

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
PÓLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DÊNIS FERNANDES DO NASCIMENTO

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE FIBRAS
POLIMÉRICAS E PARTÍCULAS DE SÍLICA VIA
FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO**

ORIENTADORA: LETÍCIA VITORAZI, D. Sc.

UNIVERSIDADE
FEDERAL
FLUMINENSE

VOLTA REDONDA, RJ

2024

DÊNIS FERNANDES DO NASCIMENTO

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE FIBRAS POLIMÉRICAS E PARTÍCULAS
DE SÍLICA VIA FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito final para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica.

Área de concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

ORIENTADORA: LETÍCIA VITORAZI, D. Sc.

**VOLTA REDONDA
2024**

N244d Nascimento, Dênis Fernandes do
Desenvolvimento de compósitos de fibras poliméricas e
partículas de sílica via fiação por sopro em solução /
Dênis Fernandes do Nascimento. - 2024.
90 f.

Orientador: Letícia Vitorazi.
Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense,
Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta
Redonda, Volta Redonda, 2024.

1. Engenharia de materiais. 2. Materiais poliméricos. 3.
Materiais compósitos. 4. Fiação por sopro em solução. 5.
Produção intelectual. I. Vitorazi, Letícia, orientador. II.
Universidade Federal Fluminense. Escola de Engenharia
Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda. III. Título.

CDD - XXX

Bibliotecário responsável: Debora do Nascimento - CRB7/6368

DÊNIS FERNANDES DO NASCIMENTO

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE FIBRAS
POLIMÉRICAS E PARTÍCULAS DE SÍLICA VIA FIAÇÃO
POR SOPRO EM SOLUÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito final para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica.

Área de concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

Aprovada em 29 de agosto de 2024.

COMISSÃO EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 **LETICIA VITORAZI**
Data: 22/11/2024 17:14:42-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dra. Letícia Vitorazi - Orientadora

Universidade Federal Fluminense - UFF

Documento assinado digitalmente
 **CAIO GOMIDE OTONI**
Data: 23/11/2024 09:15:13-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Caio Gomide Otoni

Universidade Estadual de Campinas - Unicamp

Documento assinado digitalmente
 **CLAUDINEI DOS SANTOS**
Data: 24/11/2024 20:06:04-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Claudinei dos Santos

Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ

VOLTA REDONDA, RJ

2024

Teu, Senhor, é o poder, a grandeza, a honra, a vitória e a majestade, porque teu é tudo o que há nos céus e na terra. Teu, Senhor, é o reino, e tu te exaltaste como chefe sobre todos. Riquezas e glória vêm de ti. Tu dominas sobre tudo, e na tua mão há força e poder. Contigo está o engrandecer e dar força a todos.
1 Crônicas 29: 11-12

AGRADECIMENTOS

Após a produção de todo trabalho e finalmente a defesa da dissertação, chega o momento de revelar as pessoas que fizeram parte dessa trajetória, direta ou indiretamente. Antes de tudo, sou grato a Deus pela sua infinita bondade e provisão sobre a minha vida, pois até aqui tem me sustentado e abençoado os meus caminhos.

Reconheço que, em primeiro lugar, meu pai, minha mãe e meu irmão foram as pessoas diretamente responsáveis pelo meu ingresso, permanência e término, desde a graduação até o mestrado. Observar a felicidade que cada um expressava a cada conquista e avanço que era dado, revelava a grande torcida que me apoiava.

Agradeço a minha orientadora Leticia Vitorazi pela oportunidade recebida, que começou desde o estágio no Laboratório de Materiais Poliméricos e projeto de iniciação científica, até na orientação no programa de mestrado em Engenharia Metalúrgica. Os conhecimentos, a disposição em ajudar e o compartilhamento de ideias, promovidos durante esse período, foram os grandes diferenciais para o objetivo alcançado.

Agradeço também ao Bonifácio Oliveira Fialho, Geraldine Rodriguez, Nathália Lopes e Nykolle Fernandes pela ajuda e colaboração nas atividades nos laboratórios da EEIMVR-UFF; a Nathalia Oliveira e a Profa. Bluma Guenther Soares do Laboratório de Misturas Poliméricas e Compósitos Condutores (LMPCC), IMA, UFRJ pela assistência com as análises de BET, bem como, ao Prof. Ulisses Oliveira (EEIMVR-UFF) e o Instituto Militar de Engenharia - IME, pela assistência com as análises de MEV.

Ao meu amigo Paulo Sérgio e sua família, que nesse momento estão em Maringá-PR e provavelmente nunca saberão desse agradecimento, mas de forma alguma eu poderia deixar de reconhecer a importância deles nessa trajetória e a influência exercida em minha vida, pois tenho uma profunda gratidão a eles.

A minha amiga Isabella L. Ferraz, não tenho dúvidas que essa jornada teria sido mais difícil sem a sua ajuda, pois desde a graduação (momento em que nos conhecemos) se mostrou disposta em compartilhar seus conhecimentos e ideias, além do incentivo recebido ao ingresso no programa de mestrado.

Aos meus familiares, amigos, professores e técnicos do laboratório, mesmo não sendo possível citar o nome de todos, os meus agradecimentos se estendem a vocês que colaboraram, mesmo que indiretamente, e torceram por mim, para que hoje eu pudesse comemorar essa conquista.

RESUMO

Partículas de sílica e fibras de poliacrilonitrila (PAN) apresentam ampla versatilidade, com aplicações que abrangem áreas biomédicas e industriais. Neste contexto, o presente trabalho propõe a produção de compósitos mediante incorporação de partículas de sílica em fibras de PAN, utilizando a técnica de fiação por sopro em solução (SBS). Partículas de sílica foram sintetizadas pelo método de Stöber, com variações na quantidade de água na primeira rota sintética. Uma segunda rota explorou a adição do surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). As partículas sintetizadas foram caracterizadas por meio de análises de espalhamento de luz dinâmico (DLS), potencial zeta (PZ), área de superfície (método BET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Fibras de poliacrilonitrila (PAN) e compósitos foram obtidos pela técnica SBS, sendo que os compósitos foram preparados utilizando-se as partículas de sílica sintetizadas na segunda rota. Ambos os materiais, fibras e compósitos, foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura. A fim de avaliar o potencial de adsorção, as partículas de sílica, fibras de PAN e os compósitos foram submetidos a testes de remoção de moléculas do corante azul de metileno em solução aquosa. Como resultado, foi observado que o tamanho das partículas depende da quantidade de TEOS, hidróxido de amônio, e da quantidade de água e etanol adicionados ao meio reacional, variando de 103 a 280 nm para a rota 1, bem como a estrutura e carga pode ser modificada na presença de surfactante, com potencial zeta de +56 e -56 mV para a rota 2, na presença ou sem surfactante, respectivamente. As partículas que apresentaram maiores áreas superficiais nos ensaios de adsorção via BET, 83 m².g⁻¹ e 1373 m².g⁻¹ apresentaram a maior capacidade de adsorção do corante azul de metileno. Já os demais materiais particulados de sílica obtidos sem o CTAB, incluindo a rota 1 e 2, com tamanhos na faixa de 280-429 nm (via DLS), apresentaram a menor capacidade de remoção de azul de metileno. A incorporação de partículas de sílica com elevada área superficial (1373 m²/g) à fibra de poliacrilonitrila (PAN) proporcionou um incremento significativo na capacidade de adsorção, apresentando um aumento de 7,04% em comparação à fibra de PAN pura. Em contrapartida, a adição de partículas com baixa área superficial (18 m²/g) não resultou em melhoria do desempenho de adsorção do compósito para a remoção do corante azul de metileno de soluções aquosas.

Palavras-chave: Método de Stober, partícula de sílica, sílica mesoporosa, nanocompósito, azul de metileno, poliacrilonitrila (PAN), fiação por sopro em solução (SBS).

ABSTRACT

Silica particles and polyacrylonitrile (PAN) fibers exhibit broad versatility, with applications spanning biomedical and industrial areas. In this context, the present work proposes the production of composites by incorporating silica particles into PAN fibers using the solution blow spinning (SBS) technique. Silica particles were synthesized by the Stöber method, with variations in water quantity in the first synthetic route. A second route explored the addition of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) surfactant. The synthesized particles were characterized through dynamic light scattering (DLS), zeta potential (ZP), surface area (BET method), and scanning electron microscopy (SEM). Polyacrylonitrile (PAN) fibers and composites were obtained by the SBS technique, with composites prepared using silica particles synthesized in the second route. Both materials, fibers and composites, were characterized by scanning electron microscopy. To evaluate the adsorption potential, silica particles, PAN fibers, and composites were subjected to removal tests of methylene blue dye molecules in aqueous solution. As a result, it was observed that particle size depends on the amount of TEOS, ammonium hydroxide, and the quantity of water and ethanol added to the reaction medium, ranging from 103 to 280 nm for route 1, and that structure and charge can be modified in the presence of surfactant, with zeta potential of +56 and -56 mV for route 2, with or without surfactant, respectively. Particles with the highest surface areas in BET adsorption tests, 83 m²/g and 1373 m²/g, showed the highest methylene blue dye adsorption capacity. The other silica particulate materials obtained without CTAB, including route 1 and 2, with sizes in the 280-429 nm range (via DLS), presented the lowest methylene blue removal capacity. The incorporation of silica particles with high surface area (1373 m²/g) into polyacrylonitrile (PAN) fiber provided a significant increase in adsorption capacity, showing a 7.04% increase compared to pure PAN fiber. Conversely, the addition of particles with low surface area (18 m²/g) did not result in improved adsorption performance of the composite for methylene blue dye removal from aqueous solutions.

Keywords: Stober method, silica particle, mesoporous silica, nanocomposite, methylene blue, polyacrylonitrile (PAN), solution blow spinning (SBS).

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. REPRESENTAÇÃO DE UM (A) COMPÓSITO DE FIBRA-RESINA E (B) NANOCOMPÓSITO DE ÓXIDO DE POLIETILENO E NANOCRISTAIS DE CELULOSE.	19
FIGURA 2. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM (A) HOMOPOLÍMERO, (B) COPOLÍMERO TIPO ALTERNADO, (C) COPOLÍMERO TIPO ALEATÓRIO, (D) COPOLÍMERO TIPO EM BLOCO E (E) COPOLÍMERO TIPO ENXERTADO	21
FIGURA 3. REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO (A) DE ADIÇÃO DO POLI (CLORETO DE VINILA) E (B) DE CONDENSAÇÃO DO POLIETILENOTEREFTALATO.	22
FIGURA 4. REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DA ACRILONITRILA EM POLIACRILONITRILA (PAN)	23
FIGURA 5. CICLIZAÇÃO DOS GRUPOS NITRILAS DAS MOLÉCULAS DE PAN.	24
FIGURA 6. ESQUEMA REPRESENTATIVO DA FIAÇÃO POR (A) FUSÃO, (B) SOPRO EM SOLUÇÃO E (C) POR ELETROFIAÇÃO.	25
FIGURA 7. ESQUEMA REPRESENTATIVO DOS MATERIAIS COMPÓSITOS E A FORMA DAS FASES SECUNDÁRIAS.	28
FIGURA 8. ESQUEMA REPRESENTATIVO DE REDE TRIDIMENSIONAL COMPOSTA DE SiO E GRUPOS SILANÓIS (OH LIGADO AO Si) (A), MATERIAL EM MOLDE HEXAGONAL INDICANDO MESO E MICROPOROS (B), NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA ESFÉRICA (C) E MATERIAL MESOPOROSO (D).....	29
FIGURA 9. ZONA DE INIBIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA DOPADAS COM CuO PARA (A) ESCHERICHIA COLI, (B) STAPHYLOCOCCUS AUREUS E (C) CANDIDA ALBICANS.	31
FIGURA 10. ZONA DE ESQUEMA DE OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS VIA TOP-DOWN E BOTOM-UP.	32
FIGURA 11. TEOS A PARTIR DA REAÇÃO DE ALCOÓLISE DO TETRACLORETO DE SILÍCIO.	33
FIGURA 12. REAÇÃO DE HIDRÓLISE (A) E DE CONDENSAÇÃO (B) DO TEOS.	34
FIGURA 13. ESQUEMA DE UM EQUIPAMENTO DLS.	37
FIGURA 14. DISPERSÕES COMPOSTAS POR PARTÍCULAS GRANDES E PEQUENAS, E SUAS RESPECTIVAS (A) FLUTUAÇÕES DE INTENSIDADE DE LUZ ESPALHADA COM O TEMPO E (B) A VARIAÇÃO DA FUNÇÃO DE AUTOCORRELAÇÃO.	38
FIGURA 15. FLUXOGRAMA DE DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL.	44
FIGURA 16. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA OBTENÇÃO DE PARTÍCULAS DE SÍLICA ATRAVÉS DA ROTA DE SÍNTESE 1.	45
FIGURA 17. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA OBTENÇÃO DE PARTÍCULAS DE SÍLICA ATRAVÉS DA ROTA DE SÍNTESE 2.	47
FIGURA 18. REPRESENTAÇÃO DO ENSAIO DE ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO NAS PARTÍCULAS.	52
FIGURA 19. REPRESENTAÇÃO DO ENSAIO DE ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO NAS FIBRAS.	53
FIGURA 20. DIÂMETRO HIDRODINÂMICO (D.NM) E POTENCIAL ZETA (mV) DE PARTÍCULAS DE SÍLICA.	57
FIGURA 21. CURVA DE DISTRIBUIÇÃO DO DIÂMETRO HIDRODINÂMICO DAS PARTÍCULAS DE SÍLICA.	59
FIGURA 22. RENDIMENTO DAS SÍNTESES.	60
FIGURA 23. ISOTERMA DE ADSORÇÃO DAS PARTÍCULAS DE SÍLICA.	63
FIGURA 24. ANÁLISE VIA MEV DAS PARTÍCULAS DE SÍLICA (A) PSR1.1(SS), (B) PSR1.2(SS), (C) PSR1.3(SS), (D) PSR1.4(SS), (E) PSR2.1(CS) E (F) PSR2.2(SS)	64
FIGURA 25. IMAGENS COM AUMENTO DE 50X DAS FIBRAS DE PAN OBTIDAS A PARTIR DE SOLUÇÃO 9% (M/V) PAN/DMF VIA MICROSCOPIA ÓPTICA (A) SEM ADIÇÃO DE ACETONA E (B) COM ADIÇÃO DE ACETONA EM SUA SOLUÇÃO.	67
FIGURA 26. IMAGENS COM AUMENTO DE 50X DAS FIBRAS DE PAN VIA MICROSCOPIA ÓPTICA OBTIDAS A PARTIR DE SOLUÇÃO 9% (M/V) PAN/DMF.	68
FIGURA 27. IMAGEM DAS FIBRAS NAS MANTAS DENOMINADAS A (PAN), B (PAN COM 2,5% DE PARTÍCULA PSR2.1(CS)) E C (PAN COM 2,5% DE PARTÍCULA PSR2.2(SS)), COM AUMENTO DE 500x.	69
FIGURA 28. IMAGEM DAS FIBRAS NAS MANTAS DENOMINADAS A (PAN), B (PAN COM 2,5% DE PARTÍCULA PSR2.1(CS)) E C (PAN COM 2,5% DE PARTÍCULA PSR2.2(SS)), COM AUMENTO DE 8.000x, E SUAS RESPECTIVAS CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO.	70
FIGURA 29. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DAS FIBRAS A, B E C.	72
FIGURA 30. CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O AZUL DE METILENO.	74

FIGURA 31. CONCENTRAÇÃO DE AZUL DE METILENO COM A INFLUÊNCIA DOS MATERIAIS DE SÍLICA PSR1.1(SS), PSR1.3(SS), PSR2.1(CS) E PSR2.2(SS).	75
FIGURA 32. ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENOS DAS FIBRAS PURAS DE PAN (FIBRA A) UTILIZANDO 0,1G E 0,0254G DE FIBRA.	77
FIGURA 33. ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENOS DAS FIBRAS A, B E C; ADICIONANDO 0,0254 G DE FIBRA NA SOLUÇÃO.	77

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. QUANTIDADE DE SOLVENTES ÁGUA ULTRAPURA E ETANOL EMPREGADOS NAS REAÇÕES DA OBTENÇÃO DAS PARTÍCULAS DE SÍLICAS VIA ROTA DE SÍNTESE 1*.....	46
TABELA 2. QUANTIDADE DE REAGENTES UTILIZADO NAS SÍNTESES DAS PARTÍCULAS ATRAVÉS DA ROTA 2.....	47
TABELA 3. PREPARO DAS SOLUÇÕES DE PAN.....	48
TABELA 4. PREPARO DA SOLUÇÃO DE PAN E DAS DISPERSÕES PARA O PROCESSO DE FIAÇÃO.	48
TABELA 5. RAZÃO ETANOL:ÁGUA E TEOS:SOLVENTE, QUANTIDADE DE TEOS E CTAB, E RENDIMENTO DAS SÍNTESES COM A RESPECTIVA MASSA DOS MATERIAIS SÓLIDOS DE SÍLICA.	55
TABELA 6. DIÂMETRO HIDRODINÂMICO OBTIDO VIA ESPALHAMENTO DE LUZ DINÂMICO, ÍNDICE DE POLIDISPERSIDADE, POTENCIAL ZETA, E RAZÃO ETANOL:ÁGUA E NH ₄ OH:ÁGUA DOS MATERIAIS PARTICULADOS DE SÍLICA.	56
TABELA 7. ANÁLISE DE ADSORÇÃO DAS PARTÍCULAS DE SÍLICA.....	61
TABELA 8. COMPARAÇÃO DOS DIÂMETROS DAS PARTÍCULAS VIA MEV (DM), DLS (DH) E ADSORÇÃO (DADS).	65
TABELA 9. DIÂMETRO MÉDIO DAS FIBRAS (DF) A, B E C.....	71
TABELA 10. RELAÇÃO ENTRE AS CONCENTRAÇÕES DE AZUL DE METILENO COM OS SEUS RESPECTIVOS VALORES DE ABSORBÂNCIA.....	74
TABELA 11. CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DAS PARTÍCULAS E FIBRAS, EM MG.G-1, EM FUNÇÃO DO TEMPO DE PERMANÊNCIA DOS MATERIAIS EM SOLUÇÃO.	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BET	Brunauer Emmett Teller
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio
D	coeficiente de difusão translacional
d.nm	Diâmetro em nanometro
D _{ADS}	Diâmetro das partículas obtido via técnica de adsorção
D _H	Diâmetro hidrodinâmico das partículas obtido via espalhamento de luz dinâmico.
DLS	Espalhamento de luz dinâmico, do inglês <i>Dynamic Light Scattering</i>
D _M	Diâmetro médio das partículas obtido a partir das imagens MEV
DMF	Dimetilformamida
DTG	Termogravimetria derivada
EEIMVR	Escola de Engenharia Industrial metalúrgica de Volta Redonda
ELS	Espalhamento de luz eletroforético
h	Hora
IPD	Índice de polidispersidade
K _B	Constante de Boltzmann
M	Molar
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
mL	Mililitro
mm	Milímetro
mV	Milivolt
n	Viscosidade
nm	Nanometro
μm	Micrometro
PAN	Poliacrilonitrila
PCS	Espectroscopia de correlação de fótons, do inglês <i>Photon Correlation Spectroscopy</i>
pH	Potencial hidrogeniônico
PSR1.1(SS)	Partícula de sílica 1, obtida via rota de síntese 1, sem adição de surfactante na reação
PSR1.2(SS)	Partícula de sílica 2, obtida via rota de síntese 1, sem adição de surfactante na reação
PSR1.3(SS)	Partícula de sílica 3, obtida via rota de síntese 1, sem adição de surfactante na reação
PSR1.4(SS)	Partícula de sílica 4, obtida via rota de síntese 1, sem adição de surfactante na reação
PSR1.5(SS)	Partícula de sílica 5, obtida via rota de síntese 1, sem adição de surfactante na reação

PSR2.1(CS)	Partícula de sílica 1, obtida via rota de síntese 2, com adição de surfactante na reação
PSR2.2(SS)	Partícula de sílica 2, obtida via rota de síntese 2, sem adição de surfactante na reação
PZ	Potencial zeta
q _e	Capacidade de adsorção em equilíbrio
rpm	Rotação por minuto
S	Siemens
SBS	Fiação por sopro em solução, do inglês <i>Solution Blow Spinning</i>
T	Temperatura
TEOS	Ortossilicato de tetraetila
TG	Termogravimetria
TGA	Análise termogravimétrica
TMOS	Ortossilicato de tetrametila
UV	Ultravioleta
λ	Comprimento de onda

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	16
2.	OBJETIVOS	18
2.1.	Objetivo Geral	18
2.2.	Objetivos Específicos	18
3.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
3.1.	Compósitos	19
3.2.	Fase primária dos compósitos	20
3.2.1.	Polímeros	20
3.2.2.	Fibras de poliacrilonitrila (PAN) e fase primária de compósitos	24
3.3.	Fase secundária dos compósitos	27
3.3.1.	Materiais de sílica como fase secundária de compósitos	28
3.3.2.	Nanopartícula de sílica	30
3.3.3.	Síntese das nanopartículas de sílica	31
3.3.4.	Ortossilicato de tetraetila – TEOS e o processo sol-gel.	32
3.4.	Técnicas de caracterização de materiais	35
3.4.1.	Espalhamento de luz dinâmico (DLS)	35
3.4.2.	Potencial Zeta	38
3.4.3.	Análise de adsorção via BET	40
3.4.4.	Microscopia eletrônica de varredura - MEV	42
3.4.5.	Análises termogravimétricas – TGA	43
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1.	Materiais	43
4.2.	Métodos	44
4.2.1.	Síntese das partículas de sílica usando rota de síntese 1	45
4.2.2.	Síntese das partículas de sílica usando rota de síntese 2	46
4.2.3.	Preparo das soluções de poliacrilonitrila e dispersões de partículas	47
4.2.4.	Procedimento de fiação por sopro em solução (SBS)	49
4.2.5.	Caracterização das partículas e fibras	49
4.2.6.	Adsorção de azul de metileno	51
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
5.1.	Partículas de sílica	54
5.1.1.	Características e rendimento das sínteses de sílica	54
5.1.2.	Diâmetro hidrodinâmico das partículas e potencial zeta	55

5.1.3.	Análise de superfície BET	60
5.1.4.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das partículas de sílica.....	63
5.2.	Fibras de PAN e compósitos.....	66
5.2.1.	Ajustes preliminares das condições para obtenção de fibras.....	66
5.2.2.	Obtenção dos compósitos e caracterização via microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras	69
5.2.3.	Análise termogravimétrica (TGA) das fibras	71
5.3.	Aplicação das partículas de sílica e fibras	73
5.3.1.	Curva de absorbância do azul de metileno	73
5.3.2.	Estudo de adsorção de azul de metileno nas partículas.....	75
5.3.3.	Adsorção de azul de metileno nas fibras	76
5.3.4.	Capacidade de adsorção das partículas de sílica e fibras	78
6.	CONCLUSÃO.....	80
7.	TRABALHOS FUTUROS	82
8.	ANEXOS	83
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

1. INTRODUÇÃO

A fiação por sopro em solução (SBS) é um processo que envolve geralmente o emprego de soluções poliméricas para a obtenção de fibras. O processo foi introduzido por Medeiros et al., 2009, empregando poli (metacrilato de metila), poliestireno, poli (ácido láctico) e a polianilina, contudo, a mesma vem sendo empregada em diferentes sistemas, incluindo compósitos. O método e o equipamento foram patenteados em 2014, trazendo como um dos objetivos produção de mantas não tecidas de micro e nanofibras. Dependendo das condições experimentais utilizadas, fibras de polímeros com diâmetros que variam de alguns décimos de nanômetros a vários microns são obtidas (DARISTOTLE et al., 2016).

A utilização de SBS para obtenção de compósitos de matriz polimérica é mais recente e tem sido explorada em alguns trabalhos na literatura. As aplicações incluem o uso em agricultura, como mostrado no trabalho de Sobral et al., 2022 que produziu compósito de matriz polimérica de fluoreto de polivinilideno (PVDF) e como segunda fase o nitrato de potássio (KNO_3), de modo a atuar na liberação controlada de nutrientes em plantas; até em aplicações biomédicas como apresentado por Popkov et al., 2021, que investigou o uso de carga inorgânica hidroxiapatita (HAp) em segunda fase na fibra de ácido poli-L-láctico (PLLA) na obtenção de molde para implantes ósseos.

A fiação via SBS de dispersões contendo partículas culmina na formação de um compósito. Desta forma, é possível a obtenção de um nanocompósito, caso pelo menos uma das fases do compósito possua dimensão na escala nanométrica, em pelo menos uma direção. É importante ressaltar que os materiais obtidos em escala nanométrica possuem características peculiares, visto que exibem elevada área superficial, e no caso dos reforços, podem ser dispersos na matriz com maior homogeneidade, atributos que podem levar a melhoria das propriedades físicas do compósito (ESTEVES; BARROS-TIMMONS; TRINDADE, 2004).

Sílicas podem ser sintetizadas em escala nanométrica ou como materiais porosos, dependendo da rota sintética empregada, apresentando potencial eficiente como adsorventes a partir de reagentes como os organosilanos, ortossilicato de tetraetila (TEOS) e ortossilicato de tetrametila (TMOS). Tais reagentes podem ser empregados no método de Stober (STÖBER; FINK; BOHN, 1968) para a obtenção de nanopartículas, bem como, materiais porosos, quando se utiliza moldes (*templates*) a partir do emprego de moléculas como o brometo de cetiltrimetioamônio (CTAB) (VAZQUEZ et al., 2017).

As partículas de sílica possuem vastas aplicações no campo industrial, como eletrônica, catálise, sensores, carreadores fármacos, entre outros (LIANG et al., 2016). As características

dos materiais podem depender da morfologia, tamanho e distribuição do tamanho das partículas produzidas (PARK; KIM; KIM, 2002). Essas características podem ser alteradas para as partículas de sílica de acordo com o método empregado na síntese, que vão desde a obtenção de nanopartículas até materiais mesoporosos com emprego de CTAB à rota de síntese (MUFLIKHAH et al., 2024).

No presente trabalho foram realizadas sínteses de partículas de sílica de diferentes tamanhos através da rota do processo Stober; Fink; Bohn, 1968, a partir dos estudos realizados por Greasley et al., 2016 para a obtenção de materiais particulados de sílica. Variou-se a quantidade de água de cada síntese de forma a identificar os melhores parâmetros de reação, o tamanho e o rendimento de cada uma delas para a produção em escala aumentada. Posteriormente, para a obtenção de partículas de sílica mesoporosas foi empregado o procedimento baseado no trabalho de Vazquez et al., 2017. Adicionalmente, fibras de poliacrilonitrila (PAN) foram obtidas pela técnica de fiação por sopro em solução (SBS), variando as condições de fiação visando obter os melhores parâmetros para a obtenção de suas fibras. Os materiais particulados de sílica foram incorporados às fibras de PAN, levando a obtenção de compósitos.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Preparar compósitos de fibras poliméricas de poliacrilonitrila (PAN) na forma de mantas, utilizando como fase secundária materiais particulados de sílica, através da técnica SBS.

2.2. Objetivos Específicos

Obter partículas de sílica através do processo de Stober, avaliar o efeito da quantidade de água/etanol no tamanho e rendimento dos materiais sólidos sintetizados, bem como, avaliar o efeito do emprego de surfactante na estrutura das partículas obtidas.

Ajustar os parâmetros para o processo SBS para se obter fibras poliméricas de PAN, bem como, de compósitos contendo como fase secundária partículas de sílica e investigar as características morfológicas das fibras e compósitos formados.

Analisar a influência do tamanho e morfologia das partículas sintetizadas, bem como, das fibras e compósitos na adsorção do corante azul de metileno em solução aquosa.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Compósitos

Compósitos são materiais que possuem mais de uma fase presente em sua estrutura, podendo ser bifásico ou multifásico. Quando pelo menos uma das fases possui dimensão na escala nanométrica são conhecidos como nanocompósitos. A Figura 1 apresenta imagens de diferentes compósitos contendo fibras. Na Figura 1a é apresentado um compósito em que o reforço é uma microfibras e a matriz é uma resina polimérica e na Figura 1b é mostrado um nanocompósito, em que fibras de PEO compõem a matriz e os nanocristais de celulose são o reforço. De maneira geral, pode-se citar que os compósitos têm a características de combinarem as propriedades do material da matriz e da fase dispersa, o reforço, resultando em materiais funcionais que atendem às necessidades em uma determinada aplicação (BEHRENS; APPEL, 2016). O compósito, apresenta, em relação a cada fase individual, diferença nas propriedades elétricas, mecânicas, eletroquímicas, ópticas, estruturais e catalíticas (“Nanocomposite science and technology”, 2003).

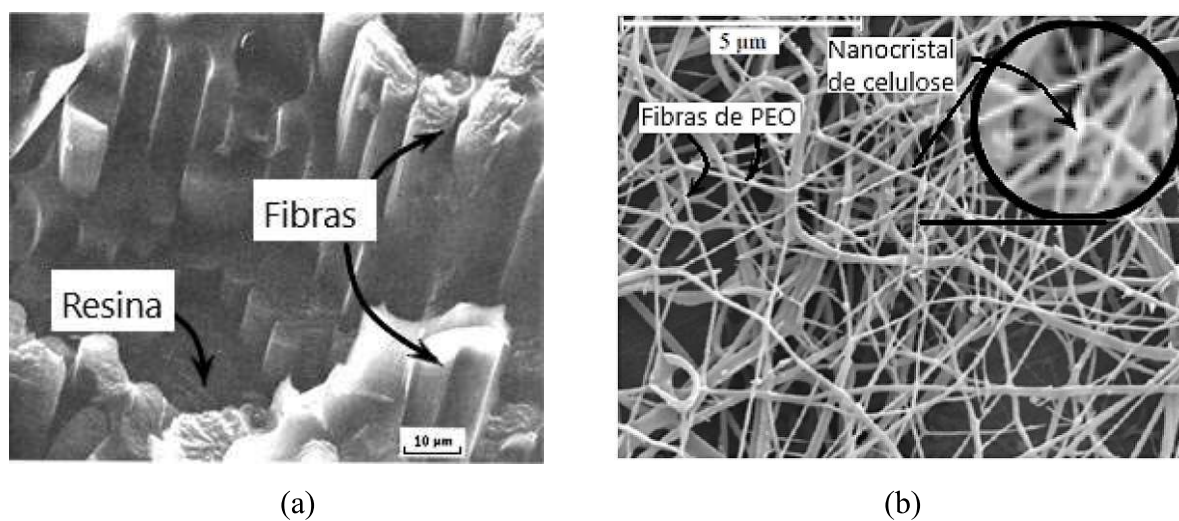


Figura 1. Representação de um (a) compósito de fibra-resina e (b) nanocompósito de óxido de polietileno e nanocristais de celulose.

Fonte: Adaptado de Ehrburger, 1980 e Martin et al., 2008.

A utilização de matrizes poliméricas para desenvolver compósitos tem permitido a criação de materiais com ampla variação de desempenho e baixo custo de produção. Já a presença de fase dispersa em escala nanométrica, resulta em materiais com melhor dispersão e

homogeneidade, características que aprimoram significativamente as propriedades físicas do compósito (ESTEVES; BARROS-TIMMONS; TRINDADE, 2004).

3.2 Fase primária dos compósitos

A fase primária, também denominada de matriz, é a fase contínua do compósito responsável por envolver a segunda fase dispersa (GROOVER, 2012). Tem a função de proteger a segunda fase e promover a distribuição de tensões externas aplicadas (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016). A fase primária dos compósitos pode ser de materiais metálicos, cerâmicos ou poliméricos (GROOVER, 2012).

A utilização de materiais poliméricos como fase primária é normalmente desejada pela necessidade de conferir ductilidade ao compósito, além da grande diversidade de aplicações que são possíveis de se obter (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016). Contudo, a matriz polimérica frequentemente determina a temperatura máxima de trabalho do compósito, pois na maioria dos casos funde ou degrada em temperaturas menores que a segunda fase quando a mesma é um metal ou cerâmico (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016). A segunda fase é adicionada à matriz polimérica de modo a se obter materiais com características distintas do material como uma fase separada, e, os reforços mais convencionais são as fibras de vidro, de carbono ou de aramida (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016), floco ou partícula (GROOVER, 2012).

3.2.1 Polímeros

Polímeros, nome de origem grega que significa *poli* (muitos) e *meros* (partes), são materiais de elevada massa molar, também chamados de macromoléculas, que possuem unidades de repetição (meros) ao longo de sua cadeia, unidas por ligações primárias ou intramoleculares, normalmente do tipo covalente (CANEVAROLO JR, 2006). As cadeias poliméricas interagem através de ligações secundárias ou intermoleculares, cuja intensidade da interação depende da natureza das macromoléculas, bem como, da distância. Essas ligações intermoleculares são responsáveis pelas propriedades físicas, como solubilidade, temperatura de fusão cristalina, difusão e permeabilidade. Já as ligações primárias são as responsáveis pelo arranjo dos meros, estrutura química, tipo de cadeia, configuração, rigidez, estabilidade térmica e química (CANEVAROLO JR, 2006).

Polímeros são formados a partir de uma reação de polimerização entre moléculas denominadas monômeros (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016). Os polímeros que possuem apenas um tipo de mero são chamados de homopolímero, por sua vez, polímeros derivados de mais de um tipo de mero são denominados de copolímeros, sendo que monômeros utilizados na copolimerização são chamados de comonômeros (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016). Conforme a distribuição dos diferentes meros nas cadeias poliméricas, os copolímeros são divididos de acordo com o seu tipo: alternado, aleatório, em bloco e enxertado (CANEVAROLO JR, 2006). Na Figura 2 é apresentado um esquema representativo de um (a) homopolímero e copolímero (b) alternado, (c) aleatório, (d) em bloco e (e) enxertado.

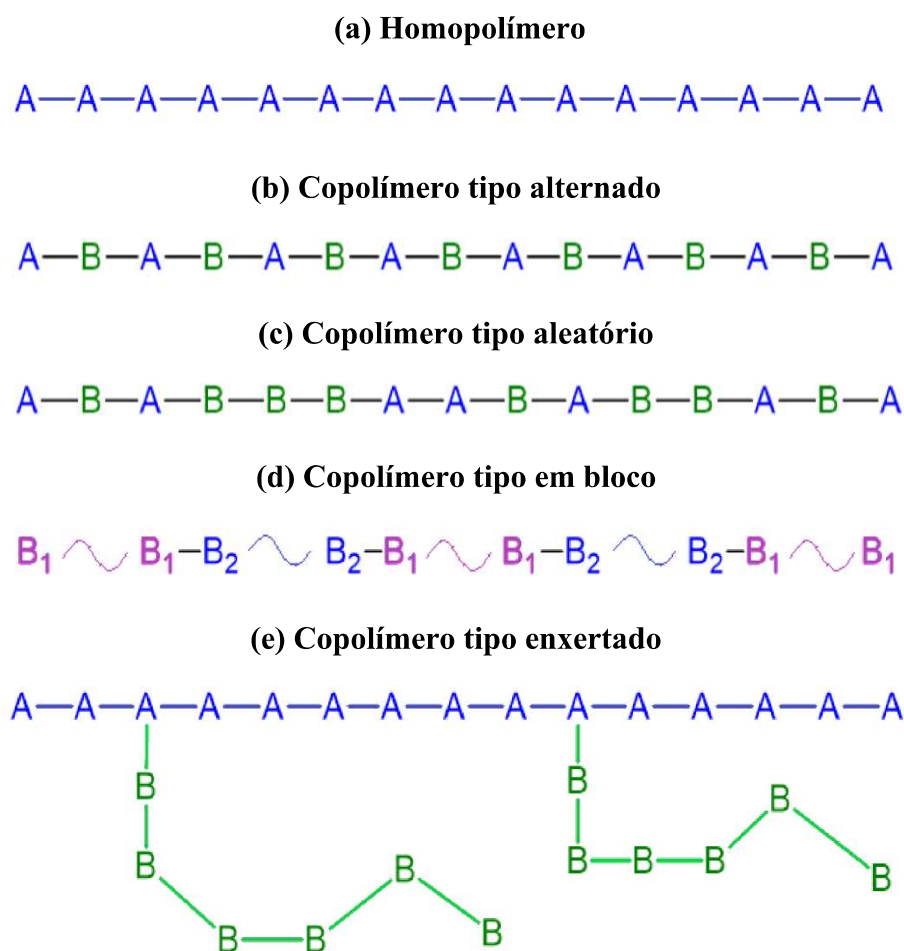


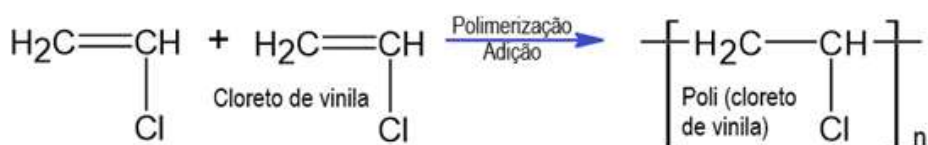
Figura 2. Representação esquemática de um (a) homopolímero, (b) copolímero tipo alternado, (c) copolímero tipo aleatório, (d) copolímero tipo em bloco e (e) copolímero tipo enxertado.

Fonte: Adaptado de Canevarolo Jr, 2006.

Os polímeros podem ser classificados quanto a sua estrutura química, comportamento mecânico, método de preparação, entre outros; e o método de preparação faz com que eles

sejam divididos em polímeros de adição e polímeros de condensação (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016). Os polímeros de adição, cujos mecanismos de reação geralmente acontecem em cadeia, possuem cadeia principal de hidrocarbonetos, a reação ocorre via reação de duplas ligações onde uma cadeia tem centro reativo envolvendo espécie iônica, radicalar ou na presença de complexos, e os átomos presentes no monômero são os mesmos presentes no polímero, ou seja, não há geração de subprodutos, ou seja, a massa final do polímero sintetizado é equivalente a massa dos monômeros adicionados na reação (ODIAN, 2004). Já os polímeros de condensação, são formados geralmente por mecanismos em etapas e envolve reações entre grupos funcionais distintos e levam a obtenção de novas funções geralmente orgânicas, sendo que, na maioria dos casos ocorre a eliminação de moléculas menores (de baixa massa molecular) como um subproduto que não fará parte do polímero (CANEVAROLO JR, 2006). Na Figura 3a é apresentada a reação de polimerização de adição do poli (cloreto de vinila) e na Figura 3b, e a reação de condensação do polietilenotereftalato.

(a) Reação de polimerização de adição do poli (cloreto de vinila)



(b) Reação de polimerização de condensação do polietilenotereftalato

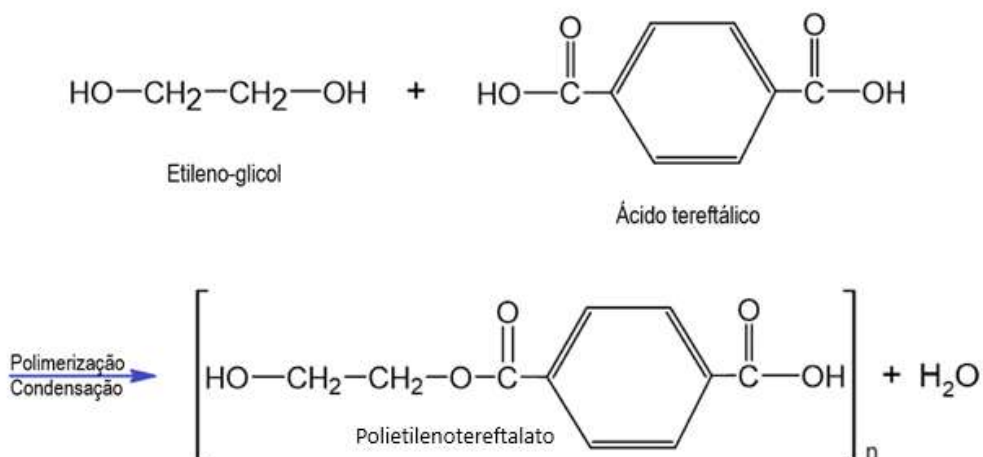


Figura 3. Reação de polimerização (a) de adição do poli (cloreto de vinila) e (b) de condensação do polietilenotereftalato.

Fonte: Autor (2024).

3.2.1.1 Poliacrilonitrila (PAN)

O polímero poliacrilonitrila (PAN), de fórmula molecular $(C_3H_3N)_n$ é linear e sintético resultante da reação de polimerização por adição de seu monômero acrilonitrila (C_3H_3N) na presença de catalizador, como observado na Figura 4. Possui aplicação em diversos segmentos, como na produção de fibras de carbono (NATARAJ; YANG; AMINABHAVI, 2012), na obtenção de fibras sintéticas na indústria têxtil (RAHAMAN; ISMAIL; MUSTAFA, 2007), na engenharia de tecidos em aplicações biológicas (FROMAGER et al., 2023), entre outras. Suas cadeias poliméricas possuem fortes interações intermoleculares entre os dipolos de grupos nitrilas (CN). Essas fortes interações mantêm a cadeia polimérica estável, atribuindo característica mais rígida à sua estrutura, elevado ponto de fusão cristalino e limitação em se solubilizar em certos tipos de solventes (NATARAJ; YANG; AMINABHAVI, 2012).



Figura 4. Reação de polimerização da acrilonitrila em poliacrilonitrila (PAN).

Fonte: Adaptado de Rahaman, Ismail e Mustafa, 2007.

Quando o PAN é aquecido em temperaturas entre 200 e 300°C ocorre a ciclização dos grupos nitrilas (CN) das cadeias poliméricas com grupos adjacentes, levando à modificação da estrutura contendo ligação tripla ($C \equiv N$). Ocorre também a formação de ligação dupla ($C=N$) e a alteração da estrutura alifática em cíclica, tornando-o rígido, infusível e insolúvel a quase todos os tipos de solvente, conforme relatado por Rahaman, Ismail e Mustafa; 2007, Fromager et al., 2023 e Odian, 2004. As estruturas podem ser visualizadas na Figura 5. A ciclização é uma reação exotérmica pertencente à etapa de estabilização do PAN que ocorre em temperaturas inferiores à de fusão. É uma das fases do processo de conversão do polímero em fibras de carbono de alto desempenho para diferentes aplicações. Vale a pena ressaltar que o PAN é um polímero utilizado para a produção de fibras de carbono por apresentar elevado rendimento de carbono, flexibilidade para adequar as estruturas finas das fibras e pela facilidade de obter produtos estabilizados (RAHAMAN; ISMAIL; MUSTAFA, 2007).

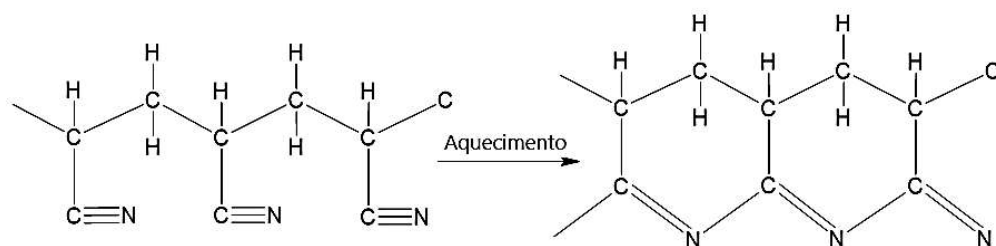


Figura 5. Ciclização dos grupos nitrilas das moléculas de PAN.

Fonte: (RAHAMAN; ISMAIL; MUSTAFA, 2007).

Na obtenção de fibras de carbono, diferentes reações químicas ocorrem na etapa de estabilização da fibra de PAN, de modo a torná-la termicamente mais estável. A formação da estrutura molecular em escada conjugada ocorre devido a ciclização dos grupos nitrila na molécula acrílica, que impede a ocorrência da fusão deste material quando aplicado um novo ciclo de aquecimento. A formação de ligações cruzadas também está presente na etapa de estabilização, levando a reticulação das macromoléculas da cadeia, de modo a evitar a fusão deste polímero durante a subsequente etapa de carbonização, levando a definição da estrutura da fibra de carbono. Caracteriza-se por apresentar insolubilidade e resistência ao inchaço em solventes orgânicos comuns, adquirindo características termorrígidas, impossibilitando a aplicação deste polímero como um termoplástico (RAHAMAN; ISMAIL; MUSTAFA, 2007).

O PAN também tem despertado um crescente interesse para aplicações biomédicas na engenharia de tecidos como suportes biológicos para crescimento celular, por exibir características importantes para esta finalidade, como biocompatibilidade, boa fiabilidade, resistência a degradação e capacidade de sofrer o processo de esterilização, graças ao tratamento térmico que estabiliza a sua estrutura (FROMAGER et al., 2023). Além disso, foi demonstrado que a fibra de PAN pode ser utilizada com êxito para adsorver moléculas de azul de metileno em solução (TAN et al., 2021).

3.2.2 Fibras de poliacrilonitrila (PAN) e fase primária de compósitos

De forma geral, as fibras poliméricas podem ser obtidas através de técnicas convencionais de fiação que incluem as mediadas por fusão, a seco (solvente volátil) e úmido (coagulação em não solvente) (GROOVER, 2012). Tais processos podem ser observados na Figura 6a. A obtenção de fibras pelo processo de fiação por fusão envolve a obtenção de fios de polímeros a partir do fluido fundido, extrudados para reduzir o diâmetro da fibra e

geralmente estirado para a orientação das cadeias poliméricas. No caso dos processos a seco e a úmido, o diferencial é o solvente adicionado (GROOVER, 2012).

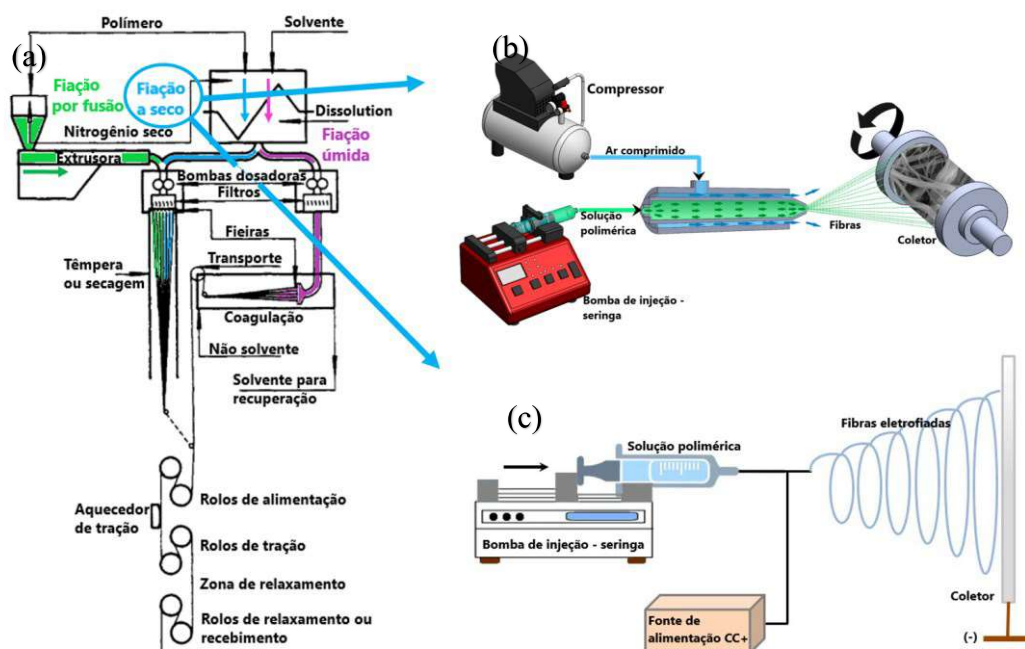


Figura 6. Esquema representativo da fiação por (a) fusão, (b) sopro em solução e (c) por eletrofiação.

Fonte: Adaptado de Walczak, 2002; Atif et al., 2020 e R. Alharbi et al., 2016.

A obtenção de fibras pelo processo de fiação por fusão envolve a obtenção de filamentos de polímeros a partir do fundido, extrudados para reduzir o diâmetro e estirados para induzir a orientação das cadeias poliméricas. Essa técnica é capaz de proporcionar fibras de diâmetro normalmente acima de 2 μm , e possui a limitação de se utilizar a materiais poliméricos viscoelásticos para suportar as tensões aplicadas durante o processo (MEDEIROS et al., 2009). Adicionalmente, no caso do PAN ocorre a degradação do material em condições convencionais (RAHAMAN; ISMAIL; MUSTAFA, 2007).

Já as Figuras 6b e 6c apresentam esquematicamente as técnicas de fiação por sopro em solução e eletrofiação, que são técnicas mais recentemente desenvolvidas (MEDEIROS et al., 2009). A Figura 6c representa a eletrofiação. Desenvolvida há várias décadas, a técnica de eletrofiação tem ganhado relevância crescente na comunidade científica, destacando-se pela versatilidade na aplicação de diferentes polímeros e pela produção consistente de fibras com diâmetros usualmente entre 40 nm e 2 μm . O processo envolve na formação de uma gota da solução precursora na ponta da agulha (fieira), que é submetida a uma fonte de alta tensão para

o carregamento eletrostático. Inicialmente existe o balanço entre as forças eletrostática e de tensão superficial da solução, porém, com o aumento da intensidade do campo elétrico até o seu valor crítico, a força eletrostática presente na superfície da gota supera a tensão superficial que a sustenta, causando a emissão forçada do jato da solução polimérica, no formato alongado e distorcido, denominado Cone de Taylor. O jato de solução polimérica percorre até o coletor, que é previamente aterrado, e a elevada relação superfície/volume do jato facilita a rápida evaporação do solvente, resultando em fibras finas de formas aleatórias. Embora a eletrofiação seja considerada a técnica com maior potencial para a produção de nanofibras em escala comercial, sua baixa eficiência de produção é considerada a sua maior limitação, além da restrição de solventes compatíveis por causa de sua constante dielétrica (MEDEIROS et al., 2009). Para expandir o mercado de não tecidos e diversificar a produção de fibras com diâmetros similares aos obtidos por eletrofiação, foram desenvolvidos métodos alternativos de fabricação (MEDEIROS et al., 2009).

A Figura 6b representa a fiação por sopro em solução. A fiação por sopro em solução (SBS) é uma técnica desenvolvida para produzir fibras em micro e nanoescala a partir de soluções poliméricas em um processo que combina princípios de sopro de fusão e eletrofiação (DA SILVA PARIZE et al., 2016). A fiação por sopro em solução, método de produção de fibras, é conceitualmente semelhante à eletrofiação, levando a vantagem da não necessidade da utilização de elevada tensão elétrica para a obtenção de fibras (DARISTOTLE et al., 2016). Esse método tem sido utilizado com sucesso para produzir micro e nanofibras de polímeros com diâmetros que variam de alguns décimos de nanômetros a vários microns, dependendo das condições experimentais utilizadas (DARISTOTLE et al., 2016).

A técnica SBS envolve o uso de um bocal especializado que consiste em um bocal interno através do qual uma solução de polímero é bombeada, e um bocal externo concêntrico que fornece ar pressurizado. A taxa de alimentação da solução polimérica pode ser controlada por uma bomba de seringa, e o ar pressurizado por um regulador de pressão. A geometria do bocal cria uma região de baixa pressão ao redor do bocal interno que ajuda a atrair a solução de polímero para um cone, comparável a um cone de Taylor formado pelo processo de eletrofiação. O bocal concêntrico externo faz uso do princípio de Bernoulli em que as mudanças na pressão são convertidas em energia cinética (DA SILVA PARIZE et al., 2016).

O aumento da velocidade do ar promove uma queda na pressão do ar no centro do jato, criando uma força motriz responsável pela aceleração da solução polimérica. Quando a força motriz gerada pelo ar supera a tensão superficial da solução, a solução é lançada em direção a

um coletor rotativo ajustado a uma distância conhecida e velocidade de rotação controlada. Durante o arremesso, o solvente é evaporado do fluxo da solução polimérica, criando uma estrutura de fibra sólida. A deposição de tais fibras no coletor forma uma teia ou manta de fibra (DA SILVA PARIZE et al., 2016).

As propriedades das fibras formadas são significativamente influenciadas por parâmetros de processo, incluindo a concentração e viscosidade da solução polimérica, tensão superficial, pressão do ar e taxa de alimentação. A elevada porosidade e área de superfície presente nessas fibras contribui para que esses materiais sejam destinados para aplicações em membranas, molde para engenharia de tecidos e sensores (DA SILVA PARIZE et al., 2016).

A tecnologia envolvida na produção de nanofibras obteve grande entusiasmo por causa das propriedades únicas apresentadas em comparação com as fibras de maior diâmetro obtidas do mesmo material. As fibras produzidas com diâmetro em nanoescala causa um elevado aumento na área superficial em relação ao volume, possibilitando melhora no isolamento acústico e térmico, aumento da capacidade de retenção de líquidos e modificação da aparência e textura (MEDEIROS et al., 2009). São promissoras para aplicação médica como suporte para engenharia de tecidos, liberação controlada de drogas e medicamentos, e como curativos para regeneração da pele. Importantes aplicações em outras áreas também são identificadas, como em filtros de ar, roupas de proteção, sensores, eletrônicos óticos e matriz para imobilização de catalisadores (MEDEIROS et al., 2009).

3.3 Fase secundária dos compósitos

A fase secundária dos materiais compósitos é a fase dispersa ou elemento de reforço que pode se apresentar na forma de fibra, floco ou partícula. Em geral, a segunda fase em um compósito também pode ser um metal, polímero ou cerâmico (GROOVER, 2012). A Figura 7 mostra uma representação esquemática das diferentes geometrias de fase secundária nos compósitos, sendo elas, particulados (Fig. 7a), flocos (Fig. 7b) e fibras (Fig. 7c). Adicionalmente, a configuração na forma de laminados (Fig. 7d) e um compósito onde o reforço é particulado e disperso em uma matriz de fibras.

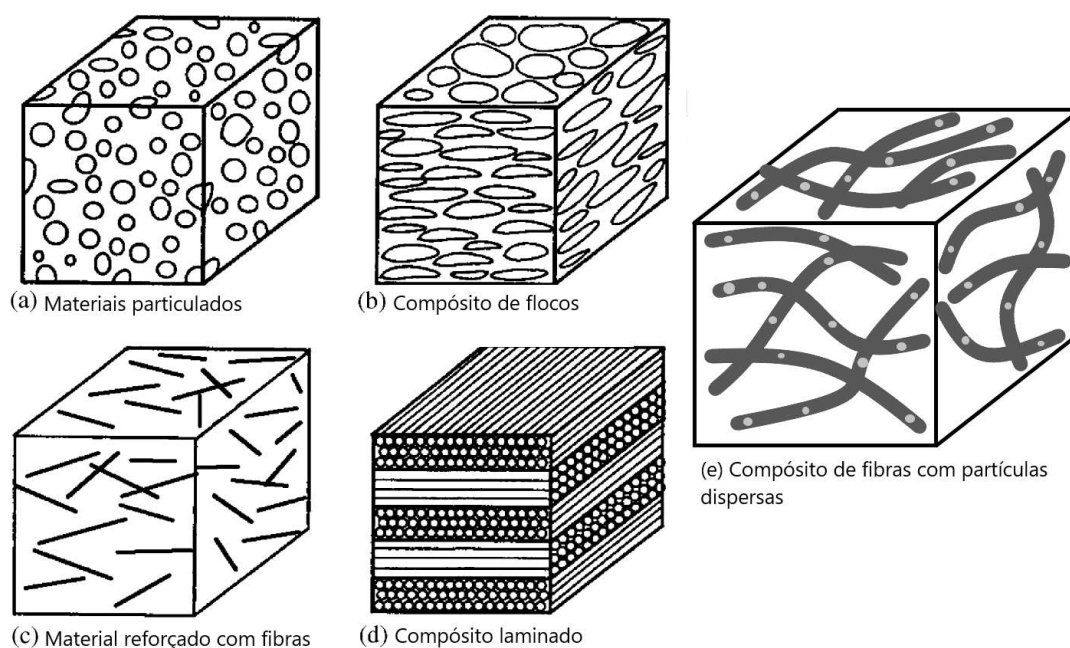


Figura 7. Esquema representativo dos materiais compósitos e a forma das fases secundárias.

Fonte: Adaptado de Brauns e Rocens, 2006.

Os nanomateriais são aqueles que possuem tamanho em escala nanométrica em pelo menos uma de suas dimensões e, devido ao seu tamanho, apresentam propriedades físico-químicas únicas e com características ajustáveis (MIAO et al., 2021). A utilização de nanomateriais como segunda fase para reforço de compósitos levou a criação a uma nova classe de materiais, chamada de nanocompósitos. Em relação aos materiais na escala nano, desde o final do século XX, a nanotecnologia vem crescendo e se tornando uma área de pesquisa mais ativa devido a sua capacidade de fornecer materiais com características aprimoradas, em comparação aos materiais de maior grandeza (GIRALDO TORRES et al., 2020).

3.3.1 Materiais de sílica como fase secundária de compósitos

As partículas de sílica possuem rede tridimensional composta de SiO e grande versatilidade de aplicação devido aos grupos silanóis (OH ligado ao Si) presentes em suas superfícies, e que podem ser compatíveis com outros grupos funcionais possibilitando a modificação da característica superficiais. Essa estrutura pode ser observada esquematicamente na Figura 8. Além disso, diferentes rotas possibilitam sintetizar partículas de sílica com

tamanhos controlados de 20,5 a 823,8 nm (GREASLEY et al., 2016); ou com diferentes morfologias, incluindo porosos (VAZQUEZ et al., 2017), viabilizando a obtenção de materiais com características aprimoradas como elevada área superficial. Em relação aos materiais porosos, eles possuem aberturas de diferentes tamanhos em suas superfícies e incluem os microporosos, mesoporosos e macroporosos. Um molde hexagonal com microporos e mesoporos está esquematicamente apresentado na Figura 8b. Especificamente, os materiais mesoporosos são aqueles que possuem em suas estruturas aberturas com diâmetro compreendido entre 2 a 50 nm. Vale a pena ressaltar que sílicas sintetizadas com o surfactante CTAB podem ser obtidas na forma mesoporosa (VAZQUEZ et al., 2017). Já a Figura 8c apresenta imagem de nanopartículas esféricas de sílica e a Figura 8d mostra a imagem de materiais mesoporosos alongados.

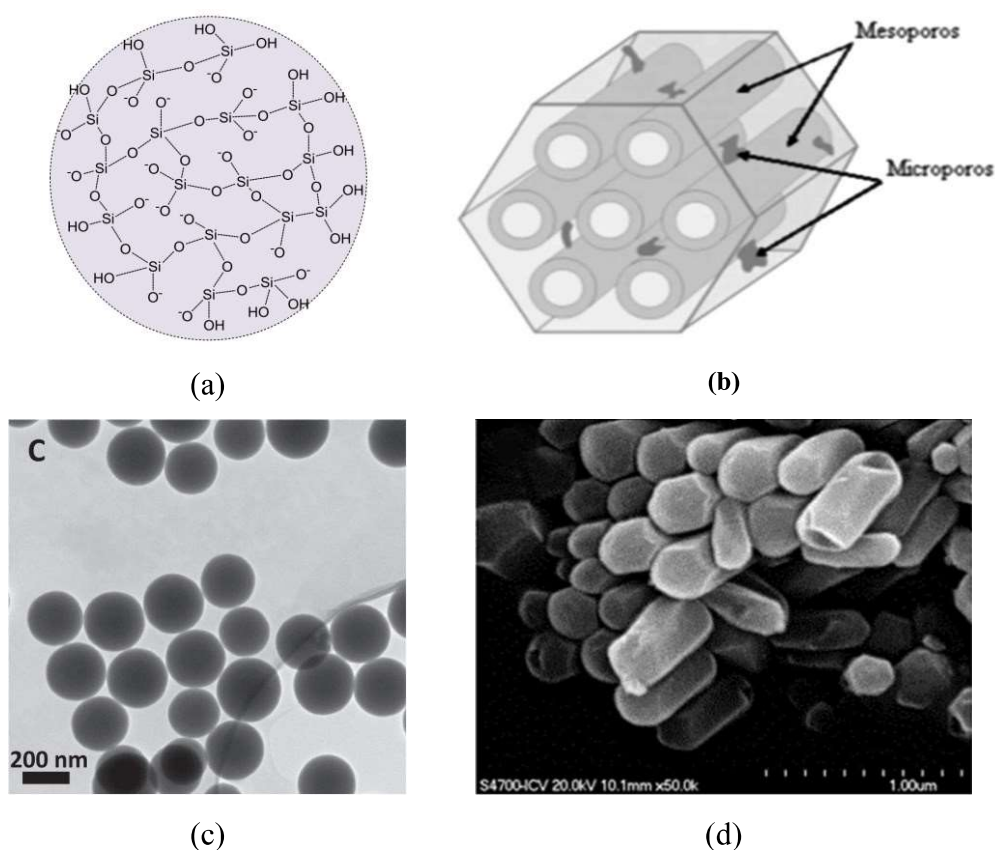


Figura 8. Esquema representativo de rede tridimensional composta de SiO e grupos silanóis (OH ligado ao Si) (a), material em molde hexagonal indicando meso e microporos (b), nanopartículas de sílica esférica (c) e material mesoporoso (d).

Fonte: Greasley et al., 2016; Vazquez et al., 2017; e Nascimento et al., 2014.

3.3.2 Nanopartícula de sílica

O crescente aumento de pesquisas focadas em nanopartículas inorgânicas, principalmente de sílica, tem levado ao entendimento do seu comportamento e a sua vasta área de aplicação. Diversas frentes de estudos têm explorado as características únicas que as nanopartículas de sílica entregam para a obtenção de novos produtos e no avanço em diversas áreas, como na biomédica (HUANG et al., 2022), agrícola (NAAZ et al., 2023), têxtil (RIBEIRO et al., 2013), cosmética (MORAIS et al., 2022), alimentícia (GO et al., 2017), entre outras. A qualidade de alguns produtos são altamente dependentes da morfologia, tamanho e distribuição do tamanho das partículas produzidas (PARK; KIM; KIM, 2002).

Na área médica são utilizadas como veículos carreadores de fármacos, mais conhecido pelo termo *drug delivery*, devido a elevada relação área superficial/volume, permitindo uma melhor eficiência nessa atividade. As nanopartículas de sílica protegem as moléculas dopadas contra a desnaturação induzida pelo efeito do pH e temperatura. Elas oferecem maior resistência mecânica, estabilidade química, biocompatibilidade e resistência ao ataque microbiano, em relação às nanopartículas poliméricas orgânicas (PRASAD; SHRIVASTAV, 2014). Tem como características a entrega localizada, controlada e direcionada de fármacos, levando a redução de consumo de medicamentos e seus efeitos colaterais (PRASAD; SHRIVASTAV, 2014).

Adicionalmente, podem ser funcionalizadas, incluindo o emprego de materiais que possuem atividade antimicrobiana. Nos estudos realizados por Zaroni et al., 2019, nanopartículas de sílica dopadas com óxido de cobre foram testadas frente a três microorganismos *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* e *Candida albicans*. Foi observado halos de inibição ao redor do material, como observado na Figura 9. Uma proposta de mecanismo de inibição é devido a formação de peróxidos e radicais livres na superfície da nanopartícula de óxido de cobre, aderindo na membrana celular do microorganismo. Outra proposta de inibição é devido a liberação de íons de cobre, atravessando a membrana celular do microorganismo, provocando a sua desorganização e danos celulares.

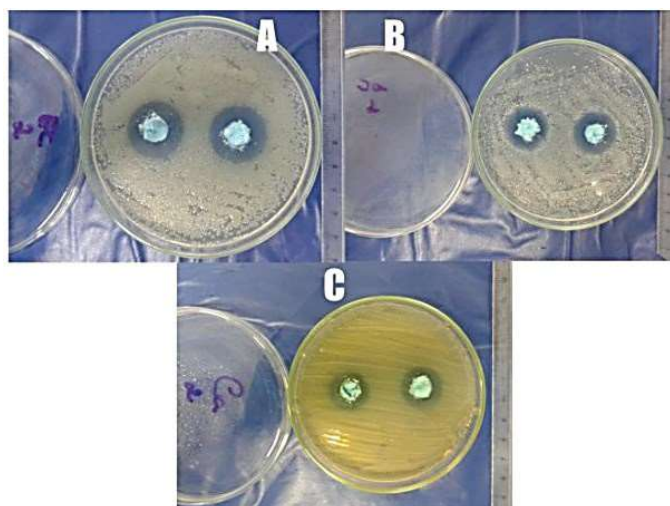


Figura 9. Zona de inibição de nanopartículas de sílica dopadas com CuO para (A) *Escherichia coli*, (B) *Staphylococcus aureus* e (C) *Candida albicans*.

Fonte: (ZANONI et al., 2019).

Estudos também indicaram o uso de sílica e seus derivados na remoção e identificação de contaminantes emergentes, como é o caso do azul metileno, um corante catiônico amplamente utilizado como indicador químico, corante biológico e fungicida para aquicultura; podendo causar efeitos nocivos se exposto em grandes quantidades. Estudos realizados por Fan et al., 2017 mostraram que foi possível utilizar a técnica espalhamento de luz por Ressonância RLS para determinação do azul de metileno, utilizando nanopartículas de sílica como sonda. Já as investigações de Zanoni et al., 2019 mostraram que as nanopartículas de sílica dopadas com óxido de cobre foram eficientes na adsorção de azul metileno. A presença CuO e íons de Cu^{2+} na superfície das nanopartículas de sílica causa perturbação em seu equilíbrio provocando maior atração iônica da superfície das nanopartículas com as moléculas do adsorvato (azul metileno), aumentando a capacidade e cinética de adsorção.

3.3.3 Síntese das nanopartículas de sílica

O processo de obtenção das nanopartículas de sílica pode ser realizado através de diferentes métodos e processos de sínteses, que podem ser divididos em duas abordagens, as *top-down* e *bottom-up* (RAHMAN; PADAVETTAN, 2012). A abordagem *top-down* consiste na divisão da massa sólida de maior volume em menores porções, apresentando como vantagem mais significativa a obtenção de nanopartículas de maior tamanho. Já pela abordagem *bottom-up*

up, as nanopartículas são obtidas através da condensação de átomos ou moléculas em fase gasosa ou em solução, apresentando maior vantagem pela possibilidade de melhor controle das nanopartículas, resultando em tamanhos mais uniformes e com menos impurezas.

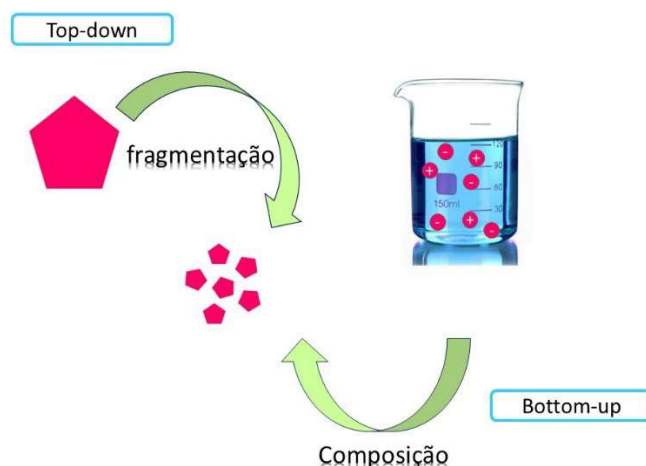


Figura 10. Zona de esquema de obtenção de nanopartículas via *top-down* e *bottom-up*.
Fonte: Autor.

Nem todos os métodos disponíveis de síntese da nanopartícula são viáveis para a aplicação na área biomédica pelo requisito esperado de sua composição química ser relativamente segura. Métodos que fazem uso de solventes orgânicos apolares produzem partículas com superfícies hidrofóbicas, como pirólise de silano ou decomposição induzida por laser, levando a incompatibilidade com a aplicação desejada (JAGANATHAN; GODIN, 2012). De forma oposta, os métodos de processo sol-gel e o processo Stober são compatíveis e utilizados amplamente para esse fim (GIRALDO TORRES et al., 2020).

3.3.4 Ortossilicato de tetraetila – TEOS e o processo sol-gel.

O ortossilicato de tetraetila (TEOS) é um alcóxido de silício de fórmula molecular $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ obtido pela reação de alcoólise do tetracloreto de silício (SiCl_4) em etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (WANG et al., 2022). Nessa reação, as ligações simples entre o silício e o cloro do tetracloreto de silício são quebradas, desprendendo 4 íons de cloro que reagem com os 4 íons de hidrogênio removidos das hidroxilas das moléculas do etanol envolvidas na reação, formando 4 moléculas de ácido clorídrico (4 HCl) como subproduto. Os oxigênios que outrora pertenciam ao grupo hidroxila das moléculas de etanol são ligados ao silício, formando-se assim o TEOS como o produto principal desta reação, conforme apresentado na Figura 11.

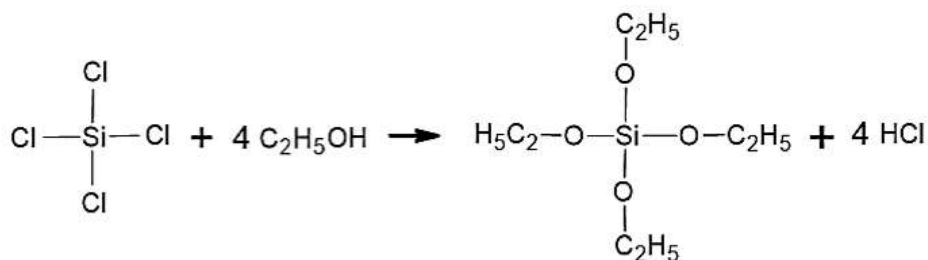


Figura 11. TEOS a partir da reação de alcoólise do tetracloreto de silício.

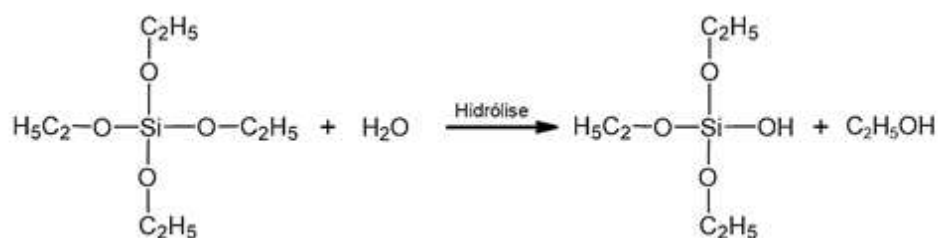
Fonte: Autor (2024)

É denominado um organosilano uma molécula cuja estrutura molecular contém silício como elemento central ligado a quatro grupos orgânicos, possuindo o radical (C_2H_5) como um grupo organofuncional. É um dos precursores mais comuns empregados nos processos sol-gel para a síntese de partículas de sílica, além de ser um dos mais estudados atualmente para esta função.

O processo sol-gel é uma rota química que ocorre à temperatura ambiente sob condições ácidas ou básicas. É necessário um precursor de algum tipo de silano, como o TEOS ou TMOS, em solução aquosa. Ocorre simultaneamente a reação de hidrólise e condensação frente a um catalizador ácido ou básico, como o ácido clorídrico ou amônia, respectivamente, e diante do avanço da reação os precursores formam uma nanoestrutura cristalina (GIRALDO TORRES et al., 2020).

Nesta reação, a hidrólise das moléculas de TEOS leva a formação de grupos silanol (Si-OH) e como produto secundário o etanol, seguida da condensação entre os grupos silanol (Si-O-Si) que formam toda a estrutura da sílica (JEELANI et al., 2020). Na Figura 12 é possível observar a reação de (a) hidrólise e (b) condensação do TEOS para a obtenção de partículas de sílica. As condições do meio reacional, sejam ácidas ou básicas, atuam como catalisadores no processo de síntese. Em ambientes ácidos, a hidrólise ocorre significativamente mais rápida que a condensação, resultando na formação de inúmeras pequenas partículas de sílica, que tendem a se agregar formando uma estrutura similar a um gel (GIRALDO TORRES et al., 2020). Nas reações catalisadas por uma base, a etapa de condensação é mais rápida que a hidrólise, levando a formação de partículas de maiores tamanhos (GIRALDO TORRES et al., 2020). Na condição básica, os íons OH^- promovem forças repulsivas entre si, tornando possível a síntese de partículas esféricas monodispersas (GREASLEY et al., 2016).

(a) Reação de hidrólise do TEOS.



(b) Reação de condensação do TEOS.

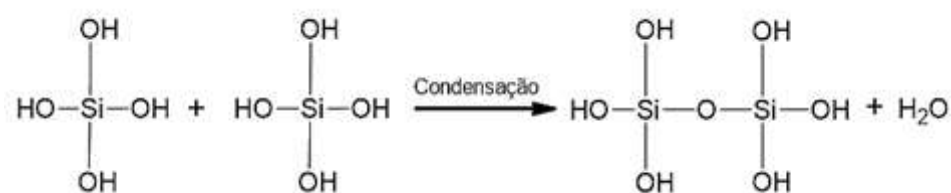


Figura 12. Reação de hidrólise (a) e de condensação (b) do TEOS.

Fonte: Autor (2024).

3.3.4.2 Processo Stober

O processo de Stober é um processo químico utilizado para preparar sílica de tamanho controlado e uniforme para aplicação em ciências dos materiais. Relatado por Werner Stober e sua equipe em 1968, apresenta uma abordagem amplamente utilizada para nanopartícula de sílica (STÖBER; FINK; BOHN, 1968). Stober foi o pioneiro no sistema de processo sol-gel, produzindo sílicas esféricas monodispersas na faixa de tamanho de 0,05 a 2µm (STÖBER; FINK; BOHN, 1968). É um exemplo de processo sol-gel que consiste em adicionar o precursor molecular (TEOS) a uma solução contendo água, álcool e hidróxido de amônio sob agitação. Tal metodologia apresenta como vantagem a capacidade de controlar o tamanho, distribuição e morfologia das partículas através da variação dos parâmetros de reação (RAHMAN; PADAVETTAN, 2012).

O princípio do método Stober é controlar o processo de hidrólise e condensação do TEOS no sistema álcool-água através da adição de certa quantidade de amônia. No entanto, diversos estudos investigaram o efeito da amônia, etanol, água e TEOS, e ainda a temperatura,

taxa de agitação e variação do volume produzido nas características da sílica obtida (LIANG et al., 2016).

Variações no processo Stober foram observadas por diversos autores com a finalidade de sintetizar nanopartículas de sílica incorporadas com algum tipo material, como o óxido de cobre (ZANONI et al., 2019) e cálcio (GREASLEY et al., 2016); obter partículas mesoporosas de sílica a partir do uso de CTAB (VAZQUEZ et al., 2017); observar o efeito de alteração da quantidade e concentração de reagentes na síntese (GREASLEY et al., 2016), substituição do catalisador hidróxido de amônio pelo hidróxido de sódio (BHAKTA et al., 2016), bem como, verificar efeitos de alterações na temperatura (PARK; KIM; KIM, 2002).

3.4. Técnicas de caracterização de materiais

3.4.1 Espalhamento de luz dinâmico (DLS)

O espalhamento de luz dinâmico, do inglês *Dynamic Light Scattering*, ou DLS é uma técnica de caracterização não-destrutiva para medição do tamanho e distribuição de partículas, baseado no movimento browniano das partículas em suspensão e no espalhamento de luz (RODRIGUEZ-LOYA; LERMA; GARDEA-TORRESDEY, 2023). Também conhecida como espectroscopia de correlação de fótons, do inglês *Photon Correlation Spectroscopy*, ou PCS, é uma ferramenta de grande utilidade para estudar o comportamento de difusão de macromoléculas em solução (STETEFELD; MCKENNA; PATEL, 2016). Essa técnica é capaz de medir a distribuição do tamanho de partículas na faixa de 0,3 nm a 10 µm (RAVAL et al., 2019), sendo necessário pequenas quantidades da amostra diluída em meio líquido para análise (FANKHAUSER II, 2010).

Quando partículas, micelas ou moléculas se encontram em suspensão, colisões promovidas pelas moléculas do solvente, que se movem aleatoriamente devido a sua energia térmica, promovem os seus movimentos aleatórios, chamados de movimento browniano (USKOKOVIĆ, 2012). O movimento browniano é diretamente proporcional a temperatura do meio, visto que o seu aumento implica na maior agitação das moléculas do sistema e colisões das partículas; e inversamente proporcional a viscosidade, pois valores elevados diminui a possibilidade de agitação das moléculas (HARDING; JUMEL, 1998).

As partículas pequenas e leves são as mais afetadas pelo efeito do choque das moléculas solvente, movendo-se mais rapidamente com as colisões e, de forma inversa, partículas maiores e mais pesada movem-se mais lentamente e, conseqüentemente, mais lento o movimento

browniano (USKOKOVIĆ, 2012). Desse modo, partículas em suspensão estão em movimento aleatório Browniano, cuja velocidade é proporcional à massa da partícula, que pode ser representada pelo produto do tamanho e da densidade (USKOKOVIĆ, 2012).

Nessa técnica, um laser monocromático de comprimento de onda 632,8nm (MALVERN PANALYTICAL, 2020), a depender do fabricante, é utilizado como fonte de luz para iluminar as partículas em suspensão (RODRIGUEZ-LOYA; LERMA; GARDEA-TORRESDEY, 2023). As partículas promovem o espalhamento da luz incidente em todas as direções, cuja intensidade da luz espalhada depende do tamanho das partículas, que sofre flutuação na intensidade devido ao movimento Browniano das partículas (STETEFELD; MCKENNA; PATEL, 2016).

A luz incidente que atinge as partículas em suspensão é espalhada à sexta potência dos raios das partículas (RODRIGUEZ-LOYA; LERMA; GARDEA-TORRESDEY, 2023). Partículas pequenas, inferiores à décima parte do comprimento de onda ($< \lambda/10$), produzem o espalhamento elástico da luz, espalhando-se radialmente com a mesma energia do feixe incidente, chamado de espalhamento de Rayleigh (RODRIGUEZ-LOYA; LERMA; GARDEA-TORRESDEY, 2023). Partículas maiores, superiores à décima parte do comprimento de onda ($> \lambda/10$), promovem uma distorção na direção do espalhamento com uma função complexa com máximos e mínimos em relação ao ângulo de incidência, que produzem o espalhamento inelástico da luz, espalhando-se com energias diferente do feixe incidente conhecido como espalhamento de Mie (RODRIGUEZ-LOYA; LERMA; GARDEA-TORRESDEY, 2023). Para sistemas analisáveis pelo DLS, o espalhamento de Rayleigh apresenta o mecanismo de espalhamento dominante (USKOKOVIĆ, 2012).

Quando a luz atinge uma partícula estacionária, ocorre a indução de dipolos oscilantes na partícula que atua como uma fonte secundária para a emissão da radiação, que se espalha em todas as direções com o mesmo comprimento de onda da luz incidente (USKOKOVIĆ, 2012). Já as partículas em movimento promovem uma ampliação da luz incidente conhecido como efeito Doppler, e a intensidade da luz espalhada é registrada como o número de fótons, recebida por um detector de fótons (HARDING; JUMEL, 1998), posicionado em um ângulo de espalhamento (θ) conhecido, que transmite o sinal de espalhamento a um correlacionador digital (STETEFELD; MCKENNA; PATEL, 2016). A intensidade da luz dispersa flutua devido a interferência de batimento, devido a superposição de ondas espalhadas de comprimento de onda próximos, causando interferências construtivas ou destrutivas (HARDING; JUMEL,

1998). A Figura 13 representa um esquema ilustrativo do sistema DLS com os seus equipamentos.

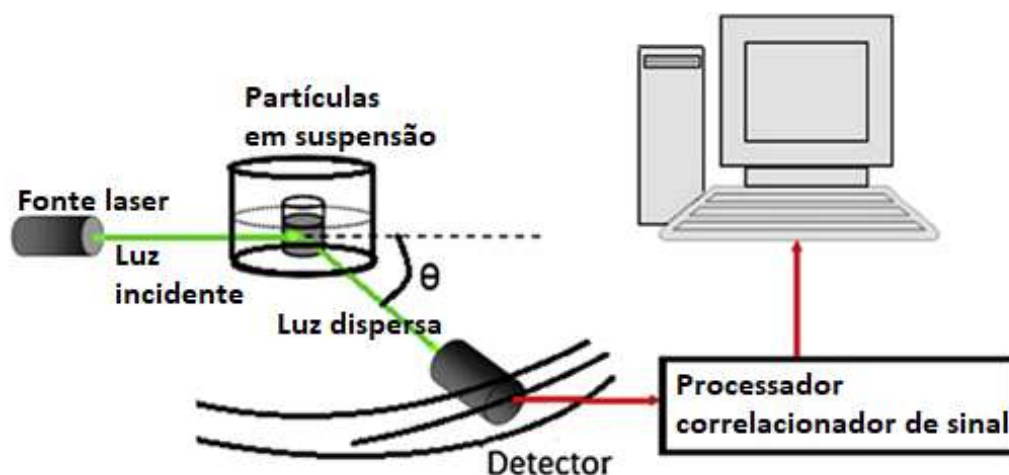


Figura 13. Esquema de um equipamento DLS.

Fonte: Adaptado de Sakho et al., 2017.

O detector envia o sinal de intensidade da luz espalhada para o correlacionador digital, um computador especial que compara (correlaciona) a intensidade da luz espalhada em diferentes momentos (HARDING; JUMEL, 1998) e mede o grau de similaridade entre dois sinais em um intervalo de tempo. Partículas grandes possuem movimentos lentos, portanto a intensidade do sinal varia lentamente; já as partículas menores movem-se mais rapidamente, causando rápidas variações na intensidade do sinal (RODRIGUEZ-LOYA; LERMA; GARDEA-TORRESDEY, 2023).

O correlacionador digital gera uma função de correlação que correlaciona as flutuações de intensidade da luz espalhada com o tempo, determinando a rapidez com que a intensidade da luz flutua, que está relacionada ao coeficiente de difusão translacional (D) das partículas dispersas (USKOKOVIĆ, 2012). A velocidade do movimento browniano é definida pelo coeficiente de difusão translacional (D), e pode ser utilizado na equação de Stokes-Einstein para inferir o diâmetro hidrodinâmico das partículas (LIM et al., 2013) como apresentado na Equação 1.

$$D_H = \frac{K_B T}{3\pi\eta D}$$

Equação 1

onde, D_H é o diâmetro hidrodinâmico, K_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, η é a viscosidade e D é o coeficiente de difusão translacional.

Através da Figura 14 é possível observar as flutuações de intensidade de luz espalhada com o tempo para dispersões compostas por partículas grandes e pequenas (Fig 14a), e suas respectivas funções de correlação típicas (Fig. 14b).

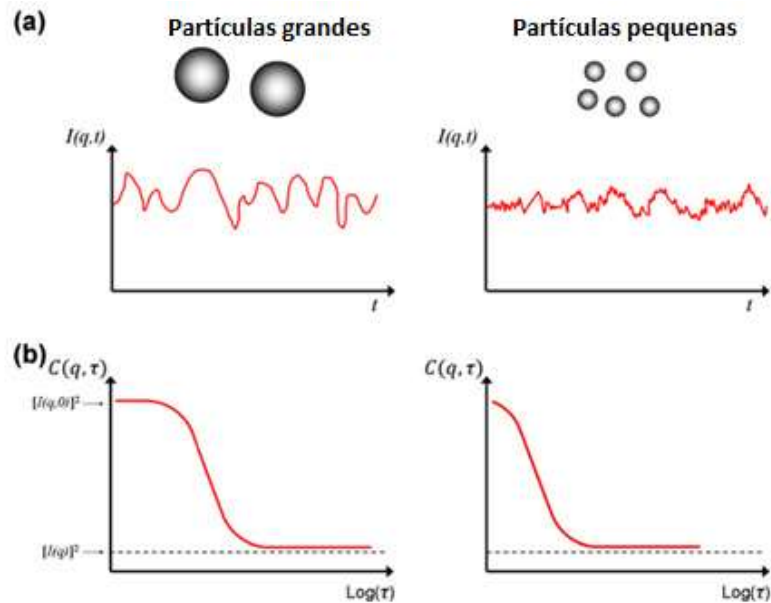


Figura 14. Dispersões compostas por partículas grandes e pequenas, e suas respectivas (a) flutuações de intensidade de luz espalhada com o tempo e (b) a variação da função de autocorrelação.

Fonte: (LIM et al., 2013).

3.4.2 Potencial Zeta

O potencial zeta (PZ) é uma técnica de caracterização de grande importância para se analisar a estabilidade de uma dispersão, através da determinação da magnitude do potencial zeta de um sistema coloidal (RODRIGUEZ-LOYA; LERMA; GARDEA-TORRESDEY, 2023). É um termo científico que descreve o potencial eletrocinético em sistemas coloidais; especificamente, potencial elétrico na camada dupla interfacial no local do plano de deslizamento em comparação com um ponto no fluido longe da interface (HONARY; ZAHIR, 2013). Este termo descreve a diferença de potencial existente entre o meio de dispersão e a camada estacionária de fluido conectada à partícula dispersa (HONARY; ZAHIR, 2013).

Em uma solução iônica, as nanopartículas carregadas têm uma camada de íons de carga oposta fortemente ligada à sua superfície, conhecida como camada Stern (MCNEIL, 2011).

Uma segunda camada externa difusa é composta por íons fracamente associados, e essas duas camadas são chamadas coletivamente de dupla camada elétrica (BHATTACHARJEE, 2016). À medida que a partícula se move, devido à difusão browniana ou à força aplicada, é criada uma distinção entre os íons na camada difusa que se movem com a nanopartícula e os íons que permanecem com o dispersante a granel (MCNEIL, 2011). O potencial eletrostático neste limite do "plano de deslizamento" é chamado de potencial zeta e está relacionado à carga superficial da nanopartícula (MCNEIL, 2011).

O movimento entre um líquido contendo íons e uma superfície carregada em resposta a um campo elétrico externo está relacionado aos efeitos eletrocinéticos, que são o resultado direto da separação de cargas nas interfaces entre duas fases (MOHAMMADI-JAM; WATERS; GREENWOOD, 2022). Os potenciais zeta não podem ser medidos diretamente; em vez disso, eles são calculados aplicando modelos teóricos aos parâmetros de suspensão experimentais. As medições eletrocinéticas são realizadas com base em diversos fenômenos, como o eletroforético, eletroosmótico, potencial de *streaming* e eletroacústico; visto que a eletroforese é o meio mais popular e bem concebido para sistemas coloidais (MOHAMMADI-JAM; WATERS; GREENWOOD, 2022).

A aplicação de campo elétrico à dispersão das nanopartículas eletricamente carregadas gera seu movimento em relação ao líquido, e esse efeito é chamado de eletroforese. A velocidade do movimento (V) da partícula é proporcional à intensidade do campo elétrico (E). O coeficiente proporcional é chamado de mobilidade eletroforética (μ), e é representado pela Equação 2 (DUKHIN; XU, 2020).

$$\mu = \frac{V}{E} \quad \text{Equação 2}$$

Para medir a mobilidade eletroforética, uma suspensão de partículas com uma carga superficial específica é colocada em uma célula com um par de eletrodos colocados nas extremidades, a uma distância conhecida. Um potencial é aplicado entre os eletrodos e, como resultado do processo de eletroforese, as partículas carregando uma carga elétrica líquida são atraídas para o eletrodo de sinal oposto (DUKHIN; XU, 2020).

A velocidade das partículas é determinada usando espalhamento eletroforético de luz (ELS) através de um arranjo laser Doppler. O efeito Doppler altera a frequência da luz espalhada pelas partículas como resultado do movimento das partículas, e a distribuição da

mobilidade eletroforética das partículas pode ser determinada com base na distribuição do deslocamento de frequência. Tanto a velocidade quanto a direção das partículas em movimento no quadro de referência associado à célula de medição são determinadas (DUKHIN; XU, 2020). A mudança de frequência ou mudança de fase de um feixe de laser incidente causada por essas partículas em movimento é medida como a mobilidade das partículas, e essa mobilidade é convertida em potencial zeta usando a teoria de Smoluchowski ou Huckel (HONARY; ZAHIR, 2013).

3.4.3 Análise de adsorção via BET

A teoria BET visa fornecer uma explicação para a adsorção física de moléculas de gás em superfícies sólidas, servindo como base para uma técnica de medição de área superficial em materiais. Foi nomeada a partir do sobrenome de seus criadores: Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller; que publicaram em 1938 o primeiro artigo sobre o princípio BET na *American Chemical Society* (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

A análise BET apresenta resultados de área superficial de materiais, em unidade $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, através da medida da adsorção em multicamadas de moléculas de nitrogênio na sua superfície, em função da pressão relativa do gás no sistema. Nessa teoria é proposto que as moléculas de gás são adsorvidas na superfície de materiais formando multicamadas moleculares, trazendo um conceito que levou à modificação da teoria de proposta por Langmuir, 1918; que considerou a adsorção dos gases em apenas uma camada molecular sobre a superfície sólida.

O pressuposto fundamental da teoria BET é que as forças que produzem condensação de gases também são responsáveis pela energia de ligação na adsorção multimolecular (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). Em temperaturas inferiores a 100 K, as forças de van der Waals predominam a interação entre as moléculas gasosas e superfície, levando a fisissorção em múltiplas camadas (BARDESTANI; PATIENCE; KALIAGUINE, 2019). A adsorção de moléculas apolares em adsorventes iônicos induz dipolos na primeira camada de moléculas adsorvidas, que por sua vez induzem dipolos nas próximas camadas moleculares adsorvidas até a constituição de multicamadas (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

A adsorção em superfície é um processo heterogêneo, onde as moléculas do adsorvato interagem com energia distinta em determinados sítios de adsorção (MILEWSKA-DUDA; DUDA, 2002). As moléculas do gás tendem a se adsorverem preferencialmente em regiões de maior energia da superfície, ocorrendo em momentos iniciais em que a sua pressão relativa

ainda é muito baixa. Locais de maior energia favorecem o maior tempo médio de residência das moléculas fisicamente adsorvidas, porém não implica afirmar que em locais de menor energia não ocorra adsorção ainda em baixas pressões. Com o aumento da pressão do adsorvato, a superfície torna-se progressivamente revestida, aumentando a probabilidade de a molécula de gás ser adsorvida por outra molécula anteriormente já ligada, formando as multicamadas moleculares (SHAJI; ZACHARIAH, 2017).

Antes de ocorrer a total cobertura da superfície pela camada primária, as segundas camadas moleculares são formadas pois não existe uma condição de pressão na qual a superfície seja coberta apenas por uma monocamada fisicamente adsorvida, contudo a teoria BET permite a determinação experimental do número de moléculas necessárias para o revestimento total da superfície com uma monocamada fisicamente adsorvida, sendo constante essa quantidade em cada camada (SHAJI; ZACHARIAH, 2017). As moléculas da camada mais externa à superfície, sem considerar o número de camadas adsorvidas, estão em equilíbrio dinâmico com o vapor (SHAJI; ZACHARIAH, 2017).

Para a análise de área de superfície BET, o gás nitrogênio é o adsorvato mais utilizado pela sua boa disponibilidade em alta pureza, forte interação com a maioria dos sólidos e preço acessível (BARDESTANI; PATIENCE; KALIAGUINE, 2019). O sistema é resfriado com nitrogênio líquido para aumentar a interação entre a fase gasosa e o sólido, de modo que a adsorção das moléculas do nitrogênio gasoso ocorra em quantidades detectáveis (SHAJI; ZACHARIAH, 2017). De forma gradativa, quantidades conhecidas do gás nitrogênio são liberadas no material sólido e, devido ao processo de adsorção das moléculas gasosas, ocorrem as mudanças de pressão do gás, que são detectadas por transdutores de pressão de alta precisão (SHAJI; ZACHARIAH, 2017). O término da adsorção ocorre quando a pressão atinge o seu valor de saturação, não ocorrendo mais adsorção mesmo que a pressão seja alterada para valores maiores e, após a formação das camadas de adsorção, o material é aquecido fora do ambiente de nitrogênio, de forma que o nitrogênio adsorvido seja liberado e quantificado (SHAJI; ZACHARIAH, 2017). As informações coletadas dessa análise são dispostas em forma de uma isoterma BET, apresentando a quantidade de gás adsorvido em função da pressão relativa do gás.

O modelo correspondente a teoria de adsorção BET é representado pela Equação 3.

$$\frac{P}{V_a(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \times \left(\frac{P}{P_o} \right)$$

Equação 3

onde, P é a pressão, Po é a pressão de saturação do gás, Va o volume total de gás adsorvido, Vm é o volume de uma monocamada, ou seja, volume de gás adsorvido necessário para formar uma monocamada na superfície do adsorvente, e C corresponde a constante de BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

3.4.4 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

A caracterização de materiais por microscopia utilizando o microscópio eletrônico de varredura (MEV) teve um aumento substancial de sua capacidade, desde a sua criação comercial. O MEV surgiu como uma poderosa ferramenta no avanço da nanotecnologia moderna, contribuindo para a caracterização de materiais nonoestruturados, tornando-se popular pela facilidade de uso, alta resolução e profundidade de campo (UL-HAMID, 2018).

As imagens obtidas via MEV ocorrem por meio da varredura de um feixe de elétrons de alta energia na superfície da amostra, por esse motivo o nome microscópio eletrônico de varredura; ao invés do uso da luz, empregada para a formação imagens em microscópios ópticos de luz. Os elétrons podem revelar detalhes mais finos de materiais em uma extensão muito maior do que a luz óptica por causa de seu menor comprimento de onda. Um MEV contemporâneo tem a capacidade de revelar detalhes com dimensões menores que 1 nm e tem a capacidade de aumentar o tamanho de um objeto até um milhão de vezes em comparação com seu tamanho original (UL-HAMID, 2018).

Um canhão de elétrons é empregado para gerar um feixe de elétrons com energia e quantidade suficiente para ser captado pelos detectores. Várias lentes eletromagnéticas demagnificam esse feixe eletrônico, que cria um feixe de elétrons focados com pequeno diâmetro em uma área específica da amostra. O feixe de elétrons interage com o objeto em análise e libera raios X com energia única, que pode ser detectada para identificar a composição do material examinado. Portanto, o MEV é uma ferramenta para caracterização de materiais que informa a estrutura da superfície ou próxima à superfície, a composição e os defeitos de materiais (UL-HAMID, 2018).

3.4.5 Análises termogravimétricas – TGA

A termogravimetria é uma técnica de caracterização destrutiva de materiais que mede a mudança de massa em função do aumento gradual da temperatura ou do tempo, devido as reações de decomposição, oxidação ou liberação de voláteis, com condições de atmosfera e temperatura controladas (GERASSIMIDOU et al., 2020). A aplicação da técnica TGA em condição não isotérmica é caracterizada pelo aumento progressivo da temperatura da atmosfera sob uma taxa de aquecimento constante, oferece vantagem em relação a caracterização em condição isotérmica, que apresenta o inconveniente da degradação parcial do material antes da temperatura desejada ser atingida, levando a significativas perdas de informações térmicas (GERASSIMIDOU et al., 2020).

A curva de perda de massa é normalmente apresentada junto com a sua derivada DTG (derivada termogravimétrica) que permite que os pontos onde ocorrem as maiores mudanças de massa do material (seja para mais ou para menos) sejam visualizados mais nitidamente, que são relacionados aos momentos que ocorrem reações ao material em análise (DÍAZ et al., 2021).

As vantagens da aplicação dessa técnica são a necessidade de pouca quantidade de amostra (10 a 100 mg), a reprodutibilidade, precisão, rapidez dos resultados, entre outros (DÍAZ et al., 2021). Vários tipos de materiais podem ser caracterizados via TGA, como polímeros, compósitos, fibras, tecidos, cerâmicas, vidros, metais e ligas; podendo ser analisados vários fenômenos físico-químicos, como fusão, combustão, degradação e perda de massa durante o análise de estabilidade térmica (SINGH; SINGH, 2022).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Os reagentes utilizados para as sínteses foram o NH_4OH (hidróxido de amônio, reagente ACS Científica, $M_M=35,04\text{g.mol}^{-1}$, $\rho=0,9014\text{ g.mL}^{-1}$, teor mínimo 27% de NH_3), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (etanol, Dinâmica, grau do reagente 95%), $\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$ (TEOS, ortossilicato de tetraetila, Sigma-Aldrich, grau do reagente 98%, $M_M=208,33\text{g.mol}^{-1}$, $\rho=0,933\text{ g.mL}^{-1}$), $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ (CTAB, brometo de cetiltrimetilamônio, Vetec), $(\text{C}_3\text{H}_3\text{N})_n$ (PAN, poliacrilonitrila, Sigma-Aldrich, M_w 150.000 g.mol^{-1}), $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ (DMF, dimetilformamida, ACS Científica), $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl.3H}_2\text{O}$

(azul de metileno tri-hidratado, Synth), C_3H_6O (acetona, Synth) e água ultrapura (Gehaka, 0,05 $\mu S/cm$ de condutividade).

Foram empregados os seguintes equipamentos, dentre eles, uma centrífuga (modelo NT 800, Nova Técnica, Piracicaba, Brasil); balança analítica (modelo Marte AY220, Shimadzu, Barueri, São Paulo); analisador térmico TGA (NETZSCH (Netzsch Gerätebau GmbH, Selb, Alemanha)); espectrofotômetro de feixe único UV-Vis (UV-M51, Bel Photonics, Itália), Microscópio óptico (Nikon Eclipse LV 150, Tóquio, Japão); microscópio eletrônico de varredura (Quanta FEG 250 - FEI) e analisador de adsorção - área superficial, volume e área de poros (ASAP 2020, Micromeritics).

4.2. Métodos

O trabalho foi desenvolvido conforme apresentado no fluxograma simplificado apresentado na Figura 15.

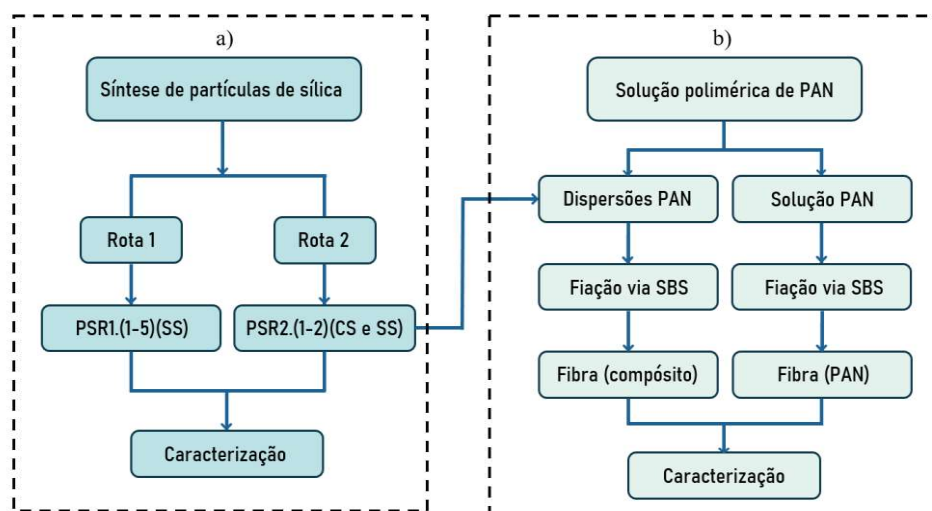


Figura 15. Fluxograma de desenvolvimento experimental.

Fonte: Autor (2024).

Inicialmente, como apresentado na Fig. 15a, foi realizada a síntese das partículas de sílica através de duas rotas sintéticas diferentes (Rota 1 e Rota 2) com a obtenção de sete diferentes materiais (PSR1.(1-5)(SS) e PSR2.(1-2)(CS e SS)) que foram caracterizados. Posteriormente, de acordo com a Fig. 15b, foi realizado o processo de fiação da solução de PAN e da dispersão polimérica contendo as partículas PSR2.(1-2)(CS e SS), seguida da

caracterização das fibras poliméricas e fibras de compósitos contendo as partículas. Na identificação das partículas sintetizadas, PS diz respeito à partícula de sílica, bem como, R1 e R2 são, respectivamente, as rotas de síntese 1 e 2 adotadas. A numeração de 1 a 7 é o número identificador de cada partícula e as abreviações SS e CS são para identificar que a partícula foi sintetizada sem surfactante ou com surfactante, respectivamente.

4.2.1 Síntese das partículas de sílica usando rota de síntese 1

Na primeira rota de síntese, as sílicas foram sintetizadas pelo processo de Stober, de acordo com o método modificado descrito em Greasley et al., 2016; conforme exemplificado na Figura 16.

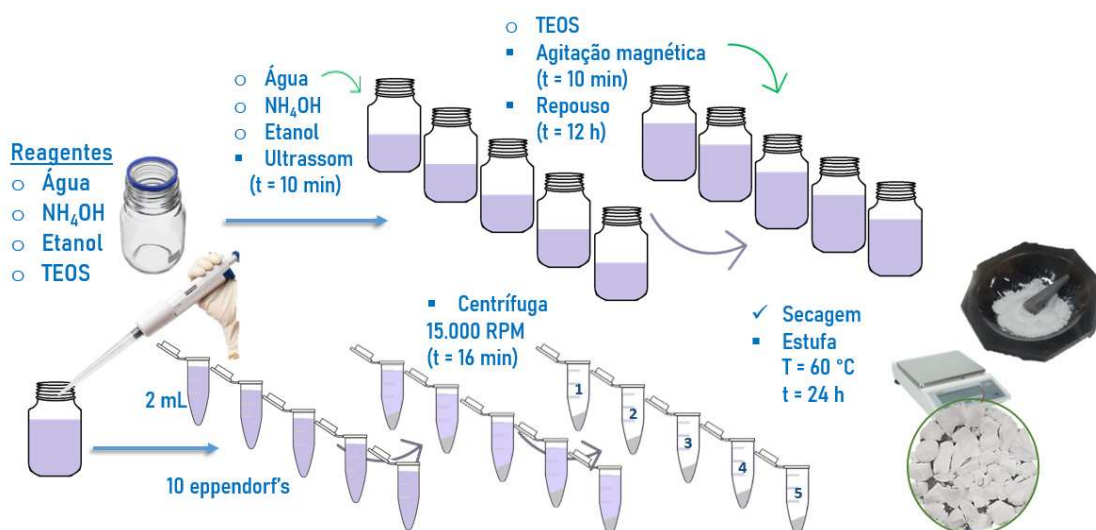


Figura 16. Representação esquemática da obtenção de partículas de sílica através da rota de síntese 1.

Fonte: Autor (2024).

Para esta síntese foi utilizado hidróxido de amônio a $0,11 \text{ mol.L}^{-1}$ (0,396 mL de $\text{NH}_4\text{OH}_{27\%}$) e TEOS a $0,28 \text{ mol.L}^{-1}$ (1,59 mL de $\text{TEOS}_{98\%}$) para um volume total de solução de 25mL; água ultrapura foi adicionada em diferentes quantidades variando de 1,35 a 6,75 mL, e etanol_{95%} de 16,259 a 21,659 mL. As reações foram preparadas em frascos reacionais de 25 mL tampados. A adição dos reagentes seguiu a seguinte ordem, adicionou-se água seguida de hidróxido de amônio e álcool, o sistema foi mantido sob agitação em cuba de ultrassom por 10 minutos a temperatura ambiente, com posterior adição de TEOS e agitação magnética por 10

minutos. As quantidades usadas podem ser observadas na Tabela 1, onde as sínteses foram denominadas PSR1.1, PSR1.2, PSR1.3, PSR1.4 e PSR1.5.

Tabela 1. Quantidade de solventes água ultrapura e etanol empregados nas reações da obtenção das partículas de sílicas via rota de síntese 1.

Síntese	Água ultrapura	Etanol**	Razão	Razão
	V (mL)	V (mL)	Etanol:água	TEOS:solvente
PSR1.1(SS)	1,35	21,659	16,0	0,07
PSR1.2(SS)	2,70	20,309	7,5	0,07
PSR1.3(SS)	4,05	18,959	4,7	0,07
PSR1.4(SS)	5,40	17,609	3,3	0,07
PSR1.5(SS)	6,75	16,259	2,4	0,07

Nota: O volume de $\text{NH}_4\text{OH}_{27\%}$ foi 0,396 mL, o volume de $\text{TEOS}_{95\%}$ foi 1,595 mL e o volume total de 25mL. **

O etanol empregado foi 95%.

Fonte: Autor (2024).

Para cada síntese preparada foram retirados 20 mL, inseridos em 10 eppendorfs de 2 mL cada e centrifugados por 16 minutos a 15.000 rpm, seguido de remoção do sobrenadante. Os materiais em pó obtidos das 5 sínteses foram levados à estufa a 60 °C por 24 horas para secagem, as suas massas foram pesadas e o material resultante foi armazenado em recipiente identificado.

4.2.2 Síntese das partículas de sílica usando rota de síntese 2

A segunda rota de síntese das sílicas foi realizada conforme os estudos de Vazquez et al., 2017 com modificações na quantidade de hidróxido de amônio, conforme exemplificado na Figura 17. Utilizou-se hidróxido de amônio (2,3428 mL de $\text{NH}_4\text{OH}_{27\%}$), etanol (49,6024mL de $\text{etanol}_{95\%}$), água ultrapura, CTAB (4,6216 mg de CTAB) e TEOS (9,4386 mL de $\text{TEOS}_{98\%}$). Essa rota foi feita também na ausência de CTAB.

Em um béquer foi adicionado água ultrapura e o CTAB, sendo que o sistema foi mantido em agitação constante por 20 minutos, de modo a promover a total solubilização do CTAB. Posteriormente, foram adicionados o etanol e o hidróxido de amônio. O sistema foi mantido em agitação por 10 minutos e, por último, adicionado o TEOS, gota a gota, sob agitação mecânica contínua por 2 horas.

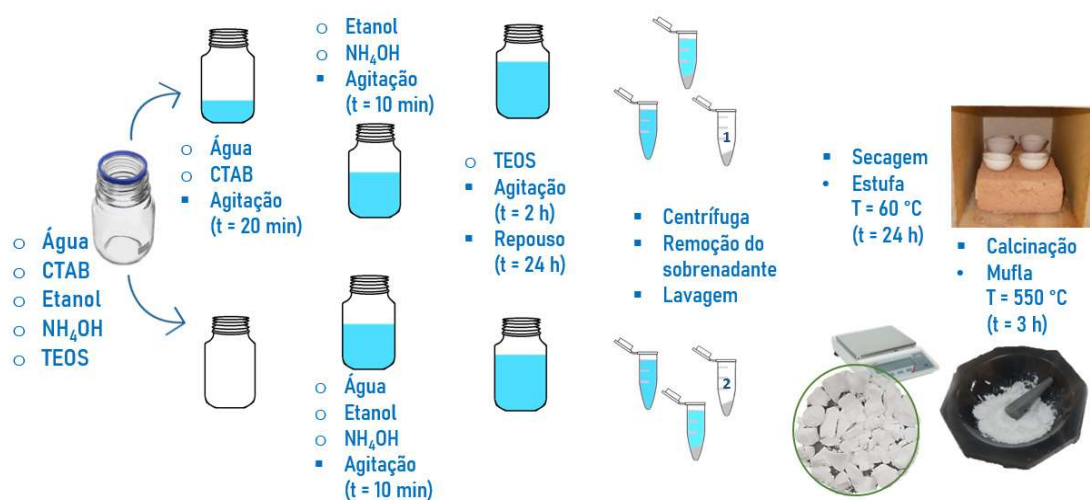


Figura 17. Representação esquemática da obtenção de partículas de sílica através da rota de síntese 2.

Fonte: Autor (2024).

Para a síntese na ausência de CTAB, o mesmo processo de síntese anterior foi realizado exceto a parte de adição do CTAB, conforme indicado na Tabela 2. A partícula de sílica sintetizada a partir do CTAB, foi denominada de PSR2.1(CS), já a partícula sintetizada sem o CTAB foi chamada de PSR2.2(SS).

Tabela 2. Quantidade de reagentes utilizado nas sínteses das partículas através da rota 2.

Síntese	Água V(mL)	CTAB m(g)	Etanol V(mL)	Razão Etanol:água	NH ₄ OH V(mL)	TEOS V(mL)	Razão TEOS:solvente
PSR2.1(CS)	34,0305	4,6216	49,6024	1,5	2,3428	9,4386	0,113
PSR2.2(SS)	34,0305	0	49,6024	1,5	2,3428	9,4386	0,113

Fonte: Autor (2024).

Após 24 horas, as sínteses foram centrifugadas para a remoção do sobrenadante, lavadas com água ultrapura e novamente centrifugadas. O material particulado sedimentado foi seco a 60°C por 24 horas, macerados e calcinados a 550°C por 3 horas.

4.2.3 Preparo das soluções de poliácrlonitrila e dispersões de partículas

As soluções de PAN foram obtidas conforme relatado nos estudos de Tan et al., 2021 modificado, utilizando como solvente o DMF. Para o preparo da solução a 9% (m/v), 3,6g de

PAN e 40 mL de DMF foram adicionados a um frasco de vidro com tampa com rosca. O frasco foi fechado e o sistema foi mantido por 24 horas em repouso para intumescimento. Em seguida, o sistema foi mantido sob agitação magnética por 24 horas para a completa solubilização. Adicionalmente, uma segunda solução foi preparada contendo 0,9g de PAN, 10 mL de DMF e 0,5 g de acetona. O sistema foi mantido por mais 1 hora em agitação mecânica após a adição de acetona. As quantidades de polímero e solvente podem ser observadas na Tabela 3 para as amostras 1 e 2.

Tabela 3. Quantidades empregadas no preparo das soluções de PAN.

Amostra	% (m/v) PAN/DMF	PAN (g)	DMF (mL)	Acetona (g)
1	9,0	3,6	40,0	0,0
2	9,0	0,9	10,0	0,5

Fonte: Autor (2024).

Após definir as condições de fiação, foram preparadas 3 amostras de PAN 9% (m/v) PAN/DMF, denominadas de 3, 4 e 5. A amostra 3 foi preparada adicionando ao frasco reagente 1,8 g de PAN e 20 mL de DMF e foi denominada solução A. O sistema foi deixado em repouso por 24 horas para o intumescimento do polímero no solvente, e posteriormente foi mantido sob agitação magnética por 24 horas. As amostras 3 e 4 foram preparadas de forma similar à amostra 2 (solução A), no entanto, foram acrescentados, respectivamente os materiais PSR2.1(CS) e PSR2.2(CS) a 2,5%, em relação a massa de polímero formando as dispersões B e C, respectivamente. Após a adição dos materiais particulados de sílica às soluções de PAN, o sistema foi mantido sob agitação magnética por 1 hora e em banho de ultrassom por 20 minutos. A composição da solução 3 (A) e das dispersões 4 (B) e 5 (C) estão representadas na Tabela 4.

Tabela 4. Preparo da solução de PAN e das dispersões para o processo de fiação.

Amostra	S ou D	% (m/v) PAN/DMF	PAN (g)	DMF (mL)	PSR2.1(CS) (g)	PSR2.2(SS) (g)
3	A	9	1,8	20	0	0
4	B	9	1,8	20	0,045	0
5	C	9	1,8	20	0	0,045

Nota: S ou D referem-se à solução (S) e a dispersão (D).

Fonte: Autor (2024).

4.2.4 Procedimento de fiação por sopro em solução (SBS)

As soluções de PAN (amostras 1 e 2 Tabelas 3; amostra 3, A, Tabela 4) e dispersões das partículas PSR2.1(CS) e PSR2.2(SS) (amostras 4 e 5 Tabela 4, B e C, respectivamente), em DMF, foram fiadas em equipamento SBS montado dentro de uma capela de exaustão cujo esquema foi apresentado na Figura 6b. As fibras de PAN foram produzidas com e sem acetona e variando os parâmetros de taxa de alimentação da bomba injetora e pressão do gás.

Após encontrada as melhores condições e parâmetro para o processo de fiação para a solução de PAN (amostras 1 e 2 da Tabela 3), as fibras foram preparadas com a solução (amostra 3 da Tabela 4, A) e dispersões (amostras 3 e 4 da Tabela 4, B e C). Em um típico experimento, foram adicionados 10 mL da solução (3 Tabela 4) na seringa de injeção a uma taxa de 4 mL.h^{-1} . A pressão de ar ajustada no manômetro foi de $2,5 \text{ kgf.cm}^{-2}$; a distância de trabalho foi de 45 cm e a resistência ajustada para 80°C posicionada a uma distância de 35 cm do coletor. O processo de fiação teve uma duração de 2 horas, e o mesmo procedimento foi realizado para a fiação das dispersões (amostras 4 e 5, Tabela 4). As fibras obtidas pelo processo de fiação a partir da solução 3 e dispersões 4 e 5 foram denominadas respectivamente de fibras A, B e C nos resultados apresentados nas Figuras 27 e 28.

4.2.5 Caracterização das partículas e fibras

4.2.5.1 Espalhamento de luz dinâmico e potencial zeta

As partículas sintetizadas foram caracterizadas através de espalhamento de luz dinâmico (DLS) e potencial zeta (PZ). O equipamento utilizado para as duas análises foi o Litesizer 500, Anton Paar. Para a medida do potencial zeta, foram adicionados $20 \mu\text{L}$ da dispersão e 1 mL de água ultrapura na cubeta Ômega. As análises foram feitas em duplicata a 25°C , por um tempo de 4 minutos cada e os resultados foram expressos em mV. Para a realização do espalhamento de luz dinâmico foram inseridos $20 \mu\text{L}$ da dispersão e 1 mL de água ultrapura na cubeta, em cada análise. Com essa técnica foi investigado o diâmetro hidrodinâmico (D_H) das partículas em nm, o potencial zeta (PZ) em mV e as curvas de dispersão.

4.2.5.2 Análise de superfície BET

As análises de superfície foram realizadas para as amostras denominadas PSR1.1(SS), PSR1.2(SS), PSR1.3(SS), PSR1.4(SS), PSR2.1(CS) e PSR2.2(SS); no analisador de marca Micromeritics, modelo ASAP 202 Plus. No primeiro momento as amostras foram mantidas em estufa a 100°C por 24 horas. Posteriormente, na fase de pré-tratamento no equipamento, as amostras foram levadas à secagem a 100°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min por 1 hora, seguida de uma posterior secagem a vácuo (10 mmHg) a 100°C por 24 horas. Após o pré-tratamento, as amostras foram analisadas no equipamento, que utilizou o nitrogênio como adsorvente. Como o resultado da técnica de adsorção aplicada às partículas, foram obtidos resultados de área de superfície em $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, volume de poros em $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$, tamanho de poros em nm, tamanho das partículas (D_{ADS}) em nm e isotermas de adsorção.

4.2.5.3 Análise termogravimétrica

Para as amostras de fibras e compósitos, foram realizadas análises termogravimétricas (TGA). Os experimentos foram realizados em um analisador térmico (Netzsch Gerätebau GmbH, Selb, Alemanha), desde a temperatura ambiente até 900 °C com uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ e sob fluxo de nitrogênio de 80 mL.min⁻¹.

4.2.5.4 Análise morfológica das fibras em microscópio óptico

As fibras de PAN obtidas por SBS foram analisadas em microscópio óptico (Nikon Eclipse LV 150, Tóquio, Japão) com o aumento de 50 vezes, visando uma análise preliminar da morfologia das fibras e formação de gotas.

4.2.5.5 Análise MEV e tamanho das partículas e fibras

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das partículas, fibras e compósitos foi realizada empregando um microscópio eletrônico de varredura (Quanta FEG 250 - FEI). O revestimento metálico das amostras foi realizado a partir de um sistema de deposição de filmes metálicos de alto vácuo (LEICA EM ACE600). Essa análise objetivou avaliar os materiais quanto as características morfológicas e diâmetro das partículas, fibras e compósitos.

As imagens foram utilizadas para medir os diâmetros de partículas e fibras, com o auxílio do *software ImageJ*. Para as partículas de sílica, foram escolhidas aleatoriamente 20 partículas e medidos os seus diâmetros, de modo a obter o diâmetro médio de cada material sintetizado, denominado de D_M . Já para as fibras, foram escolhidos aleatoriamente 71 segmentos de fibra e compósito produzido via SBS, de forma a compor a média dos seus diâmetros.

4.2.6 Adsorção de azul de metileno

O estudo de adsorção de azul de metileno nos materiais de sílica e fibras foi realizado através de medidas de absorção no ultravioleta em espectrofotômetro Bel Photonics, modelo UV-M51, com espectro de varredura de 200 a 800 nm. Foram realizadas curvas de calibração do azul de metileno com a finalidade de conhecer o comprimento de onda correspondente ao pico de absorbância dessa molécula em solução, e determinar uma relação entre a absorbância medida no equipamento e a concentração da solução, no comprimento de onda característico. Para essa análise, foram utilizadas soluções de azul de metileno de concentração 1, 2, 3, 4 e 5 mg.L⁻¹.

4.2.6.1 Adsorção de azul de metileno nas partículas

Para a análise de adsorção do azul de metileno nas partículas sintetizadas, foi preparado 50 mL da solução em concentração de 4,6 mg.L⁻¹. A solução de azul de metileno foi colocada em um béquer sob agitação constante e, em seguida, adicionou-se 0,1 g do material particulado de sílica. Após 5 minutos e, posteriormente, a cada intervalo de 10 minutos, alíquotas de 10 mL dessa dispersão foram retiradas para análise. As dispersões foram centrifugadas para sedimentação das partículas, permitindo a posterior remoção de 3 mL de sobrenadante contendo o azul de metileno em solução e leitura de absorbância. Em seguida, o conjunto (sobrenadante e partícula) foi devolvido ao béquer sob agitação, reiniciando o mesmo procedimento para uma próxima análise. Esse procedimento foi realizado para os materiais de sílica PSR1.1(SS), PSR1.3(SS), PSR2.1(CS) e PSR2.2(SS), representado pela Figura 18.

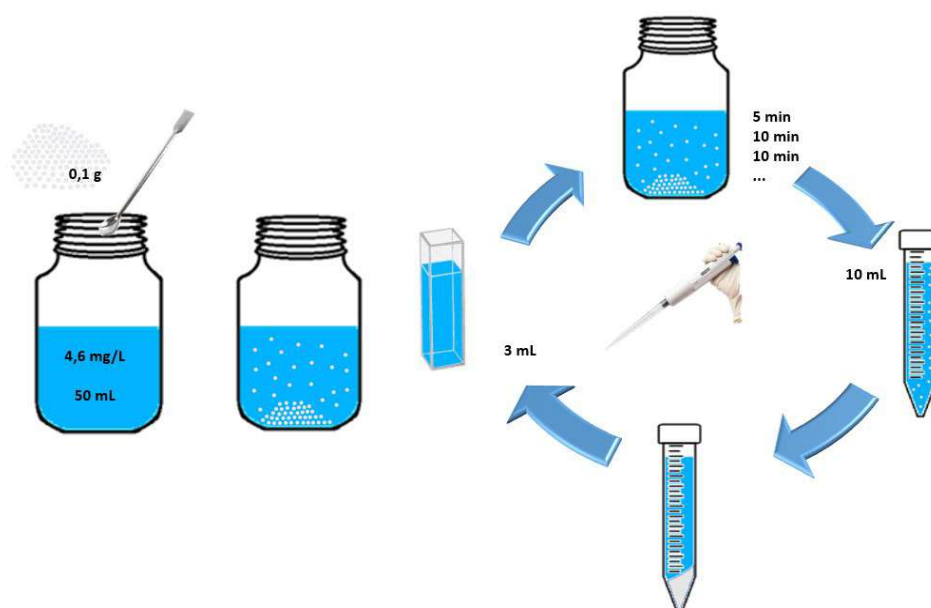


Figura 18. Representação do ensaio de adsorção de azul de metileno nas partículas.

Fonte: Autor (2024).

4.2.6.2 Adsorção de azul de metileno nas fibras

Para a análise de adsorção do azul de metileno nas fibras, foi preparado 50 mL da solução em concentração de $4,6 \text{ mg.L}^{-1}$ em um béquer sob agitação constante e, em seguida, adicionou-se 0,1 g da Fibra A. Após 5 minutos e, posteriormente, a cada intervalo de 10 minutos, alíquotas de 3 mL da solução contida no béquer foram retiradas e inseridas na cubeta para a leitura de absorbância. Após a leitura, a solução contida na cubeta foi devolvida ao béquer sob agitação, reiniciando o mesmo procedimento para as próximas análises. Esse procedimento foi realizado novamente, porém adicionando 0,0254 g da fibra A e o mesmo para as fibras B e C, em triplicata, representado pela Figura 19.

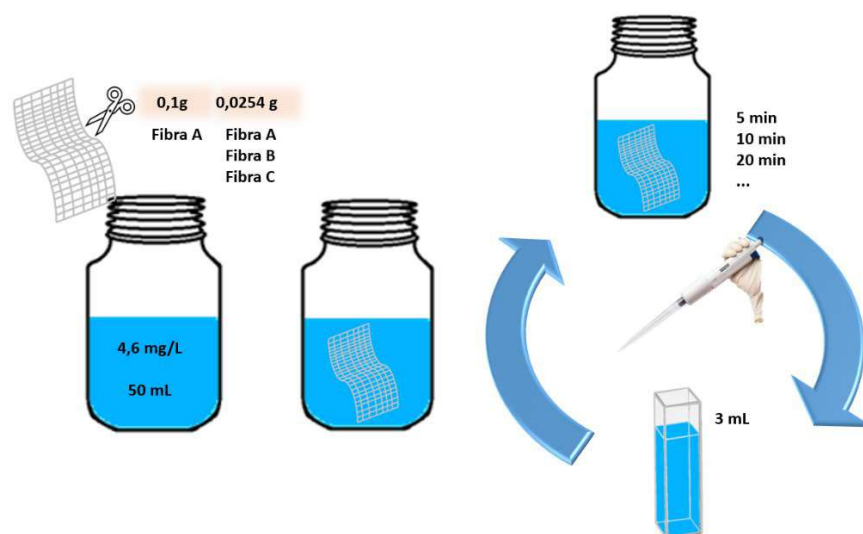


Figura 19. Representação do ensaio de adsorção de azul de metileno nas fibras e compósitos.

Fonte: Autor (2024).

4.2.6.3 Capacidade de adsorção

A capacidade de adsorção dos materiais de sílica e fibras foram calculadas a partir da Equação 4 (BEAGAN, 2021), de forma a investigar a influência da massa e o melhor material para exercer a remoção de azul de metileno da solução.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad \text{Equação 4}$$

Onde q_e representa a capacidade de adsorção em equilíbrio (mg.g^{-1}), C_o e C_e representam a concentração inicial (mg.L^{-1}) e concentração em equilíbrio (mg.L^{-1}) de azul de metileno, V é o volume da solução de azul de metileno (L) e m é a massa do material adsorvente adicionado à solução (g).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Partículas de sílica

As partículas de sílica foram obtidas a partir de duas rotas distintas de síntese, que foi denominada de rota de síntese 1 e rota de síntese 2. Na rota de síntese 1 foram sintetizados cinco grupos de partículas, a partir da adição de diferentes quantidades de água na reação, variando na razão de etanol:água de 16,0 a 2,4, sem adição de surfactante. Esses materiais foram denominados de PSR1.1(SS), PSR1.2(SS), PSR1.3(SS), PSR1.4(SS) e PSR1.5(SS).

Na rota de síntese 2 foram sintetizados dois grupos de partículas, obtidos na razão de etanol:água de 1,5, sendo que a um dos grupos foi adicionado o surfactante CTAB no meio reacional. Neste caso, o material obtido na presença de surfactante foi denominado PSR2.1(CS), enquanto que o material sem o surfactante foi chamado PSR2.2(SS).

5.1.1. Características e rendimento das sínteses de sílica

Para a rota de síntese 1 a razão de etanol:água variou de 16,0-2,4 para as PSR1.1(SS) - PSR1.5(SS) e as composições foram apresentadas na Tabela 1. Através de uma análise visual durante o processo de síntese, observou-se que as amostras apresentaram aspectos diferentes quando ao grau de turbidez e que após 24 horas de reação, apenas para a amostra PSR2.1(CS), foi verificada a sedimentação da fase turva no frasco reacional.

As partículas sedimentaram no fundo do tubo após 4 minutos a 15.000 rpm de centrifugação para os grupos de partículas PSR1.2(SS), PSR1.3(SS), PSR1.4(SS), PSR1.5(SS), PSR2.1(CS) e PSR2.2(SS), durante o processo realizado para a remoção do sobrenadante. O grupo PSR1.1(SS) sedimentou completamente somente após 16 minutos a 15.000 rpm. Desta forma, foi estabelecido o tempo de 16 minutos para o processo de centrifugação de todas as amostras.

O rendimento de cada uma das sínteses preparadas foi obtido através da relação entre a massa de cada amostra de material sólido de sílica obtido e o volume de TEOS adicionado para a reação, como apresentado na Tabela 5.

Tabela 5. Razão etanol:água e TEOS:solvente, quantidade de TEOS e CTAB, e rendimento das sínteses com a respectiva massa dos materiais sólidos de sílica.

Síntese	Razão Etanol:água	Razão TEOS:solvente	TEOS (mL)	CTAB (g)	Material sólido de sílica (g)	Rendimento Material / TEOS %(m/V)
PSR1.1(SS)	16,0	0,07	1,595	0	0,3695	23,2
PSR1.2(SS)	7,5	0,07	1,595	0	0,3895	24,4
PSR1.3(SS)	4,7	0,07	1,595	0	0,3882	24,3
PSR1.4(SS)	3,3	0,07	1,595	0	0,3913	24,5
PSR1.5(SS)	2,4	0,07	1,595	0	0,3888	24,4
PSR2.1(CS)	1,5	0,113	9,4386	4,2616	2,4877	26,4
PSR2.2(SS)	1,5	0,113	9,4386	0	2,4240	25,7

Fonte: Autor (2024).

Dentre os materiais de sílica obtidos pela rota de síntese 1, a PSR1.4(SS) apresentou o melhor rendimento, superior em 5,57% em relação a PSR1.1(SS); entretanto, comparado com os demais materiais, o rendimento da PSR1.4(SS) foi superior em no máximo de 0,79%. Quanto a PSR1.1(SS), o mesmo material exibiu rendimento de 5,06 a 5,90% inferior em relação aos demais. Estudos realizados por Greasley et al., 2016 mostram que é possível obter materiais particulados de sílica, em condições de reação semelhantes da PSR1.2(SS), com rendimento de 30,15%.

Os materiais de sílica obtidos pela rota de síntese 2 apresentaram o maior rendimento, e também são os que possuem a maior razão TEOS:solvente na reação de síntese. Conforme observado por Greasley et al., 2016, o rendimento das partículas de sílica pode ser aumentado a partir da adição de maior quantidade de TEOS no meio reacional. O material de sílica PSR2.1(CS), obtido pela rota de síntese 2, apresentou o melhor rendimento em comparação as 2 rotas utilizadas, superior em 6,92% em relação a PSR1.4(SS) e 12,10% em relação a PSR1.1(SS). O material PSR2.2(SS) também apresentou bom rendimento, ficando atrás apenas da PSR2.1(CS).

5.1.2. Diâmetro hidrodinâmico das partículas e potencial zeta

A Tabela 6 apresenta os resultados do diâmetro hidrodinâmico (D_H), índice de polidispersidade (IPD), potencial zeta (PZ) e desvios padrões das partículas analisadas, bem

como, a razão de etanol:água e NH_4OH :água empregada na síntese. O diâmetro hidrodinâmico das partículas dos grupos denominados PSR1.1(SS), PSR1.2(SS), PSR1.3(SS), PSR1.4(SS), PSR1.5(SS) e PSR2.2(SS) variou de 103 a 429 nm, enquanto que, o grupo PSR2.1(CS) não foi caracterizado através de medidas de DLS visto a não adequação do material em relação ao tamanho. Por outro lado, o potencial zeta dos materiais variaram de -49,2 a -56,4 mV para as sínteses sem surfactante, SS, já o material obtido na presença de surfactante, CS, apresentou o PZ de +56,1 mV.

Tabela 6. Diâmetro hidrodinâmico obtido via espalhamento de luz dinâmico, índice de polidispersidade, potencial zeta, e razão etanol:água e NH_4OH :água dos materiais particulados de sílica.

Partícula	Razão Etanol:água	Razão NH_4OH:solvente	D_H (d.nm)	Desv. Pad.	IPD	PZ (mV)	Desv. Pad.
PSR1.1(SS)	16,0	0,0172	103	25	0,21	-49,2	1,2
PSR1.2(SS)	7,5	0,0172	214	41	0,06	-54,5	0,5
PSR1.3(SS)	4,7	0,0172	280	99	0,20	-56,4	0,5
PSR1.4(SS)	3,3	0,0172	211	53	0,13	-51,2	0,9
PSR1.5(SS)	2,4	0,0172	192	36	0,08	-52,8	0,8
PSR2.1(CS)	1,5	0,0280	-	-	-	+56,1	1,4
PSR2.2(SS)	1,5	0,0280	429	85	0,16	-55,6	1,6

Fonte: Autor (2024).

Os dados referentes ao diâmetro hidrodinâmico e potencial zeta, com seus desvios padrões, podem ser observados na Figura 20. O aumento da quantidade de água, que equivale a diminuição da proporção etanol:água, empregada nas sínteses PSR1.1(SS) até PSR1.3(SS) promoveu um aumento no diâmetro hidrodinâmico das partículas. Quantidades maiores levaram a diminuição de seu tamanho, comportamento semelhante ao investigado por Greasley et al., 2016, apontando a influência da quantidade de água na reação no tamanho das partículas sintetizadas. O trabalho realizado por Wang et al., 2010 mostrou que o tamanho da sílica sintetizada pelo método de Stober, atingiu um valor máximo com o aumento gradativo da quantidade de água adicionada ao sistema reacional. Ao adicionar mais água ocorreu uma relação inversa, diminuindo o tamanho da partícula. A água adicionada na reação acelera a hidrólise do TEOS, contribuindo para a formação de partículas maiores, entretanto, ao ultrapassar uma quantidade crítica, a água dilui os oligômeros na solução de reação, levando a formação de partículas menores (WANG et al., 2010).

As partículas do grupo PSR2.2(SS) apresentaram o maior diâmetro hidrodinâmico em comparação com as partículas dos demais grupos analisados via DLS. A razão TEOS:solvente utilizado na rota de síntese 2, foi 61,4% superior em relação a rota de síntese 1, já a razão NH_4OH :solvente foi superior em 62,8%; que implica na maior quantidade de TEOS e NH_4OH adicionados na rota de síntese 2. Estudos realizados por Greasley et al., 2016 mostraram que o aumento da quantidade de TEOS na reação aumenta o tamanho da partícula até um limite, onde o acréscimo adicional não exerce mais essa influência. Entretanto, foi demonstrado que o aumento na quantidade de hidróxido de amônio influenciou no aumento do tamanho das partículas, validado em todas as quantidades do reagente empregadas.

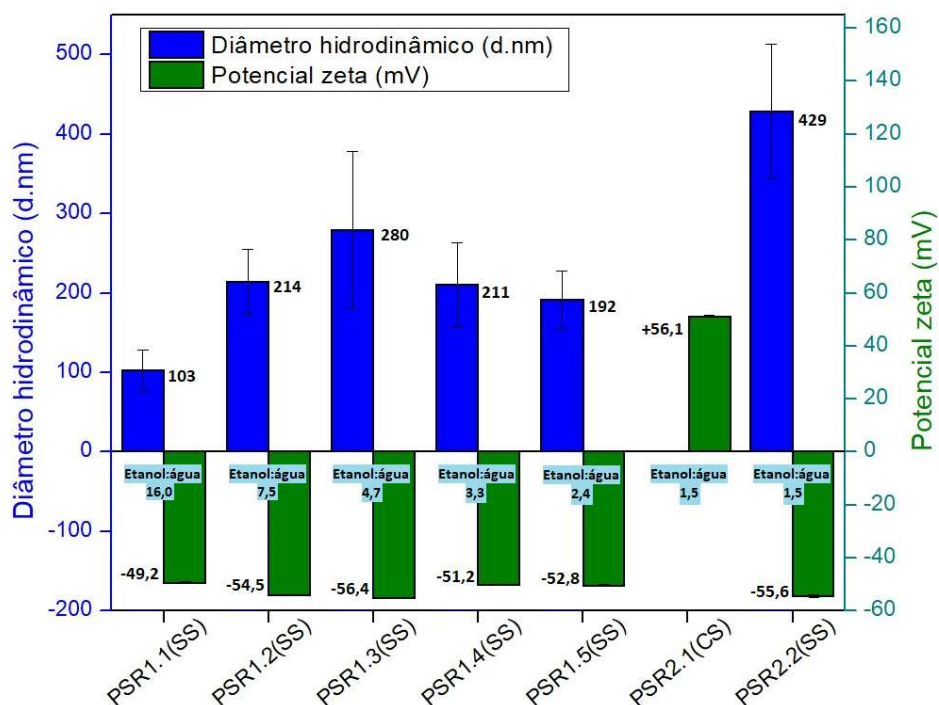


Figura 20. Diâmetro hidrodinâmico (d.nm) e potencial zeta (mV) de partículas de sílica.

Fonte: Autor (2024).

Em relação aos dados de potencial zeta dos materiais obtidos, todas as sínteses sem o CTAB, incluindo as partículas das rotas 1 e 2, resultaram em partículas com potencial zeta negativo variando de -49,2 a -56,4 mV. Já o potencial zeta do material PSR2.1(CS) apresentou valor positivo de +56,1 mV. De acordo com Vazquez et al., 2017, espécies que possuem o módulo do potencial zeta superior a 30 mV são geralmente consideradas eletrostaticamente estáveis, evitando que as partículas se aglomerem no caso de nanopartículas em solvente.

O valor negativo ou positivo do potencial zeta revela a natureza das partículas que apresentam essa carga superficial. A carga positiva indica a presença do surfactante catiônico CTAB (M. Z. A. RAFIQUEE et al., 2005) na superfície das partículas dos materiais. As partículas de sílica possuem cargas superficiais negativas após o processo de sintetização devido aos grupos hidroxilas (DE OLIVEIRA; GNOATTO; AGUIRRE, 2023), permitindo a adsorção do CTAB através do grupo polar positivo (grupo amino catiônico). Dessa forma, a posterior etapa de calcinação do material sólido PSR2.1(CS) é necessário para a remoção do CTAB das partículas, de modo a possibilitar a adsorção das moléculas catiônicas (MAURYA; MITTAL; CORNEL, 2008) de azul de metileno em sua superfície.

Estudos realizados por Imanian Ghazanlou et al., 2018 mostram que a adição de surfactante catiônico no eletrólito contendo partículas de SiO_2 promove o aumento gradativo do potencial zeta das partículas, proporcional à concentração de CTAB adicionada. O valor de PZ inicialmente negativo para SiO_2 , atinge o ponto de neutralização de carga com adição de surfactante catiônico e inverte para PZ positivo no excesso de surfactante, devido a deposição do surfactante na superfície das partículas criando uma carga elétrica positiva. De forma semelhante, o trabalho realizado por Peira et al., 2008 relata que gotículas de emulsão oleosa na presença do CTAB modifica o potencial zeta das micro emulsões, aumentando para valor positivo devido a presença do agente catiônico em sua forma ionizada na interface óleo/água.

As curvas de distribuição dos diâmetros hidrodinâmico de partículas dos materiais sintetizados e seus índices de polidispersidade (IPD) estão apresentadas na Figura 21. Partículas de sílica sintetizadas no trabalho de Greasley et al., 2016 apresentaram IPD variando entre 0,002 e 0,035; identificadas como monodispersas, característica das partículas obtidas pelo método de Stober (STÖBER; FINK; BOHN, 1968). De acordo com Kaur et al., 2017, partículas com IPD superior a 0,5 é um indicativo de uma suspensão altamente polidispersa; já para valores inferiores a 0,25 indica uma boa homogeneidade das partículas. No presente trabalho, o maior valor obtido para o IPD é de 0,21 para a PSR1.1(SS); evidenciando o êxito da rota de síntese controlada que levou a obtenção de materiais particulados monodispersos de diferentes tamanhos.

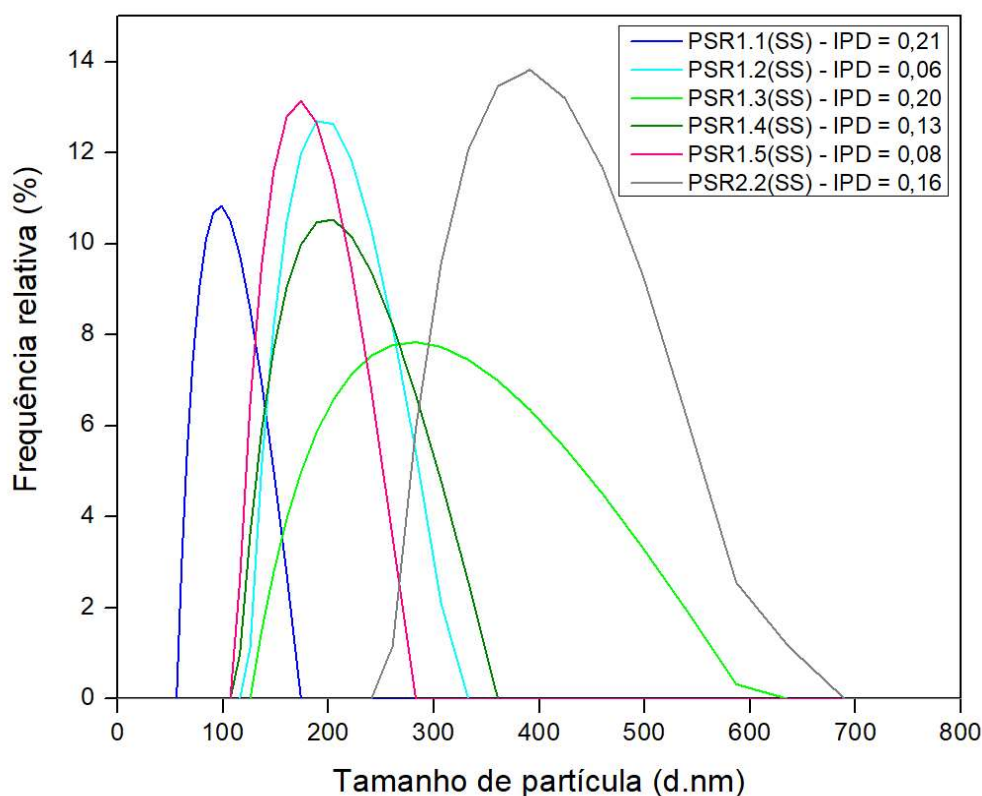


Figura 21. Curva de distribuição do diâmetro hidrodinâmico das partículas de sílica.

Fonte: Autor (2024).

Estudos realizados por Liang et al., 2016 apontaram a influência da agitação do sistema durante a reação de síntese na uniformidade dos tamanhos das partículas sintetizadas. O processo de hidrólise do TEOS consome água. Na falta de agitação o TEOS não é misturado uniformemente com o sistema, implicando em regiões com diferentes concentrações de água, afetando a síntese das partículas em sua uniformidade de tamanho. Conforme estudado, a agitação constante do sistema durante a reação de síntese contribui para a obtenção de partículas de tamanhos uniformes

A dispersão da PSR2.1(CS) preparada para a análise do tamanho de partícula via DLS sofreu precipitação durante o ensaio, impossibilitando o prosseguimento da análise. O tamanho de partícula da PSR2.2(SS) foi analisado via DLS, apresentando diâmetro hidrodinâmico de 429 nm; com o índice de polidispersidade de 16%; apontando para uma dispersão com boa homogeneidade.

A relação entre o diâmetro hidrodinâmico das partículas e seus respectivos rendimentos é apresentado na Figura 22. É observado que, para a rota de síntese 1, o grupo PSR1.1(SS) apresentou partículas de menor tamanho e a síntese obteve o menor rendimento. A variação da

razão etanol:água de 16,0 para 7,5 promoveu um melhor rendimento da síntese, porém variações ainda maiores de 4,7 3,3 e 2,4 não ofereceram melhorias e nem quedas significativas. Já o grupo PSR2.1(CS) apresentou maior rendimento em comparação aos demais materiais sintetizados, seguida do grupo PSR2.2(SS) que teve o seu tamanho medido via DLS maior que os demais materiais particulados obtidos.

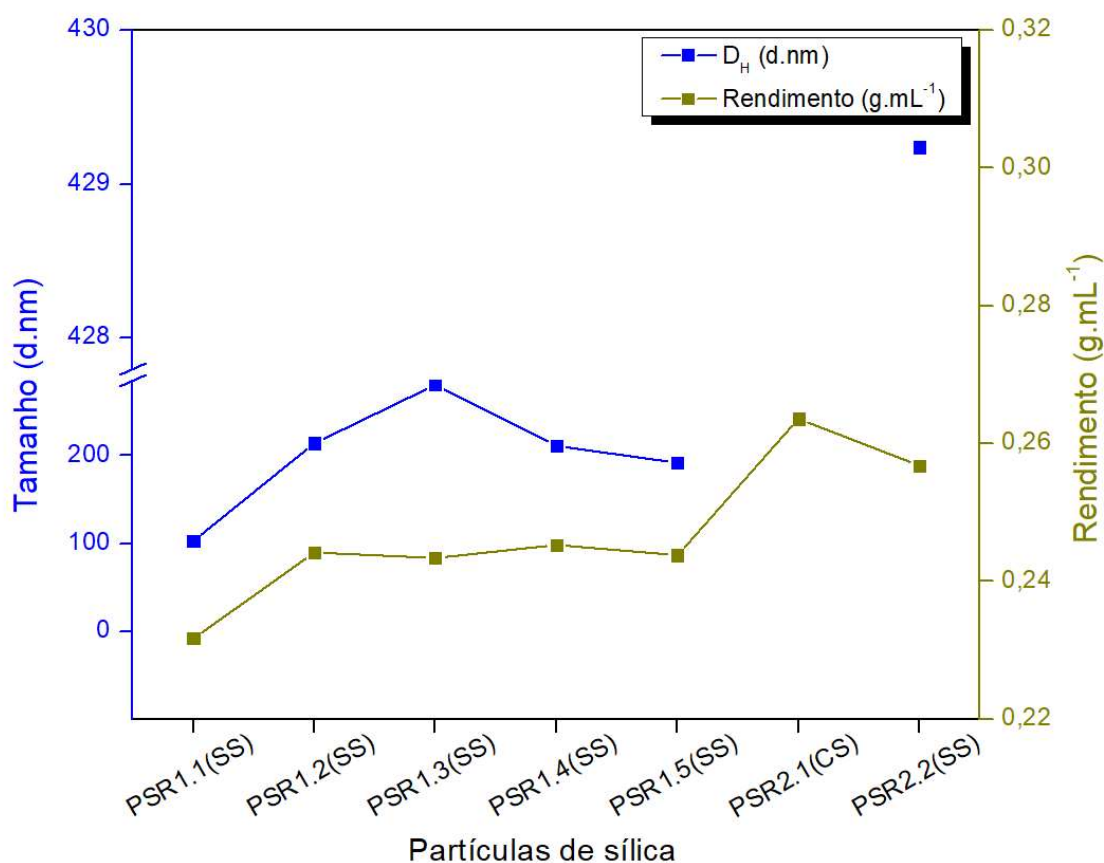


Figura 22. Rendimento das sínteses.

Fonte: Autor (2024).

5.1.3. Análise de superfície BET

Através da análise de adsorção na superfícies das partículas dos grupos PSR1.1(SS), PSR1.2(SS), PSR1.3(SS), PSR1.4(SS), PSR2.1(CS) e PSR2.2(SS), foi possível identificar características como área de superfície, volume de poros, tamanho de poros e tamanho de partícula (D_{ADS}) pelo ensaio de adsorção, conforme apresentado na Tabela 7.

Os resultados obtidos evidenciaram uma relação inversa entre o diâmetro hidrodinâmico e as características estruturais das partículas de sílica sintetizadas pela rota 1. A amostra PSR1.1(SS), com o menor diâmetro hidrodinâmico, mostrou a maior área de superfície específica, volume e tamanho de poros. Em contraste, a amostra PSR1.3(SS), que possui o maior diâmetro hidrodinâmico, exibiu os menores valores para essas propriedades.

A observação da PSR2.1(CS), o único material sintetizado a partir do CTAB, revela a elevada área de superfície específica e volume de poros presentes nessa estrutura, superior em 1552% e 59%, respectivamente, em relação a PSR1.1(SS). O baixo tamanho de poros também é observado nessa partícula, que possui 2,05 nm de diâmetro, inferior em 934% em relação a PSR1.1(SS) e 418% em relação a PSR1.3(SS).

Conforme estudos realizados por Jin et al, 2022; a adição de CTAB no meio reacional promove o aumento da área superficial das partículas e leva a formação de estrutura mesoporosa. O trabalho realizado por Vazquez et al., 2017, mostra o resultado da síntese de partículas mesoporosas de sílica a partir de CTAB, obtendo área superficial BET variando de 308 a 1480 m².g⁻¹; poros com diâmetros entre 2,5 a 2,8 nm e volume de poro entre 0,21 e 0,60 cm³.g⁻¹.

Tabela 7. Análise de adsorção das partículas de sílica.

Partículas	Área de superfície (m².g⁻¹)	Volume de poros (cm³.g⁻¹)	Tamanho de poros (nm)	D_{ADS} (nm)
PSR1.1(SS)	83	0,44	21,19	72
PSR1.2(SS)	23	0,07	12,75	257
PSR1.3(SS)	19	0,05	10,61	318
PSR1.4(SS)	24	0,07	11,00	253
PSR2.1(CS)	1373	0,70	2,05	4
PSR2.2(SS)	18	0,05	10,82	339

Fonte: Autor (2024).

As isotermas de adsorção das amostras de sílica foram realizadas por adsorção-dessorção de nitrogênio, conforme ilustrado na Figura 23. É observado que, até valores de pressão relativa de 0,8; as partículas PSR1.1-4(SS) da rota 1 e PSR.2.2(SS) da rota 2 apresentaram baixa adsorção de moléculas de nitrogênio, sendo que os valores máximos

adsorvidos até o valor 1,0 de pressão relativa foram de $60 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ SPT para a PSR1.2-4(SS) da rota 1 e PSR.2.2(SS) da rota 2, contudo a adsorção atinge valores de aproximadamente $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ SPT para a amostra PSR1.1(SS).

Para pressão relativa de aproximadamente 0,2; a PSR.2.1(CS) da rota 2 apresentou elevada adsorção chegando a aproximadamente $330 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ SPT, diferenciando o perfil de adsorção desse material dos demais. É válido ressaltar ainda que o valor máximo de nitrogênio adsorvido, até 1,0 de pressão relativa, foi de aproximadamente $450 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ SPT.

A análise das isotermas permite identificar que a PSR2.1(CS) apresenta a isoterma do tipo IV, característica de materiais mesoporosos (BARDESTANI; PATIENCE; KALIAGUINE, 2019). Na região de baixa pressão ocorre a formação de uma monocamada, seguida da formação de multicamadas. A isoterma do tipo IV foi observada no trabalho realizado por Vazquez et al., 2017, que também sintetizou partículas de sílica mesoporosas a partir do CTAB no meio reacional.

Nesse sistema a interação das moléculas do gás e a superfície do mesoporo levam a condensação capilar a pressões abaixo da pressão de saturação do gás (SHAJI; ZACHARIAH, 2017). A alça de histerese ocorre devido a condensação do gás no capilar que ocorre nos mesoporos, implicando em caminhos diferentes de adsorção e dessorção (BARDESTANI; PATIENCE; KALIAGUINE, 2019), e um indicativo da presença de mesoporos no material (SHAJI; ZACHARIAH, 2017), também relatado nos trabalhos de Liu et al., 2013 e Zhao et al., 2016. A histerese de adsorção e dessorção também é observada em estruturas microporosas devido a mudanças estruturais desses materiais (SHAJI; ZACHARIAH, 2017).

Os demais materiais particulados de sílica, que foram sintetizados sem a adição do CTAB, apresentaram isotermas de adsorção aparentemente do tipo III. A baixa inclinação inicial da isoterma de adsorção em baixa pressão relativa, apresentada nesses materiais, reflete a fraca interação entre o adsorvato e adsorvente (BARDESTANI; PATIENCE; KALIAGUINE, 2019).

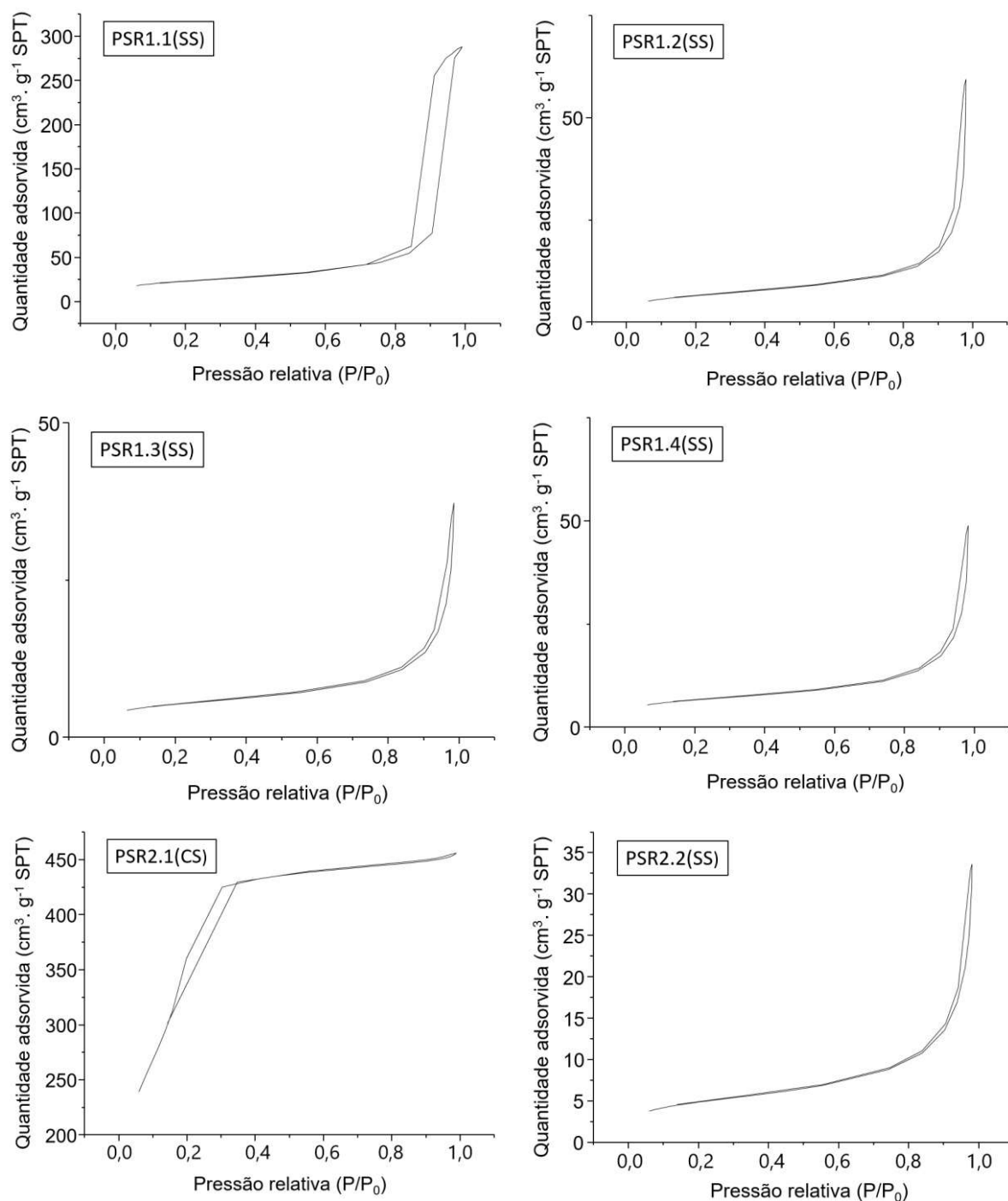


Figura 23. Isotherma de adsorção das partículas de sílica.

Fonte: Autor (2024).

5.1.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das partículas de sílica

A análise a partir de microscopia eletrônica de varredura teve como objetivo obter imagens para avaliar as partículas de sílica quanto aos aspectos morfológicos e seus diâmetros, de modo a obter seus diâmetros médios. A Figura 24 (a-f) apresenta as imagens a partir do

MEV para os materiais dos grupos (a) PSR1.1(SS), (b) PSR1.2(SS), (c) PSR1.3(SS), (d) PSR1.4(SS), (e) PSR2.1(CS) e (f) PSR2.2(SS).

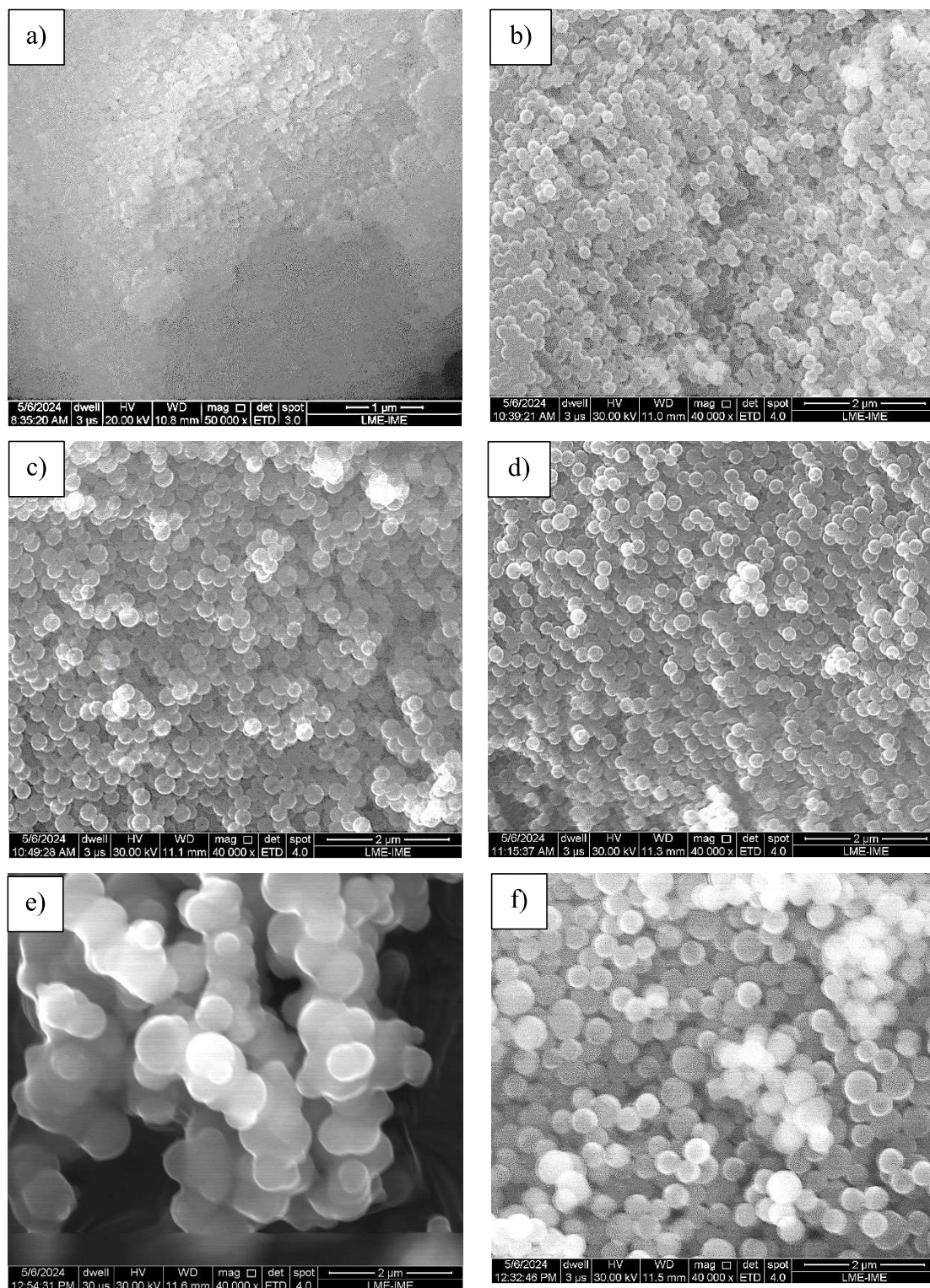


Figura 24. Análise via MEV das partículas de sílica dos grupos (a) PSR1.1(SS), (b) PSR1.2(SS), (c) PSR1.3(SS), (d) PSR1.4(SS), (e) PSR2.1(CS) e (f) PSR2.2(SS)

Fonte: Autor (2024).

Através da análise das imagens apresentadas na Figura 24(b-d), é possível identificar a morfologia esférica e homogênea das partículas de sílica sintetizadas, semelhante ao encontrado por Greasley et al., 2016. A observação da Figura 24-e e Figura 24-f demonstra que as partículas de sílica obtidas a partir do CTAB tendem a deixar de apresentar a morfologia esférica, alterando para a morfologia elipsoidal, além de se apresentarem de forma aglomerada entre si.

Conforme investigado por Vazquez et al., 2017, na síntese de partículas de sílica pelo método de Stober, sem a utilização de CTAB no meio reacional, obtém-se partículas esféricas homogêneas e com superfícies externas lisas. Entretanto, a obtenção de partículas a partir do CTAB afeta o seu crescimento, amplia a distribuição de tamanho, e partículas de sílica aglomeradas e heterogênea são observadas. Além disso, ocorre a mudança de morfologia esférica para elipsoidal devido ao crescimento dos mesoporos ao longo dos eixos, conforme orientação micelar, podendo evoluir para uma morfologia de haste alongada ou bastonete.

A imagem da PSR1.1(SS), apresentada na Figura 24-a foi de difícil análise devido à falta de resolução na imagem para a identificação das partículas de sílica. Porém, é suposto que esse material tenha morfologia semelhante às demais partículas obtidas pela rota de síntese 1, entretanto com diâmetro menor devido ao resultado de diâmetro hidrodinâmico já observado.

A partir da análise das imagens da Figura 24, foi possível obter os diâmetros (D_M) das partículas esféricas. Esses dados estão representados na Tabela 8, juntamente com os dados de diferentes diâmetros obtidos via DLS (D_H) e experimentos de adsorção (D_{ADS}).

Tabela 8. Comparação dos diâmetros das partículas via MEV (D_M), DLS (D_H) e adsorção (D_{ADS}).

Partículas	D_M (nm)	Desv. Pad.	D_H (nm)	D_{ADS} (nm)
PSR1.1(SS)	-	-	103	72
PSR1.2(SS)	206	14	214	257
PSR1.3(SS)	278	28	280	318
PSR1.4(SS)	235	24	211	253
PSR1.5(SS)	-	-	192	
PSR2.1(CS)	758	146	-	4
PSR2.2(SS)	425	73	429	339

Fonte: Autor (2024).

Ao comparar os resultados de diâmetro de partículas pelas diferentes técnicas de caracterização, é observado uma concordância entre os tamanhos obtidos a partir das imagens MEV e via espalhamento de luz dinâmico (DLS), cujas variações de resultados entre as duas

técnicas foram de 0,75 a 11,46%; para a PSR1.3(SS) e PSR1.4(SS), respectivamente. Já os tamanhos das partículas obtidos via adsorção apresentaram maior diferença tanto com a caracterização via MEV quanto via DLS, principalmente em relação a PSR2.1(CS).

O diâmetro médio obtido a partir do MEV, para as partículas analisadas, foi inferior ao diâmetro hidrodinâmico obtido via espalhamento de luz dinâmico, exceto para a PSR1.4(SS) que apresentou diâmetro médio superior. Esse comportamento vai de encontro ao relatado no trabalho de Greasley et al., 2016, que observou o tamanho das partículas via DLS e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

5.2. Fibras de PAN e compósitos

5.2.1. Ajustes preliminares das condições para obtenção de fibras

Primeiramente foram fiadas soluções de concentração 9% (m/v) de PAN em DMF. Posteriormente, fiou-se a solução de PAN contendo DMF e acetona, conforme informações apresentadas na Tabela 3. No início do processo de solubilização, a etapa de intumescimento do polímero no solvente promoveu boa parte da solubilização da PAN, restando ainda uma pequena parte do polímero no fundo do frasco que ainda não havia solubilizado. O processo de solubilização foi concluído com a etapa de agitação magnética que resultou em um fluido homogêneo.

O trabalho produzido por Tan et al., 2021 mostrou que é possível obter solução homogênea de PAN sem a etapa de intumescimento do polímero no solvente, porém, durante a etapa de agitação, utilizou-se temperatura acima da ambiente até a mistura homogênea ser alcançada. No presente trabalho, embora a homogeneização do polímero tenha ocorrido em duas etapas, levando a necessidade de um tempo adicional, é considerado como vantagem manter a etapa de entumescimento para o processo de solubilização ocorrer a temperatura ambiente, sem a necessidade de utilizar temperaturas elevadas no processo.

A Figura 25 apresenta as fibras obtidas com a pressão do gás do SBS em 1,0 e 1,5 kgf.cm⁻², e a taxa de alimentação da bomba injetora em 10, 8, 6 e 4 mL.h⁻¹, sem adição e com a adição de acetona. É possível observar que, para todos os casos, as fibras formadas apresentaram gotas na manta, o que é indesejado para o presente estudo. A adição de acetona no processo de preparo da solução não foi benéfica para a morfologia do produto fiado, visto que as fibras contendo esse reagente tiveram uma maior incidência de gotas nas fibras.

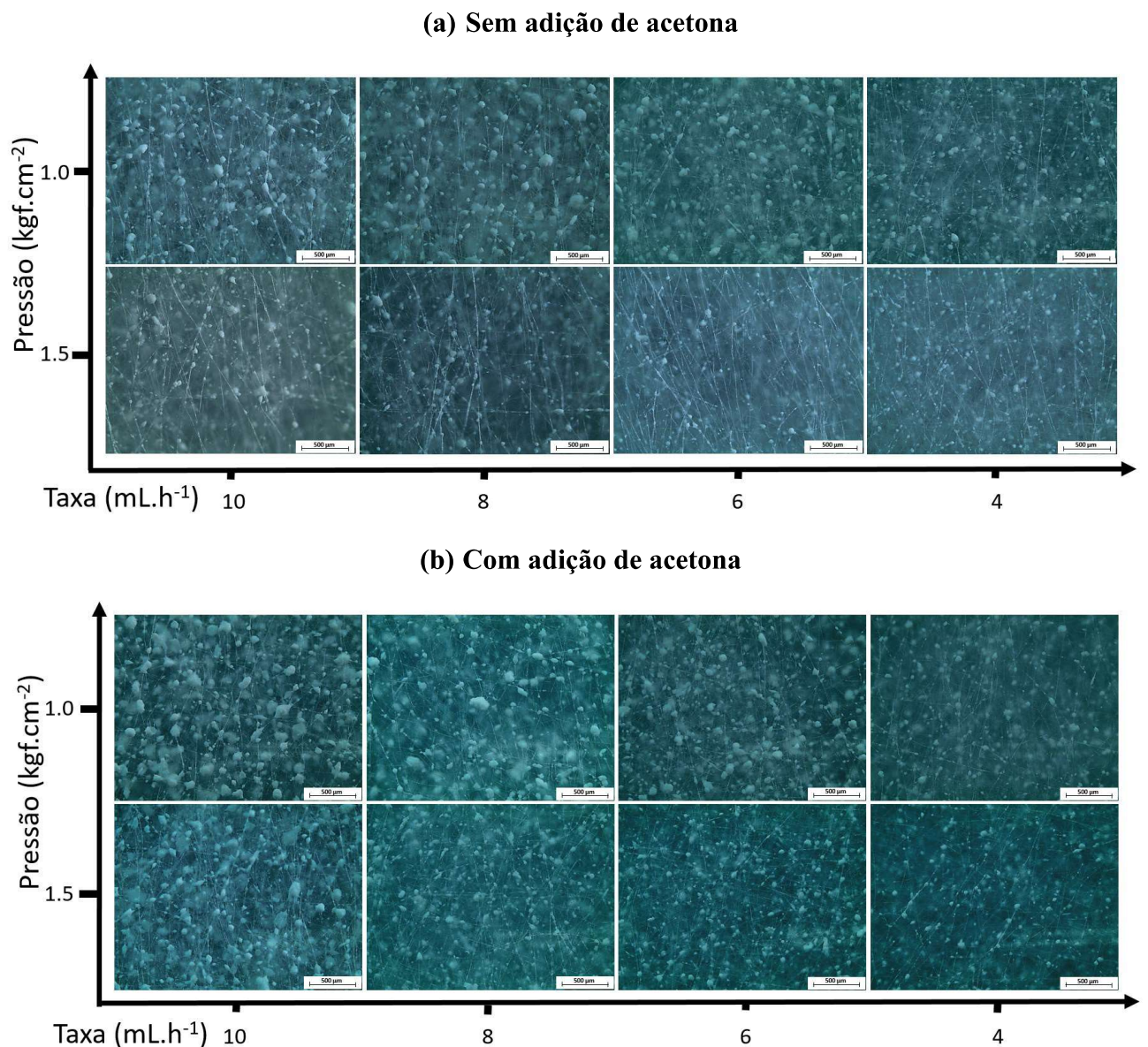


Figura 25. Imagens com aumento de 50x das fibras de PAN obtidas a partir de solução 9% (m/v) PAN/DMF via microscopia óptica (a) sem adição de acetona e (b) com adição de acetona em sua solução.

Fonte: Autor (2024).

Foi realizada outra análise da morfologia das fibras obtidas a partir da solução de PAN de concentração 9% (m/v) PAN/DMF, sem a adição de acetona, visto que este reagente não foi benéfico para a morfologia final da fibra obtida. Variou-se a pressão do gás de 1,0 a 3,0 kgf.cm^{-2} , e a taxa de alimentação de 2 a 10 mL.h^{-1} ; como pode ser observado na Figura 26.

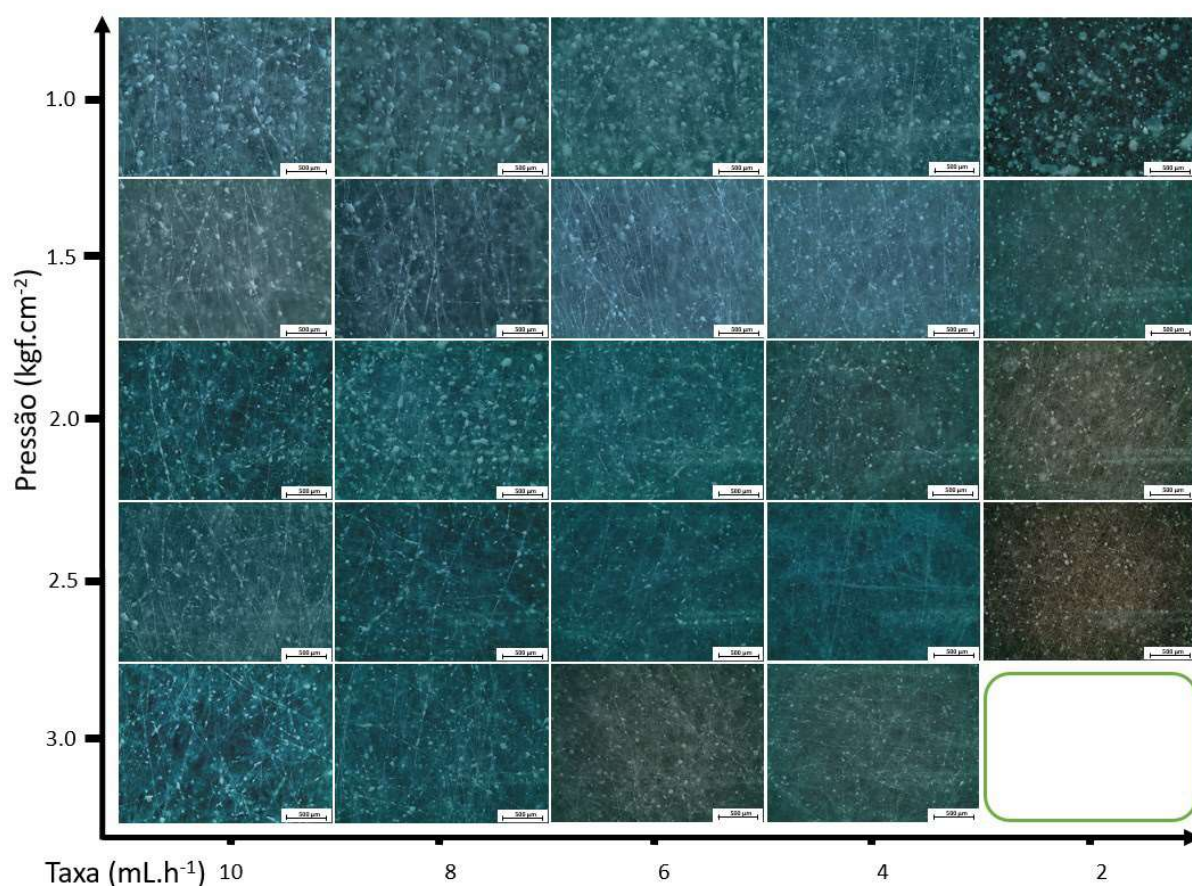


Figura 26. Imagens com aumento de 50x das fibras de PAN via microscopia óptica obtidas a partir de solução 9% (m/v) PAN/DMF.

Fonte: Autor (2024).

Na Figura 26 é observado que taxas de alimentação mais elevadas e pressões do gás mais baixas favorecem a ocorrência de gotas na matriz fibrosa, porém taxa de alimentação muito baixa causa instabilidade no processo de fiação, promovendo um arraste descontínuo da solução polimérica ao coletor e ao entupimento da mesma na agulha do SBS, levando a formação de fibras com elevada quantidade de gotas.

Para a taxa de 2 mL.h⁻¹ e pressão de 3,0 kgf.cm⁻² não foi considerada, para a nossa análise, a imagem das fibras formadas, por causa da intensificação da instabilidade durante o processo de fiação. As condições extremas de baixa taxa de alimentação combinada com a elevada pressão do gás, provocaram os constantes entupimentos do bico da agulha pela solução, e ao arrastes descontínuos e irregulares da solução ao coletor.

A fibra formada com a taxa de alimentação de 4 mL.h⁻¹ e pressão do gás de 2,5 kgf.cm⁻² foi a que menos formou gotas em sua matriz, levando ao entendimento que para a solução 9% (m/v) PAN/DMF, esse é o melhor parâmetro de fiação a ser utilizado para a obtenção da fibra

de PAN, embora Tan et al., 2021 tenha utilizado uma taxa de 10 mL.h^{-1} para produção de suas fibras de PAN, porém, sem informar a pressão do gás utilizada.

5.2.2. Obtenção dos compósitos e caracterização via microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras

O preparo das soluções de PAN foi baseado na metodologia apresentada por Tan et al., 2021. No trabalho realizado por Ademola Bode-Aluko et al., 2021, foi possível obter compósito de PAN adicionando-se 3% TiO_2 na solução de 8% (m/v) PAN/DMF, obtendo compósito de fibras pela técnica de eletrofiação. Já nos estudos de Swaminathan, Muthumanickkam e Imayathamizhan, 2015, foram adicionados 1,5% de óxido de grafeno (GO) em solução de PAN para obtenção do compósito de fibra por eletrofiação.

No presente trabalho, os compósitos de fibra de PAN com as partículas de sílica foram preparados adicionando-se 2,5% dos materiais particulados de sílica PSR2.1(CS) e PSR2.2(SS) em cada frasco contendo a solução 9% (m/v) PAN/DMF. A agitação mecânica do sistema promoveu a completa dispersão das partículas na solução, sem ocorrência de precipitação após esse processo. A posterior etapa de agitação com o ultrassom foi essencial para a melhor dispersão e, principalmente, promover a liberação de bolhas que, a princípio, não eram visíveis.

Na Figura 27 é apresentada as imagens das Fibras A, B e C; obtidas via MEV com aumento de 500x. É observado a presença de gotas do polímero nas fibras fiadas via SBS, mesmo obtidas com o melhor parâmetro de fiação previamente encontrado. Tal ocorrência é pouco relatada na literatura e indesejada no presente trabalho, visto que a presença de gotas promove a diminuição da área superficial das fibras. Dessa forma, as fibras foram obtidas a partir das melhores condições de fiação de modo a promover menor incidência das gotas.

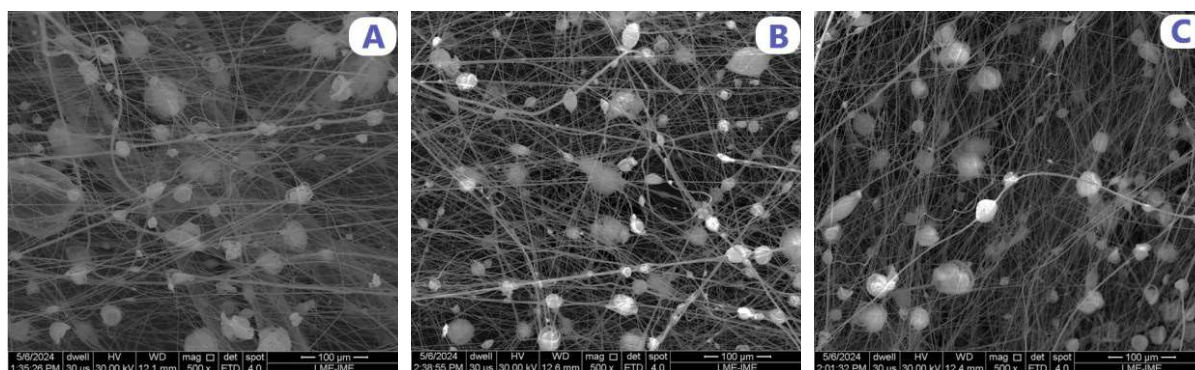


Figura 27. Imagem das fibras nas mantas denominadas A (PAN), B (PAN com 2,5% de partícula PSR2.1(CS)) e C (PAN com 2,5% de partícula PSR2.2(SS)), com aumento de 500x.

Fonte: Autor (2024).

Uma comparação dos diâmetros das fibras e seus compósitos pode ser visualizada na Figura 28 que apresenta as imagens das fibras obtidas via MEV, com aumento de 8.000x e suas respectivas curvas de distribuição de diâmetro para as amostras das Fibras A, B e C.

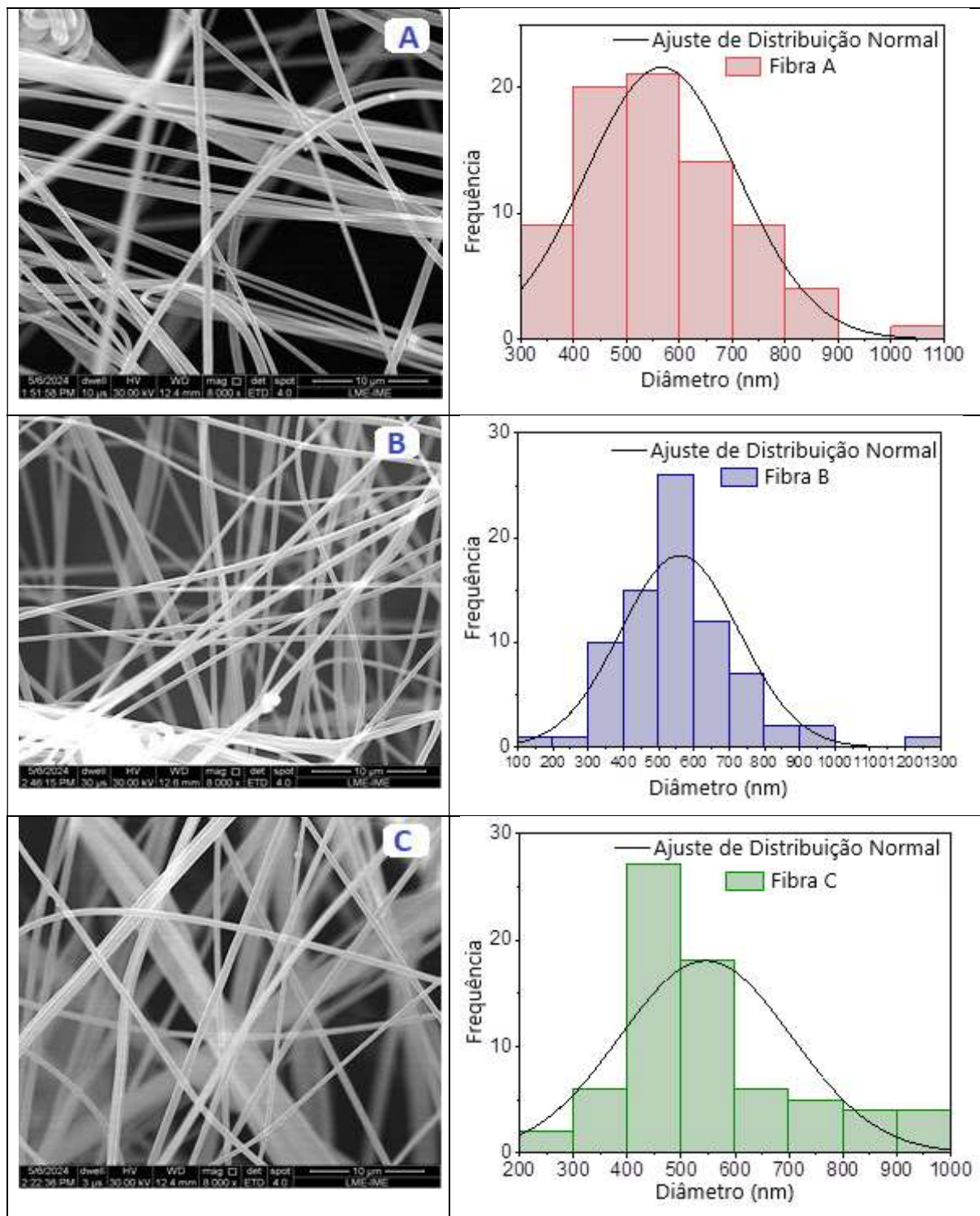


Figura 28. Imagem das fibras nas mantas denominadas A (PAN), B (PAN com 2,5% de partícula PSR2.1(CS)) e C (PAN com 2,5% de partícula PSR2.2(SS)), com aumento de 8.000x, e suas respectivas curvas de distribuição.

Fonte: Autor (2024).

Na Figura 28, é possível identificar que a fibra de PAN sem adição de partículas foi aquela que apresentou maior diâmetro, superior em 1,05% em relação à Fibra B e em 3,75% em relação a Fibra C.

A Tabela 9 apresenta o diâmetro médio das fibras (D_F) A, e seus compósitos, B e C. No presente trabalho foi produzido fibras de PAN com diâmetro médio (D_F) de 566,1 nm e desvio padrão de 144,1 nm. Os compósitos obtidos a partir da adição das partículas dispersas em solução de PAN, apresentaram decréscimo no diâmetro das fibras de aproximadamente 1,1% para a manta B e 3,8% para a manta C, em relação a manta A. Tal resultado apresenta concordância ao relatado por Tan et al., 2021; que produziu fibras de PAN com diâmetro de 666,31 nm e desvio padrão de 252,80 nm; utilizando a mesma concentração de PAN/DMF para obter fibras pela técnica de fiação por sopro em solução.

No trabalho realizado por Swaminathan, Muthumanickam e Imayathamizhan, 2015, é observado que a distribuição do diâmetro das fibras, obtidas por eletrofiação, decresce ao utilizar de óxido de grafeno (GO) disperso em solução de PAN. Nesse caso, a utilização de 1,5% de GO alterou a distribuição diâmetro de 41-50 nm para 31-40 nm. Já no trabalho de Ademola Bode-Aluko et al., 2021, a segunda fase de TiO_2 disperso na solução de PAN promoveu o aumento no diâmetro das fibras.

Através da observação desses resultados e dos desvios padrões dos diâmetros das mantas A, B e C, foi constatado que não é possível afirmar que existe uma relação direta entre os diâmetros das fibras com a adição de uma segunda fase dispersa, levando ao entendimento que todas as mantas possuem o mesmo diâmetro.

Tabela 9. Diâmetro médio das Fibras (D_F) A, B e C.

Manta	D_F (nm)	Desvio padrão
A	566,1	144,1
B (compósito)	560,2	167,7
C (compósito)	545,6	159,3

Fonte: Autor (2024).

5.2.3. Análise termogravimétrica (TGA) das fibras

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada nas amostras das fibras de PAN, de modo a investigar o comportamento térmico da fibra de PAN (Fibra A), bem como, na presença

de partículas e a influência da adição da PSR2.1(CS) (Compósito B) e PSR2.2(SS) (Compósito C), conforme apresentado na Figura 29.

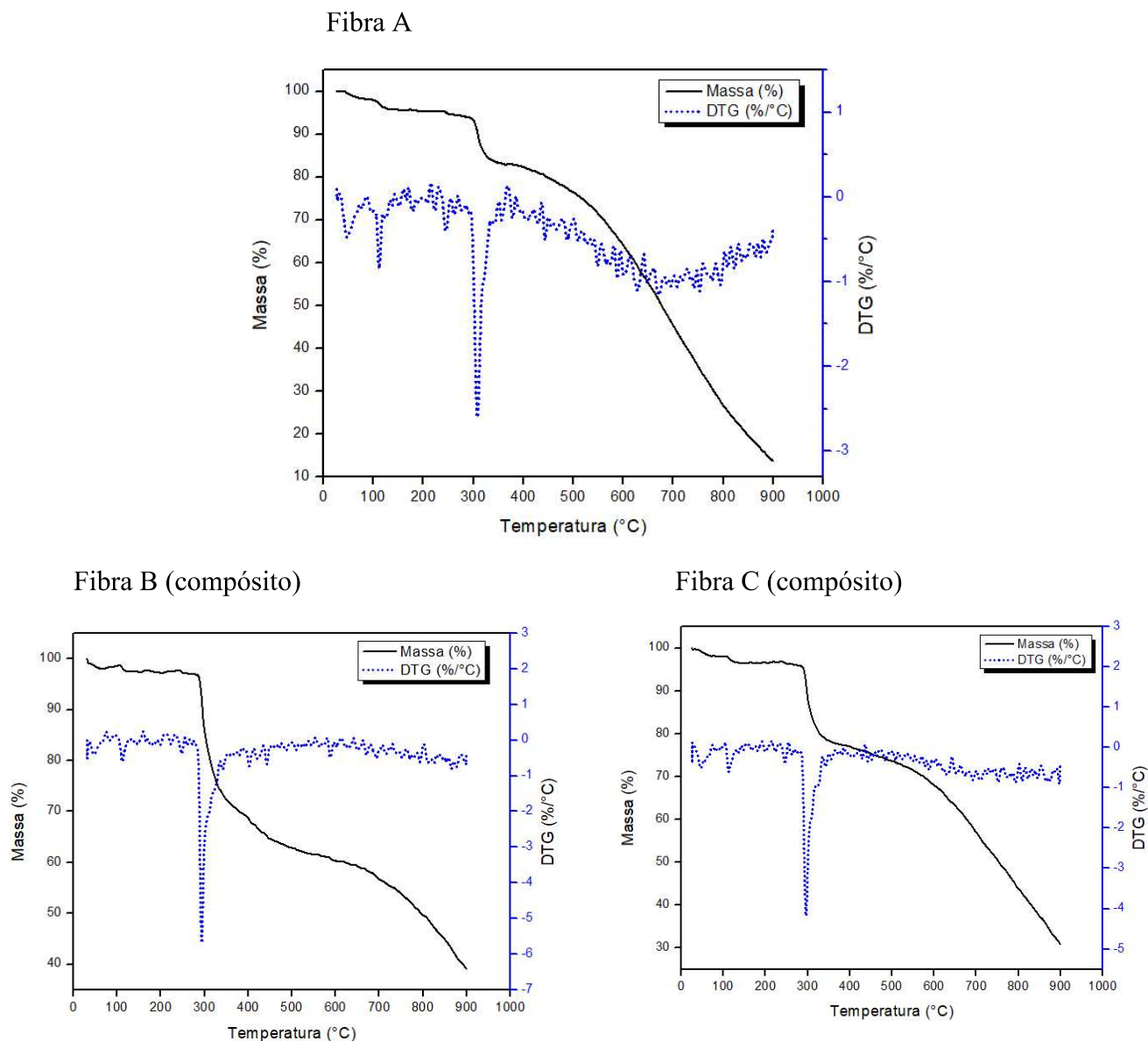


Figura 29. Análise termogravimétrica das fibras A, B e C.

Fonte: Autor (2024).

Através da análise das curvas TG e DTG, é observado, para todas as fibras, uma gradual perda de massa até aproximadamente a temperatura de 300°C, a partir da qual é observado um pico de queda de massa. Até aproximadamente 300°C observa-se uma ligeira perda de massa, indicando que apenas a reação de ciclização está acontecendo. A partir dessa temperatura, um pico de perda de massa é observado, momento que a PAN começa a se degradar e liberar

produtos voláteis, como o cianogênio, cianeto de hidrogênio, acrilonitrila, acetonitrila e vinil acetonitrila (MONAHAN, 1966).

Antes de iniciar a degradação da PAN, ocorre uma perda de massa de 5%, 3% e 4% para as Fibras A, B e C, respectivamente. Já o pico de perda de massa atribuída a degradação da PAN causou a redução de 12%, 36% e 20% de massa para as mesmas fibras. Dessa forma, é observado que a fibra de PAN sem partícula de sílica em segunda fase possui melhor resistência a degradação térmica em relação ao compósito de fibras com partículas de sílica.

O fenômeno relatado também foi observado por Tan et al., 2021, onde o pico de perda de massa ocorreu em 386°C, atribuída a degradação da PAN após a reação de ciclização. Essa temperatura, porém, não pode ser conferida a todos os materiais de PAN pois, conforme relatado por Rahaman, Ismail e Mustafa, 2007, a reação de estabilização da PAN pode ocorrer em uma faixa de temperatura entre 180 e 400°C.

5.3. Aplicação das partículas de sílica e fibras

Estudos anteriores já exploraram o potencial de adsorção de partículas de sílica e fibras de poliacrilonitrila (PAN) para o corante azul de metileno. Xu et al., 2017 investigaram a adsorção utilizando partículas de sílica, enquanto Tan et al., 2021 demonstraram a eficácia das fibras de PAN como adsorvente para o mesmo corante. No presente estudo, o azul de metileno foi utilizado como molécula modelo para avaliar o desempenho do material sintetizado. Realizou-se inicialmente a caracterização da adsorção do material isolado, seguida de testes com o compósito, com o objetivo de verificar se a incorporação de uma segunda fase poderia aprimorar o processo de adsorção, utilizando a matriz polimérica como suporte para as partículas.

5.3.1. Curva de absorvância do azul de metileno

As curvas de absorvância para o azul de metileno, utilizando concentrações variando em 1, 2, 3, 4 e 5 mg.L⁻¹; é apresentada pela Figura 30.

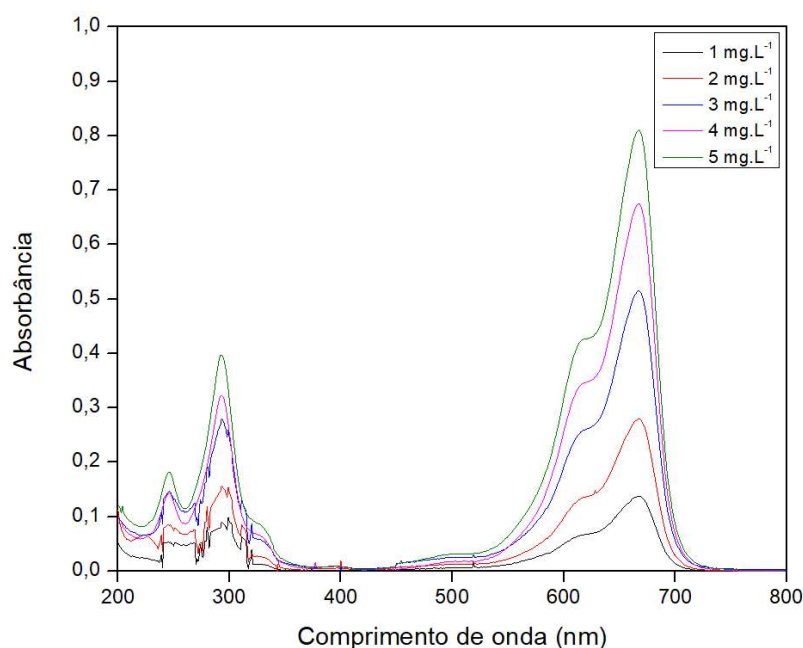


Figura 30. Curva de calibração para o azul de metileno.

Fonte: Autor (2024).

Foi observado que os picos de absorvância das soluções ocorrem no comprimento de onda de 667 nm e a absorvância aumenta com o aumento da concentração da solução. A absorvância em 667 nm está apresentada na Tabela 10.

Tabela 10. Relação entre as concentrações de azul de metileno com os seus respectivos valores de absorvância.

Concentração (mg.L ⁻¹)	Absorvância
1	0,1377
2	0,2792
3	0,5146
4	0,6747
5	0,8102

Fonte: Autor (2024).

As concentrações de azul de metileno e os seus respectivos valores de absorvâncias constituíram uma relação linear entre si, que pode ser descrita através da Equação 5.

$$\text{Abs} = 0,1741 \times c - 0,0389$$

Equação 5

onde, Abs é a absorvância, c é a concentração de azul de metileno em mg.L^{-1} , e $r^2 = 0,9914$. Dessa forma, foi possível preparar uma solução de azul de metileno com a concentração desejada e mais adequada para o ensaio, que foi considerado que ela fosse tal que não ultrapassasse a absorvância de 1,0; e não chegasse a valores inferiores a 0,4.

5.3.2. Estudo de adsorção de azul de metileno nas partículas

O resultado da absorvância das soluções de azul de metileno, em função do tempo, em contato com os materiais PSR1.1(SS), PSR1.3(SS), PSR2.1(CS) e PSR2.2(SS) estão apresentadas na Tabela A1, como anexo. A variação na concentração de azul de metileno em solução com as partículas foram calculadas a partir da Equação 5, aplicada aos resultados de absorvância da Tabela A1. A partir dos dados de concentração da solução em função do tempo para os materiais de sílica analisados, conforme apresentado na Tabela A2, é possível identificar a adsorção da solução de azul de metileno.

Através da análise da adsorção de azul de metileno pelos materiais, foi observado que os mesmos apresentam um pico de adsorção em 5 minutos e, após esse tempo, ocorre uma gradativa estabilização, conforme apresentado na Figura 31.

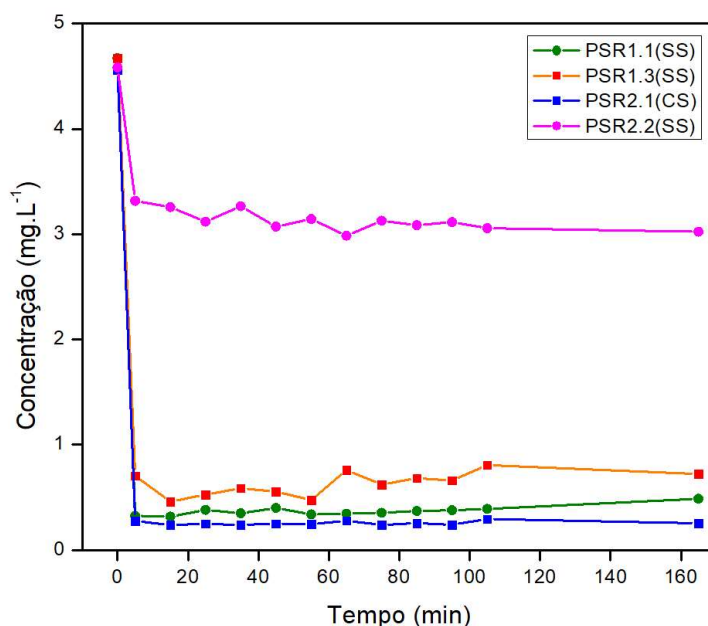


Figura 31. Concentração de azul de metileno com a influência dos materiais de sílica PSR1.1(SS), PSR1.3(SS), PSR2.1(CS) e PSR2.2(SS).

Fonte: Autor (2024).

A PSR1.1(SS) apresentou maior potencial de adsorver moléculas de azul de metileno em solução aquosa em relação a PSR1.3(SS). Devido ao seu menor diâmetro, a maior área disponível para que ocorra a adsorção favorece a PSR1.1(SS) nessa atividade, visto que para ambos os ensaios foram adicionados a mesma massa de partícula. Utilizando a PSR1.1(SS), em 5 minutos a concentração de azul de metileno na solução caiu de 4,6 para 0,326 mg.L⁻¹, representando uma redução de 92,91%; enquanto a PSR1.3(SS) reduziu para 0,704 mg.L⁻¹, equivalente a 84,70% de queda.

Já a PSR2.1(CS) apresentou um potencial muito superior em adsorver moléculas de azul de metileno em solução aquosa, em comparação a PSR2.2(SS). A adição de CTAB na síntese da PSR2.1(CS) implicou na formação de estruturas mesoporosas de sílica nas partículas, que contribui para uma área superficial específica superior àquelas sintetizadas sem formação dos mesoporos (PSR1.1(SS), PSR1.3(SS) e PSR2.2(SS)), contribuindo para maior adsorção da molécula de azul de metileno. Em 5 minutos a concentração de azul de metileno caiu para 0,277 mg.L⁻¹, apontando uma redução de 93,98% da concentração ao utilizar a PSR2.1(CS), enquanto a utilização da PSR2.2(SS) levou a diminuição para 3,315 mg.L⁻¹, que representa 27,93% de queda.

5.3.3. Adsorção de azul de metileno nas fibras

A curva de adsorção de azul de metileno na Fibra A, utilizando 0,1 e 0,0254 g de material, é apresentada na Figura 32; já a curva de adsorção nas Fibras A, B e C; utilizando 0,0254 g de cada material, realizadas em triplicata através da leitura da absorbância das soluções, é apresentada na Figura 33. A variação na concentração de azul de metileno em solução com as Fibras A, B e C; em função do tempo, foram calculadas a partir da Equação 5, aplicada aos resultados de absorbância da Tabela A3, conforme indicado na Tabela A4.

Utilizando-se 0,1 gramas da Fibra A, após 75 minutos de análise a concentração de azul de metileno em solução caiu para 0,288 mg.L⁻¹; que representa uma redução de 93,74% na concentração da solução; já ao utilizar 0,0254 g da mesma Fibra A, a concentração cai para 0,980, representando uma redução de 78,70%; conforme observado na Figura 32. Em todos os casos, após 75 minutos de análise, ocorre uma estabilização na adsorção de moléculas de azul de metileno nas fibras.

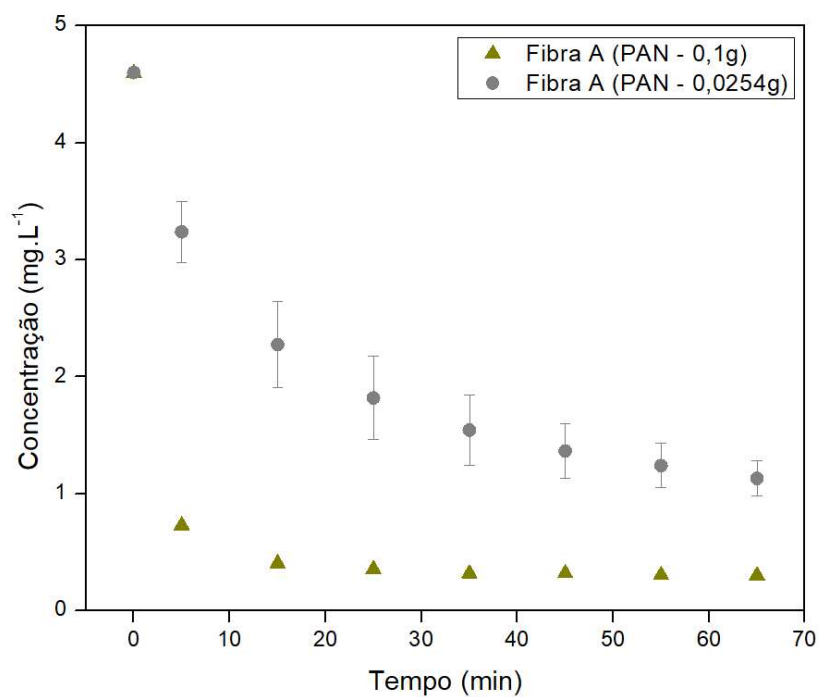


Figura 32. Adsorção de azul de metileno das fibras puras de PAN (Fibra A) utilizando 0,1g e 0,0254g de fibra.

Fonte: Autor (2024).

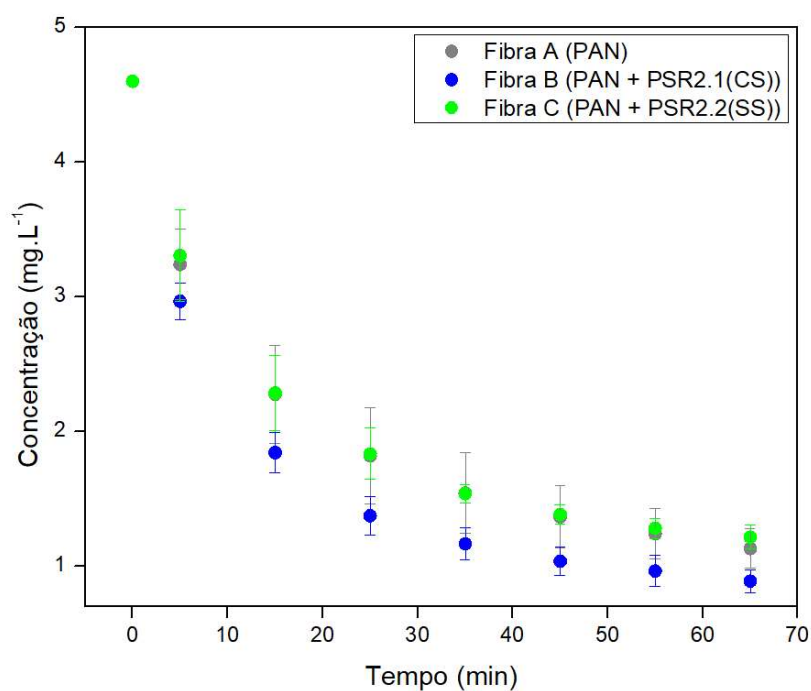


Figura 33. Adsorção de azul de metileno das Fibras A, B e C; adicionando 0,0254 g de fibra na solução.

Fonte: Autor (2024).

A Fibra B, obtida através de uma solução de PAN dispersa com partículas da PSR2.1(CS), foi a que apresentou maior capacidade de adsorção de azul de metileno, visto que esse material particulado também apresentou melhor resultado isoladamente de adsorção, dentre as partículas analisadas, devido a sua elevada área superficial específica. Já a Fibra C, obtida através de uma solução de PAN dispersa com partículas da PSR2.2(CS) foi a que apresentou a menor capacidade de adsorção, visto que esse material particulado exibiu o menor resultado isoladamente de adsorção, dentre os materiais analisados, devido a sua baixa área de superfície específica.

A Fibra A, fibra pura de PAN sem adição de partículas, apresentou resultados de adsorção semelhantes à Fibra C. Logo, é entendido que devido a boa capacidade da fibra de PAN em adsorver moléculas de azul de metileno, a adição de partículas de segunda fase com baixa área de superfície específica não promove melhoria na capacidade de adsorção da fibra. Por outro lado, ao preparar o compósito com partículas de elevada área superficial, a capacidade de adsorção da fibra é aumentada.

5.3.4. Capacidade de adsorção das partículas de sílica e fibras

Através da Equação 4, aplicada aos resultados de concentração encontrados na Tabela A2 e Tabela A4, foi calculado a capacidade dos materiais particulados e fibras em adsorver azul de metileno, denominado de capacidade de adsorção, como exibido na Tabela 11.

Tabela 11. Capacidade de adsorção das partículas e fibras, em mg.g⁻¹, em função do tempo de permanência dos materiais em solução.

Tempo (min)	PSR1.1(SS) (0,1g)	PSR1.3(SS) (0,1g)	PSR2.1(CS) (0,1g)	PSR2.2(SS) (0,1g)	Fibra A (0,1g)	Fibra A (0,0254g)	Fibra B (0,0254g)	Fibra C (0,0254g)
5	2,1369	1,9479	2,1616	0,6424	1,9340	2,6772	3,2146	2,5453
15	2,1409	2,0694	2,1800	0,6717	2,0960	4,5748	5,4252	4,5551
25	2,1088	2,0364	2,1754	0,7409	2,1210	5,4724	6,3465	5,4429
35	2,1243	2,0065	2,1800	0,6676	2,1395	6,0138	6,7579	6,0256
45	2,1001	2,0223	2,1739	0,7644	2,1385	6,3642	7,0118	6,3287
55	2,1300	2,0619	2,1765	0,7282	2,1465	6,6102	7,1555	6,5295
65	2,1266	1,9204	2,1607	0,8078	2,1475	6,8248	7,3031	6,6594

Fonte: Autor (2024).

O trabalho realizado por Xu et al., 2017 demonstrou que a partícula de sílica (ensaio utilizando 10 mg da partícula) pode alcançar uma capacidade de adsorção de 180 mg.g-1, para concentração inicial de 30 mg.L-1, e até 480 mg.L-1 para concentração inicial de azul de metileno em 80 mg.L-1. Já o trabalho realizado por Tan et al., 2021 investigou que foi possível atingir uma capacidade de adsorção de 17,34 mg.g-1, em uma solução inicial de 3 mg.L-1 de azul de metileno, porém, a comparação desses resultados com o presente trabalho não é válida, visto que as condições de ensaio foram diferentes, como a concentração da solução de azul de metileno e a massa da partícula ou fibra, fatores que influenciam diretamente no resultado da capacidade de adsorção.

Conforme investigado por Tan et al., 2021, quando tem-se solução de azul de metileno em baixa concentração, a disponibilidade de suas moléculas para a ligação com os sítios ativos do adsorvente são menores, resultando na baixa capacidade de adsorção da fibra de PAN. Entretanto, concentração mais elevada resulta em maior disponibilidade de moléculas a serem adsorvidas, contribuindo para o material atingir elevada capacidade de adsorção. Esse comportamento também foi observado para partículas de sílica, através do trabalho realizado por Xu et al., 2017, demonstrando que concentrações elevadas de azul de metileno eleva a capacidade das partículas de sílica na adsorção.

É observado que a PSR2.1(CS) foi a que demonstrou melhor capacidade em adsorver a molécula de azul de metileno, em comparação com às demais analisadas. Após 65 minutos de ensaio, a PSR2.1(CS) exibiu capacidade superior à PSR1.1(SS), PSR1.3(SS) e PSR2.2(SS) em 1,61; 12,52 e 167,50%; respectivamente.

Em relação a Fibra A, a utilização de 0,1 g da fibra promoveu a maior adsorção de azul de metileno em solução, porém a utilização de 0,0254 g promoveu uma maior capacidade de adsorção, por causa da proporcionalidade que ela é capaz de adsorver com a sua massa. Dessa forma, adicionar 0,0254 gramas da Fibra A, leva a adsorção das moléculas de azul de metileno em toda superfície disponível da fibra com maior desempenho e rendimento, se comparado com a adsorção adicionando 0,1 grama da mesa fibra.

Após 65 minutos de ensaio, a Fibra B apresentou capacidade de adsorção superior à Fibra A e Fibra C em 7,04 e 9,77%; respectivamente. Isso demonstra que embora a fibra de PAN seja aplicada na adsorção de azul de metileno, a sua capacidade pode ser melhorada ao utilizar o compósito de PAN com partículas com característica adsorvente, conforme utilizado no presente trabalho

6. CONCLUSÃO

Partículas de sílica de diferentes tamanhos foram sintetizadas através do processo de Stober, variando a quantidade de água adicionada à reação, obtendo diâmetro hidrodinâmico variando de 103 a 280 nm. A área de superfície BET variou de 83 a 19 m².g⁻¹, e potencial zeta de -49 a -56 mV, respectivamente para a PSR1.1(SS) e PSR1.3(SS). Já o rendimento das sínteses variou de 23,17 a 24,53% para a PSR1.1(SS) e PSR1.4(SS), respectivamente. Variação no processo de Stober foi aplicada para a obtenção de outros dois materiais de sílica. Uma delas foi obtida a partir da adição de CTAB à reação com o objetivo sintetizar partículas de sílica mesoporosas, e a outra foi obtida adicionando a mesma quantidade dos reagentes, porém sem incluir o CTAB à reação, denominadas de PSR2.1(CS) e PSR2.2(SS), respectivamente. A PSR2.1(CS) apresentou uma área de superfície BET de 1.372,80 m².g⁻¹; muito superior à PSR2.2(SS), que exibiu uma área superficial de 17,67 m².g⁻¹.

Através da análise de adsorção, foi possível verificar que quanto menor o diâmetro das partículas ou maior a área de superfície, maior a capacidade de adsorção que elas oferecem. A morfologia da PSR2.1(CS) está relacionada a presença de mesoporos de 2 nm, conferindo maior área superficial específica, independente do seu tamanho. A PSR2.1(CS) foi a que exibiu melhor desempenho na adsorção de azul de metileno, seguido da PSR1.1(SS), PSR1.3(SS) e PSR2.2(SS); diretamente relacionado à área superficial que cada uma apresenta.

Partículas de sílica foram adicionadas à solução de PAN, formando uma dispersão macroscopicamente homogênea para o processo de fiação por SBS. Como segunda fase, os materiais de sílica PSR2.1(CS) e PSR2.2(SS) foram inseridas de modo a obter compósitos de fibras poliméricas de PAN para a adsorção de azul de metileno.

A PSR2.1(CS) apresentou a melhor capacidade de adsorção de azul de metileno em relação aos demais materiais obtidos, porém é necessária uma posterior etapa de centrifugação para a remoção das partículas dispersas no meio líquido, tornando inviável a sua utilização isoladamente. A adição de partículas de sílica em segunda fase na fibra de PAN levou ao aumento da capacidade de adsorção dessa fibra polimérica de 7,04%; quando utilizado a PSR2.1(CS).

A fibra de PAN não se solubiliza ou dispersa em meio aquoso, podendo ser removida mecanicamente, sem centrifugação. Dessa forma, a produção de compósitos de fibras de PAN utilizando a PSR2.1(CS) é viável tanto pelo aumento da capacidade de adsorção quanto pela facilidade posterior de remoção da fibra contendo o adsorvato. Porém, ao escolher partículas

de segunda fase com baixa área superficial específica para a obtenção do compósito, a fibra de PAN produzida não ofereceu melhorias na capacidade de adsorção.

7. TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, é proposto a produção de compósito de fibras de PAN a partir da a PSR1.1(SS), devido ao resultado similar obtido na isoterma de adsorção, via ensaio de adsorção-dessorção de nitrogênio; e realizar o ensaio de adsorção de azul de metileno nas mesmas condições aos realizados no presente trabalho, de modo a avaliar os resultados de adsorção encontrados e comparar os obtidos nesse trabalho.

8. ANEXOS

Tabela A1. Cinética de adsorção de azul de metileno nas partículas PSR1.1(SS), PSR1.3(SS), PSR2.1(CS) e PSR2.2(SS); pela leitura de absorbância das soluções.

t (min)	Abs. PSR1.1(SS)	Abs. PSR1.3(SS)	Abs. PSR2.1(CS)	Abs. PSR2.2(SS)
0	0,7620	0,7620	0,7620	0,7620
5	0,0179	0,0837	0,0093	0,5383
15	0,0165	0,0414	0,0029	0,5281
25	0,0277	0,0529	0,0045	0,504
35	0,0223	0,0633	0,0029	0,5295
45	0,0307	0,0578	0,005	0,4958
55	0,0203	0,044	0,0041	0,5084
65	0,0215	0,0933	0,0096	0,4807
75	0,023	0,0695	0,0029	0,5056
85	0,0259	0,0802	0,0057	0,4981
95	0,0271	0,0762	0,003	0,5033
105	0,0294	0,1017	0,0127	0,4933
165	0,0459	0,087	0,0056	0,4874

Tabela A2. Cinética de adsorção de azul de metileno nas partículas PSR1.1(SS), PSR1.3(SS), PSR2.1(CS) e PSR2.2(SS); pela leitura da concentração de azul de metileno na solução, em mg.L⁻¹.

Tempo (min)	PSR1.1(SS)	PSR1.3(SS)	PSR2.1(CS)	PSR2.2(SS)
0	4,6000	4,6000	4,6000	4,6000
5	0,3262	0,7042	0,2769	3,3153
15	0,3182	0,4612	0,2401	3,2567
25	0,3825	0,5273	0,2493	3,1183
35	0,3515	0,5870	0,2401	3,2648
45	0,3998	0,5554	0,2522	3,0712
55	0,3400	0,4762	0,2470	3,1436
65	0,3469	0,7593	0,2786	2,9845
75	0,3555	0,6226	0,2401	3,1275
85	0,3722	0,6841	0,2562	3,0844
95	0,3791	0,6611	0,2407	3,1143
105	0,3923	0,8076	0,2964	3,0569
165	0,4871	0,7231	0,2556	3,0230

Fonte: Autor (2024).

Tabela A3. Cinética de adsorção de azul de metileno nas Fibras A, B e C; pela leitura de absorbância das soluções.

Tempo (min)	A1 (0,1g)	A1 (0,254g)	A2 (0,254g)	A3 (0,254g)	B1 (0,254g)	B2 (0,254g)	B3 (0,254g)	C1 (0,254g)	C2 (0,254g)	C3 (0,254g)
0	0,7620	0,7620	0,7620	0,7620	0,7620	0,7620	0,7620	0,7620	0,7620	0,7620
5	0,0885	0,5763	0,5101	0,489	0,4537	0,4794	0,4999	0,4689	0,5686	0,5729
15	0,0322	0,4302	0,3288	0,3131	0,2961	0,2986	0,252	0,3044	0,3754	0,3975
25	0,0234	0,344	0,2703	0,2197	0,1974	0,2266	0,178	0,2463	0,283	0,3126
35	0,017	0,2836	0,2279	0,1787	0,1621	0,186	0,1449	0,217	0,2406	0,2298
45	0,0173	0,2386	0,2005	0,1581	0,1379	0,1617	0,1261	0,1978	0,2163	0,1924
55	0,0145	0,207	0,183	0,1418	0,1252	0,1512	0,1112	0,1824	0,1983	0,1727
65	0,0142	0,1788	0,1666	0,1296	0,115	0,1315	0,1017	0,1725	0,1885	0,1582

Fonte: Autor (2024).

Tabela A4. Cinética de adsorção de azul de metileno nas fibras, pela leitura da concentração de azul de metileno na solução, em mg.L⁻¹.

Tempo (min)	Fibra A (0,1g)	Fibra A (0,0254g)	Desv. Pad.	Fibra B (0,0254g)	Desv. Pad.	Fibra C (0,0254g)	Desv. Pad.
0	4,600	4,600	-	4,6000	-	4,6000	-
5	0,732	3,240	0,262	2,967	0,133	3,307	0,338
15	0,408	2,276	0,365	1,844	0,151	2,286	0,279
25	0,358	1,820	0,359	1,376	0,140	1,835	0,191
35	0,321	1,545	0,301	1,167	0,119	1,539	0,068
45	0,323	1,367	0,231	1,038	0,104	1,385	0,072
55	0,307	1,242	0,189	0,965	0,117	1,283	0,074
65	0,305	1,133	0,147	0,890	0,086	1,217	0,087

Fonte: Autor (2024).

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEMOLA BODE-ALUKO, C. et al. Photocatalytic and antifouling properties of electrospun TiO₂ polyacrylonitrile composite nanofibers under visible light. **Materials Science and Engineering: B**, v. 264, p. 114913, fev. 2021.

ATIF, R. et al. Solution Blow Spinning of High-Performance Submicron Polyvinylidene Fluoride Fibres: Computational Fluid Mechanics Modelling and Experimental Results. **Polymers**, v. 12, n. 5, p. 1140, 16 maio 2020.

BARDESTANI, R.; PATIENCE, G. S.; KALIAGUINE, S. Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 97, n. 11, p. 2781–2791, nov. 2019.

BEAGAN, A. M. Investigating Methylene Blue Removal from Aqueous Solution by Cysteine-Functionalized Mesoporous Silica. **Journal of Chemistry**, v. 2021, p. 1–12, 15 jun. 2021.

BEHRENS, S.; APPEL, I. Magnetic nanocomposites. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 39, p. 89–96, jun. 2016.

BHAKTA, S. et al. Sodium hydroxide catalyzed monodispersed high surface area silica nanoparticles. **Materials Research Express**, v. 3, n. 7, p. 075025, 29 jul. 2016.

BHATTACHARJEE, S. DLS and zeta potential – What they are and what they are not? **Journal of Controlled Release**, v. 235, p. 337–351, ago. 2016.

BRAUNS, J.; ROCENS, K. Reinforced Materials: Elastic Properties and Strength Prediction. Em: **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**. [s.l.] Elsevier, 2006. p. 1–9.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, fev. 1938.

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006.

DA SILVA PARIZE, D. D. et al. Solution blow spinning: parameters optimization and effects on the properties of nanofibers from poly(lactic acid)/dimethyl carbonate solutions. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 9, p. 4627–4638, maio 2016.

DARISTOTLE, J. L. et al. A Review of the Fundamental Principles and Applications of Solution Blow Spinning. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 51, p. 34951–34963, 28 dez. 2016.

DE OLIVEIRA, J.; GNOATTO, J.; AGUIRRE, T. NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA (NPSiO₂) UTILIZADAS PARA O TRATAMENTO DE DISTÚRBIOS ASSOCIADOS AO SISTEMA NERVOSO CENTRAL (SNC). **Química Nova**, 2023.

DÍAZ, M. J. et al. Thermogravimetry Applicability in Compost and Composting Research: A Review. **Applied Sciences**, v. 11, n. 4, p. 1692, 13 fev. 2021.

DUKHIN, A. S.; XU, R. Zeta-potential measurements. Em: **Characterization of Nanoparticles**. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 213–224.

EHRBURGER, P. Interface in composite materials. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences**, v. 294, n. 1411, p. 495–505, 21 jan. 1980.

ESTEVEZ, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 798–806, out. 2004.

FAN, J. et al. Determination of methylene blue by resonance light scattering method using silica nanoparticles as probe. **Chinese Chemical Letters**, v. 28, n. 5, p. 1104–1110, maio 2017.

FANKHAUSER II, F. Anwendung der statischen und dynamischen Lichtstreuung – Eine Übersicht. **Klinische Monatsblätter für Augenheilkunde**, v. 227, n. 03, p. 194–198, mar. 2010.

FROMAGER, B. et al. Recent Advances in Electrospun Fibers for Biological Applications. **Macromol**, v. 3, n. 3, p. 569–613, 16 ago. 2023.

GERASSIMIDOU, S. et al. Characterisation and composition identification of waste-derived fuels obtained from municipal solid waste using thermogravimetry: A review. **Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy**, v. 38, n. 9, p. 942–965, set. 2020.

GIRALDO TORRES, L. R. et al. Mesoporous silica nanoparticles obtention, functionalization and biomedical applications: a review. **Dyna (Medellín, Colombia)**, v. 87, n. 215, p. 239–253, 2020.

GO, M.-R. et al. Interactions between Food Additive Silica Nanoparticles and Food Matrices. **Frontiers in Microbiology**, v. 8, p. 1013, 7 jun. 2017.

GREASLEY, S. L. et al. Controlling particle size in the Stöber process and incorporation of calcium. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 469, p. 213–223, maio 2016.

GROOVER, M. P. **Introduction to manufacturing processes**. Hoboken, NJ: Wiley, 2012.

HARDING, S. E.; JUMEL, K. Light Scattering. **Current Protocols in Protein Science**, v. 11, n. 1, fev. 1998.

HONARY, S.; ZAHIR, F. Effect of Zeta Potential on the Properties of Nano-Drug Delivery Systems - A Review (Part 1). **Tropical Journal of Pharmaceutical Research**, v. 12, n. 2, p. 255–264, 9 maio 2013.

HUANG, Y. et al. Silica nanoparticles: Biomedical applications and toxicity. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, v. 151, p. 113053, jul. 2022.

- IMANIAN GHAZANLOU, S. et al. Pulse and direct electrodeposition of Ni–Co/micro and nanosized SiO₂ particles. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 33, n. 10, p. 1067–1079, 27 jul. 2018.
- JAGANATHAN, H.; GODIN, B. Biocompatibility assessment of Si-based nano- and micro-particles. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 64, n. 15, p. 1800–1819, dez. 2012.
- JEELANI, P. G. et al. Multifaceted Application of Silica Nanoparticles. A Review. **Silicon**, v. 12, n. 6, p. 1337–1354, jun. 2020.
- JIN, X. et al. Synthesis of Hierarchically Ordered Porous Silica Materials for CO₂ Capture: The Role of Pore Structure and Functionalized Amine. **Inorganics**, v. 10, n. 7, p. 87, 21 jun. 2022.
- KAUR, I. et al. Dispersion of Nanomaterials in Aqueous Media: Towards Protocol Optimization. **Journal of Visualized Experiments**, n. 130, p. 56074, 25 dez. 2017.
- LANGMUIR, I. THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, set. 1918.
- LIANG, X. et al. Controlled synthesis of monodisperse silica particles. **Micro & Nano Letters**, v. 11, n. 9, p. 532–534, set. 2016.
- LIM, J. et al. Characterization of magnetic nanoparticle by dynamic light scattering. **Nanoscale Research Letters**, v. 8, n. 1, p. 381, dez. 2013.
- LIU, B. et al. Synthesis of organic–inorganic hybrid microspheres and the corresponding mesoporous silica nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 411, p. 98–104, dez. 2013.
- M. Z. A. RAFIQUEE et al. Polarographic study on parathion in micellar media. 30 abr. 2005.
- MALVERN PANALYTICAL. **Zetasizer Advance Range - Light Scattering for every application**. Malvern Panalytical, , 2020.
- MARTIN, A. H. et al. Cellulosic nanocomposites. A review. **BioResources**, v. 3, n. 3, p. 929–980, ago. 2008.
- MAURYA, N. S.; MITTAL, A. K.; CORNEL, P. Evaluation of adsorption potential of adsorbents: a case of uptake of cationic dyes. **Journal of Environmental Biology**, v. 29, n. 1, p. 31–36, jan. 2008.
- MCNEIL, S. E. (ED.). **Characterization of Nanoparticles Intended for Drug Delivery**. Totowa, NJ: Humana Press, 2011. v. 697
- MEDEIROS, E. S. et al. Solution blow spinning: A new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, n. 4, p. 2322–2330, 15 ago. 2009.
- MIAO, Y. et al. Optimized mesoporous silica nanoparticle-based drug delivery system with removable manganese oxide gatekeeper for controlled delivery of doxorubicin. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 592, p. 227–236, jun. 2021.

MILEWSKA-DUDA, J.; DUDA, J. T. New BET-like models for heterogeneous adsorption in microporous adsorbents. **Applied Surface Science**, v. 196, n. 1–4, p. 115–125, ago. 2002.

MOHAMMADI-JAM, S.; WATERS, K. E.; GREENWOOD, R. W. A review of zeta potential measurements using electroacoustics. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 309, p. 102778, nov. 2022.

MONAHAN, A. R. Thermal degradation of polyacrylonitrile in the temperature range 280–450°C. **Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry**, v. 4, n. 10, p. 2391–2399, out. 1966.

MORAIS, R. P. et al. Skin interaction, permeation, and toxicity of silica nanoparticles: Challenges and recent therapeutic and cosmetic advances. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 614, p. 121439, fev. 2022.

MUFLIKHAH et al. The impact of reaction time on the hierarchical structure of mesoporous silica synthesized via modified stöber method. **Journal of Porous Materials**, v. 31, n. 3, p. 969–977, jun. 2024.

NAAZ, H. et al. Silica nanoparticles synthesis and applications in agriculture for plant fertilization and protection: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 21, n. 1, p. 539–559, fev. 2023.

Nanocomposite science and technology. **Materials Today**, v. 6, n. 11, p. 52, nov. 2003.

NASCIMENTO, A. R. et al. Síntese e caracterização de materiais mesoporosos modificados com níquel para a captura de CO₂. **Cerâmica**, v. 60, n. 356, p. 482–489, dez. 2014.

NATARAJ, S. K.; YANG, K. S.; AMINABHAVI, T. M. Polyacrylonitrile-based nanofibers—A state-of-the-art review. **Progress in Polymer Science**, v. 37, n. 3, p. 487–513, mar. 2012.

ODIAN, G. **Principles of polymerization**. 4th ed ed. Hoboken (N.J.): J. Wiley & sons, 2004.

PARK, S. K.; KIM, K. D.; KIM, H. T. Preparation of silica nanoparticles: determination of the optimal synthesis conditions for small and uniform particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 197, n. 1–3, p. 7–17, fev. 2002.

PEIRA, E. et al. Positively charged microemulsions for topical application. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 346, n. 1–2, p. 119–123, 4 jan. 2008.

POPKOV, A. V. et al. Solution blow spinning of PLLA/hydroxyapatite composite scaffolds for bone tissue engineering. **Biomedical Materials**, v. 16, n. 5, p. 055005, 1 set. 2021.

PRASAD, P. V.; SHRIVASTAV, T. G. Nanotechnological Contribution to Drug Delivery System: A Reappraisal. **Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology**, v. 05, n. 03, p. 194–199, 2014.

R. ALHARBI, A. et al. Highly Hydrophilic Electrospun Polyacrylonitrile/ Polyvinylpyrrolidone Nanofibers Incorporated with Gentamicin as Filter Medium for Dam Water and Wastewater Treatment. **Journal of Membrane and Separation Technology**, v. 5, n. 2, p. 38–56, 27 jul. 2016.

RAHAMAN, M. S. A.; ISMAIL, A. F.; MUSTAFA, A. A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 8, p. 1421–1432, ago. 2007.

RAHMAN, I. A.; PADAVETTAN, V. Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites—a review. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, p. 1–15, 2012.

RAVAL, N. et al. Importance of Physicochemical Characterization of Nanoparticles in Pharmaceutical Product Development. Em: **Basic Fundamentals of Drug Delivery**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 369–400.

RIBEIRO, L. S. et al. Silica nanoparticles functionalized with a thermochromic dye for textile applications. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 14, p. 5085–5092, jul. 2013.

RODRIGUEZ-LOYA, J.; LERMA, M.; GARDEA-TORRESDEY, J. L. Dynamic Light Scattering and Its Application to Control Nanoparticle Aggregation in Colloidal Systems: A Review. **Micromachines**, v. 15, n. 1, p. 24, 22 dez. 2023.

SAKHO, E. H. M. et al. Dynamic Light Scattering (DLS). Em: **Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization**. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 37–49.

SHAJI, A.; ZACHARIAH, A. K. Surface Area Analysis of Nanomaterials. Em: **Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization**. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 197–231.

SINGH, M. K.; SINGH, A. Thermogravimetric analyzer. Em: **Characterization of Polymers and Fibres**. [s.l.] Elsevier, 2022. p. 223–240.

SOBRAL, F. et al. PVDF/KNO₃ Composite Sub-Microfibers Produced by Solution Blow Spinning as a Hydrophobic Matrix for Fertilizer Delivery System. **Polymers**, v. 14, n. 5, p. 1000, 1 mar. 2022.

STETEFELD, J.; MCKENNA, S. A.; PATEL, T. R. Dynamic light scattering: a practical guide and applications in biomedical sciences. **Biophysical Reviews**, v. 8, n. 4, p. 409–427, dez. 2016.

STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 26, n. 1, p. 62–69, jan. 1968.

SWAMINATHAN, S.; MUTHUMANICKAM, A.; IMAYATHAMIZHAN, N. M. An effective removal of methylene blue dye using polyacrylonitrile yarn waste/graphene oxide nanofibrous composite. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, n. 11, p. 3499–3508, nov. 2015.

TAN, N. P. et al. Fresh and Uncalcined Solution Blow Spinning - Spun PAN and PVDF Nanofiber Membranes for Methylene Blue Dye Removal in Water. **Journal of Membrane Science and Research**, v. 7, n. 3, jul. 2021.

UL-HAMID, A. **A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy**. Cham: Springer International Publishing, 2018.

USKOKOVIĆ, V. Dynamic Light Scattering Based Microelectrophoresis: Main Prospects and Limitations. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 33, n. 12, p. 1762–1786, 15 nov. 2012.

VAZQUEZ, N. I. et al. Synthesis of mesoporous silica nanoparticles by sol–gel as nanocontainer for future drug delivery applications. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 56, n. 3, p. 139–145, maio 2017.

WALCZAK, Z. K. **Processes of fiber formation**. 1st ed ed. Amsterdam: Elsevier, 2002.

WANG, J. et al. Adsorption of CO₂ by amine-modified novel nanomaterials. **Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C**, v. 126, p. 103154, jun. 2022.

WANG, X.-D. et al. Preparation of spherical silica particles by Stober process with high concentration of tetra-ethyl-orthosilicate. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 341, n. 1, p. 23–29, jan. 2010.

XU, P. et al. A facile method for preparation of hollow mesoporous silica sphere and its application. **Materials Letters**, v. 205, p. 20–23, out. 2017.

ZANONI, E. T. et al. Avaliação da atividade antimicrobiana e adsortividade de nanopartículas de sílica dopadas com CuO. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 24, n. 1, p. e-12309, 2019.

ZHAO, S. et al. One-step synthesis of core-shell structured mesoporous silica spheres templated by protic ionic liquid and CTAB. **Materials Letters**, v. 178, p. 35–38, set. 2016.