras técnicas produzem apenas microfibras en-

quanto a última produz nanofibras, mas tem limitações quanto a sua produtividade em larga escala e riscos inerentes à alta voltagem usada para produzir as fibras. [5] [7]

No melt spinning o polímero é derretido e extrudado através de uma matriz e solidifica após passar por um meio frio. O polímero fundido, que estava no campo de fluxo de cisalhamento dentro da matriz, relaxa seu ao sair, dando assim origem a desorientação das cadeias do polímero na curta distância da fiação. Fibras comerciais, tais como fibras de nylon e poliéster são produzidas por esta técnica. Uma importante exigência deste processo é o polímero não degradar quando amolecido pelo calor. Às vezes, o problema da degradação térmica pode ser evitado pela adição de um estabilizador de calor ou plastificante (plastificantes são substâncias de baixo peso molecular, que pode reduzir o ponto de fusão de um polímero até abaixo do seu ponto de degradação térmica). [14]

O *melt blowing* consiste na extrusão de um polímero derretido através de um orifício onde a fibra é expelida com um jato quente, geralmente a mesma temperatura do polímero derretido. O equipamento é projetado de modo que o ar é fornecido sob a forma de dois canais que formam uma fenda em V(v-slot). Comercialmente o v-slot é usado na forma de um canal longo que engloba uma única fila de centenas ou milhares de orifícios a partir do qual as fibras se originam. A força de arrasto exercida pelo ar transforma o material fundido em fibras, que são recolhidos a poucos metros de distância da matriz. A grande desvantagem do processo é não conseguir produzir fibras em escala micrométrica. [15]

Eletrofiação é um método extremamente versátil para o processamento de soluções poliméricas e aplicável a praticamente todos os polímeros solúveis. Em um típico experimento de *eletrospinning*, a solução polimérica é bombeada através de um bico fino. Este bico serve como um eletrodo no qual um alto campo elétrico é aplicado, fazendo com que as fibras sejam ejetadas rumo a um coletor. Nesta etapa do processo o solvente evapora, ficando apenas as fibras. As dimensões das fibras dependem de vários parâmetros operacionais, como tipo de polímero e suas características, tais como, massa molar e sua distribuição, propriedades da solução - viscosidade, tensão superficial, condutividade elétrica. Outros fatores como taxa de injeção da solução, intensidade do campo elétrico e geometria dos eletrodos também são importantes no processo. A desvantagem da técnica é a necessidade do uso de altas tensões. [16]

Recentemente, foi criada uma técnica de fiação fibras de polímeros a partir de solução chamada fiação por sopro em solução, do inglês, solution blow spinning, SBS, que permite a fiação de polímeros com alta taxa de produção. [7]

A técnica do Solution Blow Spinning foi desenvolvida a partir da união de elementos do eletrofiação, *melt spinning* e *melt blowing*, utiliza baixas voltagens e produz fibras da ordem nanométrica. O mecanismo é simples, utiliza um cilindro de gás pressurizado (nitrogênio, argônio ou ar), um regulador de pressão e uma seringa para controlar a taxa de injeção do polímero, um aparelho para a liberação do polímero com um bico concêntrico e um coletor. A seringa é programada pelo regulador de pressão para enviar a solução ao bico concêntrico, em uma taxa constante. Nele, há um fluxo de ar em alta velocidade que gera uma diferença de pressão e a solução polimérica é lançada para fora, rumo ao coletor. Nesta etapa, o solvente seca e as fibras são finalmente formadas. A grande vantagem da técnica em relação às demais é a possibilidade de produção de nanofibras em larga escala, possuindo grande potencial para aplicação comercial. [7]

3.2. Nanofibras cerâmicas

Os materiais cerâmicos são notoriamente conhecidos por suas propriedades mecânicas - como dureza e resistência à compressão - e térmicas – isolantes e refratários. Propriedades estas consequência de suas ligações químicas fortes. Além disso, os materiais cerâmicos são tipicamente inertes, resistentes à corrosão e à erosão química. Essas características fazem dos materiais cerâmicos largamente usados nos mais diversos campos da indústria, por exemplo, construção civil, eletrônica, aeroespacial, entre outros. [18]

Com o passar dos anos e o desenvolvimento da ciência e engenharia de materiais, tornou-se possível o refinamento das propriedades possibilitando aplicação daqueles materiais tradicionais em utilizações cada vez mais avançadas. Neste sentido, tem-se buscado cada vez mais a redução do tamanho das partículas, o que eleva os materiais para um patamar superior nos quesitos: controle, desempenho e propriedades dos materiais. Nesse sentido, a nanotecnologia é a ciência que investiga estruturas ou

dispositivos na ordem de grandeza de nanômetros, ou seja, 10^{-9} m. Desde a primeira vez em que foi citado o termo nanotecnologia, por K. Eric Drexler em seu livro “Engines of Creation”, esta vem sendo uma área cada vez mais estudada pela comunidade acadêmica. Os esforços na área podem ser justificados pelo grande potencial de aplicação dessa tecnologia na melhoria da qualidade de vida das pessoas, através do desenvolvimento de produtos mais eficazes e menos nocivos ao corpo humano. [13]

Neste contexto, tem se desenvolvido na última década inúmeras pesquisas voltadas ao processamento de materiais cerâmicos nanoestruturados, podendo destacar as nanofibras cerâmicas, que possuem propriedades especiais e diferenciadas com relação aos outros materiais, devido a sua elevada área superficial, elevado comprimento, alinhamento ou emaranhamento, e possibilidade de serem porosas. Desse modo, é possível aliar as vantagens das nanofibras com as propriedades dos materiais cerâmicos, que ampliaria o leque de aplicações, como em tintas, pigmentos, compósitos para materiais de alta resistência mecânica, catálises, adsorventes, células solares, células combustíveis, membranas de filtração, tecidos de engenharia, nanoeletrônicos, dispositivos ópticos e magnéticos, sensores, biossensores, dispositivos aplicados nas áreas médicas, materiais isolantes térmicos e elétricos. [18] [19]

A produção de fibras cerâmicas pode se dar por via indireta ou direta. A primeira divide-se em dois tipos: deposição química em vapor (em inglês, *chemical vapor deposition* – CVD) ou pelo método de método de réplica (em inglês, *relic*). No processo CVD, as fibras cerâmicas são formadas por deposição em fase gasosa de materiais cerâmicos em fibras de suporte, chamados de *templates*. A fibra de suporte constitui o núcleo da cerâmica fibra. Devido o material de suporte permanecer na fibra, as fibras resultantes são mais espessas, duras e difíceis de processar. Exemplos são de fibras de carbono e de fios de tungstênio. O segundo processo de obtenção de fibras por réplica, as nanofibras orgânicas são mergulhadas em soluções ou sois saturados com sais do material desejado. Depois disso, o material orgânico é queimado e o sal ou sol é convertido em material cerâmico a alta temperatura a fim de obter as fibras cerâmicas. Nos processos indiretos, 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*), fiação por solução (*solution spinning*) e fiação por sopro de fundido (*melt blowing*).

Porém, estes métodos não são aplicáveis quando o objetivo é produzir fibras com diâmetros de ordem nanométrica. [20]

Para produção de fibras cerâmicas em escala nanométrica a técnica mais difundida é a eletrofiação (em inglês *electrospinning*). Nesta técnica, utiliza-se um campo elétrico para produção das fibras. Ao contrário de técnicas de fiação convencionais, o *electrospinning* é capaz de produzir fibras com diâmetros na faixa de nanômetros (50 – 1000 nm). As nanofibras de cerâmicas são produzidas por eletrofiação a partir de soluções contendo precursores de cerâmicos, como o tetraetilortossilicato – TEOS, seguido de pirólise a alta temperatura. As soluções precursoras são geralmente classificadas em dois tipos: soluções aquosas (sol-gel), feitas a partir de precursores alcóxido tal como TEOS; e as soluções orgânicas, contendo precursores de alcóxido e utilizando polímeros de transporte, como polietileno (PEO), a polivinilpirrolidona (PVP) e de álcool polivinílico (PVA). As características reológicas e viscosidade das soluções precursoras influenciam diretamente na morfologia das nanofibras, por exemplo, soluções de alta viscosidade (alta concentração polímero solvente) tendem a formar fibras de maior diâmetro. [19][21]

Nos últimos anos, inúmeros pesquisadores têm concentrado esforços para desenvolvimento das fibras cerâmicas, sendo a primeira publicação obtida no ano de 2002, onde foram sintetizadas nanofibras de borato de alumínio após calcinação na faixa de diâmetro de 550 nm a partir de uma solução aquosa de polivinil álcool (PVA), contendo como precursores o acetato de alumínio e o ácido bórico. [22] Em seguida, vários estudos sintetizaram diversas nanofibras de materiais cerâmicos, por exemplo, nanofibras de sílica, mulita, ferrita de cobalto, dióxido de titânio, óxido de zinco dopado com cobre, óxido de zinco dopado com magnésio, zircônia-sílica, ferrita cobalto-níquel, alumina, titanato de bário, zircônia, óxido de cobre, ferrita níquel-zinco, hidroxiapatita, entre outros. [19], [23]–[28]

Além disso, também pode ser observada nanofibras com diferentes morfologias, por exemplo, nanofibras sólidas contínuas, nanofibras com alta porosidade, nanofibras interconectadas, com estruturas “scaffolds” e “core-shell” (“core-sheath”), de modo que cada morfologia esteja em conformidade com a sua devida aplicação. [29] [30]

3.2.1. Nanofibras de sílica

A sílica, ou dióxido de silício, SiO_2 , é o principal constituinte de minerais formadores de rochas em rochas magmáticas e metamórficas. É também um componente importante de sedimentos e solos. Ligado como silicatos, é responsável por 75% em peso da crosta terrestre. A sílica livre ocorre predominantemente como quartzo, o que constitui 12-14% em peso da litosfera. [31]

O quartzo é a modificação termodinamicamente mais estável em condições ambientais, ocorrendo como um dos principais produtos de magmas ricos em sílica, como granitos e rochas relacionadas. É também um mineral primário de pegmatitos e veias hidrotermais formadas durante processos magmáticos. Nas rochas metamórficas como xistos, mimetistas e quartzitos que sofreram alta temperatura e pressão na crosta terrestre, o quartzo também é um constituinte importante. Devido à sua dureza e baixa solubilidade, o quartzo é capaz de resistir à erosão e ocorre abundantemente em rochas sedimentares, como areia e arenitos. O quartzo é também o produto final do processo de diagênese da sílica biogênica não policristalina depositada em sedimentos do fundo do mar. [32]

Os cristais de sílica, SiO_2 , não contêm grandes quantidades de impurezas. No entanto, a água pode ser incorporada em concentrações desde centenas a vários milhares de partes por milhão no quartzo. Em temperaturas e pressões elevadas, a água migra rapidamente através da estrutura através da ruptura de ligações Si-O-Si e formação dos grupos silanol. Esse mecanismo de enfraquecimento hidrolítico ativa a deformação plástica, o fluxo no estado sólido, as transformações reconstitutivas e a recristalização. [33]

Apesar de sua simplicidade química, a sílica exibe uma notável diversidade de estruturas cristalinas. Com exceção de modificação de altas pressões com silício coordenado octaédricamente e sílica artificial W, todas as estruturas cristalinas de sílica são constituídas por tetraedros tridimensionais. Já na sílica amorfa a estrutura é determinada, em oposição às sílicas cristalinas, por um empacotamento aleatório de unidades de SiO_4 , o que resulta numa estrutura não periódica. Como resultado desta diferença estrutural, a sílica amorfa tem uma densidade menor que as sílicas cristalinas (2,2 e 2,6 g/cm^3 , respectivamente.). [34]

Na estrutura da sílica todos os quatro orbitais sp^3 de silício se sobrepõem com orbitais 2p dos quatro átomos de oxigênio de coordenação para formar fortes ligações σ . Outras contribuições menores da ligação p podem surgir da sobreposição de orbitais Si 3d com outros orbitais de O 2p, o que explica em parte o encurtamento observado dos comprimentos de ligação de Si-O com ângulos de ligação Si-O-Si crescentes. O carácter de ligação misto de cerca de 50% de iónico e 50% de covalente resulta em ângulos de Si-O-Si intertetraédricos na faixa de 120° a 180° com uma média de cerca de 147° . O raio iónico efetivo de Si_4^+ é 0,026 nm para coordenação tetraédrica por oxigênio (O_2 : $r_{1/4}$ 0,135 nm) e 0,040 nm para coordenação octaédrica. O comprimento médio da ligação Si-O é 0,162 nm no tetraedro e a distância média O-O é 0,264 nm. O comprimento curto da ligação Si-O é responsável pela alta energia de ligação. [34]

As ligações fortes e a conectividade tridimensional dos tetraedros são as razões para a alta dureza, a falta de boa clivagem, alta elasticidade, ponto de fusão elevado, alta temperatura de ativação da transformação quartzo-cristobalita e a elevada temperatura de transformação do vidro de sílica. Contrastando com estas propriedades, a resistividade da sílica e energia de irradiação de elétrons é relativamente baixa. Uma das propriedades mais exploradas da sílica é de isolante, uma característica que é utilizada na fabricação de dispositivos microeletrônicos à base de silício por precipitação de filmes isoladores ultrafinos de sílica não cristalina nos cristais de substrato do semicondutor. [32] [34]

Um tipo de sílica muito difundido é a sílica coloidal e suas aplicações são diversas, onde muitas das propriedades de adsorção, aderência, propriedades químicas e catalíticas da sílica coloidal dependem da geometria de sua superfície. Desde 1934, quando Hofman postulou a existência de grupos silanol Si-OH na superfície da sílica, passou-se a conhecer melhor as propriedades superficiais, sabendo inclusive que sob condições apropriadas os grupos silanol podem condensar e formar pontes de siloxano Si-O-Si.

Os sois de sílica são sistemas dispersos estáveis em que o meio de dispersão (ou fase contínua) é um líquido e a fase dispersa ou descontínua é dióxido de silício no estado coloidal. Este estado compreende partículas com tamanho suficientemente pequeno (<1 μm) para não parecer afetado por forças gravitacionais, mas suficiente-

mente grande (> 1 nm) para mostrar desvios acentuados das propriedades de soluções típicas. [34]

Em sois de sílica comerciais a sílica dispersa é amorfa e o meio de dispersão na maioria dos casos é água. As dispersões em solventes orgânicos também estão comercialmente disponíveis (organosóis). Os sois de sílica são fluidos e estáveis frente a gelificação e a sedimentação. A maioria dos sois comerciais é quase monodispersa e consiste de esferas discretas densas com um diâmetro entre 4 ou 5 nm e 100 nm. Também comercialmente disponíveis sob a forma de sois ou pós são *grades* com partículas entre 0,1 e ca. 1,5 mm. O tamanho de partícula, a distribuição do tamanho da partícula e a concentração de sólidos determinam o aparecimento de sois. Os sois de sílica parecem leitosos se o tamanho de partícula é grande e a concentração é alta, opalescente se o tamanho for intermediário, ou claro e quase incolor se as partículas forem do tamanho pequeno. [34]

Embora existam referências anteriores ao que são agora conhecidos como sois de sílica, Graham cunhou o termo coloidal em 1862 para se referir a produtos como o que obteve por meio da reação de ácido com silicato e remoção dos eletrólitos por diálise. Os sois de sílica estáveis e relativamente concentrados não estavam disponíveis até a década de 1930 quando I. G. Farbenindustrie fez primeiro sol de sílica estabilizados com amoníaco a 10% em peso. No entanto, a verdadeira inovação na tecnologia de sílica coloidal veio em 1941 quando foi patenteado por Bird um processo para remover o álcali de uma solução diluída de silicato de sódio por troca de íons. O próximo marco, segundo Oopmann et al. [35], foi o desenvolvimento de sois de sílica concentrados foi o primeiro processo para a fabricação de partículas de sílica coloidal de tamanho uniforme e controlado relatado em 1951 por Bechtold e Snyder. [35]

As aplicações de sois de sílica são baseadas em características tais como pequeno tamanho de partícula, elevada área superficial específica e estabilidade frente a gelificação e a sedimentação. Estas características permitem que a sílica coloidal seja utilizada numa grande variedade de aplicações. [35]

Nanoestruturas de sílica, por exemplo, nanofios e nanofibras, têm atraído uma atenção considerável por causa de suas propriedades únicas e para aplicação em nanodispositivos, dispositivos eletrônicos ópticos e cromatografia e suportes com elevada capacidade de adsorção. Atualmente, estes materiais têm sido preparados com

sucesso em por diversas vias, tais como: abrasão por laser de exímero (*excimer laser ablation*), deposição de vapor químico (*chemical vapour deposition*), oxidação limitada (*stress-limited oxidation*), evaporação térmica (*thermal evaporation*), síntese de redução carbotérmica (*carbothermal reduction synthesis*) e método vapor-líquido-sólido (*vapour-liquid-solid method*). [36][37][38]

Além disso, a sílica é o material de enchimento mais comum usado para melhoria de propriedades termomecânicas de polímeros em dispositivos microeletrônicos, devido às suas propriedades de isolamento elétrico, baixo coeficiente de expansão térmica, boas propriedades mecânicas e baixo custo. Adicionalmente, há também possibilidade de efeito contrário, ou seja, aumentar a condutividade térmica através de proporções ideais e elevada razão de aspecto. [39]

3.3. Polímeros utilizados na produção das nanofibras

Atualmente, tem se desenvolvido inúmeros trabalhos explorando o potencial de aplicação das nanofibras, bem como aperfeiçoamento das técnicas existentes, visando controle e obtenção de variadas morfologias e estruturas. Diversos polímeros foram estudados, entre o Poli(ácido láctico), PLA, Poli(ácido láctico, D L), PDLLA, Poli(caprolactona) PCL, Poli(ácido láctico-co-ácido glicólico) PLGA, Poli(cloreto de vinila) PVC, Poli(acetato de vinilo) PVA, Polivinilpirrolidona PVP, Polihidroxibutilato PHB e Polietileno PE. Cada polímero tem propriedades reológicas intrínsecas que o diferenciam em termos de processamento e produtos finais. [40]–[51]

Dentre os polímeros comerciais com capacidade de processamento por SBS, se destaca o poli(cloreto de vinila) e o poli(vinilpirrolidona), ou apenas PVC e PVP.

O PVC que é um polímero termoplástico largamente consumido em todo o mundo e com alta capacidade produtiva, sendo suas aplicações extremamente variadas, como construção civil, indústria automotiva, infraestrutura, calçados, entre outros.[53]

A resina de PVC é atóxica, inerte e com capacidade de incorporação de diversos aditivos, especialmente, os plastificantes. Esta última propriedade possibilita ao PVC um leque amplo de características desde rígido ao flexível, adequando-se aos princi-

país métodos de processamento. Resinas de típicas PVC exibem grau de polimerização médio na faixa entre 300 e 2.500 e peso molecular numérico médio entre 20.000 e 150.000 g/mol. [53 - 55]

A polivinilpirrolidona, PVP, é um polímero amorfo, que possui elevada solubilidade em solventes orgânicos e água, podendo reter mais de 0,5 mols de água por unidade monomérica. É também um polímero anfifílico, devido a sua estrutura constituída de um grupo polar imida e grupos não polares metileno e metil, que possui boas propriedades formadoras de filme e exibe excelentes propriedades complexantes e coloidais, o que o faz popular em diversas aplicações para a indústria farmacêutica e medicina em geral. O PVP contém um anel conhecido como lactama como parte de seu monômero. A lactama é altamente polar, atribuída a forte estabilização de ressonância. Sua estrutura possibilita a formação de complexos macromoleculares com uma variedade de compostos através de ligação de hidrogênio. Uma propriedade térmica marcante do PVP é possuir um alto valor de temperatura de transição vítrea (T_g), em 167°C , por causa de seu grupo rígido pirrolidona. [53] [54][43]

3.4. Resina acrílica

As resinas, ou emulsões, acrílicas são largamente utilizadas na indústria de tintas, devido às suas propriedades mecânicas adequadas, como dureza e comportamento térmico, e propriedades químicas, como resistência ao intemperismo e degradação fotoquímica. [4]

As emulsões acrílicas dividem-se em dois tipos: acrílicas puras e estireno-acrílicas. Na primeira, as emulsões são formuladas a partir de monômeros que são ésteres de ácido acrílico e metacrílico, geralmente produzidas com metacrilato de metila copolimerizado com monômeros acrílicos (acrilato de butila e acrilato de etila). Já as segundas são produzidas por ácido acrílico e estireno. Os ácidos são incluídos na formulação na concentração usual de 1 a 2% com intuito de conferir maior estabilidade, umectar os pigmentos e dar maior brilho ao filme. [57] [4]

Acrilatos e metacrilatos são olefinas mono e di-substituídas respectivamente, cuja fórmula encontra-se abaixo:

acrilatos e polimetacrilatos apresentam a fórmula geral n



Figura 1 - Estrutura de acrilatos e metacrilatos, respectivamente

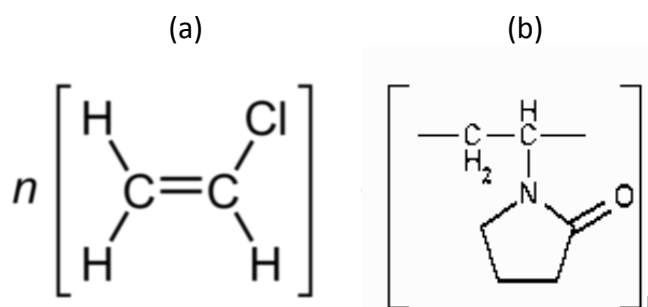


Figura 2 - Estrutura do PVC (a) e PVP (b)

Há disponível uma grande quantidade de monômeros para produção de ambos os tipos de resinas, onde o tipo e composição dos monômeros determinará as propriedades finais da resina, como dureza, brilho, qualidade do filme, entre outras. Dentre várias propriedades, a temperatura de transição vítrea, ou seja, aquela a partir da qual o polímero se apresentará no estado vítreo – duro e frágil - é considerada primordial, tendo-se, em geral, que resinas que possuem maior Tg são mais duras. Tal propriedade depende diretamente dos grupos funcionais da resina, por exemplo, no caso dos monômeros a base metacrilato o grupo metila na cadeia principal restringe o movimento mais acentuadamente do que nos monômeros a base de acrilato, que possuem apenas hidrogênio em sua cadeia. [57] [4]

Outra propriedade fundamental das resinas é a temperatura média de formação do filme, ou simplesmente TMFF, que é a temperatura abaixo da qual a formação do filme não ocorre. Geralmente é próxima a Tg da resina, mas, ao contrário da Tg, a TMFF depende de toda a formulação da resina, e não somente do monômero precursor como na Tg. Como veremos a seguir, para que aconteça a formação do filme é necessário que as partículas de polímero se “fundam” quando estejam em contato. Para isto, deve existir mobilidade suficiente do polímero para se deformar e permitir a for-

mação do filme e esta característica está associada a temperatura. Quando a temperatura é insuficiente para que haja mobilidade e deformação os filmes tornam-se craqueados e/ou túrbidos. [4], [58]

Os princípios de formação de filmes, apesar de compreendidos, são estudados até hoje, pois tem influência direta nas propriedades finais das emulsões, sendo, portanto, importantíssimo na tecnologia de tintas. [2]

Alguns autores sugerem que a formação do filme em sistemas aquosos se dá através da coalescência e que tal fenômeno não envolve alteração química da resina. Segundo Bradford, as partículas do látex estão em contato íntimo após a evaporação da água e, devido a necessidade de redução da energia superficial, o polímero flui viscosamente entre as partículas. Este padrão foi chamado de modelo de sinterização. [2]

A principal crítica ao modelo de Bradford é que indícios mostram que a formação do filme se inicia mesmo sem a água ter evaporado por completo. Brown, sugeriu a teoria da capilaridade, considerando a água ainda no interior do filme e adicionando as forças capilar e de resistência a deformação das partículas (dependente do módulo de elasticidade do polímero). Assim, para formação do filme é necessário que a força capilar supere a de resistência a deformação das partículas esféricas. [59]

Há, ainda, um último modelo para formação dos filmes elaborado por Voyutskii, que considera a participação das demais substâncias presentes na formulação das emulsões que compõem as tintas, como os agentes dispersantes. [60]

De um modo geral, a formação do filme ocorre em três estágios:

1. Evaporação da água;
2. Secagem do polímero e sua coalescência
3. Incorporação das partículas e cargas ao filme

As resinas acrílicas são hoje uma realidade industrial e proporcionaram avanços significativos na tecnologia de tintas e vernizes, representando um importante componente de estudo ao longo dos anos. As propriedades físicas e químicas de tais emulsões influenciam diretamente no produto final, assim o esforço na melhoria das propriedades é importante e justificável. [61]

3.5. Solution Blow Spinning

A técnica de Solution Blow Spinning, ou Fiação por Sopros em Solução, tem se mostrado técnica e economicamente viável para produção de micro e nanofibras poliméricas, utilizando um aparato simples e eficiente. Composta por canais concêntricos, um sistema de ar pressurizado, duas bombas de injeção (uma para o polímero e outra para o óleo), seringas e um coletor, a técnica de SBS tem como vantagens a não necessidade de uso de campo elétrico, baixo custo e a alta taxa de produtividade. [62] [63]

Durante o processo de fiação, as seringas que injetam o polímero e o óleo são programadas manualmente pela bomba reguladora de injeção para enviar material ao bico concêntrico em uma taxa constante. No bico há um fluxo de ar em alta velocidade que gera uma diferença de pressão e a solução polimérica é lançada para fora em formato cônico rumo ao coletor. Nesta etapa, a solvente seca e as fibras são finalmente formadas. [48] [7] [64]

3.5.1. Parâmetros de processo [7], [17], [48], [65], [66]

Os parâmetros do processo de SBS são a concentração da solução, pressão do gás de fiação, taxa de injeção do polímero, distância de trabalho e distância do bico interno.

Para a solução ser considerada fiável deve apresentar uma baixa tensão superficial e uma elevada taxa de evaporação do solvente. A concentração da solução e sua viscosidade devem se encontrar acima de um valor crítico, pois soluções com baixa viscosidade favorecem a formação de fibrilas e beads, devido à instabilidade de Rayleigh e pelo baixo entrelaçamento das cadeias poliméricas que dificulta a formação das nanofibras, bem como, pela elevada quantidade de moléculas de solvente livre. Em contrapartida, em soluções com viscosidade elevada, o elevado emaranhamento das moléculas do polímero aumenta a resistência ao estiramento.

A pressão do gás tem influência no processo de formação das fibras, principalmente em soluções de baixa viscosidade. Quanto menor a viscosidade e maior a pres-

são tende-se a formação de fibrilas e grande variação no diâmetro das fibras, provocada pela turbulência na saída do bico. Em geral, a velocidade do gás é muito superior à velocidade da solução, logo essa diferença de velocidade faz com que a gota inicialmente formada seja deformada pelas forças aerodinâmicas e divida-se em ligamentos. 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 deve vencer as forças físicas que age diretamente no estiramento da solução, para favorecer a evaporação do solvente e permitir que as fibras cheguem até o coletor.

A taxa de injeção, 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 ejeção e em solidificação do polímero na ponta do bico interno em altas taxas de ejeção. Situações estas que podem estar diretamente ligadas com as forças relacionadas às soluções e/ou com as forças aerodinâmicas do gás de arraste. O fenômeno do entupimento e todas suas consequências negativas podem aflorar se uma taxa de injeção baixa for combinada com uma alta viscosidade ou, o extremo oposto, o que seria uma alta taxa de injeção com uma baixa concentração.

A distância do bico interno é outra variável importante no processo de formação das fibras, pois é necessário que exista um vácuo para que haja a sucção do polímero e se formem as fibras. Na região de saída do polímero do tubo há uma turbulência natural inerente ao mecanismo de formação das fibras, porém, quando o bico interno tem uma distância curta, menor 1,0 mm, pode ocasionar uma turbulência exagerada nesta região e ocorrer um entupimento do canal. Com este entupimento há um acúmulo de polímero que é ejetado rumo ao coletor em forma de bead. Além disso, soluções de elevadas viscosidades tendem a formar os beads, pois ocasionam um entupimento do canal gerando um acúmulo de solução no bico externo, que é expelido ao coletor. Este efeito pode ser elevado se combinado com uma baixa pressão. A morfologia e estrutura dos beads não são tratadas neste trabalho.

A influência da distância de trabalho se mostrou significativa na forma de coletar as fibras. Uma condição ideal foi estabelecida entre 10 e 15 cm. O efeito da distância de trabalho pode ser significativo e até mesmo desastroso se combinado a soluções pouco concentradas e pressões elevadas. Distância de trabalho muito curta resulta em incompleta evaporação do solvente e consequente aderência a outras fibras e/ou for-

mação de um filme fino. Já distâncias de trabalho muito grande associadas a baixas pressões do gás as fibras perdem velocidade e não conseguem alcançar o coletor. Experimentos mostraram que sempre que as condições rondam o extremo há perda de propriedades e qualidade das fibras. O ideal para este sistema é manter o equilíbrio e evitar pressões, concentrações, distância de trabalho ou taxas de injeção máximas.

3.6. Nanocompósitos

Polímeros híbridos têm recebido muita atenção da comunidade científica e industrial pela capacidade de melhorar as características iniciais dos polímeros, o que aumenta sensivelmente o leque de aplicação desses novos materiais. [67]

Dentre as propriedades frequentemente melhoradas pode-se citar: condutividade térmica e elétrica, resistência ao fogo, capacidade de adsorção, propriedades mecânicas, entre outras. Tais propriedades possibilitam a utilização dos polímeros híbridos nos mais variados ramos da indústria, desde construção civil até medicina. [68]

Atualmente, tem sido dedicada muita atenção aos híbridos com possibilidade de aplicação em diversos setores tecnológicos, como por exemplo, em pinturas para proteção de estruturas contra o fogo e isolamento térmico. Nesse sentido, há uma grande demanda por revestimentos resistentes ao fogo e de isolamento térmico por parte da construção civil. Esta demanda tem surgido pela atualização de normas de desempenho do setor da construção e diversos trabalhos têm sido desenvolvidos neste sentido. [69][70]

Dentre os materiais com propriedades de isolamento térmico investigados pela comunidade científica estão as nanopartículas de sílica. Tais materiais podem ser incorporados em matrizes poliméricas melhorando o desempenho do polímero a exposição ao fogo e radiação solar. [67][71]

É comum se projetar estruturas combinando as propriedades úteis de duas ou mais fases. A predição e a compreensão das propriedades de compósitos tem sido um assunto complexo, pois as propriedades de materiais compósitos dependem de um certo número de parâmetros estruturais e propriedades físicas/químicas, incluindo a

fração de volume, de tamanho, forma e orientação das partículas, bem como a características interfaciais entre as partículas e a matriz. [74]

3.6.1. Condutividade térmica em nanocompósitos

A condutividade térmica, por exemplo, é uma das propriedades mais estudadas dentre os pesquisadores. As primeiras teses para explicar tal fenômeno partiram de Maxwell, que apresentou uma base teórica para o cálculo da efetiva condutividade térmica de compósitos com partículas, em que a condutividade global do primeiro composto (matriz) pode ser considerada como isotrópica, enquanto a condutividade térmica do segundo pode ser anisotrópica (partículas). A análise foi realizada com base na Aproximação Médio Eficaz (EMA), baseada na lei de Fourier para condução de calor. O fenômeno da condutividade foi posteriormente sumarizado nos livros de Milton e Toquato. [42] [43]

Esses modelos EMA podem prever razoavelmente bem a condutividade térmica de compósitos com pequena fração volume de macro e micropartículas de tamanho, onde a condução de calor é regida pela lei de Fourier. No entanto, os modelos desenvolvidos não consideram sua interação com as microestruturas. Como consequência, existem três principais desvantagens destes modelos clássicos com base na lei de Fourier:

- Eles não são apropriados para a previsão da condutividade térmica de nanocompósitos;
- Não considera o efeito do acoplamento elétron-fônon e, portanto, eles não são aplicáveis para compósitos com partículas metálicas, onde a condução de calor é devido ao fluxo dos gases e de elétrons, fônons e as suas interações;
- Não se considera o efeito da interação entre as partículas e, portanto, eles não são aplicáveis em alta concentração de partículas (geralmente maior do que 15%). [45] [46] [74]

O interesse significativo recentemente foi dado aos compósitos com partículas nanométricas (nanocompósitos). Em contraste com os compostos com as partículas microscópicas, a condução de calor através de nanocompósitos está fortemente de-

terminada pelos efeitos de interface/superfície. Os portadores de energia (elétrons e fônons) em compósitos experimentam vários processos de espalhamento, que determinam a condutividade térmica efetiva do material. Um destes mecanismos de dispersão é definido pela colisão dos transportadores de energia com a superfície das partículas incorporadas e os seus efeitos são fortemente determinadas pelo tamanho relativo das partículas com relação ao percurso médio livre (MFP), associado com a dispersão entre elétrons/fônons com impurezas naturais. Quando o tamanho das partículas é muito maior do que o MFP intrínseco, as colisões dos transportadores de energia com a superfície das partículas é muito pouco frequente, em comparação com os outros processos de dispersão, e, portanto, os seus efeitos podem ser negligenciados. Por outro lado, se o tamanho das partículas é da ordem de MFP ou menor, estas colisões podem ser muito frequentes e, por conseguinte, a sua contribuição para a condução de calor é significativa. Considerando que o MFP de elétrons e fônons são da ordem de alguns nanômetros até centenas de nanômetros, de uma ampla variedade de materiais à temperatura ambiente, é esperado que os efeitos do tamanho das partículas sejam insignificantes para as micropartículas e significativo para partículas nanométrica.

3.7. Propriedades térmicas em sólidos

O calor é definido como uma quantidade que escoa através da fronteira de um sistema durante uma mudança de estado, em virtude de uma diferença de temperatura entre o sistema e suas vizinhanças, e escoa de um ponto a temperatura mais alta para um ponto a temperatura mais baixa. O calor é estabelecido pela equação (1):

$$q = m.c. \Delta t \quad (1)$$

Sendo: q = quantidade de calor trocada entre os corpos, m = massa do corpo e Δt = variação de temperatura desse corpo. [77]

A resposta de um material quando exposto ao calor é chamada propriedade térmica. A forma como o material absorve a energia térmica tem implicação direta em suas dimensões e temperatura. [1]

A temperatura é uma variável de estado essencial em termodinâmica, mede o nível de agitação das partículas, átomos ou moléculas. A unidade usada aqui para esta

grandeza no sistema internacional (SI) é o kelvin (K). Quando a temperatura de um material aumenta, devido exposição ao calor, significa que o mesmo está absorvendo a energia, o que é descrito como capacidade calorífica. Por vezes, a capacidade calorífica é expressa por unidade de massa, sendo chamada de calor específico. [1]

Nos materiais sólidos em sua maioria, a principal maneira de assimilação de energia térmica é pelo aumento da energia vibracional dos átomos. Os átomos nos sólidos estão vibrando constantemente em frequências muito altas e amplitudes baixas. Essas vibrações não são independentes, elas estão acopladas pelas ligações atômicas. Essas vibrações causam a formação e propagação de ondas através da estrutura cristalina. A energia térmica vibracional são inúmeras dessas ondas elásticas, entretanto apenas certos valores são permitidos, devido a energia ser quantizada. Um quantum de energia é então chamado de fônon. Este mecanismo de transferência de calor é conhecido como condução. [1]

A condução térmica é o fenômeno pelo qual o calor é transportado das regiões de alta temperatura para as de baixa temperatura em uma substância. Esta propriedade é chamada condutividade térmica. A condutividade térmica dos materiais é um parâmetro dependente da temperatura, pressão, estado e composição do material. Esta propriedade é representada pela letra k e dada em W/mK (SI). Pode-se definir por:

$$q = -k \, dt/dx \quad (2)$$

Sendo q o fluxo de calor por unidade de tempo por unidade de área (área perpendicular à direção do fluxo), k é a condutividade térmica e dt/dx é o gradiente de temperatura através do meio. O sinal negativo representa que o fluxo de calor é da região mais quente para a mais fria. Esta equação é válida apenas para regime estacionário, onde o fluxo de calor não varia com o tempo. [78]

O calor é transportado nos materiais sólidos tanto por meio de ondas de vibração da rede cristalina como por elétrons livres, sendo a condutividade total a soma das duas contribuições. Assim, nos metais, onde a quantidade de elétrons livres é grande, a condução térmica se dará mais acentuada mente por elétrons. Nas cerâmicas ocorre o oposto, devido à falta de elétrons a condutividade será mais evidente por fônons. Nos materiais poliméricos a condutividade se dá pela vibração e rotação das moléculas da cadeia e a magnitude da condutividade depende do grau de cristalinidade. Quanto

maior o grau de cristalinidade maior a condução, pois a vibração mais coordenada é mais efetiva. [1]

Dentre os mecanismos de transferência de calor existe também a convecção. Esta é a transferência de calor de um local para outro pelo movimento de fluidos. A presença de movimento de volumes do fluido aumenta a transferência de calor entre a superfície sólida e o fluido. Em transferência de calor convectiva, a transferência de energia ocorre pelo movimento de porções quentes ou frias do fluido juntamente com transferência de calor por condução. [79]

A convecção térmica é descrita pela lei do resfriamento de Newton, a qual estabelece que a taxa de perda de calor de um corpo é proporcional à diferença nas temperaturas entre o corpo e seus arredores. A taxa de transferência de calor convectiva é dada na forma da equação diferencial:

$$dQ/dt = Q' = h * A (T_{env} - T(t)) = - h * A \Delta T(t) \quad (3)$$

Onde:

- Q é a energia térmica em joules
- h é o coeficiente de transferência térmica
- A é a área de superfície pela qual o calor está sendo transferido
- T é a temperatura da superfície do objeto e interior (uma vez que estas são consideradas como tendo o mesmo valor nesta aproximação)
- T_{env} é a temperatura do ambiente;
- $\Delta T(t)$ é o gradiente térmico dependente do tempo entre o ambiente e o objeto.

O coeficiente de transferência térmica depende das propriedades físicas do fluido, tais como temperatura e da situação física em que ocorre convecção. [79]

Já a radiação, no contexto da transmissão de calor, consiste no transporte de energia por meio de ondas eletromagnéticas, que se propagam-se no vácuo à velocidade da luz ($c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$) e, assim, a radiação, ao contrário da condução e da convecção, não necessita de um meio material para que a transferência de energia se efetue. A radiação térmica corresponde à radiação eletromagnética emitida por um corpo como resultado da sua temperatura. [80]

4. Materiais e métodos

4.1. Materiais

Os materiais utilizados no presente trabalho encontram-se descritos abaixo:

Policloreto de vinila (PVC): cedido pela Brasken S/A e apresenta massa molar ponderal média (Mw) igual a 50.360 g.mol⁻¹.

Poli(vinil pirrolidona) (PVP), fornecido pela Sigma Aldrich Chemistry e apresenta massa molar ponderal média (Mw) igual a 1.3x10⁶ g.mol⁻¹.

Tetrahidrofurano (THF): adquirido da Proquimios (São Paulo, Brasil), dosagem 99,9%, resíduo após a evaporação 0,03%, peróxido (H₂O₂) 0,0015%, água 0,05%. O tetrahidrofurano é um éter cíclico de cinco membros com fórmula química (CH₂)₄O.

Álcool etílico P.A. absoluto com pureza de 99,5% e foi fornecido pela Cinética (São Paulo, Brasil).

Tabela 1 - Propriedades relevantes dos solventes utilizados

Solvente	Massa molar (g.mol ⁻¹)	Temperatura de ebulição (°C)	Pressão de vapor (21°C) (mmHg)	Tensão superficial (dyn/cm)
THF	72,11	66	133	28
Álcool Etílico	46	78	45,7	22,3

Tetraetilortosilicato (TEOS): o TEOS foi adquirido pela Sigma Aldrich Chemistry, com pureza de 99%. Possui fórmula química Si(OC₂H₅)₄, é líquido em temperatura ambiente e possui pressão de vapor <1mmHg.

Ácido clorídrico (HCl) adquirido pela Cinética possui pureza analítica (P.A.), com massa molar de 36,46 g.mol⁻¹.

As resinas utilizadas foram produzidas via polimerização em emulsão em processo semi-contínuo, baseada no produto da BASF Acronal A 706. O diâmetro de partícula é de 184,2 nm e polidispersão de 0,058. A TMFF (temperatura mínima de forma-

ção de filme) é 23,5oC. O teor de sólidos é 48,2% e foi determinado por meio da técnica de análise gravimétrica. A densidade é 1,012 g/cm³.

4.2. Métodos

A metodologia deste trabalho se dividiu em: produção das fibras, incorporação na resina polimérica, produção dos filmes e caracterização, conforme descrito na Figura 3.

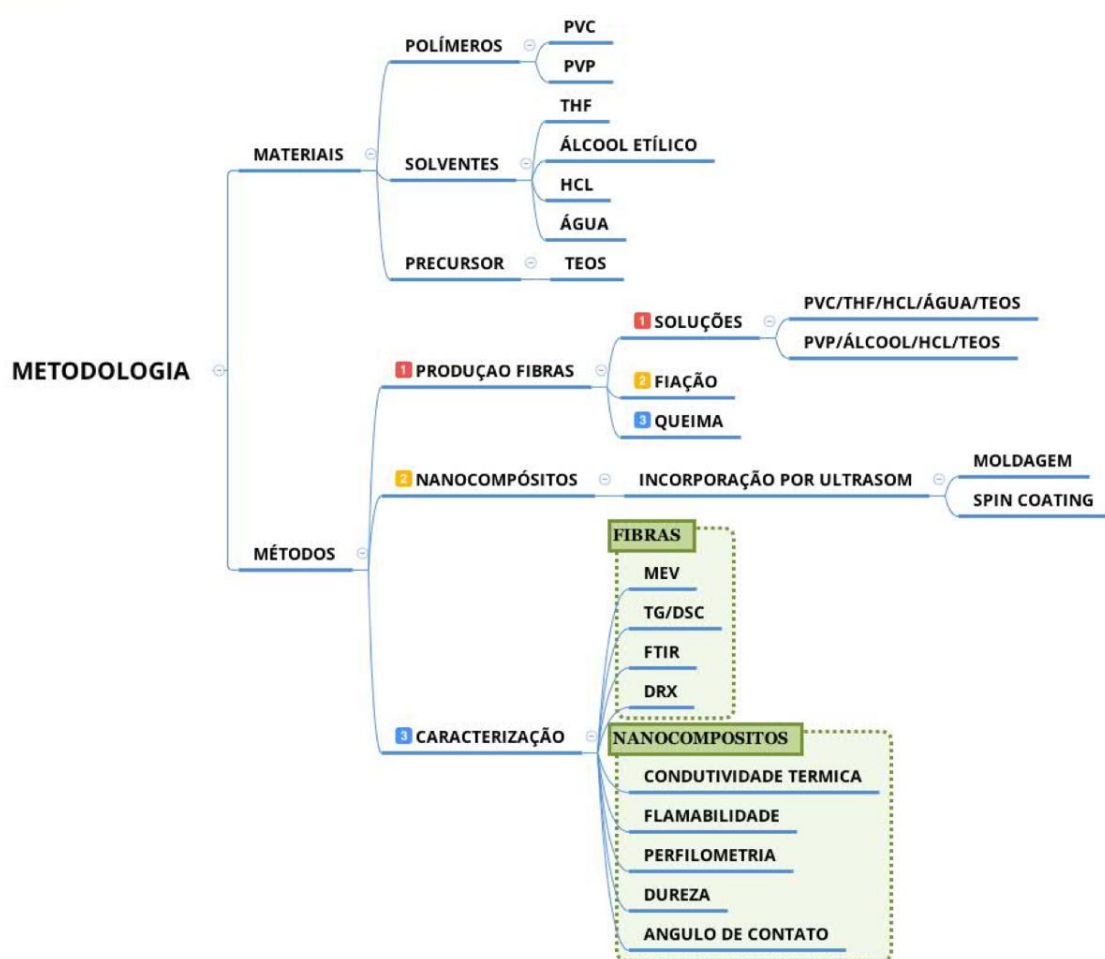


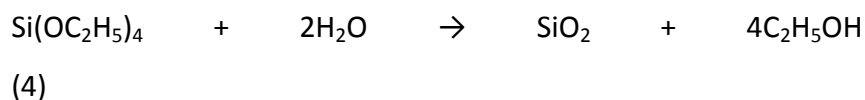
Figura 3 - Metodologia utilizada no trabalho

4.2.1. Produção das nanofibras

A produção das nanofibras de sílica utilizadas neste trabalho se deu em três etapas: preparação das soluções de PVC e PVP, fiação por SBS e tratamento térmico.

Preparação das soluções

Para a preparação da solução polimérica foi misturado 10% de PVC em 10 ml de THF, adicionando 3 ml de THF, 30 uL de HCL, 25uL de H₂O e 2,5 ml de TEOS. A quantidade do polímero foi determinada baseando-se em estudos anteriores voltados para a produção de nanofibras de PVC e nanofibras de mulita utilizando a técnica de SBS. [81] [82] Segundo os pesquisadores, água destilada (25 µl) foi adicionada para promover a hidrólise do TEOS conforme a equação (4). De acordo com esta equação são necessários 2 mols de água para cada mol de TEOS:



Observa-se que a quantidade de água utilizada neste trabalho difere, consideravelmente, das proporções necessárias segundo a reação anterior. Isto ocorreu devido a hidrólise do TEOS formar, além da sílica, o etanol como produto da reação, numa proporção de 1:2 (H₂O:2C₂H₅OH). Como o etanol no meio reacional dificultaria a formação das fibras, devido a sua baixa volatilidade em temperatura ambiente, a quantidade de água adicionada foi reduzida. Esperou-se, portanto, que durante a fiação do PVC ocorresse a completa hidrólise do TEOS para a formação da sílica realizada a partir da água presente no ar atmosférico.

A solução precursora para o PVP foi produzida com 5% de PVP dissolvido em Álcool Etílico, adicionando 0,8 ml de TEOS e 100 uL de HCL, sob agitação magnética. A presente metodologia foi baseada em trabalhos previamente publicados. [83]

Fiação por SBS

A produção de micro e nanofibras foram realizadas pela técnica de SBS, ou fiação por sopro em solução, onde as condições de processamento seguem a tabela abaixo.

- Taxa de injeção: 6,6 ml/min;
- Pressão gás (ar comprimido): 50 Psi

- Bico interno: 2,0 mm
- Distância de trabalho:
 - PVC: 20 cm
 - PVP: 40 cm (com forno)
- Forno: 300°C (para o PVP)

O aparato de fiação foi adaptado para as fibras de PVP, onde utilizou-se um forno tubular horizontal e uma câmara aquecida onde foram coletadas as fibras. Para o PVC seguiu-se o aparato convencional. A seguir o esboço esquemático de um equipamento típico de SBS:

1. Fonte de gás comprimido;
2. Regulador de pressão;
3. Bomba de injeção;
4. Matriz de fiação;
5. Coletor;
6. Forno tubular horizontal.

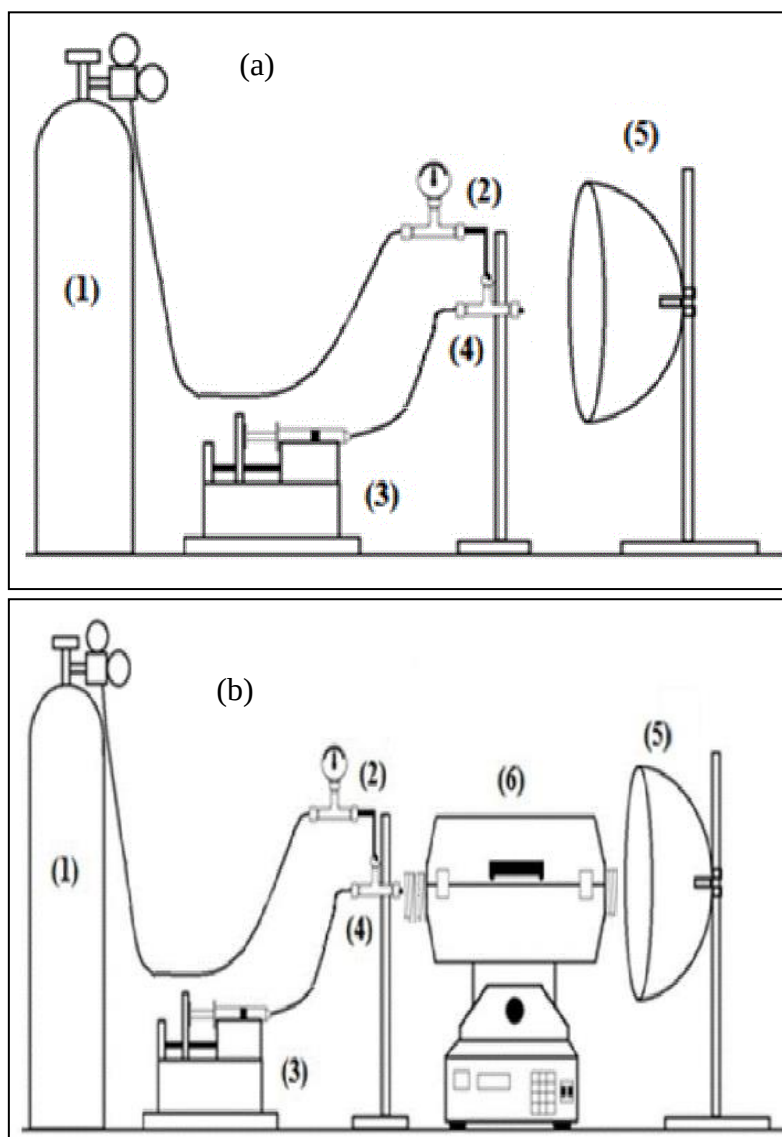


Figura 4 - Representação esquemática do aparato empregado na obtenção das nanofibras pelo método SBS (a) – fiação em temperatura ambiente e (b) fiação em temperatura elevada

Tratamento térmico das nanofibras poliméricas

As fibras incorporadas com precursor TEOS foram submetidas a tratamento térmico para eliminação dos polímeros.

As fibras de PVC foram queimadas em uma mufla da marca EDG 3000, seguindo as condições abaixo:

- 1° Patamar: 0°C a 600°C com taxa de aquecimento de 2°C/min
- 2° Patamar: 600°C a 700°C com taxa de aquecimento de 10°C/min

Para as fibras de PVP, por sua vez, foi utilizada a seguinte condição:

- 1º Patamar: 0°C a 700°C com taxa de aquecimento de 5°C/min

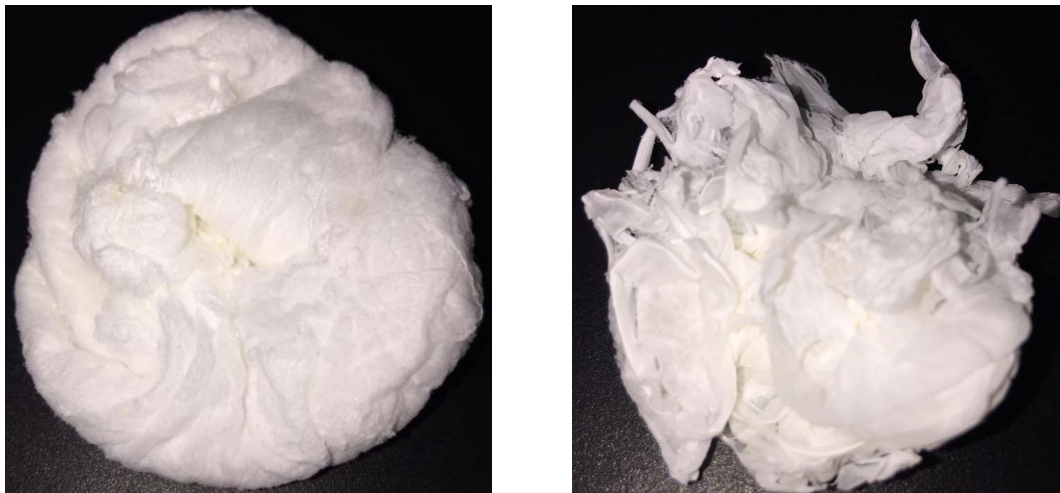


Figura 5 - Nanofibras de sílica a partir do PVC antes e depois da queima

4.2.2. Produção dos nanocompósitos

Foram incorporadas em matriz acrílica as fibras produzidas pelo PVC, justificado pelo melhor aspecto e formação das nanoestruturas, que será detalhada no tópico resultados e discussões.

A incorporação mecânica se deu utilizando um aparelho ultrassom modelo Cristofoli. As fibras foram inicialmente maceradas com um almofariz e pistilo. Após este processo as fibras foram pesadas e incorporadas nas concentrações de 0, 0.5, 1.0, 2.0 e 4.0 % em massa, relativo a massa da resina. A seguir foram misturadas com o aparelho ultrassom por 8 minutos.

Foram produzidos, também, filmes para caracterização de superfície e condutividade térmica. Foi utilizada a técnica Spin Coating, onde em uma base rotativa a 1000 rpm foi depositada 1 ml de resina acrílica. A força centrífuga faz com que os filmes se tornem homogeneamente espalhados, com aproximadamente a mesma espessura ao longo da amostra.

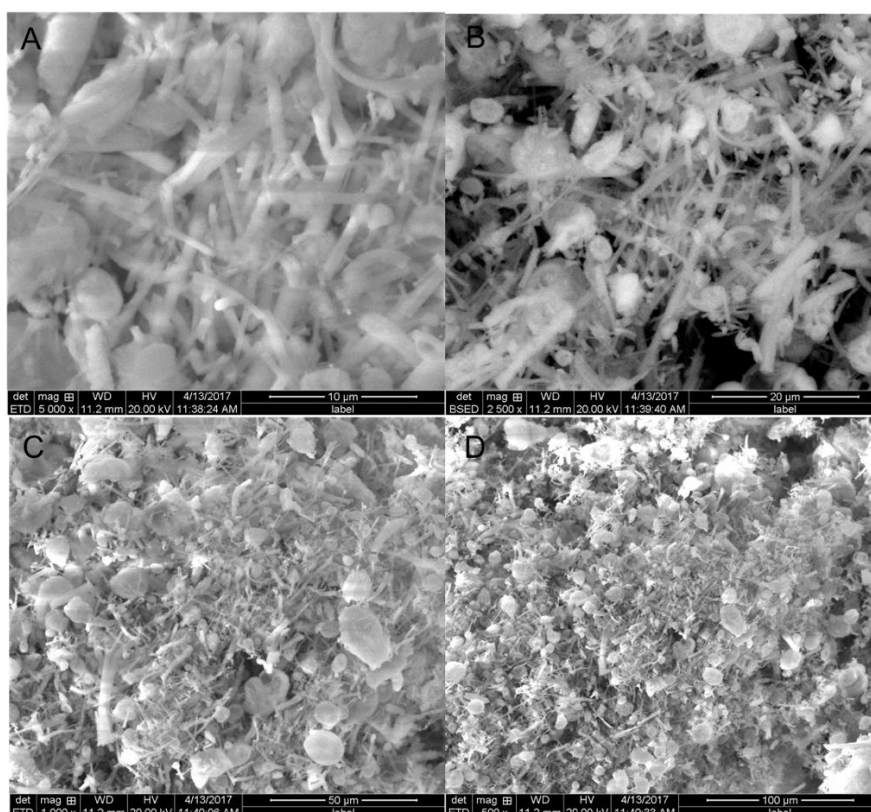


Figura 6 - Fibrilas e partículas de sílica após maceradas

4.2.3. Caracterização

Caracterização das nanofibras

Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise da formação e morfologia das fibras de sílica foram avaliadas através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV (equipamento modelo LEO 1430 Zeiss). As fibras foram previamente metalizadas, sendo recobertas por uma camada nanométrica de ouro, através de dois ciclos de 60s cada, em um metalizador Emitech K 550X (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**). Através das imagens obtidas foi investigado o diâmetro médio de aproximadamente 50 fibras com auxílio do software ImageJ (National Institutes of Health – USA).

Difratometria de Raio X – DRX

Afim de se investigar a presença de fases amorfas e cristalinas nas amostras de nanofibras de sílicas produzidas por SBS, via PVC e PVP, realizou-se a análise de DRX. 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 Cu K α (40kV/30mA) e modo de operação de tempo fixo; com tempo de permanência de 0,60 segundos e passo de 0,02°. A interpretação foi efetuada por comparação com padrões JCPDS do International Centre for Diffraction (anteriormente conhecido como Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Análise termogravimétrica – TG

Para se investigar a perda de massa em função da temperatura utilizou-se a técnica de análise termogravimétrica - TG, juntamente com a sua derivada - DTG. As fibras foram depositadas em um cadinho de platina, contendo aproximadamente 5 mg. Todos os experimentos foram conduzidos a taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ da temperatura ambiente até 1.000°C. A atmosfera utilizada foi do gás argônio (inerte) com fluxo de 50 mL.min⁻¹, tendo o experimento sido realizado no equipamento Shimadzu DTG 60H.

Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

Foi realizado o ensaio de calorimetria exploratória diferencial – DSC, afim de entender a influência do precursor TEOS e solventes nas fibras, bem como o comportamento da sílica pura. O ciclo de aquecimento teve início na temperatura ambiente até 200°C com taxa de aquecimento de 10°C/min. A atmosfera utilizada foi do gás argônio (inerte) com fluxo de 50 mL.min⁻¹. A análise foi realizada em um equipamento da marca SHIMADZU, modelo DSC – 60 Plus.

Área superficial pelo método BET

Foi utilizada a técnica de BET (Brunauer Emmett Teller) para avaliação da porosidade e da área superficial das amostras de nanofibras de sílica produzidas via PVC e PVP, com um equipamento Micromeritics ASAP 2020.

Foram pesadas 25 mg de nanofibras de sílica e armazenadas no equipamento sob temperatura de 150° C por 24 horas e vácuo de 10 umHg, para que fosse eliminada toda umidade. Após este procedimento foi iniciada a análise.

Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR foi utilizada para determinar a presença dos grupos funcionais das amostras antes e após o tratamento térmico. A análise foi realizada no modo de transmissão, utilizando um espectrofotômetro Shimadzu (Tóquio, Japão), modelo IRAffinity-1. O espectro de infravermelho foi registrado na faixa de 300 a 4000 cm⁻¹. As fibras maceradas foram prensadas em prensa hidráulica na forma de pastilha de brometo de potássio.

Caracterização dos nanocompósitos

Condutividade térmica

A condutividade térmica foi avaliada quantitativamente de modo empírico através de uma câmara térmica de poliestireno expandido (Figuras 5 e 6). A câmara foi construída com intuito de avaliar duas amostras, sendo uma referência e a outra o material desenvolvido. A fonte de calor, responsável pelo aquecimento das amostras, foi uma lâmpada incandescente de 80 watts.

As dimensões da câmara foram (1x0,4x0,2) m, sendo dividida no centro com material isolante, formando duas regiões: uma a temperatura ambiente e a outra aquecida pela fonte térmica.

As amostras foram cilíndricas 5 cm de diâmetro, de alumínio comercial, sendo uma referência recoberta por resina acrílica pura e a outra recoberta por resina acrílica incorporada com as fibras. Os cilindros de alumínio foram recobertos em uma das faces da seção transversal pela resina utilizando a técnica de spin coating, onde utilizou-se rotação de 1000 rpm, durante 10 min e uma quantidade de 1 mL de resina, conforme recebida, por amostra. As amostras ficaram reservadas por 7 dias em condições ambientes, para que o processo de cura da resina fosse completado.

A medição da temperatura foi realizada utilizando uma câmera térmica da marca Flir. Foram registradas as temperaturas ao longo do tempo (0, 3, 6 e 9 min), traçando-se um gráfico temperatura vs tempo.

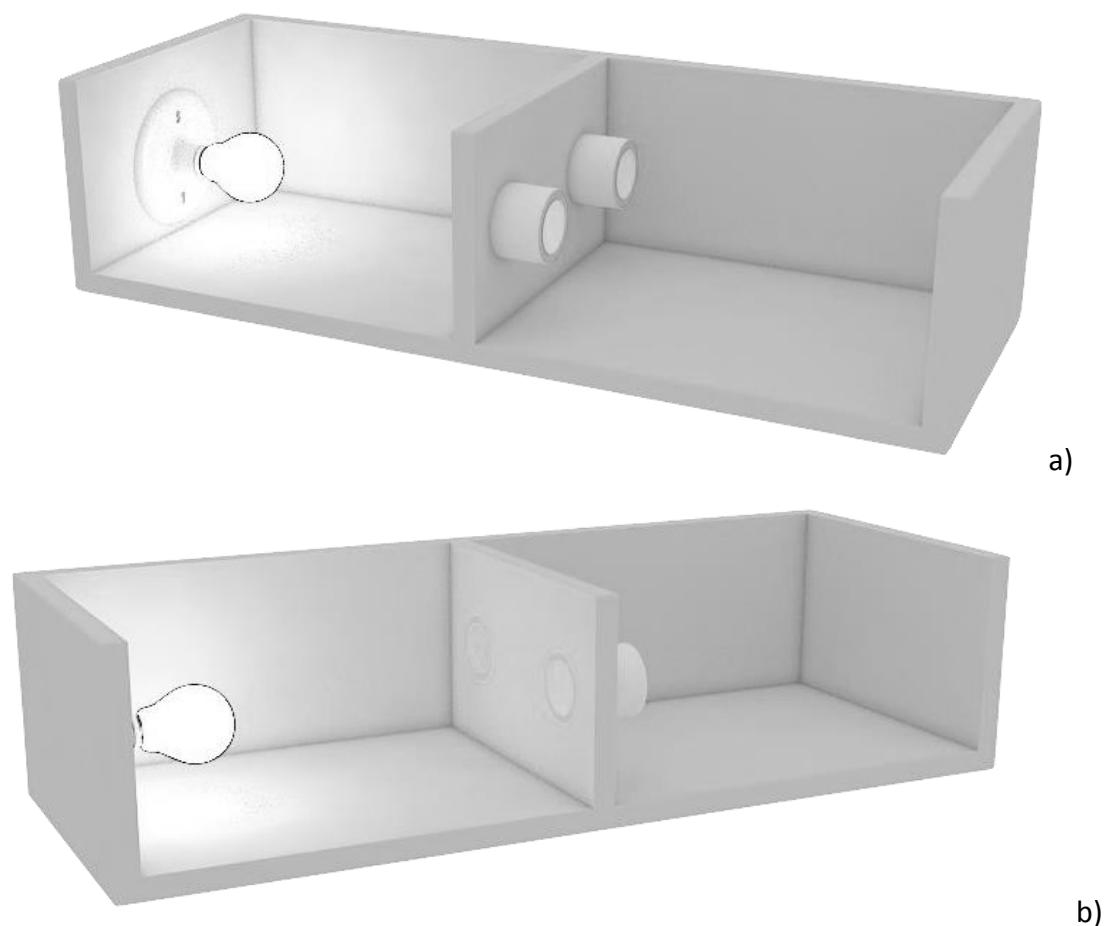


Figura 5 - Ilustração câmara térmica. Visão lateral-traseira (a). Visão lateral-frontal (b).

Perfilometria

Com intuito de avaliar as propriedades e características superficiais da resina acrílica incorporadas com nanofibras de sílica produzidas via *solution blow spinning* foram realizadas análises de perfilometria. Os principais parâmetros avaliados na análise para o presente trabalho foram rugosidade média (R_a) e rugosidade média superficial (S_a).

Para esta análise foram produzidos filmes pela técnica de Spin Coating. Os substratos utilizados foram lamínulas de vidro, onde utilizou-se rotação de 1000 rpm, durante 10 min e uma quantidade de 300 μL de resina por amostra. As amostras ficaram

reservadas por 7 dias para que o processo de cura da resina fosse completado. Foram preparadas 3 amostras, nas quais variou-se o teor de nanofibras incorporadas na resina em 0,5, 1 e 2%.

Foi utilizado para o ensaio de rugosidade um perfilômetro modelo CCI MP (Taylor Hobson Precision Instrument, Taylor Hobson Ltd, Leicester, Englad). A leitura foi feita através do modo XYZ, resolução 512x512 pixel, velocidade de escaneamento x1 para superfície com natura de baixa refletância-rugosidade. Foram feitas 3 avaliações por amostra. O parâmetro Ra (média aritmética dos picos e vales da superfície) foi utilizado para análise dos dados no software TalySurf.

Calor específico

O calor específico foi determinado por calorimetria exploratória diferencial, em um equipamento Shimadzu DSC – 60 Plus. Essa análise foi realizada com intuito de verificar alterações no calor específico dos nanocompósitos em função da concentração de nanofibras sílica na matriz de acrílico.

Foram utilizadas de 5 a 8 mg de amostra e uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ para uma faixa de temperatura entre 25 e 400°C , em atmosfera de nitrogênio e fluxo a $50 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$. Para o estudo foram traçadas três curvas, sendo uma linha de base, curva padrão com safira e outra com a amostra, segundo o método proposto por O'Neill (1966), mostrado na Figura 7. De acordo com esse método, o calor específico (Cp_A) é calculado utilizando-se a equação (5).

$$Cp_A = \frac{m_R}{m_A} \times \frac{A_A}{A_R} \times Cp_R \quad (5)$$

Onde: m_R é a massa da referência em kg, m_A é a massa da amostra em kg, A_A é a amplitude entre a curva da linha base e a curva da amostra em mW, A_R é a amplitude entre a curva da linha base e a curva da safira em mW, e Cp_R é o calor específico da referência em $\text{J/kg } ^{\circ}\text{C}$. [84]

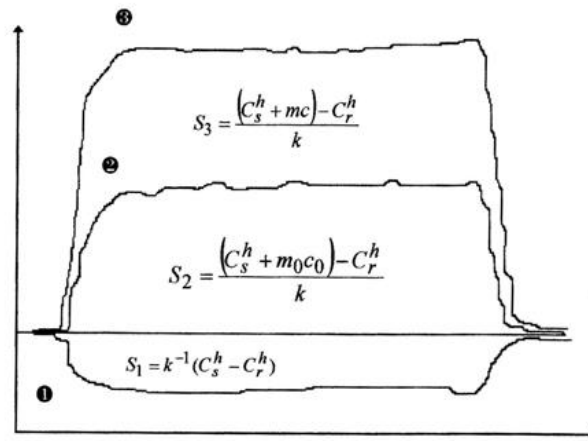


Figura 7 - Metodologia de análise de calor específico utilizando DSC para a Safira (3), amostra (2) e baseline (1)

Microdureza

A microdureza Vickers foi estudada com o objetivo de identificar alterações em termos de propriedades mecânicas superficiais em cada amostra, em função da adição de 0, 1, 2 e 4% de nanofibras de sílica na matriz de acrílico.

O ensaio foi realizado em um microdurômetro Shimadzu, modelo HMV MICRO HARDNESS TESTER, tendo sido realizados 5 identações de 15 s cada, com identador piramidal de base quadrada de 10 g (100mN), valor próximo ao módulo de elasticidade da resina acrílica utilizada. Unidade de medida da dureza Vickers é o HV, obtida através do cálculo das diagonais do identador, pela relação:

$$HV = \frac{2F \sin 136^\circ}{d^2} \quad (8)$$

Onde F = carga em kgf e d = a média aritmética das diagonais do indentador. [107]

As amostras no formato de pastilha cilíndrica com 1 cm de diâmetro e 0,5 cm de altura foram moldadas em um molde de silicone e submetida a cura em estufa por 7 dias a 40°C.

Ângulo de contato

A determinação do ângulo de contato foi realizada por gotejamento de 5uL de água sobre cada amostra, em intervalos de tempo de 0, 30, 60 e 90 segundos. A amos-

tra foi estudada no formato de pastilha cilíndrica com 1 cm de diâmetro e 0,5 cm de altura, moldada em um molde de silicone e submetida a cura em estufa por 7 dias a 40°C.

O corpo de prova foi colocado em uma base ajustável plana e uma gota séssil (5 μ l) de água foi depositada na superfície do corpo de prova com auxílio de uma micropipeta. A captura da imagem da gota sobre o corpo de prova foi realizada com o uso da câmara fotográfica Nikon 18 MP colocada em tripé. Os ângulos de contato foram mensurados a partir da tangente da gota no ponto de intersecção ar - água – resina. Foram feitas quatro mensurações e a média obtida desses valores foi considerada como o ângulo de contato da superfície, através do software ImageJ.

Resistência a chama (teste de inflamabilidade)

Para avaliação da inflamabilidade (resistência ao fogo) da resina acrílica pura e com incorporação de 4% de nanofibras de sílica, foi conduzido ensaio sob o procedimento padronizado da UL 94 (Standard for safety of flammability of plastic materials for parts in devices and appliances testing). O teste foi realizado utilizando um corpo com dimensões aproximadas de (125x13x3) mm posicionado na horizontal e exposto a uma chama a 45°, conforme ilustrado Figura 8. [85]

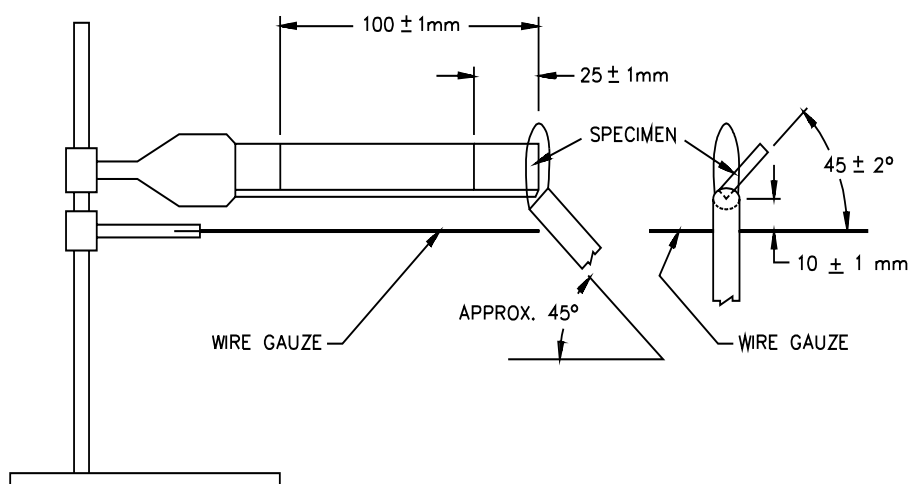


Figura 8 - Aparato UL 94

As amostras foram moldadas em molde de silicone e submetida a cura em estufa por 7 dias a 40°C. Foi feita a primeira marca a 25 mm de uma das extremidades do corpo de prova e a segunda a 100 mm. Essas medidas são usadas para calcular a velocidade de propagação da chama, quando necessário.

A chama foi aplicada através de um bico de bunsen durante 30 segundos, sem que a posição fosse alterada. Caso a chama ultrapasse a marca dos 25 mm antes dos 30 segundos, a chama é afastada nessa marca e o tempo de queima é calculado até a chama atingir marca na extremidade oposta. Quando a exposição atinge os 30 segundos e não alcançou a marca, é feito o cálculo da propagação da chama através da eq. 6.

$$V = 60 L/t \quad (6)$$

Onde: V é a taxa de queima linear em mm/min, L é o comprimento do dano causado pela chama em mm e t é o tempo em segundos. [85]

5. Resultados e discussões

Os resultados encontrados estão expostos neste tópico, sendo divididos entre as caracterizações das nanofibras de sílica produzidas com PVC e PVP e as caracterizações dos nanocompósitos de sílica/resina acrílica.

5.1. Nanofibras de sílica produzidas por SBS

a. Caracterização morfológica

MEV

A Figura 9 apresenta micrografias obtidas por MEV de micro e nanofibras de sílica produzidas a partir do polímero precursor PVC antes e depois da queima a 700°C.

Na primeira figura, observa-se que a morfologia das fibras de sílica - PVC apresentaram maior continuidade e uma estrutura de fibra. Isso está relacionado às pro-

priedades visco-elásticas dos polímeros precursores e ao seu comportamento em solução. Houve pouca formação de beads, relacionado com o acúmulo de solução no bico ejetado para o coletor, o que é um indicativo de que as condições e parâmetros de fiação estavam bem apropriados para o sistema PVC/THF/TEOS. [86][48]

As fibras de sílica a partir do PVC apresentaram-se emaranhadas, podendo estar relacionado com a forma de coletá-las ou com a rotação das ligações simples nos átomos de carbono das cadeias poliméricas do PVC. Essas ligações que sofrem torções e dobras nas nanofibras com maior facilidade, o que não acontece com tão facilmente na presença de ligações duplas ou elementos volumosos, como o grupo lactama de cinco átomos no anel, que constituem o PVP [87]. Na fiação por sopro em solução, as torções das cadeias poliméricas podem ser atribuídas às tensões provocadas pelas forças do gás de arraste durante a formação das fibras. Com relação a forma de coletar as fibras, são comumente utilizados no processo de fiação por SBS coletores cilíndricos rotativos, o que permite uma orientação das fibras consideravelmente maior do que nos coletores fixos. No presente trabalho, foi usado um coletor fixo oval [7].

Outro fator considerado nesta análise é o rendimento, ou seja, a quantidade de fibras cerâmicas efetivamente formadas após a queima. Houve rendimento de 41% para o precursor PVC, o que foi considerado um bom resultado. Os diâmetros médios das fibras de sílica produzidas a partir do PVC ficaram na média de 113 nm com desvio padrão de 10,7 nm.

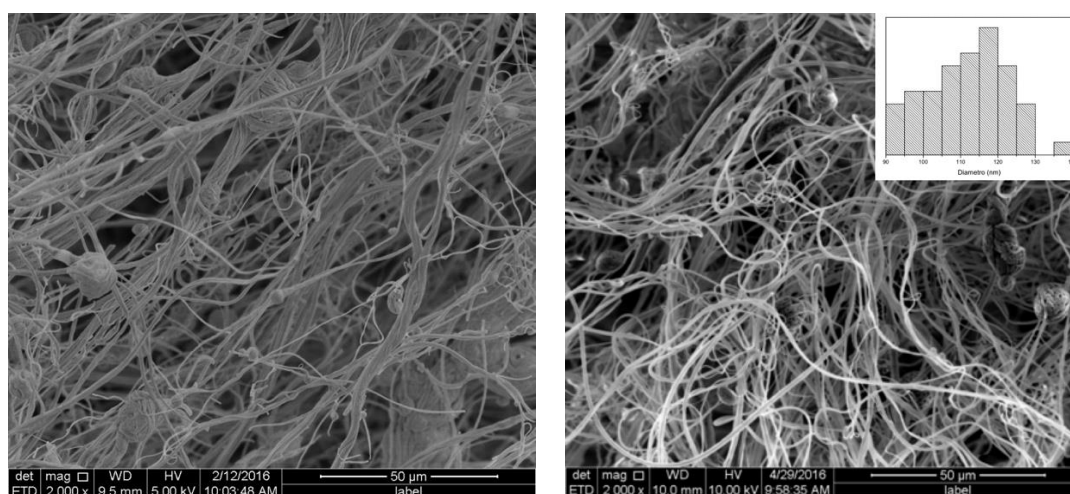


Figura 9 - Microscopia eletrônica de varredura de micro e nanofibras de sílica a partir de PVC antes (PVC-TEOS) e depois (PVC-SILICA) da queima, respectivamente.

Na Figura 10 estão apresentadas as micrografias obtidas por MEV de micro e nanofibras de sílica produzidas a partir do polímero precursor PVP, antes e depois da queima a 700°C. Essas fibras de sílica apresentaram-se como fibrilas, bastante emaranhadas e, possivelmente, de baixo comprimento. O rendimento para esta condição foi muito baixo.

Apesar das fibras de sílica com PVP como precursor não se apresentarem adequadas para a finalidade deste estudo, o PVP tem sido usado como o polímero precursor em diversos trabalhos envolvendo nanofibras por SBS e electrospinning. Entre as vantagens do PVP, destaca-se sua solubilidade em muitos solventes, sua baixa toxicidade e bom comportamento térmico. A temperatura mínima para completa remoção do PVP durante a queima é de 600°C. [7] [45]

Considerando todos os parâmetros de processo de fiação por SBS ajustados e comportamento térmico do PVP adequado para formação de fibras cerâmicas, existe um indicativo que a proporção de TEOS/PVP não tenha sido ideal. Estudos anteriores mostraram que quando a relação TEOS/ PVA na solução for alta, as fibras eletrofiadas tendem a ficar unidas; e quando a relação TEOS/PVP for baixa, o rendimento das fibras finais de SiO₂ será baixo e as fibras tendem a ser quebradiças. A relação ótima de TEOS/PVP foi identificada como 1/1 para o electrospinning. Esse resultado contrapõe a hipótese levantada sobre a proporção de TEOS/PVP utilizada nesse trabalho. [7]

Outro fator possível seria um excesso de solvente na solução de PVP/EtOH, ou uma má evaporação do etanol (mesmo usando o forno), ocasionando resíduos de etanol nas fibras recém fiadas, o que pode interferir no processo de queima das mesmas.

Através da análise de MEV referente as nanofibras de PVP/TEOS antes de serem queimadas é possível afirmar que o processo de queima não danificou a estrutura das fibras.

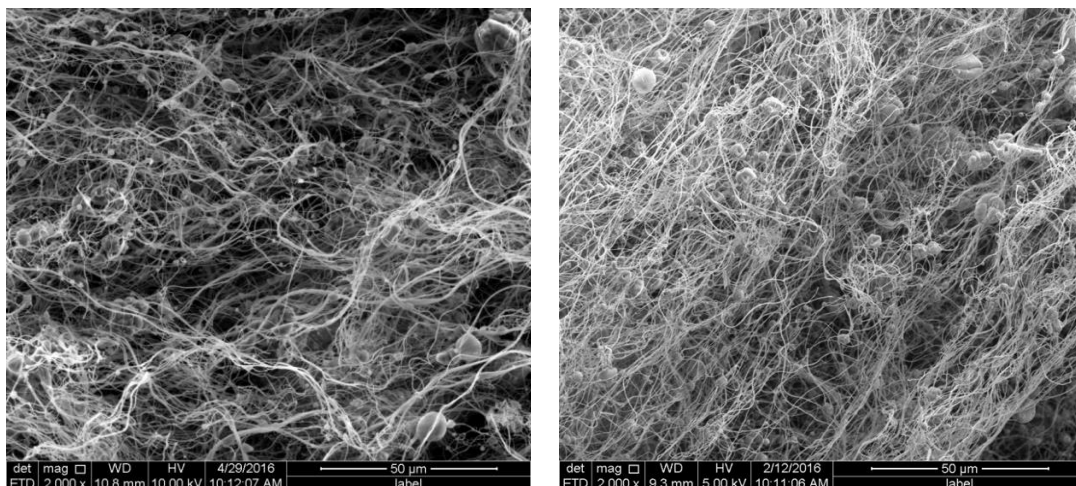


Figura 10 - Microscopia Eletrônica de Varredura de micro e nanofibras de sílica a partir de PVP antes e depois da queima, respectivamente.

BET

As análises de BET, apresentadas na Figura 11, forneceram informações importantes sobre a área superficial específica, porosidade e a curva (isoterma) de adsorção/dessorção das nanofibras de PVC-SILICA E PVP-SILICA.

Os resultados para amostra de nanofibras de sílica produzidas a partir do do PVC mostraram uma área superficial de $59,64 \text{ m}^2/\text{g}$. A isoterma da amostra apresentou um regime de adsorção crescente paralelo ao eixo x, associado com superfícies de materiais não porosos até próximo à pressão de 0,8. A partir disto, a quantidade de gás adsorvido aumenta acintosamente, atribuído à adsorção do material na superfície mesoporosa. Isto ocorre devido o processo de evaporação ser diferente do processo de condensação, o que é comum em materiais mesoporosos. [88]

Em termos de tamanho de poros, a análise BET para porosidade média dessa amostra mostrou que as nanofibras de sílica se apresentaram na faixa entre $184,37 < \varnothing < 219,62$. Segundo a classificação na literatura, é considerada mesoporosa. [88]

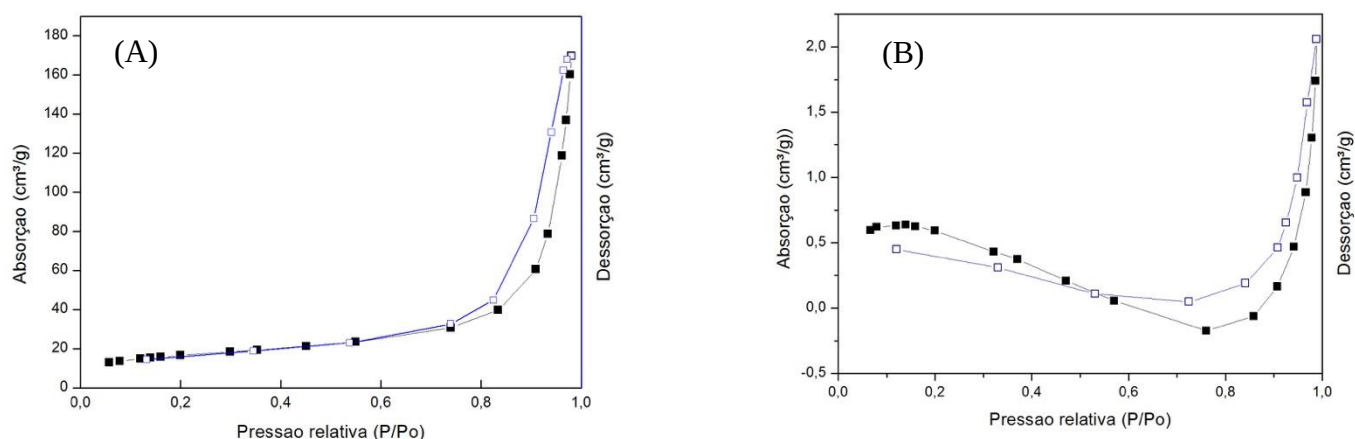


Figura 11 - Análise BET para amostras de sílica a partir do (A) PVC e (B) PVP

Já para amostra de nanofibras de sílica produzidas a partir do PVP, os resultados extraídos da Figura 12B mostraram uma área superficial de $1,9761 \text{ m}^2/\text{g}$. Nas isotermas observadas, enquadrada no tipo IV, duas curvas distintas são notadas. O inferior mostra a quantidade de gás adsorvida com o aumento da pressão relativa e a superior a quantidade de gás dessorvida no processo inverso. Esse comportamento é típico de materiais mesoporosos, nos quais o processo de evaporação é diferente do processo de condensação. Quando a condensação se dá dentro dos poros, onde as forças de atração são maiores devido à proximidade entre as moléculas, esta pode ocorrer a pressões menores do que em sólidos não porosos. A evaporação, porém, é dificultada pelo formato do poro. [89], [90]

A isoterma da Figura 12B apresentou um regime de adsorção decrescente ao eixo x até próximo à pressão de 0,9. A partir disto, a quantidade de gás adsorvido aumenta, atribuído à adsorção do material na superfície mesoporosa. [88]

b. Caracterização térmica

TG e DTG

As curvas da Figura 12 abaixo apresentam o comportamento de degradação térmica com perda de massa através de análise de TG e DTG do PVC puro, das nanofi-

bras de PVC com precursor cerâmico TEOS e das nanofibras de sílica produzidas a partir do PVC.

Para o PVC puro, em pó, a análise de TG indicou o primeiro evento térmico entre 230 e 350 °C com perda de 45% da massa inicial. Este evento está associado à desidrocloração do PVC com formação de conjugados polienos, ou seja, sequência de ligações duplas. O mecanismo da degradação do PVC se dá através da quebra homolítica das ligações C-Cl que geram radicais cloros que irão abstrair hidrogênio da mesma cadeia polimérica ou de outra, gerando HCl e um macrorradical alquila adjacente a uma ligação C-Cl. Este macrorradical vai se rearranjar liberando um novo radical cloro e formar uma ligação dupla C=C. O pico referente a este evento se deu em 290°C, como indicado na Tabela 2, o que corresponde com resultados encontrados na literatura. [91]

O segundo evento ocorreu entre 350 e 430 C°, sendo considerado por alguns autores como um sub-evento do primeiro, havendo formação de hidrocarbonetos aromáticos (Ex.: bezeno, tolueno e naftaleno). [47] [48]

O terceiro evento identificado ocorre entre 435 e 570 C°, temperatura na qual ocorre a carbonização da sequência de polienos formados durante o primeiro estágio, com perda de massa de 38%. O pico representado no DTG foi em 440 C°. Como resultado obteve-se um resíduo com aproximadamente 12% de massa. Esse resíduo foi completamente extinto na sequência do processo que perdurou até 1.000 °C. [91]

Para as nanofibras de PVC com precursor TEOS (PVC-TEOS), houve um comportamento semelhante, porém com algumas peculiaridades.

O primeiro evento identificado foi na faixa entre 25 e 220 C°, com perda de massa de 5%, associado à decomposição e/ou volatilização dos compostos orgânicos do PVC, bem como aos grupos etóxi do TEOS e a água de cristalização e íons nitratos do nitrato de alumínio. O pico DTG foi em 90°C.

O segundo evento encontrado entre 250 e 450 C°, com perda de 40% de massa, é referente ao processo de desidrocloração propriamente dito do PVC, com evolução do HCL e formação de estruturas conjugadas. O pico de DTG ocorreu em 310 C°.

O terceiro evento entre 450 e 590 C° envolve a carbonização das estruturas conjugadas previamente formadas, com perda de 19% de massa. O pico de DTG ocorreu em 530°C.

Por fim, as nanofibras de sílica (PVC-SILICA) não sofreram degradação térmica com perda de massa na faixa de temperatura avaliada.

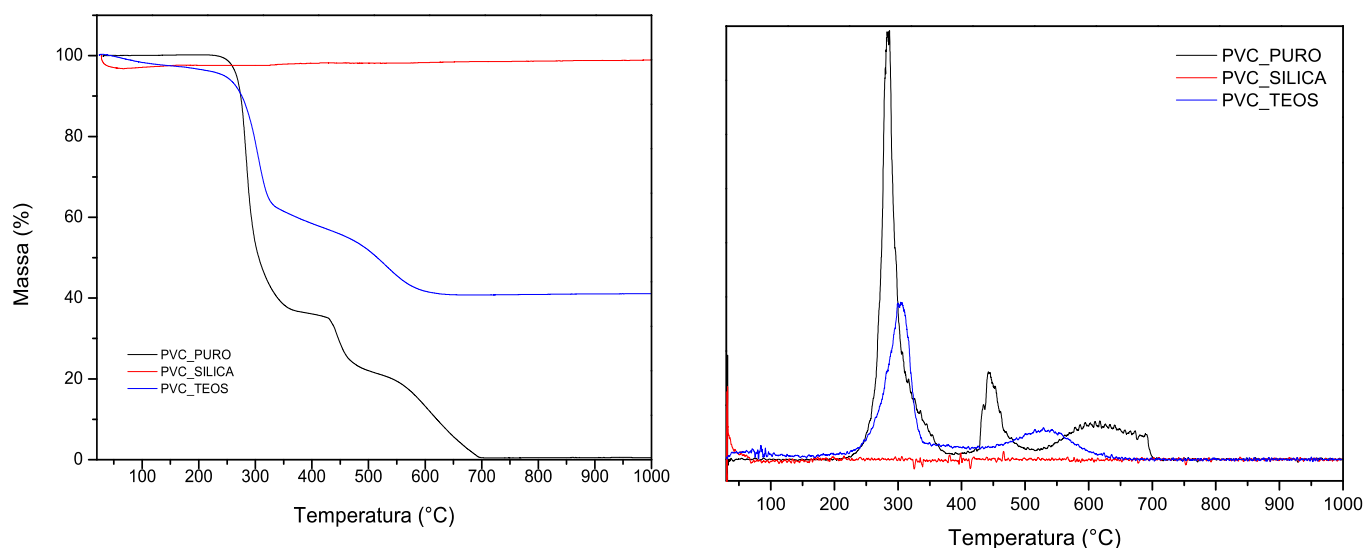


Figura 12 - Curvas TG (a) e DTG (b) para PVC puro, PVC/TEOS, Sílica – PVC

Tabela 2 - Tabela eventos térmicos TG/DTG para PVC puro, nanofibras de PVC/TEOS e nanofibras de sílica-PVC

Polímero	T ¹ (C°)	Perda de massa (%)	Tmax ¹ DTG (C°)	T ² (C°)	Perda de massa (%)	Tmax ² DTG (C°)	T ³ (C°)	Perda de massa (%)	Tmax ³ DTG (C°)
PVC PURO	230 - 350	65	290	350 - 430	3 - 5		435 - 570	38	440
PVC/TEOS	25 - 220	4 - 5	90	250 - 450	40	310	450 - 590	19	530
SILICA – PVC	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Nota: Tmax corresponde a máxima temperatura de decomposição do polímero

A Figura 13 apresenta o comportamento das amostras de PVP puro, nanofibras de sílica a partir do PVP e nanofibras de PVP/TEOS.

Para o PVP puro observa-se três estágios de perda de massa. O primeiro até 110°C, corresponde à perda de água por desidratação, reforçado pelo fato do PVP ter caráter hidrofílico. A perda de massa nesse estágio foi em torno de 15%. O segundo estágio de perda de massa deve-se à quebra da ligação entre nitrogênio e carbono da carbonila (N-C=O), seguida da liberação de amônia que é formada pela protonação do átomo de nitrogênio. O pico do DTG encontrado para este evento foi em 440°C e o percentual de perda de massa foi de aproximadamente 65%. Por último, ocorrem a

descarboxilação e a carbonização, processos decorrentes da degradação da cadeia principal, com pico em 600°C [52 - 54].

O comportamento do PVP/TEOS representado indica que também há três estágios de degradação. O primeiro, assim como para o PVP puro, está relacionado à eliminação da água na temperatura até 100°C. Além disso, há decomposição dos grupos etóxi do TEOS nessa mesma faixa de temperatura. O segundo evento térmico ocorre entre a temperatura de 300 e 400°C e está associado à decomposição do PVP quebra da ligação N-C=O e, em seguida, o átomo de nitrogênio é protonado produzindo e liberando vapores de amônia. Esse evento ocorre em temperatura inferior ao PVP puro, o que sugere uma influência do TEOS no processo.

A última curva apresentada é referente à sílica que, como se esperava, não sofre nenhum processo de perda de massa até a temperatura estuda de 1000°C, com exceção da evaporação da umidade até 100°C.

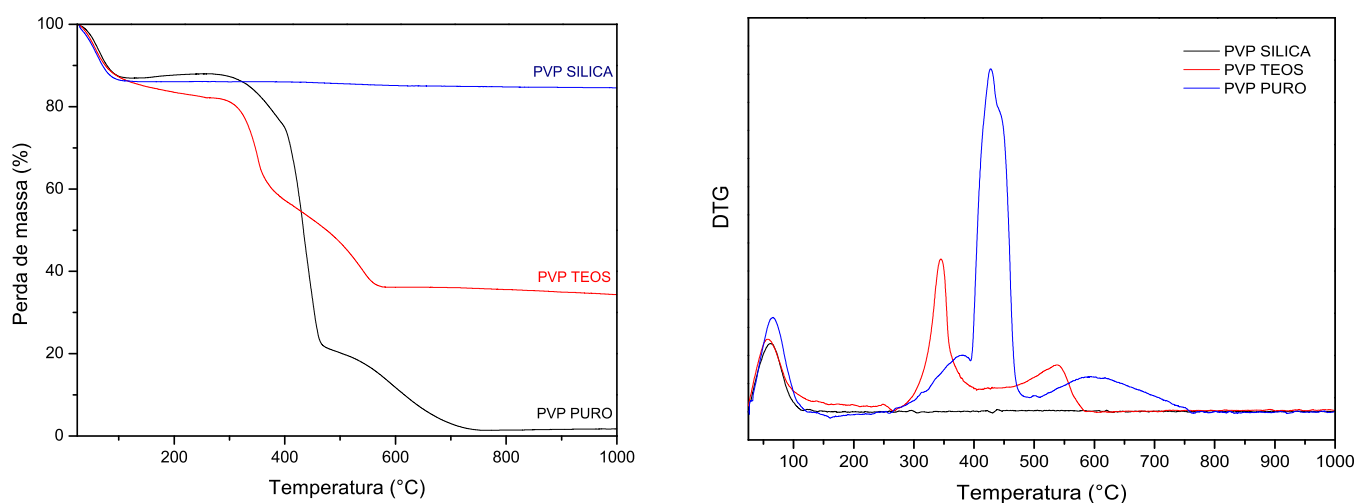


Figura 13 - Curvas TG e DTG para PVP puro, nanofibras de PVC/TEOS e nanofibras de Sílica

Tabela 3 - Tabela eventos térmicos TG/DTG para PVC puro, nanofibras de PVP/TEOS e nanofibras de sílica

Polímero	T ¹ (C°)	Perda de massa (%)	Tmax ¹ DTG (C°)	T ² (C°)	Perda de massa (%)	Tmax ² DTG (C°)	T ³ (C°)	Perda de massa (%)	Tmax ³ DTG (C°)
PVP PURO	110	15%	80	320 - 450	65%	440	500 - 660	20%	600

PVP/TEOS	100	18%	70	300 - 400	22%	340	430 - 580	20%	540
SILICA - PVP	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Nota: Tmax corresponde a máxima temperatura de decomposição do polímero

DSC

A Figura 14 apresenta as curvas DSC de amostras de PVC puro (pó), nanofibras de PVC/TEOS e nanofibras de sílica produzidas a partir do PVC.

A temperatura de transição vítrea do PVC puro apresentou-se em 83°C, observada por uma variação endotérmica na curva PVC-SILICA indicada na Figura 14A.

Para as fibras de PVC/TEOS, observou-se uma "banda" endotérmica larga, com início em 35°C e término próximo aos 150°C, que pode estar relacionado à perda de água incorporada à solução (H₂O+HCL). No 2º no ciclo de aquecimento (omitido) a região desaparece, o que ratifica a hipótese de que a banda era referente à perda de água. Além disso, o precursor TEOS influencia na ordem de associação do polímero Tg do polímero. Trabalhos semelhantes mostraram que quanto maior o teor de TEOS, mais amplo será o pico e mais baixa a temperatura do mesmo. [55]

Nas fibras de sílica, percebe-se que a banda tem início e fim próximos às fibras de PVC/TEOS, entretanto com área maior. A região desaparece no 2º ciclo de aquecimento, o que também é indicativo de desorção de água. Este evento térmico pode ser explicado pelas nanofibras de sílica possuir elevada área superficial e grupos OH em sua superfície, favorecendo a assimilação de moléculas de água. [56]

As propriedades superficiais da sílica amorfa dependem da presença de grupos silanol, pois uma concentração suficiente destes grupos torna a superfície hidrófila. Os grupos OH atuam como centros de adsorção molecular durante a sua interação específica com adsorbatos capazes de formar uma ligação de hidrogênio. A remoção dos grupos hidroxilas a partir da superfície de sílica conduz a um de vincos na adsorção, e a superfície adquire mais e mais propriedades hidrofóbicas. [56]

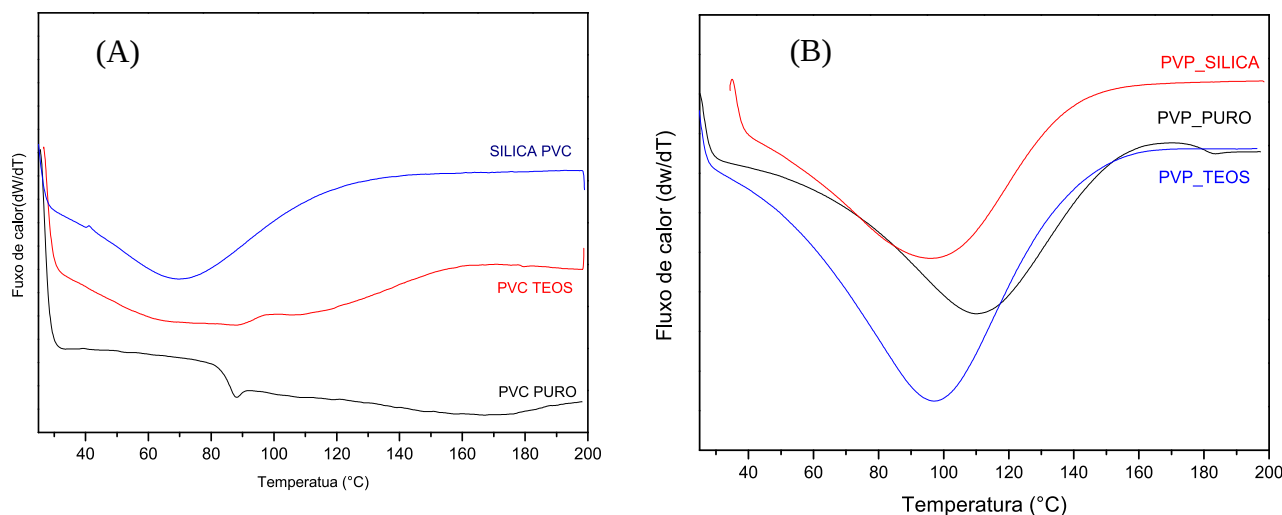


Figura 14 - Curvas DSC para (A) PVC puro, PVC/TEOS, Sílica (B) PVP puro, PVP/TEOS e Sílica

Já as amostras de PVP puro (pó), nanofibras de PVP/TEOS e nanofibras de sílica produzidas por PVP, ensaiadas nas mesmas condições, temos o seguinte. A análise para o PVP puro apresentou uma banda endotérmica entre 50 e 150 °C referente à absorção de água, tendo em vista que na segunda corrida a banda desapareceu, estando em consonância com resultados reportados na literatura. Um segundo evento endotérmico observado na curva para o PVP puro em 173°C pode ser atribuído à transição vítrea. Este resultado encontra-se próximo ao reportado na literatura para esse polímero, por volta de 168°C. [57] [94] [95] [96]

Para o PVP/TEOS observa-se também a região endotérmica referente à perda de água entre 35 e 140°C, entretanto em uma faixa de temperatura menor se comparada ao primeiro caso. Esse deslocamento da banda endotérmica pode estar associado à presença do precursor cerâmico TEOS, que restringe o movimento das cadeias do PVP, assim como ocorre com o PVC. Além disso, não foi possível observar o evento referente à Tg para este ciclo de temperatura.

Para as nanofibras de sílica obtidas via PVP, observa-se apenas uma banda respectiva a evaporação da água.

c. Caracterização cristalográfica

DRX

A estrutura atômica das nanofibras de sílica produzidas a partir do PVC como precursor foram estudadas através da análise de DRX.

A Figura 15 apresenta o difratograma das nanofibras de sílica, no qual mostra apenas uma banda larga com 2θ variando entre 15 e 35°, característica de sílica amorfa proveniente de sua obtenção em temperatura relativamente baixa (700 °C). Resultados semelhantes foram encontrados na literatura para a mesma faixa de temperatura. [38]

Krissanasaeranee, curiosamente, encontrou nas temperaturas de calcinação acima de 700°C para nanofibras de PVA/Silatrane produzidas por electrospinning alguns picos de difração característicos da natureza cristalina de alfa-cristobalita e beta-cristobalita. Além disso, para as fibras que tinham sido calcinadas a 700°C e 800°C, foi observado pico que poderia ser atribuído a uma reflexão de quartzo. [55]

O PVC é um polímero de baixo, ou nenhum, grau de cristalinidade. Sua estrutura predominantemente amorfa pode ter contribuído para formação de nanofibras de sílica amorfas, ainda que na temperatura analisada já não exista resíduos de polímero. Resultados que foram confirmados por TG. [97], [98]

Entretanto, sugere-se também que o teor de sílica incorporada pode alterar a cristalinidade das nanofibras antes da queima, como encontrado por Changlu. Seus resultados ilustram que a cristalinidade do polímero foi largamente influenciada pelo teor de sílica nas fibras. [99]

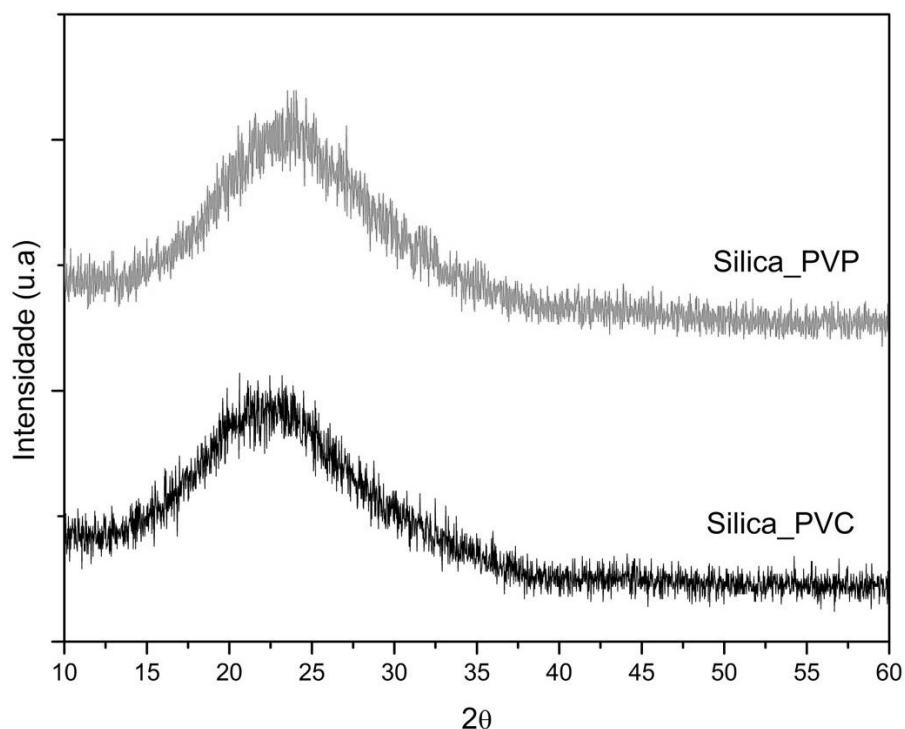


Figura 15 - Difractometria de raio X amostra de sílica produzida a partir do PVC e PVP

Já a estrutura atômica das nanofibras de sílica produzidas a partir do PVP apresenta uma banda larga com 2θ variando entre 15 e 35°, assim como encontrado para nanofibras de sílica produzidas a partir do PVC. Novamente, esta é uma característica de sílica amorfa proveniente de sua obtenção em temperatura até 700 °C. Resultados semelhantes foram encontrados na literatura para a mesma faixa de temperatura.

O PVP é um polímero amorfo, o que também pode contribuir para a formação da sílica amorfa nesta temperatura.

d. Caracterização espectroscópica

FTIR

São apresentados os espectros na região do infravermelho para o PVP puro (pó), nanofibras PVP/TEOS e nanofibras de sílica na Figura 16

Foi observado para o PVP puro, uma larga banda em 3500 cm^{-1} referente à hidroxila (OH), o que é típico para o PVP, devido seu elevado caráter hidrofílico. Em 2950 cm^{-1} foi identificada uma importante banda típica do PVP relacionada às ligações C-H.

Outra região característica do PVP foi encontrada na banda em ente 1660 e 1700 cm^{-1} e em 1290 cm^{-1} correspondente, respectivamente, às ligações C=O da amida cíclica (lactama) e às ligações C-N. [53][100][96]

Para o PVP/TEOS observa-se também a banda referente à hidróxila (OH), em 3500 cm^{-1} , devido absorção de água. Entretanto, esta banda pode ter sido potencializada pela reação de hidrólise do TEOS, convertendo-se em dióxido de silício e eliminando um álcool ou a própria água na sua reação. Além disso, algum resquício do solvente pode ter sido identificado. Foi encontrada também a banda relacionada às ligações C=O em 1680 cm^{-1} e, levemente deslocado para maiores comprimentos de onda, a banda das ligações C-N em 1350 cm^{-1} .

Para as nanofibras de sílica percebem-se as regiões características entre 3200 e 3600 cm^{-1} referente aos grupos silanóis (Si-OH) e, mais adiante, também em 960 cm^{-1} . Bandas de absorção correspondentes às moléculas de água adsorvida aparecem em 1653- 1634 cm^{-1} . A adsorção de moléculas de água na superfície é devido à existência dos grupos silanol, portanto, a natureza hidrofílica deste material. As regiões de intensa vibração referentes às ligações covalentes Si-O aparecem principalmente entre 1200 - 1000 cm^{-1} , revelando a existência de uma rede densa de sílica, em que os átomos de oxigênio desempenham o papel das pontes entre cada dois átomos de silício.

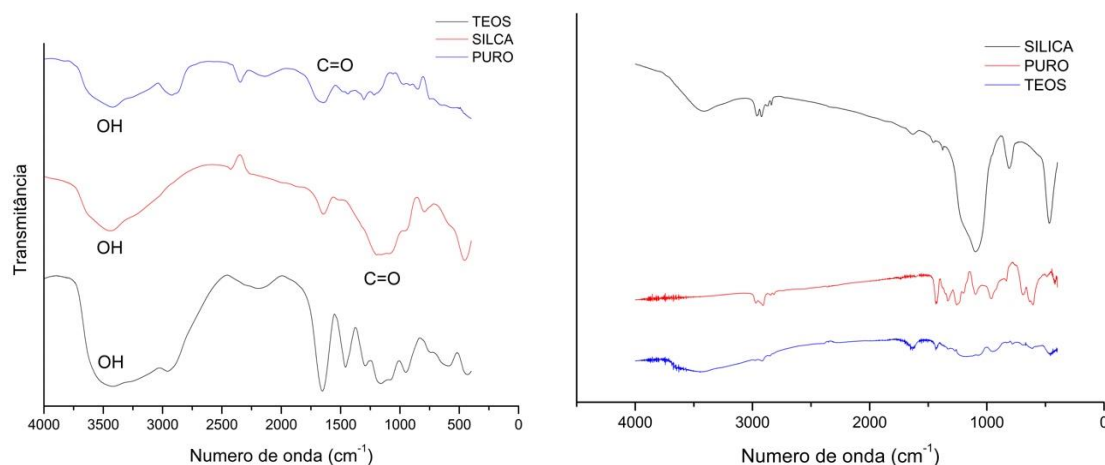


Figura 16 - Espectro de infravermelho com transformada de Fourier para amostras de (A) PVC puro, nanofibras de PVC/TEOS e sílica; (B) PVP puro, nanofibras de PVCP/TEOS e sílica

O espectro de infravermelho para o PVC puro apresentou bandas referente 1000 cm^{-1} referente a deformação angular simétrica fora do plano CH₂-Cl e em 600

cm^{-1} e 690 cm^{-1} bandas referentes a deformação axial da ligação C-CL. Em 2900 cm^{-1} foi encontrada banda referente a deformação axial da ligação C-H. [101]

Já para as nanofibras de sílica foram encontradas bandas das ligações Si-O na região de 1100 cm^{-1} , 800 cm^{-1} e 460 cm^{-1} . A banda alargada na região de 3500 cm^{-1} é atribuída à presença de silanóis vicinais com ligação de hidrogênio com água. Uma banda pouco resolvida na região de 950 cm^{-1} é atribuída à presença de silanóis livres na superfície. [102]

5.2. Nanocompósito resina/sílica

a. Caracterização térmica

Termogravimetria – TG

A análise de TG dos nanocompósitos de resina acrílica pura incorporados com nanofibras de sílica nas concentrações de 0, 1, 2 e 4% em massa está representada na Figura 17.

De acordo com as análises, se observa um padrão de perda de massa em basicamente duas etapas. A primeira delas é referente a água residual até a temperatura de aproximadamente 270°C , resultado que foi encontrado na literatura por outros autores. Na segunda etapa, entre 270°C e 420°C , houve degradação do polímero, correspondente a maior perda de massa. Para as amostras com 0, 1 e 2% em massa de nanofibras de sílica houve uma similaridade de comportamento térmico, com leve diferença no material resultante devido aos teores de sílica não degradado. Para a amostra incorporada com 4% em massa de nanofibras de sílica percebeu-se uma degradação precoce, quando comparada com as demais. Este resultado sugere que de alguma maneira as nanofibras podem acelerar o processo de degradação nesta dosagem. [103]

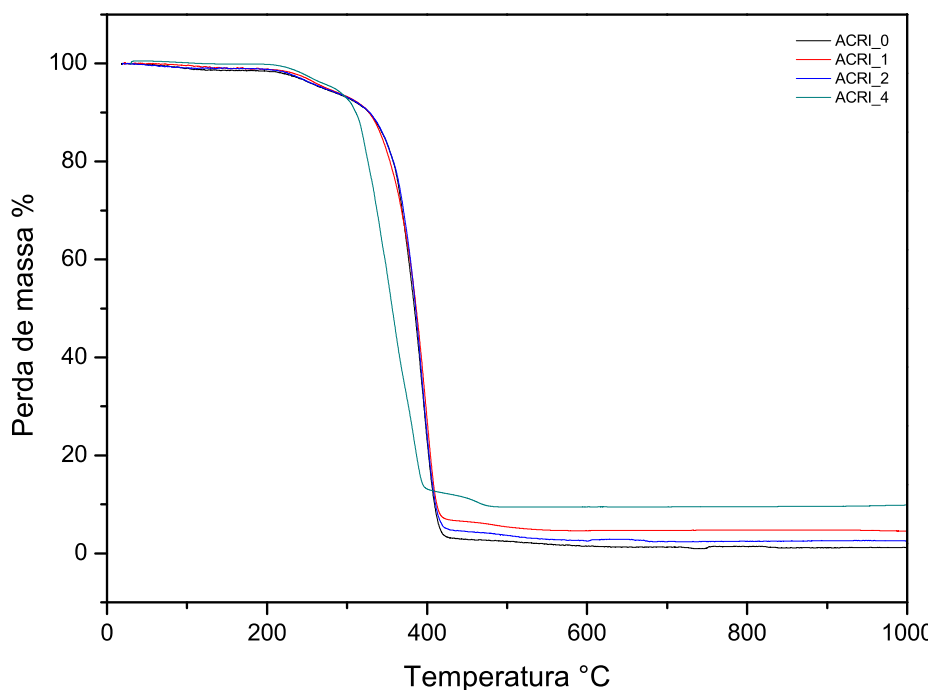


Figura 17 - Análise termogravimétrica das amostras de resina acrílica pura incorporadas com 0, 1, 2 e 4% em massa de nanofibras de sílica.

Condutividade térmica

O teste realizado com resina incorporada com 1% de nanofibras de sílica apresentou uma temperatura maior comparada com a resina pura. O mesmo resultado se repetiu para 2 e 4 % de fibras incorporadas na resina, sendo a concentração de 2% a que mostrou uma diferença de temperatura mais significativa. As espessuras dos filmes foram mantidas constantes, em torno de 70 μm .

Sugere-se que deve haver uma certa fração de volume em que a adição de SiO_2 não interfere ou reduz a condutividade térmica de materiais compósitos, principalmente devido a porosidade das fibras. Esta porosidade favorece a presença de ar e, portanto, reduz-se a condutividade térmica e as fibras passam a ter caráter isolante.

Entretanto, um aumento adicional na condutividade térmica pode ser alcançado pelo efeito chamado de percolação. Este aumento é devido a caminhos de condução de calor pelas fibras que estão em contato umas com as outras e apresentam maior condutividade térmica isoladamente do que a resina. Isto levaria um aumento na condutividade térmica o que refletiria no registro de maior temperatura [76].

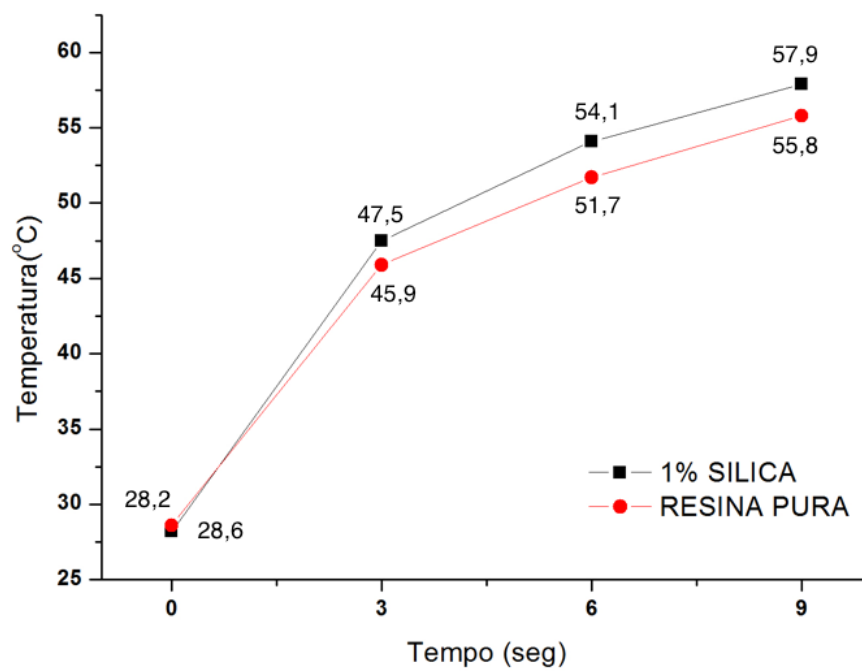


Figura 18 - Ensaio de condutividade térmica em amostras de resina pura e incorporadas com 1% de nanofibras de sílica

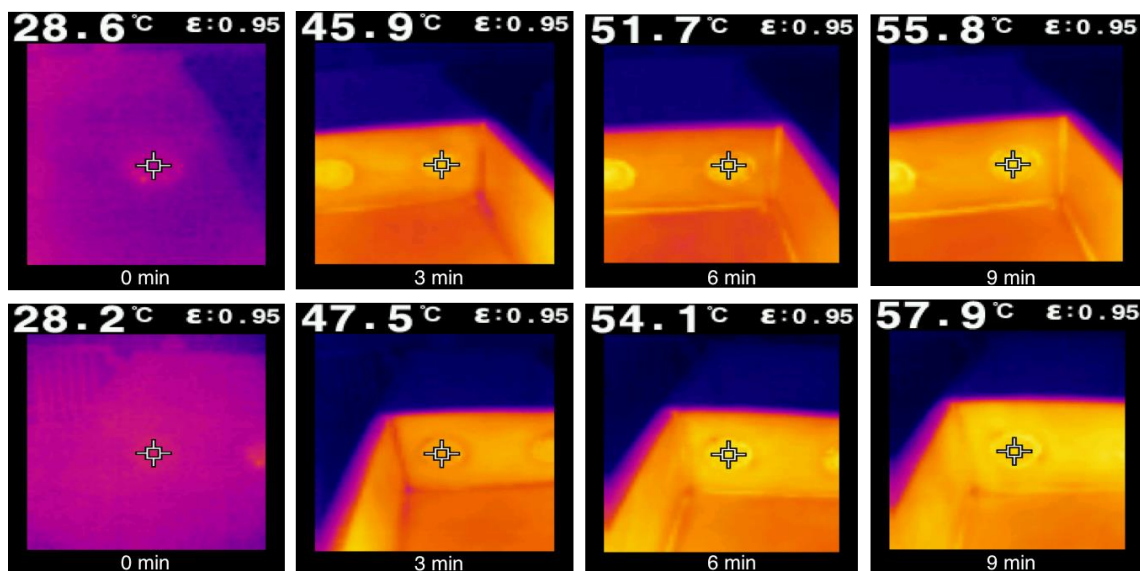


Figura 19 – Imagens da câmera térmica para amostra com 1% de sílica registradas em 0, 3, 6 e 9 minutos.

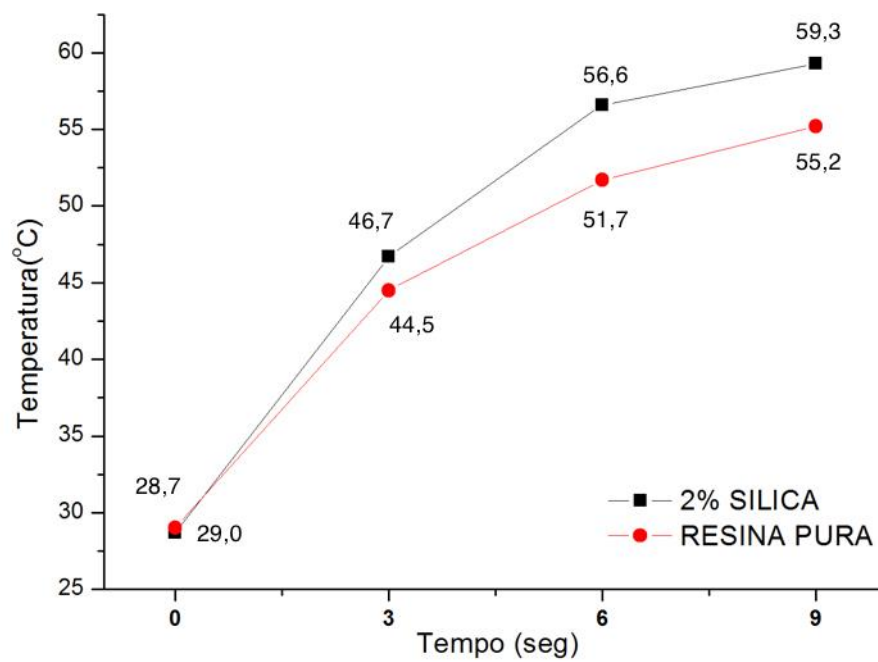


Figura 20 - Ensaio de condutividade térmica em amostras de resina pura e incorporadas com 2% de nanofibras de sílica.

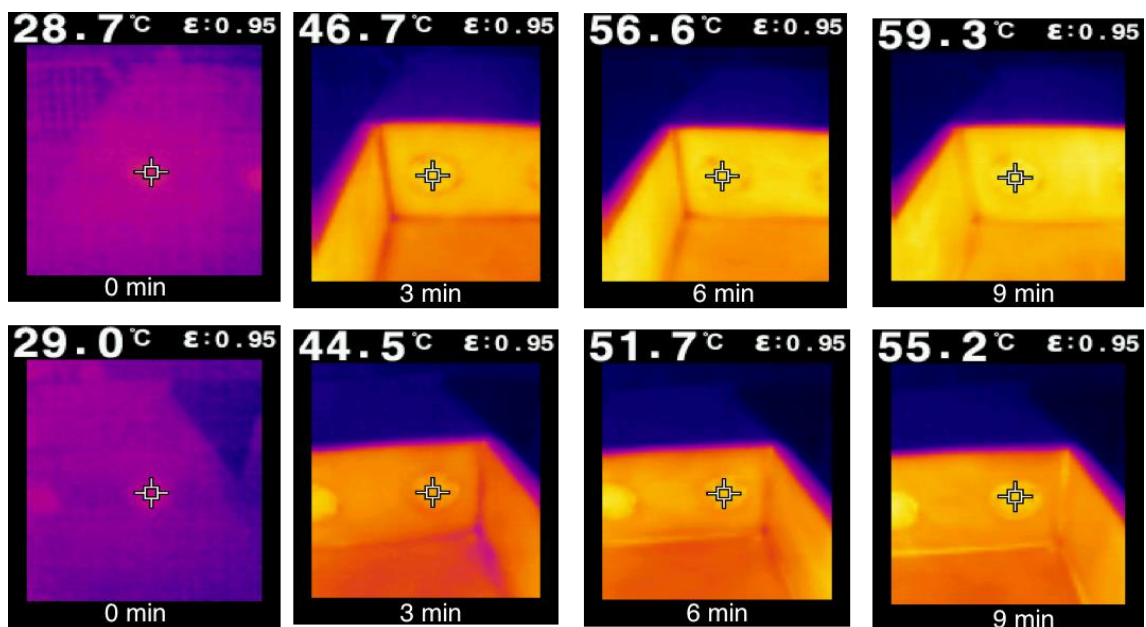


Figura 21 - Imagens da câmera térmica para amostra com 2% de sílica registradas em 0, 3, 6 e 9 minutos.

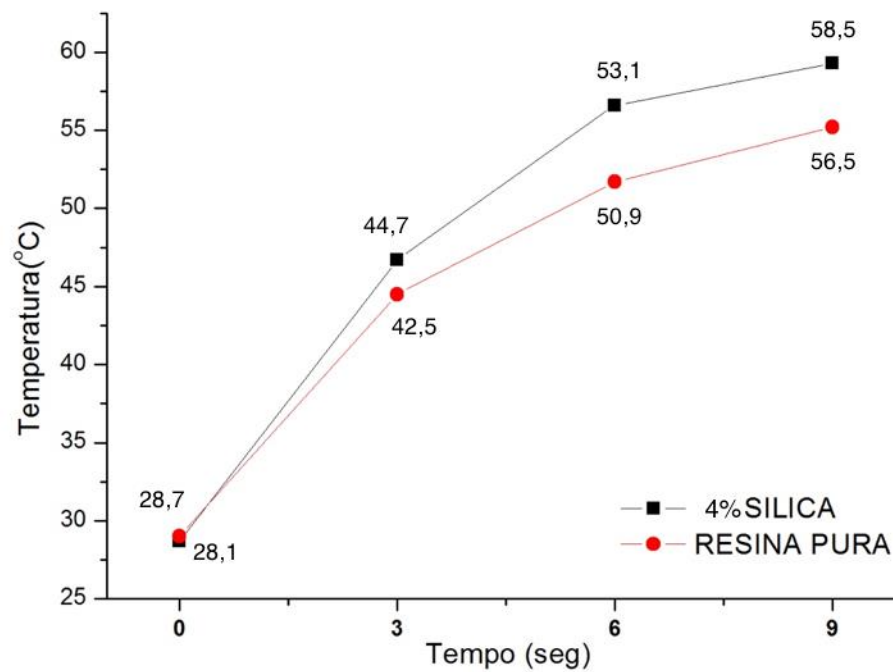


Figura 22 - Ensaio de condutividade térmica em amostras de resina pura e incorporadas com 4% de nanofibras de sílica

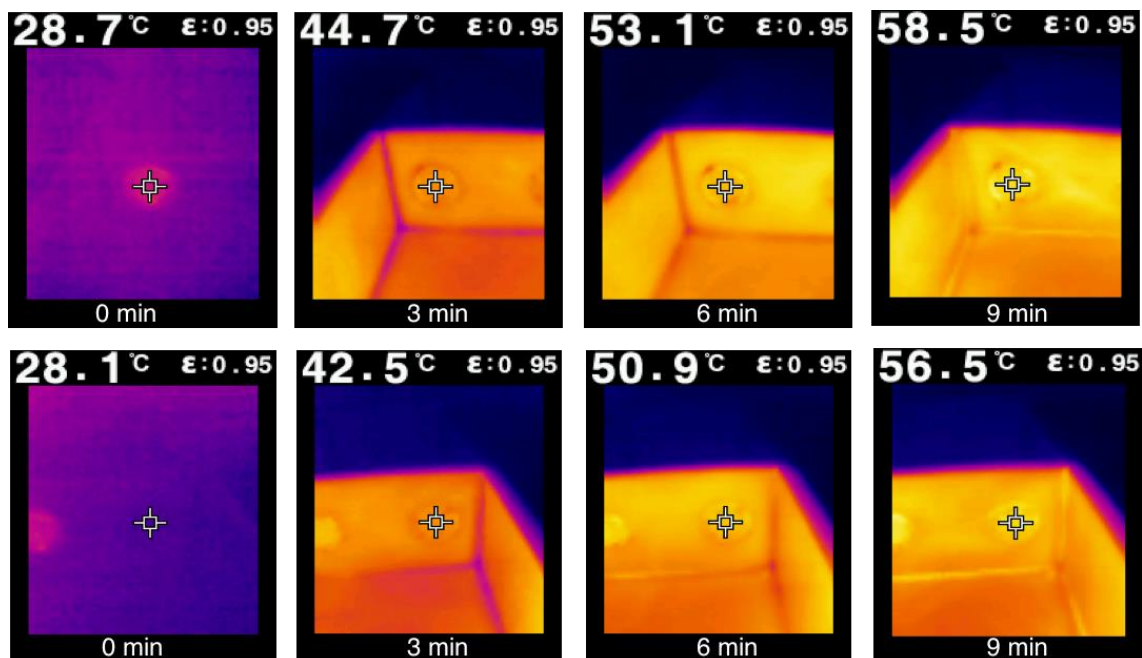


Figura 23 - Imagens da câmera térmica para amostra com 4% de sílica registradas em 0, 3, 6 e 9 minutos.

Calor específico

Foram obtidas as curvas da resina pura e resina incorporada com 1, 2 e 4% de nanofibras de sílica.

Para o cálculo do calor específico foi escolhido uma faixa de temperatura onde não existam alterações termodinâmicas no material, já que tais eventos alteram o padrão e são fontes de erros. Algumas fontes de erros são naturais da técnica, tais como falta de linearidade e deflexão da curva, impurezas no equipamento e exata reprodutibilidade do programa de temperatura [84, 105]. Na Tabela 5 estão apresentados os valores do calor específico da safira. [106]

Tabela 4 - Valores do calor específico da safira.

T(°C)	125	140	155	170	185	200	215
Cp (safira)	0,939	0,9575	0,9742	0,9897	0,9998	1,0182	1,0307

Se considerarmos dois corpos com mesma massa, porém feitos de materiais diferentes, perceberemos que para a mesma quantidade de energia fornecida aos corpos ambos sofrerão variações de temperaturas diferentes, tendo, portanto, diferentes valores de condutividade térmica. O calor específico é uma propriedade do material, ou melhor, da matéria que o compõe e, de uma forma geral, quanto maior o calor específico de um material, menor será a temperatura que ele conduzirá. O calor específico está correlacionado com a variação térmica pela seguinte equação:

$$Q = m \times Cp \times \Delta T \quad (7)$$

Esta relação evidencia a quantidade de calor (Q) necessária para que uma porção de massa (m) sofra uma variação de temperatura (ΔT).

Na análise apresentada na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** e Figura 24 percebe-se que a adição de 1, 2 e 4% de nanofibras de sílica não apresentou aumento proporcional de calor específico. Para amostra com 2% de sílica houve um aumento pouco significativo no calor específico. Para a amostra com 4% de sílica houve uma queda, o que pode ser justificado pelo fenômeno de percolação e também, pelo fato das nanofibras não estarem entre as cadeias poliméricas, mas, na verdade, em sua superfície, devido provável formação de aglomerados de nanopartículas, reduzindo a interação da matriz polimérica com as nanofibras, sendo esse fator acentuado

em função do método de preparação do nanocompósito. Este resultado está de acordo com o obtido pela análise termogravimétrica, que indicou uma degradação precoce para as amostras incorporadas com 4 wt% de sílica, o que pode ser um indicativo da interferência da sílica em teores mais elevados.

Tabela 5 - Calor específico amostras de resina acrílica pura e com incorporação de 1, 2 e 4% de nanofibras de sílica.

T(°C)	Calor específico (J/kg °C)			
	Cp Resina Pura	Cp 1% Silica	Cp 2% Silica	Cp 4% Sílica
125	0,5902	5,1849	7,0093	3,2637
140	0,6019	5,2871	7,1474	3,3280
155	0,8037	7,6918	9,0685	3,9780
170	0,8165	7,8142	9,4327	3,8174
185	0,8248	7,8939	9,7141	4,5285
200	1,0564	6,0764	9,8929	4,3423
215	1,2626	6,1510	10,0143	3,8651

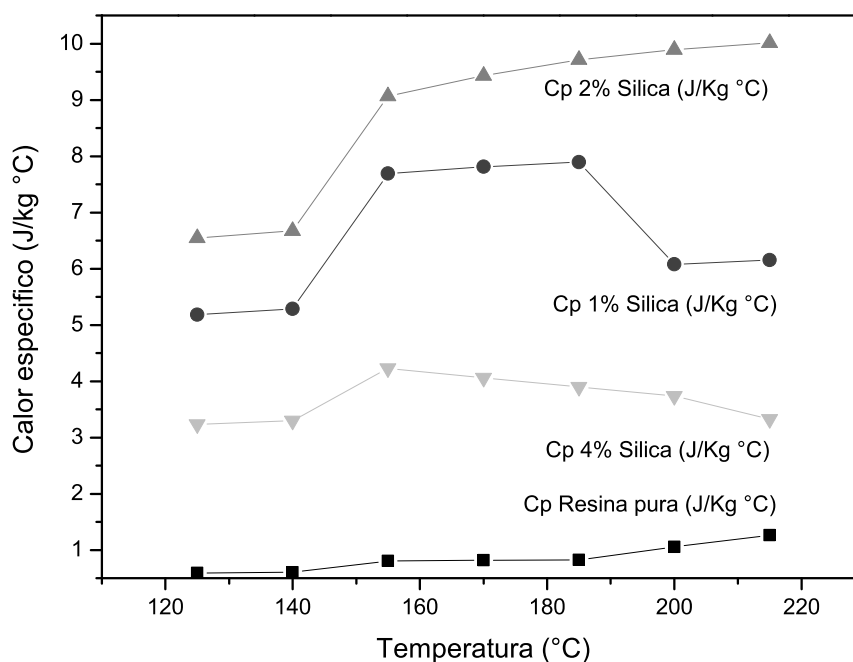


Figura 24 - Gráfico de calor específico por DSC para amostras de resina incorporadas com 0, 1, 2 e 4% de nanofibras de sílica

b. Caracterização morfológica

Perfilometria

Com intuito de se avaliar as propriedades e características superficiais da resina acrílica incorporada com nanofibras de sílica produzidas via Solution Blow Spinning foram realizadas análises de perfilometria. Os principais parâmetros avaliados na análise para o presente trabalho foram rugosidade média (R_a) e rugosidade média superficial (S_a).

Os resultados estão indicados nas **Erro! Fonte de referência não encontrada. Erro! Fonte de referência não encontrada.** abaixo. A primeira apresenta a imagem da resina acrílica sem a incorporação das fibras. Observa-se que a superfície é homogênea e é pouco rugosa. A rugosidade superficial média (S_a) foi de $0.0898\ \mu\text{m}$ ou $898\ \text{\AA}$.

Para a segunda imagem, amostra com incorporação de 1% de nanofibras de sílica, houve um aumento na rugosidade superficial média para $0,278\ \mu\text{m}$ ou $2.780\ \text{\AA}$. Isto mostra que, apesar das fibras terem sido incorporadas via mistura mecânica para formação do híbrido, as fibras alteram as características superficiais do filme.

Este resultado é comprovado pela terceira imagem, onde foram incorporadas 2% wt de nanofibras de sílica, e houve um aumento substancial na rugosidade superficial média para $0.579\ \mu\text{m}$ ou $5.790\ \text{\AA}$.

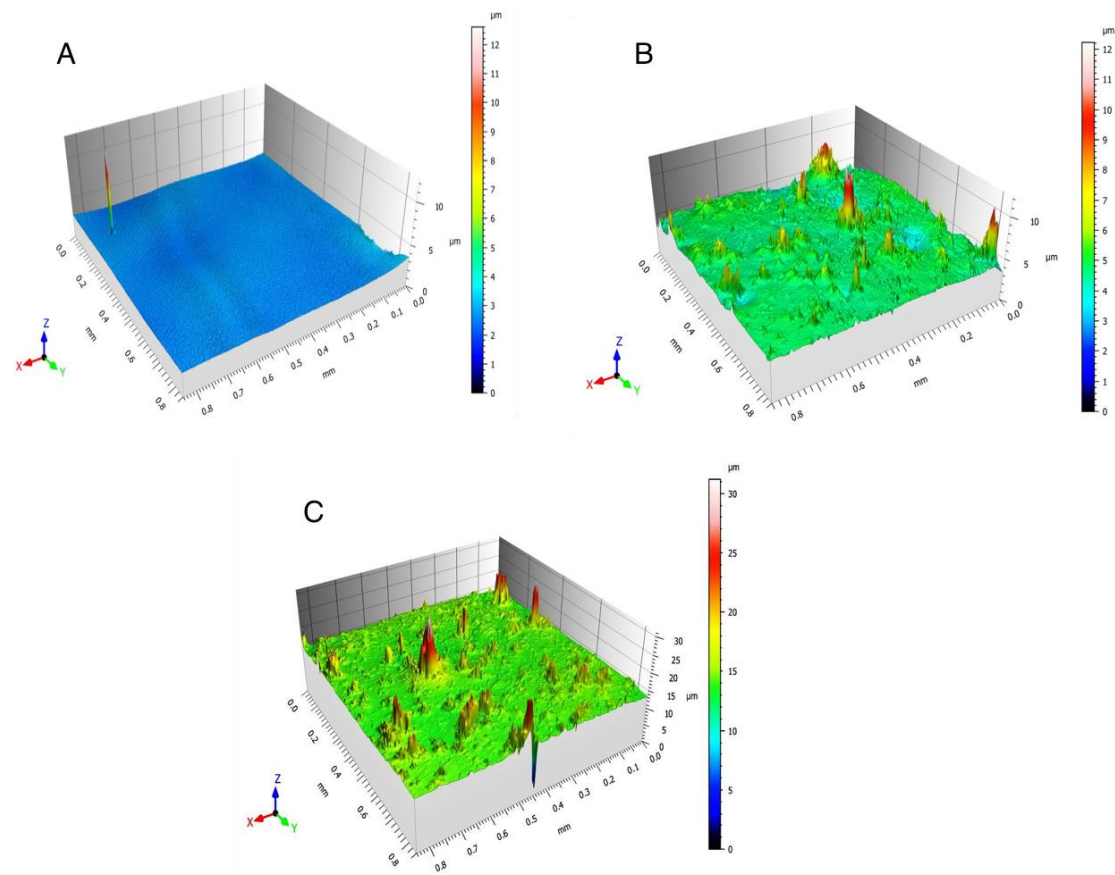


Figura 25 - Ensaio de perfilometria em amostra de resina acrílica pura e incorporada com 1 e 2 % de nanofibras de sílica

Tabela 6 - Valores para os parâmetros ISO 25178 do ensaio de perfilometria para amostra de resina acrílica pura (A), 1 e 2% de nanofibras de sílica

	A	B	C
Sq	0,191 μm	0,504 μm	1,16 μm
Ssk	2,81	3,88	5,12
Sku	395	37,2	49,1
Sp	9,94 μm	7,54 μm	16,6 μm
Sv	2,66 μm	4,68 μm	14,6 μm
Sz	12,6 μm	12,2 μm	31,2 μm
Sa	0,0898 μm	0,278 μm	0,579 μm

c. Caracterização mecânica

Microdureza

O teste de microdureza mostrou que houve aumento da dureza em todas as amostras incorporadas com as nanofibras de sílica, obtendo um crescimento percentual de 15,6%, 17,1% e 17,9% para as amostras com 1, 2 e 4% de nanofibras, respectivamente.

A razão do aumento na dureza das amostras ensaiadas se dá ao maior módulo de elasticidade das nanofibras de sílica, bem como elevada razão de aspecto, se comparada a resina acrílica pura. [108]

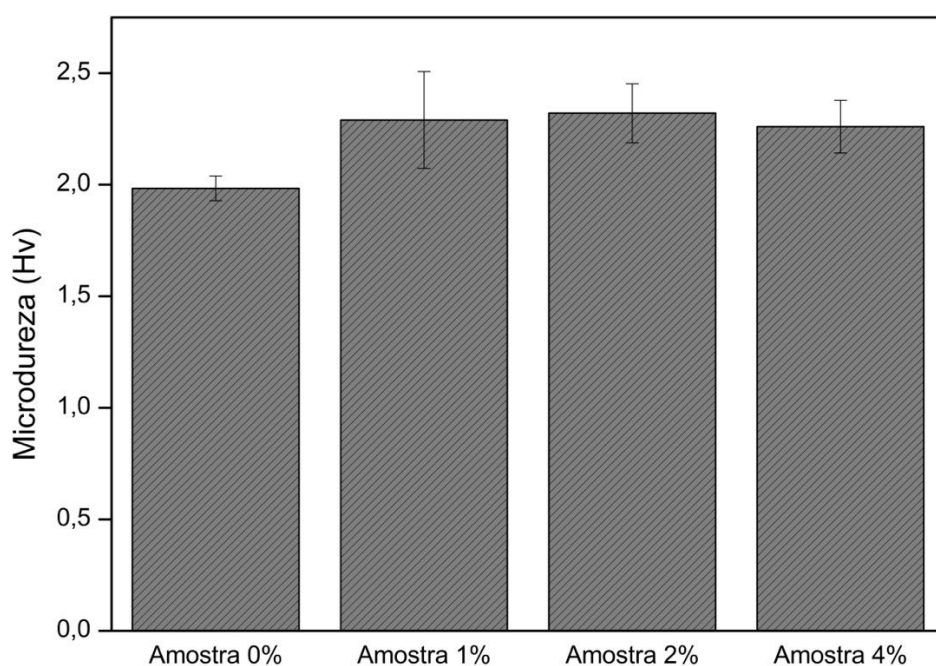


Figura 26 - Avaliação da dureza em amostras de resina acrílica pura, incorporada com 1, 2 e 4% de nanofibras de sílica

Tabela 7 - Medições para ensaio de microdureza em amostras incorporadas com nanofibras de sílica em matriz acrílica

Amostra	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Média	Desvio padrão
0%	2,01	2,02	1,92	1,98	0,06
1%	2,54	2,15	2,18	2,29	0,22
2%	2,37	2,42	2,17	2,32	0,13
4%	2,16	2,39	2,23	2,26	0,12

d. Caracterização da molhabilidade

Ângulo de contato

Nas Figuras 27 a 30 estão apresentadas imagens do ensaio de molhabilidade, dado pelo ângulo de contato determinado pelo método da gota sésil.

Nessas análises foram medidos ângulos de contato em 0, 30, 60 e 90 segundos para amostras de acrílico puro e incorporado com 1, 2 e 4% em massa de nanofibras de sílica. Observou-se que o ângulo de contato para todas as condições situou-se entre 0° e 90°, onde o $\cos \theta$ é positivo, então o mesmo é hidrofílico. Isto é justificado pois aumenta-se a energia de adesão, o que faz com que o líquido molhe a superfície do sólido. Não foi constata alteração significativa na molhabilidade com a incorporação das nanofibras de sílica. [110]

Entretanto, os ângulos a partir dos quais as superfícies são consideradas hidrofóbicas variam segundo diversos autores. Van Oss e Giese [12], Santos [13] e Valcarce et al. [14] consideram hidrofóbicas superfícies com ângulos de contato maiores que 50°, 60° ou 65°, respectivamente.

A origem da tensão superficial de um líquido é a força de atração das moléculas que o compõe. Átomos e moléculas do líquido podem se mover livremente procurando ocupar uma posição de menor energia potencial, ou seja, um lugar onde as forças (atrativas e repulsivas), que agem em todas as direções, estejam em equilíbrio. Por outro lado, as partículas na superfície do líquido experimentam apenas forças dirigidas para dentro do mesmo. Devido a isto, as superfícies são sempre regiões de maior energia. É por esta razão que uma gota de água tende à forma esférica, pois esta é a forma geométrica de mesmo volume com a menor área superficial. Da mesma forma, a adesão de um material sobre outro será tanto melhor quando maiores forem as energias de superfícies envolvidas [111][109].

Como uma regra geral, quanto maior a proporção de grupos polares na molécula, maior a atração entre elas. Grandes forças atrativas dão origem a grandes tensões superficiais e quando isso acontece o líquido tende a formar pequenas gotas sobre a superfície ao invés de molhá-la uniformemente. Consequentemente, líquidos com pe-

quenas tensões superficiais formam um filme sobre a superfície que a cobre por inteiro.[112]

Vale ressaltar que as nanofibras de sílica em si possuem carácter hidrofílico, absorvendo água através de seus grupos silanol superficiais, o que, em tese, levaria a um aumento na molhabilidade das resinas incorporadas com as fibras caso as fibras estivessem na superfície. Com o processo de incorporação foi mecânico, ocasionou maior porosidade superficial com incorporação das fibras, o que minimizou o efeito da hidrofobicidade.

Os valores para os ângulos de contato das amostras desse trabalho estão sintetizados na Tabela 8

Tabela 8 - Medida do ângulo de contato para amostras incorporadas com 0, 1, 2 e 4% de sílica.

Amostra	Tempo (seg)	Ângulo	Média	Desvio Padrão
Pura	0	71,678	61,7	8.742
Pura	30	59.931		
Pura	60	58.564		
Pura	90	54.063		
1%	0	48.991	49,6	4.233
1%	30	48.705		
1%	60	53.489		
1%	90	43.152		
2%	0	59.621	57,5	3.376
2%	30	52.815		
2%	60	57.477		
2%	90	60.284		
4%	0	77.965	72,6	3.617
4%	30	69.883		
4%	60	71.180		
4%	90	71.565		

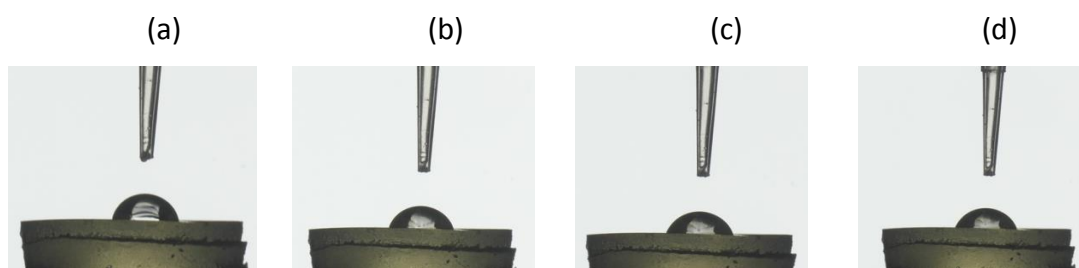


Figura 27 - Análise de ângulo de contato para amostra de resina pura em (a) 0, (b) 30, (c) 60 e (d) 90 segundos

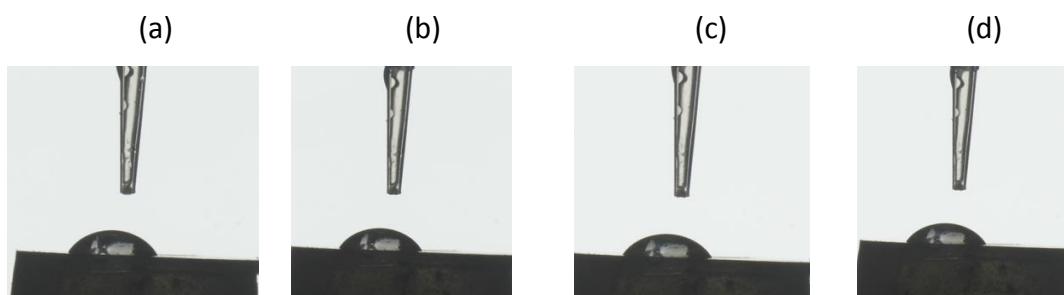


Figura 28 - Análise de ângulo de contato para amostra incorporada com 1% de nanofibras de sílica em em (a) 0, (b) 30, (c) 60 e (d) 90 segundos

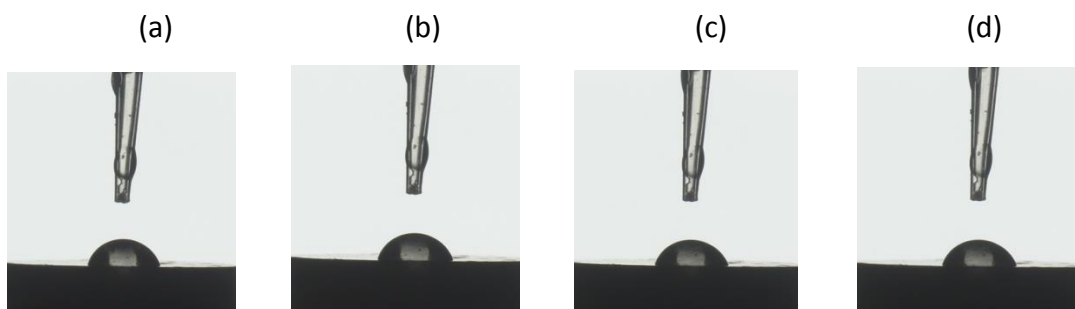


Figura 29 - Análise de ângulo de contato para amostra incorporada com 2% de nanofibras de sílica em (a) 0, (b) 30, (c) 60 e (d) 90 segundos

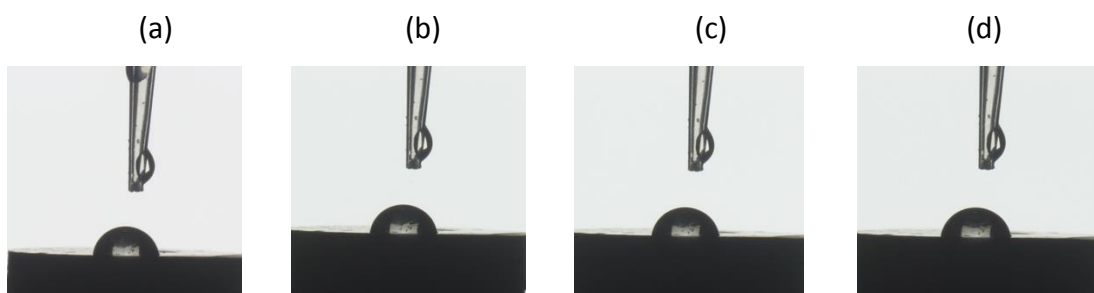


Figura 30 - Análise de ângulo de contato para amostra incorporada com 4% de nanofibras de sílica em (a) 0, (b) 30, (c) 60 e (d) 90 segundos

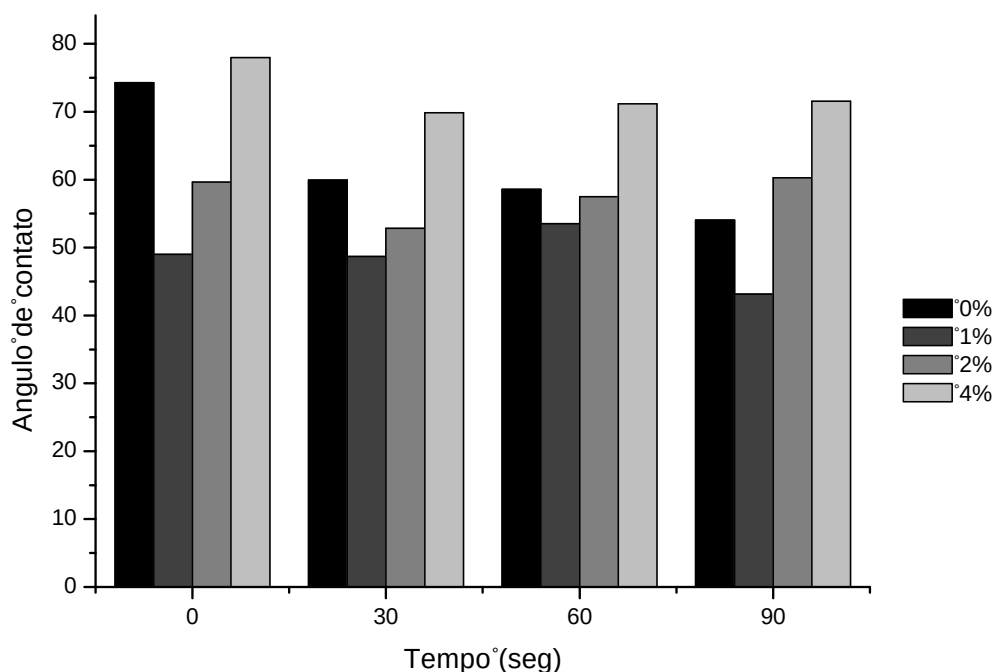


Figura 31 - Análise dos ângulos de contato para amostras incorporadas com 0, 1, 2 e 4% de nanofibras de sílica

e. Caracterização de resistência a fogo

Resistência ao fogo

Os resultados da avaliação da resistência ao fogo mostraram que a amostra com resina pura apresentou um tempo de resistência a chama de 28 segundos, enquanto que a amostra incorporada com 4% de nanofibras de sílica o tempo reduziu para 14 segundos. Esse resultado encontra-se coerente com o apresentado nas análises de TG e DSC, em que indicou degradação precoce da resina incorporada com 4% em massa de sílica e redução do calor específico, o que pode ter favorecido a baixa resistência ao fogo desta amostra.

Sabe-se que o processo de queima de um polímero é compreendido em 5 etapas: aquecimento, pirólise, ignição, combustão, propagação e extinção. [113]

Na etapa de aquecimento, o calor de uma fonte externa é fornecido ao material que progressivamente tem a temperatura aumentada. Os principais fatores envolvidos nesta etapa são justamente o calor específico, condutividade térmica e calor latente. [113][114]

Durante a segunda etapa, a pirólise, há liberação de gases combustíveis e não combustíveis, devido a decomposição dos componentes poliméricos. Os gases combustíveis mais comuns são alcanos, alcenos, formaldeídos e monóxido de carbono. Os não combustíveis são geralmente vapor d'água e dióxido de carbono. Além desses, há também liberação de gases corrosivos, líquidos, partículas sólidas e radicais livres. O principal fator envolvido nesta etapa é a temperatura de início de pirólise de cada componente. Na maioria dos casos, a pirólise ocorre por um mecanismo de radicais livres, iniciado por traços de oxigênio ou outras impurezas oxidantes, que são incorporadas pelos polímeros durante seu processamento. O processo envolve a formação de grupamentos hidroperóxidos, (ROOH), cuja decomposição produz as espécies altamente reativas H- e HO- [113], [114].

Na ignição, o encontro dos gases inflamáveis a alta temperatura com o oxigênio, podem gerar a autoignição. Os principais fatores que influenciam esta etapa são as temperaturas de ignição e de autoignição e o chamado índice de oxigênio, definido como a concentração mínima de oxigênio necessária para sustentar a combustão [113], [114].

Após a ignição, a etapa combustão continua se houver transferência de calor suficiente e material combustível disponível. O principal fator que afeta esta etapa é o calor de combustão dos componentes do material polimérico [113], [114].

Com a propagação das chamas por todas as regiões do polímero, as quantidades de material combustível e de oxigênio (caso o sistema seja fechado) vão diminuindo até um ponto em que o calor gerado pelas reações de combustão não é mais suficiente para sustentar o mecanismo de retroalimentação térmica (propagação). O processo da queima é extinto, caracterizando sua última etapa. O principal fator que afeta esta etapa é o índice de oxigênio do material polimérico [113], [114].

O uso de aditivos retardante de chama pode atuar por: ação física, ação química ou efeitos sinérgicos. A incorporação das nanofibras de sílica foi motivada por sua elevada resistência ao calor e chama, característica de materiais cerâmicos, e elevada área superficial das fibras para formação de camada protetora. A fase condensada do substrato combustível seria isolada da fase gasosa por uma camada protetora sólida de nanofibras e o processo de retroalimentação térmica seria retardado ou interrompido, o que causaria resfriamento da fase condensada, inibindo a pirólise. Entretanto,

nas condições estudadas e, sobretudo, na concentração utilizada, as nanofibras de sílica não parecem ter sido eficiente [115]. Isto devido a quantidade de resina para o corpo de prova incorporado com 4% de nanofibras ser 200 mg menor do que o corpo de prova com resina pura, o que acelera a queima favorece a redução do tempo de propagação da chama.

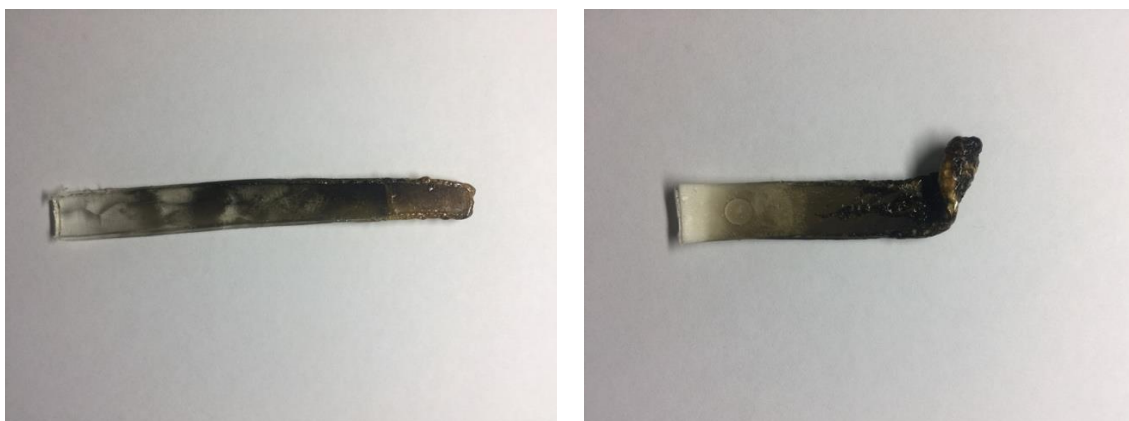


Figura 32 - análise de resistência ao fogo UL94 para amostras de resina pura e incorporada com 4% de nanofibras de sílica, respectivamente.

6. Conclusões

As análises realizadas por MEV e BET indicaram que as nanofibras de sílica produzidas a partir do PVC e PVP foram efetivamente formadas pela técnica de SBS. As fibras de sílica a partir do PVC se mostraram contínuas, sem beads e com diâmetro médio de 113 nm. Para as fibras produzidas a partir do PVP houve formação apenas de fibrilas após a queima.

Análises térmicas por TG indicaram influência do precursor TEOS, com deslocamento para a direita na curva para amostras de nanofibras de PVC/TEOS (antes da queima) e desaparecimento do pico de Tg na análise de DSC em comparação com o PVC puro. Para amostra de PVP/TEOS houve alteração no segundo evento térmico, associado à decomposição do PVP, que ocorreu em temperatura inferior ao PVP puro.

Análise cristalográfica por DRX das nanofibras de sílica (após queima) produzidas a partir do PVC e PVP mostraram banda característica de sílica amorfa proveniente de sua obtenção em temperatura relativamente baixa (700 °C). No ensaio de FTIR foi observado tanto para as nanofibras de sílica regiões características referente aos gru-

pos silanóis (Si-OH), bandas de absorção correspondentes às moléculas de água adsorvida e regiões de intensa vibração referentes às ligações covalentes Si-O.

Para os nanocompósitos analisados por TG observou-se degradação precoce da amostra com 4% de nanofibras de sílica, se comparada a de 0, 1 e 2%. A condutividade térmica foi superior para os nanocompósitos quando comparadas com a resina pura. Já o calor específico indicou que para as amostras com 1 e 2% de sílica houve um aumento pouco significativo no calor específico. Para a amostra com 4% de sílica houve uma queda, o que pode ser um indicativo da interferência da sílica em teores mais elevados.

A análise de perfilometria para filmes incorporados com 0, 1 e 2% de nanofibras mostrou resultado de rugosidade superficial média de 0.0898 μm (898 $\text{\AA}^\circ$), 0,278 μm (2.780 $\text{\AA}^\circ$) e 0.579 μm (5.790 $\text{\AA}^\circ$), respectivamente. Já microdureza superficial dos nanocompósitos aumentou em 15,6%, 17,1% e 17,9%, para 1, 2 e 4% respectivamente.

Os resultados de resistência ao fogo mostraram decomposição precoce da resina incorporada com 4% de nanofibras de sílica. Este resultado, assim como o da TG e DSC, indica que as nanofibras de sílica podem alterar as propriedades térmicas da resina, favorecendo o aquecimento e degradação. Além disso, a menor quantidade de material favoreceu a queima mais rápida.

7. Referências bibliográficas

- [1] W. Callister and D. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*, vol. 94. 2007.
- [2] C. F. Pilz, “Influência das propriedades da resina nas propriedades de uma tinta base água,” Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.
- [3] T. Mizutani, K. Arai, M. Miyamoto, and Y. Kimura, “Application of silica-containing nano-composite emulsion to wall paint: A new environmentally safe paint of high performance,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 55, no. 3, pp. 276–283, 2006.
- [4] J. M. R. FAZENDA, *Tintas: ciência e tecnologia*, 4th ed. Blucher, 2009.
- [5] Z. M. Huang, Y. Z. Zhang, M. Kotaki, and S. Ramakrishna, “A review on polymer

- nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, no. 15, pp. 2223–2253, 2003.
- [6] Y. Liu, J.-H. He, and J.-Y. Yu, “Bubble-electrospinning: a novel method for making nanofibers,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 96, p. 12001, 2008.
- [7] E. S. Medeiros, G. M. Glenn, A. P. Klamczynsk, W. J. Orts, and L. H. C. Mattoso2, “Solution Blow Spinning: A New Method to Produce Micro- and Nanofibers from Polymer Solutions.” [Online]. Available: <http://sci-hub.io/10.1002/app.30275>. [Accessed: 05-Apr-2016].
- [8] R. M. D. C. Farias, R. R. Menezes, J. E. Oliveira, and E. S. De Medeiros, “Production of submicrometric fibers of mullite by solution blow spinning (SBS),” *Mater. Lett.*, vol. 149, no. 3, pp. 47–49, 2015.
- [9] B. L. M. Clayton *et al.*, “Transparent Poly (methyl methacrylate)/ Single-Walled Carbon Nanotube (PMMA / SWNT) Composite Films with Increased Dielectric Constants **,” no. 1, pp. 101–106, 2005.
- [10] A. Katz and M. E. Davis, “Molecular imprinting of bulk, microporous silica,” *Nat.*, vol. 403, no. 6767, pp. 286–289, 2000.
- [11] B. Wang, H. Wang, B. Hong, and Y. Zhang, “Fibers from Multi-walled Carbon Nanotube/Polyacrylonitrile Composites,” *Polym. J.*, vol. 37, no. 5, pp. 376–379, 2005.
- [12] Y. Yu, C. Chen, and W. Chen, “Synthesis and characterization of organic – inorganic hybrid thin films from poly (acrylic) and monodispersed colloidal silica,” vol. 44, pp. 593–601, 2003.
- [13] S. Ramakrishna, *An introduction to electrospinning and nanofibers*. World Scientific Publishing Company, 2005.
- [14] C. D. Han, *Rheology and Processing of Polymeric Materials*, Volume 2: 2007.
- [15] C. J. Ellison, A. Phatak1, and F. S. B. David W. Giles, Christopher W. Macosko, “Melt blown nanofibers: Fiber diameter distributions and onset of fiber breakup.” [Online]. Available: <http://sci-hub.io/10.1016/j.polymer.2007.04.005>. [Accessed: 05-Apr-2016].
- [16] A. Greiner and J. H. Wendorff, “Electrospinning: A fascinating method for the preparation of ultrathin fibers,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 46, no. 30, pp. 5670–5703, 2007.

- [17] J. E. O. L. H. C. M. W. J, "Structural and Morphological Characterization of Micro and Nanofibers Produced by Electrospinning and Solution Blow Spinning: A Comparative Study." [Online]. Available: <http://sci-hub.io/10.1155/2013/409572>. [Accessed: 05-Apr-2016].
- [18] Y. Dai, W. Liu, E. Formo, Y. Sun, and Y. Xia, "Ceramic nanofibers fabricated by electrospinning and their applications in catalysis, environmental science, and energy technology," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 22, no. 3, pp. 326–338, 2011.
- [19] R. Ramaseshan, S. Sundarajan, R. Jose, and S. Ramakrishna, "Nanostructured ceramics by electrospinning," *J. Appl. Phys.*, vol. 102, no. 11, p. 111101, 2007.
- [20] D. Schawaller, B. Clau??, and M. R. Buchmeiser, "Ceramic filament fibers - A review," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 297, no. 6, pp. 502–522, 2012.
- [21] Y. Liu, S. Sagi, R. Chandrasekar, L. Zhang, N. E. Hedin, and H. Fong, "Preparation and characterization of electrospun SiO₂ nanofibers," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 3, pp. 1528–1536, 2008.
- [22] H. Dai, J. Gong, H. Kim, and D. Lee, "A novel method for preparing ultra-fine alumina-borate oxide fibres via an electrospinning technique," *Nanotechnology*, vol. 13, no. 5, p. 674, 2002.
- [23] A. M. Azad, "Fabrication of transparent alumina (Al₂O₃) nanofibers by electrospinning," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 435–436, pp. 468–473, 2006.
- [24] S. Chen *et al.*, "Electrospun and solution blown three-dimensional carbon fiber nonwovens for application as electrodes in microbial fuel cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 4, p. 1417, 2011.
- [25] G. Guo, Y. Fan, J. F. Zhang, J. L. Hagan, and X. Xu, "Novel dental composites reinforced with zirconia-silica ceramic nanofibers," *Dent. Mater.*, vol. 28, no. 4, pp. 360–368, 2012.
- [26] S. Nagamine, K. Kosaka, S. Tohyama, and M. Ohshima, "Silica nanofiber with hierarchical pore structure templated by a polymer blend nanofiber and surfactant micelle," *Mater. Res. Bull.*, vol. 50, pp. 108–112, 2014.
- [27] J. Xiang, Y. Chu, X. Shen, G. Zhou, and Y. Guo, "Electrospinning preparation, characterization and magnetic properties of cobalt–nickel ferrite (Co_{1-x}Ni_xFe₂O₄) nanofibers," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 376, no. 1, pp. 57–61, 2012.

- [28] R. Liu, X. Xu, X. Zhuang, and B. Cheng, "Solution blowing of chitosan/PVA hydrogel nanofiber mats," *Carbohydr. Polym.*, vol. 101, no. 1, pp. 1116–1121, 2014.
- [29] C. Sun, D. Zhang, Y. Liu, and R. Xiao, "Preliminary study on fiber splitting of bicomponent meltblown fibers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 93, no. 5, pp. 2090–2094, 2004.
- [30] X. F. Wu and A. L. Yarin, "Recent progress in interfacial toughening and damage self-healing of polymer composites based on electrospun and solution-blown nanofibers: An overview," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 130, no. 4, pp. 2225–2237, 2013.
- [31] K. H. Wedepohl, *Handbook of Geochemistry*. 1969.
- [32] N. Hill and C. Watts, "British Geological Survey - NERC," p. 2014, 2014.
- [33] B. H.E, *The colloid chemistry of silica*. American Chemical Society, Washington, DC (United States), 1994.
- [34] R. K. Iler, *The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*. Wiley, 1979.
- [35] D. K. Oopmann, B. Ag, and F. Republic, "Silica," *IARC Monogr. Eval. Carcinog. Risk Chem. Man*, vol. 9, pp. 245–260, 1975.
- [36] C. M. F. Carvalho, N. B.; Lima, A.S.; Soares, "Uso De Sílicas Modificadas Para Imobilizaçao De Lipases," *Quim. Nova*, vol. 38, no. 3, pp. 399–409, 2015.
- [37] V. P. Della, D. Hotza, J. A. Junkes, and A. P. N. De Oliveira, "Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida de CA por tratamento térmico de CCA," *Quim. Nova*, vol. 29, no. 6, pp. 1175–1179, 2006.
- [38] C. L. Shao, H. Kim, J. Gong, and D. Lee, "A novel method for making silica nanofibres by using electrospun fibres of polyvinylalcohol/silica composite as precursor," *Nanotechnology*, vol. 13, no. 5, pp. 635–637, 2002.
- [39] L. Ren, K. Pashayi, H. R. Fard, S. P. Kotha, T. Borca-Tasciuc, and R. Ozisik, "Engineering the coefficient of thermal expansion and thermal conductivity of polymers filled with high aspect ratio silica nanofibers," *Compos. Part B Eng.*, vol. 58, pp. 228–234, 2014.
- [40] J. E. Oliveira *et al.*, "Development of poly(lactic acid) nanostructured membranes for the controlled delivery of progesterone to livestock animals,"

- Mater. Sci. Eng. C*, vol. 33, no. 2, pp. 844–849, 2013.
- [41] C. Bilbao-Sainz *et al.*, “Solution blow spun poly(lactic acid)/hydroxypropyl methylcellulose nanofibers with antimicrobial properties,” *Eur. Polym. J.*, vol. 54, no. 1, pp. 1–10, 2014.
 - [42] J. E. Oliveira, E. H. Madureira, and L. H. C. Mattoso, “Veterinary drug release by nanostructured polymers,” *Congr. Lat. Am. Orgaos Artif. e Biomater.*, 2012.
 - [43] J. A. Malmonge *et al.*, “Produção de membranas fibrosas de PHB utilizando a técnica de fiação por sopro (solution blow spinning),” pp. 1–3, 2014.
 - [44] E. J. Kuk, M. G. Hwang, M. G. Kim, and S. B. Kim, “PCL / PEO Composite Nanofiber Manufacturing Technology Using Air Jet Spinning Method,” 2014.
 - [45] J. Oliveira, G. S. Brichi, J. M. Marconcini, L. H. C. Mattoso, G. M. Glenn, and E. S. Medeiros, “Effect of solvent on the physical and morphological properties of poly(lactic acid) nanofibers obtained by solution blow spinning,” *J. Eng. Fiber. Fabr.*, vol. 9, no. 4, pp. 117–125, 2014.
 - [46] T. H. Silva, J. Elvis, D. Oliveira, and E. Souto, “Obtenção de micro e nanofibras de PVC pela técnica de Fiação por Sopro em Solução PVC micro and nanofibers produced via Solution Blow Spinning,” *Polímeros*, vol. 25, no. 2, pp. 229–235, 2015.
 - [47] A. Metera, M. Wojaiński, and T. Ciach, “Production of Polymer Fibres by Solution Blow Spinning,” *Eur. Young Eng. Conf.*, pp. 1–6, 2013.
 - [48] J. E. Oliveira, L. H. C. Mattoso, and E. S. Medeiros, “EFEITO DE VARIÁVEIS DE PROCESSO NA MORFOLOGIA DE FIBRAS DE POLI(ÁCIDO LÁCTICO) OBTIDAS POR FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO,” pp. 0–4.
 - [49] R.-R. Yang, J.-H. He, L. Xu, and J.-Y. Yu, “Effect of solution concentration on diameter and morphology of PVA nanofibres in bubble electrospinning process,” *Mater. Sci. Technol.*, vol. 26, no. 11, pp. 1313–1316, 2010.
 - [50] X. Zhuang, B. Cheng, K. Guan, W. Kang, and Y. Ren, “Preparation of Polyacrylonitrile Nanofibers by Solution Blowing Process,” vol. 8, no. 1, pp. 1–6, 2013.
 - [51] A. M. Behrens *et al.*, “In situ deposition of PLGA nanofibers via solution blow spinning,” *ACS Macro Lett.*, vol. 3, no. 3, pp. 249–254, 2014.
 - [52] J. C. A. Rodriguez, “Preparação e Caracterização de filmes de

- polivinilpirrolidona/ácidos e de blendas de polivinilpirrolidona/poli(4-vinilpiridina)/ácido),” 2009.
- [53] E. L. De Paula and V. Mano, “PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS DE BIODGRADAÇÃO DE BLENDA À BASE DE PDLLA E PVP,” *Quim. Nova*, vol. 35, no. 6, pp. 1084–1089, 2012.
- [54] G. Bianco, M. S. Soldi, E. A. Pinheiro, A. T. N. Pires, M. H. Gehlen, and V. Soldi, “Thermal stability of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone-co-methacrylic acid) copolymers in inert atmosphere,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 80, no. 3, pp. 567–574, 2003.
- [55] M. Krissanasaeranee, T. Vongsetskul, R. Rangkupan, P. Supaphol, and S. Wongkasemjit, “Preparation of ultra-fine silica fibers using electrospun poly(vinyl alcohol)/silatrane Composite Fibers as Precursor,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 9, pp. 2830–2835, 2008.
- [56] “Sol-Gel_Science_The_physics_and_chemistry_of_sol-gel_processing_-_Brinker_1990 (1).pdf.” .
- [57] B. Richey and B. Mary, *Applications for decorative and protective coatings*, vol. 7. 2002.
- [58] P. A. DONADIO, *Manual básico sobre tintas*. ABRAFATI, 2011.
- [59] R. E. Dillon, L. A. Matheson, and E. B. Bradford, “Sintering of synthetic latex particles,” no. 6, pp. 108–117, 1950.
- [60] S. S. Voyutskii, *Autohesion and Adhesion of High Polymers*. Wiley, 1963.
- [61] V. K. Josep, *Paint and Coating Testing Manual*. 1995, p. 916.
- [62] E. S. Medeiros, G. M. Glenn, A. P. Klamczynski, W. J. Orts, and L. H. C. Mattoso, “Solution Blow Spinning,” vol. 1, no. 12, 2014.
- [63] E. S. Medeiros, “Multi-Walled Carbon Nanotubes and Poly (lactic acid) Nanocomposite Fibrous Membranes Prepared by Solution Blow Spinning Multi-Walled Carbon Nanotubes and Poly (lactic acid) Nanocomposite Fibrous Membranes Prepared by Solution Blow Spinning,” vol. 11, no. November 2015, pp. 1–9, 2012.
- [64] J. E. Oliveira, L. H. C. Mattoso, E. S. Medeiros, and V. Zucolotto, “Poly(lactic acid)/carbon nanotube fibers as novel platforms for glucose biosensors,” *Biosensors*, vol. 2, no. 1, pp. 70–82, 2012.
- [65] J. Oliveira, G. S. Brichi, and J. M. Marconcini, “Effect of Solvent on The Physical

- and Morphological Properties of Poly (Lactic Acid) Nanofibers Obtained by Solution Blow Spinning,” vol. 9, no. 4, 2014.
- [66] E. Aparecido, “Otimização da morfologia de nanofibras poliméricas produzidas por fiação por sopro em solução,” vol. 113, no. 4, p. 5857, 2010.
- [67] C. L. Chiang and C. C. M. Ma, “Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardance of novel phenolic resin/silica nanocomposites,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 83, no. 2, pp. 207–214, 2004.
- [68] Y. Feng and L. N. Gordon, “PMMA/silica nanocomposite studies: Synthesis and properties,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 91, no. 6, pp. 3844–3850, 2004.
- [69] E. M. Pearce and R. Liepins, “Public health implications of components of plastics manufacture. Flame retardants,” *Environ. Health Perspect.*, vol. 11, no. June, pp. 59–69, 1975.
- [70] D. W. van Krevelen, “Some basic aspects of flame resistance of polymeric materials,” *Polymer (Guildf)*, vol. 16, no. 8, pp. 615–620, 1975.
- [71] W.-C. CHEN and S.-J. LEE, “Synthesis and Characterization of Poly(methyl methacrylate)-Silica Hybrid Optical Thin Films,” *Polymer Journal*, vol. 32, no. 1, pp. 67–72, 2000.
- [72] G. W. Milton, *The Theory of Composites*, vol. 6. 2002.
- [73] S. Torquato, “Theory of Random Heterogeneous Materials,” pp. 1333–1357, 2005.
- [74] a. Cantarero and F. X. Àlvarez, *Nanoscale Thermoelectrics*. 2014.
- [75] Y. Benveniste, “Effective thermal conductivity of composites with a thermal contact resistance between the constituents: Nondilute case,” *J. Appl. Phys.*, vol. 61, no. 8, pp. 2840–2843, 1987.
- [76] G. Bai, W. Jiang, and L. Chen, “Effect of Interfacial Thermal Resistance on Effective Thermal Conductivity of MoSi₂ / SiC Composites,” vol. 47, no. 4, pp. 1247–1249, 2006.
- [77] D. R. Gaskell, *Introduction to the thermodynamics of materials*. 2003.
- [78] J. H. V. I. Lienhard and J. H. V. I. Lienhard, *A heat transfer*. 2003.
- [79] Y. A. Cengel, “Heat Transfer: A Practical Approach,” *Mc Graw-Hill*, pp. 785–841, 2003.
- [80] R. Siegel, *Thermal radiation heat transfer*. 2002.

- [81] R. M. C. Farias, R. R. Menezes, J. E. Oliveira, and E. M. Medeiros, "Synthesis of mullite submicron and nanofibers by technique solution blow spinning (SBS)," vol. 63, p. 2330, 2009.
- [82] T. H. Silva, J. E. de Oliveira, and E. S. de Medeiros, "Obtenção de micro e nanofibras de PVC pela técnica de Fiação por Sopros em Solução," *Polímeros*, vol. 25, no. 2, pp. 229–235, Apr. 2015.
- [83] B. M. Eick and J. P. Youngblood, "SiC nanofibers by pyrolysis of electrospun preceramic polymers," *J. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 1, pp. 160–165, 2009.
- [84] M. J. O'Neill, "Measurement of Specific Heat Functions by Differential Scanning Calorimetry," *Anal. Chem.*, vol. 38, no. 10, pp. 1331–1336, 1966.
- [85] *UL 94 - Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances*. 2001.
- [86] R. F. Bonan *et al.*, "In vitro antimicrobial activity of solution blow spun poly(lactic acid)/polyvinylpyrrolidone nanofibers loaded with Copaiba (*Copaifera sp.*) oil," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 48, pp. 372–377, 2015.
- [87] J. A. Brydson, *Plastics Materials*. 1999.
- [88] V. G. Teixeira, F. M. B. Coutinho, and A. S. Gomes, "The most important methods for the characterization of porosity of styrene-divinylbenzene based resins," *Quim. Nova*, vol. 24, no. 6, p. 808, 2001.
- [89] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Gases i n Multimolecular Layers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 1, pp. 309–319, 1938.
- [90] M. Thommes *et al.*, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, 2015.
- [91] R. Miranda, H. Pakdel, C. Roy, H. Darmstadt, and C. Vasile, "Vacuum pyrolysis of PVC I: Kinetic study," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 66, no. 1, pp. 107–125, 1999.
- [92] N. Gonzalez, A. Mugica, and M. José Fernandez-Berridi, "Application of high resolution thermogravimetry to the study of thermal stability of poly(vinyl chloride) resins," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, no. 4, pp. 629–633, 2006.
- [93] A. Jimenez, A. Iannoni, L. Torre, and J. M. Kenny, "Kinetic modeling of the thermal degradation of stabilized PVC plastisols," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 61, no. 2, pp. 483–491, 2000.

- [94] R. Preto, "Título do trabalho Antonio Sousa Santos Avaliação das propriedades de estado sólido de de," 2008.
- [95] Y. Zhang, Y. Ding, J. Gao, and J. Yang, "Mullite fibres prepared by sol-gel method using polyvinyl butyral," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 6, pp. 1101–1107, 2009.
- [96] S. Sethia and E. Squillante, "Solid dispersion of carbamazepine in PVP K30 by conventional solvent evaporation and supercritical methods," *Int. J. Pharm.*, vol. 272, no. 1–2, pp. 1–10, 2004.
- [97] S. Rajendran and P. Sivakumar, "An investigation of PVdF/PVC-based blend electrolytes with EC/PC as plasticizers in lithium battery applications," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 403, no. 4, pp. 509–516, 2008.
- [98] S. Ramesh and A. K. Arof, "Structural , thermal and electrochemical cell characteristics of poly (vinyl chloride) -based polymer electrolytes," *J. Power Sources*, vol. 99, no. 1–2, pp. 41–47, 2001.
- [99] C. Shao, H. Y. Kim, J. Gong, B. Ding, D. R. Lee, and S. J. Park, "Fiber mats of poly(vinyl alcohol)/silica composite via electrospinning," *Mater. Lett.*, vol. 57, no. 9–10, pp. 1579–1584, 2003.
- [100] A. Paradkar, A. A. Ambike, B. K. Jadhav, and K. R. Mahadik, "Characterization of curcumin-PVP solid dispersion obtained by spray drying," *Int. J. Pharm.*, vol. 271, no. 1–2, pp. 281–286, 2004.
- [101] M. Beltrán, J. C. García, and A. Marcilla, "Infrared spectral changes in PVC and plasticized PVC during gelation and fusion," *Eur. Polym. J.*, vol. 33, no. 4, pp. 453–462, 1997.
- [102] H. Barthel and E. Nikitina, "INS and IR study of intermolecular interactions at the fumed silica-polydimethylsiloxane interphase," *Silicon Chem.*, vol. 1, pp. 261–279, 2004.
- [103] M. Xiong, B. You, S. Zhou, and L. Wu, "Study on acrylic resin/titania organic-inorganic hybrid materials prepared by the sol-gel process," *Polymer (Guildf)*, vol. 45, no. 9, pp. 2967–2976, 2004.
- [104] L. M. LEE, "Determinação do Calor Especifico do Xisto da Formação Irati e do Xisto de New Brunswick, Usando o Calorímetro De Varredura Diferencial Dsc-50," *Fac. Eng. Química, Univ. Estadual Campinas, Campinas*, 2001.
- [105] G. Johann and K. A. Santos, "DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO CALOR

ESPECÍFICO DAS FOLHAS DE ERVA-MATE,” 2006.

- [106] D. C. Ginnings and G. T. Furukawa, “Heat Capacity Standards for the Range 14 to 1200 K,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 75, no. 3, pp. 522–527, 1953.
- [107] S. Bal, “Experimental study of mechanical and electrical properties of carbon nanofiber/epoxy composites,” *Mater. Des.*, vol. 31, no. 5, pp. 2406–2413, 2010.
- [108] E. J. A. Pope, M. Asami, and J. D. Mackenzie, “Transparent silica gel–PMMA composites,” *J. Mater. Res.*, vol. 4, no. 4, pp. 1018–1026, 1989.
- [109] D. J. Shaw, *Introdução à química dos colóides e superfícies*. 1975.
- [110] H. C. Chen, C. H. Tsai, and M. C. Yang, “Mechanical properties and biocompatibility of electrospun polylactide/poly(vinylidene fluoride) mats,” *J. Polym. Res.*, vol. 18, no. 3, pp. 319–327, 2011.
- [111] L. Cao, T. P. Price, M. Weiss, and D. Gao, “Super Water- and Oil-Repellent Surfaces on Intrinsically Hydrophilic and Oleophilic Porous Silicon Films,” no. 17, pp. 1640–1643, 2008.
- [112] P. Nanofibers, L. Feng, S. Li, H. Li, and J. Zhai, “Super-Hydrophobic Surface of Aligned,” no. 7, pp. 1269–1271, 2002.
- [113] V. W. Luiz, “Aspectos do Comportamento de Polímeros Comportamento Polímeros em Condições de Incêndio .”
- [114] M. Rabello, *Aditivação de Polímeros*. Artliber, 2000.
- [115] J. B. Gallo, “Uso de Hidróxido de Alumínio tratado superficialmente em fios e cabos elétricos de baixa tensão,” UFSCAR, 1996.