

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –  
PPGE3M

**Síntese por *Electrospinning* de fibras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e  
caracterização microestrutural e de propriedades ópticas**

Gisele Cristina Leindecker

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre - RS

2013

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –  
PPGE3M

**Síntese por *Electrospinning* de fibras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e  
caracterização microestrutural e de propriedades ópticas**

Gisele Cristina Leindecker

Engenheira Química

Dissertação de mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre – RS

2013

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), na área de concentração Ciências e Tecnologia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Co-orientadora: Profa. Dra. Annelise Kopp Alves

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Wilson Acchar

Profa. Dra. Alice Osório

Prof. Dr. Nílson Romeu Marcílio

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGE3M

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Professor Carlos Pérez Bergmann, pelos ensinamentos, pela oportunidade e excelente orientação nesta dissertação de mestrado.

A minha co-orientadora, Prof. Dra. Annelise Kopp Alves, por toda sua assistência, generosidade.

A todos os colegas do LACER, em especial ao oitavo andar e aos alunos de IC Nicole, Mateus e Stéfani, pela colaboração.

Aos amigos, Fabiana, Luciana, Marcieli, Matheus, Priscila, Ramaugusto e Rubia, pelo apoio, paciência, companheirismo e conhecimentos compartilhados nestes dois anos de LACER.

Ao Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) e a todos os seus colaboradores, que permitiram a finalização deste trabalho.

Ao Laboratório de Óptica do Instituto de Física pelas análises de refletância difusa e pela colaboração do Prof. Marcelo Pereira.

Ao CME pelas análises de Micrografia Eletrônica de Varredura e Micrografia Eletrônica de Transmissão.

Ao Laboratório de Propriedades Físicas dos Materiais Cerâmicos (LaPFIMC) da UFRN, e em especial ao Professor Wilson Acchar, pelos seis meses de orientação e excelente acolhida na cidade de Natal - RN.

Ao Programa Nacional de Cooperação Acadêmica (Procad), pela oportunidade de intercâmbio com a Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN.

À CAPES pelo apoio financeiro, fundamental para realização deste trabalho.

A minha família por todo amor e carinho.

# SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>IV</b>
<b>INDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>VII</b>
<b>INDICE DE TABELAS</b> .....	<b>IX</b>
<b>LISTA DE ABREVIACÕES</b> .....	<b>X</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>XI</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>XII</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>3</b>
2.1 Objetivo Geral .....	3
2.2 Objetivos Específicos .....	3
<b>3 LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA</b> .....	<b>4</b>
<b>4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>5</b>
4.1 Nanotecnologia, nanoestruturas e nanofibras .....	5
4.1.1 Aplicações de nanofibras .....	6
4.2 <i>Electrospinning</i> .....	9
4.2.1 Fatores que influenciam o processo .....	13
4.3 <i>Electrospinning</i> de materiais cerâmicos .....	19
4.4 Nióbio .....	21
4.4.1 Histórico e aplicações .....	21
4.4.2 Ocorrência do minério de nióbio, reservas e produção .....	23
4.4.3 Propriedades .....	23
4.4.4 Interação entre nióbio e oxigênio .....	24
4.4.5 Nanofibras de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	28
<b>5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>31</b>
5.1 Materiais .....	32
5.2 Métodos .....	33
5.2.1 <i>Electrospinning</i> .....	33

5.2.2 Tratamento térmico.....	34
5.3 Métodos de caracterização.....	34
5.3.1 Análise térmica .....	34
5.3.2 Caracterização morfológica .....	35
5.3.3 Cristalinidade .....	35
5.3.4 Presença de grupos funcionais.....	35
5.3.5 Área superficial .....	36
5.3.6 Caracterização das propriedades ópticas.....	36
<b>6 Resultados e discussão .....</b>	<b>38</b>
6.1 Obtenção das fibras.....	38
6.1.1 Influência da variação da tensão .....	39
6.1.2 Tratamento térmico.....	44
6.2 Caracterização.....	50
6.2.1 Microestrutura.....	50
6.3 Propriedades ópticas .....	53
<b>7 CONCLUSÕES.....</b>	<b>57</b>
<b>8 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>58</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>59</b>

## INDICE DE FIGURAS

Figura 4.1 - Diferentes morfologias de nanoestruturas: A) Nanofios de prata <sup>[12]</sup> ; B) Nanofibras de policaprolactone (PCL) <sup>[13]</sup> ; C) Nanotubos de telúrio <sup>[12]</sup> ;D) <i>Nanorods</i> de Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>[14]</sup> .	5
Figura 4.2 - Nanomembranas contendo nanopartículas de preenchimento para utilização em sistemas de purificação de ar <sup>[29]</sup> .	8
Figura 4.3 - Sistema Elmarco para a produção industrial de nanofibras <sup>[42]</sup> .	11
Figura 4.4 - Montagem esquemática de um sistema de <i>electrospinning</i> .	12
Figura 4.5 - Variações na forma dos jatos emitidos pela ponta de uma agulha contendo um líquido frente a um potencial elétrico crescente <sup>[47]</sup> .	13
Figura 4.6 - Efeito do aumento da tensão aplicada na formação do cone de Taylor.	17
Figura 4.7 - Diferentes morfologias de fibras cerâmicas obtidas por <i>electrospinning</i> . A) Fibras densas de óxido de titânio <sup>[63]</sup> . B) Fibras porosas de PS/THF <sup>[64]</sup> ; C) Fitas de PS/THF <sup>[64]</sup> ; D) Fibras ocas de óxido titânio <sup>[65]</sup> .	20
Figura 4.8 - Fibras de zircônia/PVP: A) recém produzidas, e B) após tratamento térmico a 700°C <sup>[66]</sup> .	21
Figura 4.9 - DRX do Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> em diferentes condições de tratamento térmico: (a) 450°C/6h; (b) 500°C/3h; (c) 600°C/3h e (d) 800°C/ 3h <sup>[83]</sup> .	27
Figura 4.10 - MEV de fibras de óxido de nióbio/PVAC: A) como sintetizadas; B) calcinadas a 500°C; C) calcinadas a 700°C; D) calcinadas a 1000°C <sup>[88]</sup> .	28
Figura 4.11 - Fibras de TiO <sub>2</sub> /Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : A) e C) antes da tratamento térmico; B) e D) após tratamento térmico <sup>[90]</sup> .	29
Figura 5.1 - Fluxograma do trabalho experimental.	31
Figura 6.1 – Imagens por MEV das fibras de PVP 15% com aumento de 850 e 1500X, respectivamente.	38

Figura 6.2 – Fotografia das fibras da solução 10% em PVP antes e após tratamento térmico, respectivamente. ....	39
Figura 6.3 – Imagens por MEV das fibras produzidas com tensão de 14, 15 e 16 kV, respectivamente. ....	41
Figura 6.4 – Variação do diâmetro médio das fibras como obtidas e após tratamento térmico em função da tensão. ....	42
Figura 6.5 – Imagens por MEV das fibras obtidas a 15kV sem tratamento térmico: A) 370 X e B) 5000 X. ....	43
Figura 6.6 - Análise térmica das fibras de Nb/PVP produzidas por <i>electrospinning</i> . .	44
Figura 6.7 - Espectro de FTIR da solução polimérica, das fibras sem tratamento térmico (STT) e após a tratamento térmico a 600 e 700 °C. ....	45
Figura 6.8 – Imagens por MEV das fibras após tratamento térmico a 800 °C: aumento de 1300X e em detalhe, 12000X. ....	46
Figura 6.9 –Imagens por MEV das fibras obtidas a 15 kV, antes e após tratamento térmico e respectivo histogramas do distribuição de tamanho de seus diâmetros. .	47
Figura 6.10 – Imagens por MEV das fibras assim como sintetizadas (STT) e tratadas termicamente a 600 e 700 °C. ....	49
Figura 6.11 – Imagens por MET das fibras após tratamento térmico a: A) 600°C e B) 700°C. ....	50
Figura 6.12 - Difratoograma das fibras após tratamento térmico: A) 600°C e B) 700°C. ....	51
Figura 6.13 - Espectro de reflectância difusa das fibras de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .tratadas termicamente a 600 °C e 700 °C, obtidas com tensão de 15eV. ....	53
Figura 6.14 – <i>Plot</i> de k/S em função da energia de excitação do fóton emitido da fibra TT-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , obtida via <i>electrospinning</i> , com tensão de 15 kV. ....	54
Figura 6.15 – Espectro de absorção das fibras obtidas a 15kV, após tratamento térmico. ....	56



## INDICE DE TABELAS

Tabela 4.1 - Propriedades físicas do nióbio <sup>[73]</sup> . . . . .	24
Tabela 4.2 - Principais polimorfos do Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>[82]</sup> . . . . .	25
Tabela 4.3 - Principais fases e estruturas cristalinas do Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> formadas a partir de tratamento térmico em diferentes temperaturas. . . . .	26
Tabela 5.1 - Substâncias utilizadas e sua função principal. . . . .	32
Tabela 6.1 – Diâmetros médios das fibras antes e após tratamento térmico. . . . .	48
Tabela 6.2 – Tamanho de cristalito das fibras após tratamento térmico. . . . .	52
Tabela 6.3 – Valores de <i>band gap</i> das nanofibras de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> após tratamento térmico, em função da temperatura de tratamento térmico e da tensão elétrica aplicada no processo de <i>electrospinning</i> . . . . .	54

## LISTA DE ABREVIações

k – Coeficiente de absorção óptica

S – Coeficiente de espalhamento

$\lambda$  – Comprimento de onda

ATG – Análise termogravimétrica

ATD – Análise térmica diferencial

DRX – Difração de raios X

ERD – Espectroscopia de reflectância difusa

FTIR – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

PVP – Polivinilpirrolidona

STT – Sem tratamento térmico

UV – Ultravioleta

## RESUMO

O objetivo deste estudo foi produzir, por *electrospinning*, fibras de pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), usando como precursor o nióbio metálico. A solução utilizada para o *electrospinning* foi preparada pela dissolução do precursor em ácido fluorídrico (HF), seguida da adição de ácido acético e da solução polimérica de polivinilpirrolidona (PVP). A solução final foi submetida ao processo de *electrospinning* com tensão elétrica variando de 14 a 16 kV, distância entre coletor e capilar de 13 cm e fluxo de 1,5 mL/h. As fibras obtidas foram submetidas a tratamento térmico às temperaturas de 600, 700 e 800°C por um período de 1 hora, com taxa de aquecimento de 0,8°C/min. As fibras foram caracterizadas através de análises térmicas, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de reflectância difusa (ERD). Também foram realizadas medidas de tamanho de cristalito pela fórmula de Scherrer, diâmetro médio com auxílio do aplicativo *Image Tool* e área superficial pelo modelo proposto por Brunnauer, Emmet e Teller (BET). Os resultados indicaram que foram formadas fibras da fase hexagonal (TT-  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), e que o aumento da tensão aplicada provocou uma redução no diâmetro das fibras, sendo 90 nm, o menor diâmetro médio obtido para as fibras produzidas aplicando uma tensão de 16 kV e sinterização a 700 °C. O tamanho de cristalito médio aumentou de 18,48 para 36,08 nm, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, resultando em queda da área superficial de 43,6 para 31,3 m<sup>2</sup>/g. Os valores de *band gap* medidos variaram de 3,32 a 3,57 eV, indicando que as nanofibras são semicondutores de *gap* largo.

Palavras-chave: Pentóxido de nióbio, nanofibras, *electrospinning*.

## ABSTRACT

This study aimed to produce by electrospinning, niobium pentoxide ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) fibers, using metallic niobium as precursor. The solution used for electrospinning was prepared by dissolving the precursor in hydrofluoric acid (HF), followed by addition of acetic acid and solution of PVP polymer. The final solution was subjected to the process of electrospinning with voltage ranging from 14 to 16 kV, the distance between collector and capillary was 13 cm and flow of 1.5 mL / h. Fibers obtained were subjected to heat treatment at temperatures of 600, 700 and 800 ° C for a period of 1 hour, at a heating rate of 0.8 °C / min. Finally,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  fibers were characterized by thermal analysis, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), diffuse reflectance spectroscopy (ERD). The crystallite size was measured by the Scherrer equation, the average diameter was obtained by Image Tool and the surface area by the model proposed by Brunnauer, Emmet and Teller (BET). The results showed that fibers were formed and presented hexagonal phase ( $\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$ ), and that the increase of the voltage caused a decrease in fiber diameter, with the smallest average diameter of 90 nm, obtained for fibers produced by applying a voltage of 16 kV and sintering at 700 °C. The average crystallite size increased from 18.48 to 36.08 nm with increasing calcination temperature, resulting in decreased surface area of 43.568 to 31.344  $\text{m}^2 / \text{g}$ . The band gap values measured ranged from 3.32 to 3.57 eV, indicating that the nanofibers are wide band gap semiconductors.

Keywords: Niobium pentoxide, nanofibers, electrospinning.

# 1 INTRODUÇÃO

*Electrospinning* é um método que utiliza fontes de alta tensão e baixa corrente para produzir fibras de diâmetro reduzido, quando um jato de um material fluido é acelerado e estirado na presença de um campo elétrico externo [1-3].

O processo consiste basicamente em um reservatório para a solução, uma fonte de alta tensão e um coletor, onde as fibras serão depositadas. A solução polimérica contida no reservatório, usualmente uma seringa, é forçada a escoar por uma agulha fina ou bico injetor por ação da gravidade ou com o auxílio de uma bomba de infusão, na presença de um campo elétrico externo, até atingir o tubo coletor. Quando o campo elétrico é suficientemente intenso para superar a tensão superficial de uma dada solução polimérica, um jato de solução é formado e acelerado pelo campo elétrico na direção do eletrodo aterrado, que serve de coletor para as fibras [4].

Existem vários parâmetros de processo, como força do campo elétrico aplicado, fluxo da solução e distância de deposição, que podem alterar a morfologia e as propriedades das fibras, além das propriedades da solução polimérica, como peso molecular do polímero, solvente utilizado, viscosidade e condutividade da solução, que também influenciam na estrutura final.

Compostos a base de nióbio têm se destacado em diversas aplicações, principalmente no Brasil, que possui a maior reserva do mundo de pirocloro - mineral portador do nióbio [5]. Compostos de nióbio como catalisadores, principalmente na forma de óxidos, têm sido estudados e empregados como fase ativa, promotor e suportes em vários sistemas reacionais. Como exemplo, é possível citar o sistema catalítico  $Nb_2O_5/Al_2O_3$ . A adição de nióbio em alumina não acarreta alteração estrutural na matriz da alumina, não comprometendo assim, suas propriedades texturais [6-9].

Além disso, o pentóxido de nióbio tem apresentado resultados promissores como fotocatalisador, por apresentar valores de *gap* próximos ao  $TiO_2$ , muito

utilizado em fotocatalise, com a vantagem de ser facilmente recuperado e reciclado ao final do processo <sup>[10]</sup>.

Fibras de óxidos metálicos nanoestruturadas produzidas por *electrospinning* têm grande potencial tecnológico e industrial. Materiais nanoestruturados apresentam características diferentes de um material tradicional, em especial a condutividade elétrica, que é aumentada consideravelmente em nanomateriais. Catalisadores na forma de fibras vêm sendo largamente utilizados por serem autosuportados e apresentarem elevada área superficial, proporcionando maior contato entre os reagentes e os sítios ativos. Contudo, na técnica de *electrospinning*, as propriedades finais dos materiais sintetizados dificilmente podem ser previstas sem o controle dos parâmetros de processo, incluindo o tratamento térmico muitas vezes necessário para obtenção das fases cristalinas de interesse.

Portanto, para a obtenção de materiais nanoestruturados na forma de fibras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> através da técnica de *electrospinning*, é fundamental o entendimento da correlação entre o que se quer obter (características microestruturais e propriedades finais de interesse das nanofibras sintetizadas) com as características dos precursores e do veículo polimérico empregados, e os parâmetros de processo, como tensão do campo elétrico aplicado, e do tratamento térmico a que as fibras são submetidas após o *electrospinning* propriamente dito. Neste contexto se insere este trabalho.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho teve como objetivo a obtenção por *electrospinning* de fibras de pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), a partir de nióbio metálico, avaliando a influência de parâmetros de processo nas suas características microestruturais e propriedades ópticas.

### 2.2 Objetivos Específicos

Para o êxito desta pesquisa, os seguintes objetivos específicos foram almeçados:

- obtenção de fibras cerâmicas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pelo processamento, via *electrospinning*, do nióbio metálico em pó;
- avaliação da influência de parâmetros de preparação das fibras (concentração do polímero, tensão aplicada e temperatura de tratamento térmico) e sua relação com as características das fibras obtidas;
- caracterizar a estrutura das fibras obtidas por diferentes técnicas: Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão (MEV e MET), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia de Reflectância Difusa (ERD).

### 3 LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

Para a correta avaliação dos resultados obtidos neste trabalho de pesquisa devem ser consideradas as seguintes limitações experimentais:

- quanto ao processamento por *electrospinning*, somente foram levadas em consideração variáveis de processo como: tensão aplicada, distância entre o sistema coletor e a agulha, vazão do material. Variações como temperatura e umidade ambiente foram desconsideradas;

- tendo em vista que os ensaios realizados para a caracterização possuem erros inerentes às próprias técnicas utilizadas, deve-se considerar os valores obtidos preferencialmente de forma comparativa, e não em termos absolutos.



## 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 Nanotecnologia, nanoestruturas e nanofibras

Nanotecnologia é um termo usado para designar o estudo da manipulação das propriedades de átomos e moléculas para obter novas funcionalidades e materiais. A nanotecnologia se refere à ciência e engenharia relativas a materiais, estruturas e dispositivos que possuam pelo menos uma de suas dimensões medida em nanômetros (geralmente entre 1 e 100 nm). O setor comercial, no entanto, permite maior flexibilidade para a classificação de nanotecnologia, com medidas de até 500 nm<sup>[11]</sup>.

Dependendo da maneira como são produzidas, as nanoestruturas apresentam diferentes morfologias. Elas podem ser obtidas na forma de nanofios, nanotubos, *nanorods* ou nanofibras<sup>[12]</sup>. A Figura 4.1 apresenta diferentes configurações de nanoestruturas:

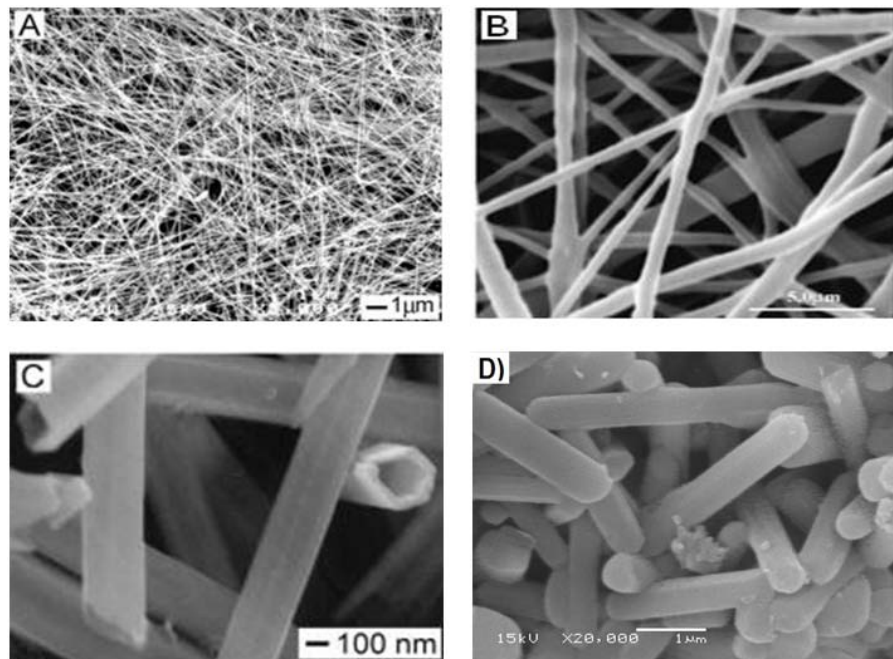


Figura 4.1 - Diferentes morfologias de nanoestruturas: A) Nanofios de prata<sup>[12]</sup>; B) Nanofibras de policaprolactone (PCL)<sup>[13]</sup>; C) Nanotubos de telúrio<sup>[12]</sup>; D) *Nanorods* de  $Mg_2B_2O_5$ <sup>[14]</sup>.

Dentre as nanoestruturas formadas na matriz, que pode ser cerâmica, metálica ou polimérica, destacam-se as nanofibras.

Nanofibras são nanomateriais lineares de estado sólido, cujos diâmetros variam de 100 a 500 nm <sup>[15]</sup>, e que possuem boa flexibilidade e comprimentos maiores que mil vezes seus diâmetros. A alta área superficial específica, combinada à flexibilidade e resistência elevada, faz com que as nanofibras possam ser utilizadas nas mais diversas formas, que abrange desde o recobrimento de superfícies ao reforço de estruturas aeroespaciais <sup>[16]</sup>.

É importante ressaltar que as propriedades dos nanomateriais são distintas das apresentadas pelos materiais em macroescala. A diminuição das dimensões e o aumento da relação entre a área superficial e o volume desses materiais, alteram de forma significativa suas propriedades mecânicas, térmicas e eletrônicas, possibilitando uma gama de novas aplicações para os materiais nanoestruturados <sup>[17]</sup>.

#### 4.1.1 Aplicações de nanofibras

A elevada relação área/volume, simplicidade de processamento das nanofibras, a flexibilidade das estruturas e o desempenho mecânico superior, como rigidez e resistência à tração, comparados a outros materiais conhecidos, tornam as nanofibras muito atrativas para um amplo número de aplicações onde estruturas porosas são desejáveis.

##### 4.1.1.1 Compósitos

As nanofibras são utilizadas em compósitos para proporcionar melhoria nas suas propriedades. De acordo com Huang *et al.*<sup>[18]</sup>, elas podem apresentar propriedades mecânicas superiores às microfibras do mesmo material, gerando nanocompósitos com melhores propriedades estruturais.

Li *et al.* e Shivakumar *et al.* <sup>[19, 20]</sup> prepararam compósitos contendo nanomembranas e comprovaram um aumento bastante significativo na resistência à fratura, assim como, na resistência ao impacto do compósito produzido.

#### 4.1.1.2 *Biomedicina*

Um dos grandes desafios no tratamento de tecidos ou órgãos do corpo humano é o desenvolvimento de uma estrutura de sustentação que possa simular a matriz extracelular natural (MEC), destruída por uma doença ou defeitos congênitos [18].

A engenharia de tecidos tem como objetivo reparar, substituir, manter ou melhorar a função de um tecido ou órgão particular. Entre todos os materiais biomédicos sob avaliação, nanofibras obtidas por *electrospinning* têm demonstrado grande desempenho em ligação de células [21]. Os tecidos devem ser produzidos a partir de polímeros biocompatíveis e biodegradáveis, que irão se degradar lentamente no organismo, desaparecendo à medida que as células começam a se regenerar. A taxa de degradação deve coincidir com a taxa de regeneração do tecido e a compatibilidade deve existir, tanto na forma original, como degradada. A possibilidade de fabricar estruturas com superfícies porosas facilita a adesão celular, permite a difusão de nutrientes do sangue e imita as propriedades mecânicas do tecido natural [22].

Nanofibras obtidas via *electrospinning* também têm sido propostas para reconstituição de tecidos ou estruturas que possam ser aplicadas em cartilagens [23], ossos [24], vasos sanguíneos artificiais [25], nervos [21] e coração [26]. Utilizando um polímero biocompatível, as nanofibras podem ser depositadas como uma camada fina e porosa, sobre próteses médicas implantadas no corpo humano. Esta película de revestimento com estrutura fibrosa funciona como interface entre a prótese e os tecidos do receptor. Com este método, espera-se reduzir a incompatibilidade entre o tecido e o dispositivo, evitando assim, a rejeição após a implantação.

#### 4.1.1.3 *Biossensores*

Os biossensores normalmente são constituídos por uma membrana biofuncional e um transdutor. Dentre os parâmetros que podem afetar o desempenho de um sensor, destaca-se a sensibilidade, que depende diretamente das propriedades da membrana, e é fundamental na detecção de gases e substâncias biológicas em baixa concentração. Para melhorar a sensibilidade usam-se filmes com maior área de superfície por unidade de volume, fornecendo uma

oportunidade para a utilização de nanofibras de polímeros integradas nos biossensores [26, 27].

#### 4.1.1.4 Filtros

Quanto menor o diâmetro das fibras da estrutura do dispositivo de filtração, maior a eficiência do filtro, uma vez que a dimensão dos poros presentes nas estruturas do filtro é reduzida, o que favorece o aumento da sua densidade. Esta organização estrutural é importante para a captura das partículas sólidas ou líquidas que estão sendo filtradas. Devido à elevada relação área de superfície/volume, as partículas com dimensões menores que  $0,5 \mu\text{m}$  podem ser facilmente retidas através das nanofibras obtidas por *electrospinning* [18, 28].

Além do elevado desempenho, os filtros de nanofibras também oferecem baixa resistência ao ar em função da espessura da fibra. Estes filtros também são utilizados em sistemas de purificação de ar. A Figura 4.2, mostra imagens obtidas por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) de nanomembranas contendo nanopartículas de preenchimento para utilização em sistemas de purificação de ar [29].

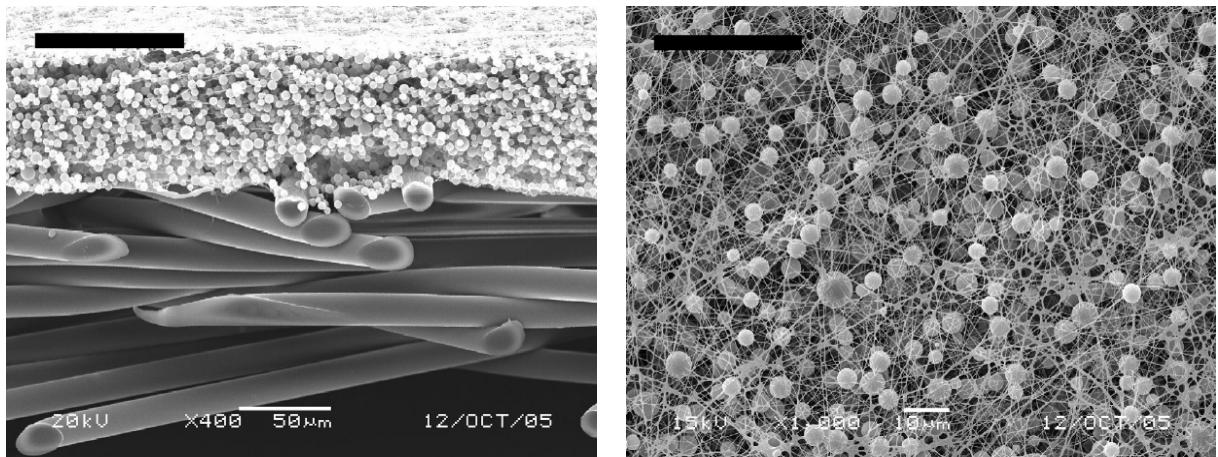


Figura 4.2 - Nanomembranas contendo nanopartículas de preenchimento para utilização em sistemas de purificação de ar [29].

#### 4.1.1.5 Catalisadores

Catalisadores na forma de fibras apresentam diversas vantagens em relação aos catalisadores particulados ou suportados em alumina, como ausência da necessidade de um suporte (auto-suportados), elevada área superficial, proporcionando maior contato entre os reagentes e os sítios ativos, e ausência de poros fechados, diminuindo assim problemas de difusão, principalmente em reações em meio líquido.

Nos últimos anos, alguns estudos foram realizados utilizando catalisadores de fibras obtidas por *electrospinning*. A atividade catalítica de fibras de óxido de cério dopadas com cobre, aplicadas para a combustão do metano em meio controlado, foi avaliada por Ponteli <sup>[30]</sup>. Os resultados mostraram que as fibras apresentaram conversões significativas e atingiram temperaturas altas, além de liberarem pequenas quantidades de nitrogenados durante o processo de queima, o que é de extrema importância para a combustão catalítica <sup>[30]</sup>.

A influência da área superficial e da cristalinidade na fotoreatividade de fibras de óxido de titânio, foram estudadas por Alves <sup>[31]</sup>, que observou melhor eficiência das fibras como catalisador quando tratadas a temperaturas mais elevadas, pois o aumento da temperatura durante o tratamento térmico resulta em aumento da cristalinidade e da área superficial das fibras produzidas.

## 4.2 *Electrospinning*

*Electrospinning* é uma técnica simples e versátil que utiliza forças eletrostáticas para produzir fibras muito finas a partir de uma solução polimérica <sup>[32]</sup>. Este método utiliza fontes de alta tensão (5-50kV) e baixa corrente (0,5-1 $\mu$ A) para produzir fibras de diâmetro reduzido, quando um jato de um material fluido é acelerado e estirado na presença de um campo elétrico externo <sup>[1-3]</sup>.

O comportamento das gotas e dos jatos de líquidos eletricamente carregados vem sendo investigado há alguns séculos. De acordo com Stanger *et al.* <sup>[33]</sup>, no ano de 1500, William Gilbert iniciou a descrição do comportamento dos fenômenos magnéticos e eletrostáticos em fluidos, revelando que uma porção de âmbar

friccionada de maneira a acumular cargas elétricas, em contato com uma gota de água, origina um cone do qual pequenas gotas são expelidas. Esta experiência foi a primeira observação registrada do *electrospraying* <sup>[34]</sup> – dispersão de um jato líquido em forma de microgotículas, a qual, posteriormente, dará origem ao *electrospinning* <sup>[35]</sup>.

A primeira descrição de um processo reconhecido como *electrospinning*, foi estabelecida nos Estados Unidos, por J. F. Cooley, em 1902 <sup>[36]</sup>.

A partir da década de 30, vislumbrando a grande aplicabilidade de nanofibras na indústria têxtil, Formhals <sup>[37-40]</sup> patenteou diversos processos de fabricação de fibras sintéticas. Mas, foi na década de 90 que esta técnica foi redescoberta por Doshi e Reneker <sup>[41]</sup> como fonte potencial para a produção de material nanoestruturado, dado o seu interesse no campo da Nanotecnologia.

Um dos grandes desafios desta técnica é a sua exposição em ambientes industriais, devido à reduzida relação produção/tempo, em comparação aos processos convencionais de produção de fibras. A técnica industrial designada “*dryspinning*” fabrica filamentos à taxa de 200 a 1500 m/min, enquanto os filamentos criados pelo processo de *electrospinning* são obtidos a uma taxa de 30 m/min <sup>[42]</sup>.

No entanto, reconhecidas as limitações, existem empresas no mercado dedicadas à utilização das fibras obtidas por esta técnica, que estão fortemente empenhadas na aplicação dos benefícios oferecidos pelas nanofibras nos seus produtos. Empresas como a Donaldson Inc., Spider-Web e Donaldson Endurance são provavelmente, desde os anos 70, as maiores produtoras de filtros de ar e de combustível baseados em nanofibras <sup>[42]</sup>. A Figura 4.3 apresenta um sistema de produção industrial de nanofibras.



Figura 4.3 - Sistema Elmarco para a produção industrial de nanofibras <sup>[42]</sup>.

De maneira resumida, o processo de *electrospinning* consiste em um reservatório para a solução, uma fonte de alta tensão e um coletor, onde as fibras serão depositadas, como pode ser visto na Figura 4.4.

O coletor pode ser plano e estacionário ou cilíndrico e rotativo. Coletores estacionários levam a formação de fibras com orientação randômica. O uso de coletores rotativos pode gerar malhas com fibras alinhadas e o grau de anisotropia varia com a velocidade de rotação <sup>[43]</sup>.

A solução polimérica contida no reservatório, usualmente uma seringa, é forçada a escoar por uma agulha fina ou bico injetor por ação da gravidade ou com o auxílio de uma bomba de infusão, na presença de um campo elétrico externo, até atingir o tubo coletor, situado a uma distância de 10 a 25 cm.

Durante este percurso, as cadeias poliméricas são primeiramente polarizadas e posteriormente atraídas pelas cargas acumuladas para formar este campo elétrico, criando o chamado cone de Taylor <sup>[44]</sup>, ou seja, uma gotícula em forma de cone formada na ponta do capilar.

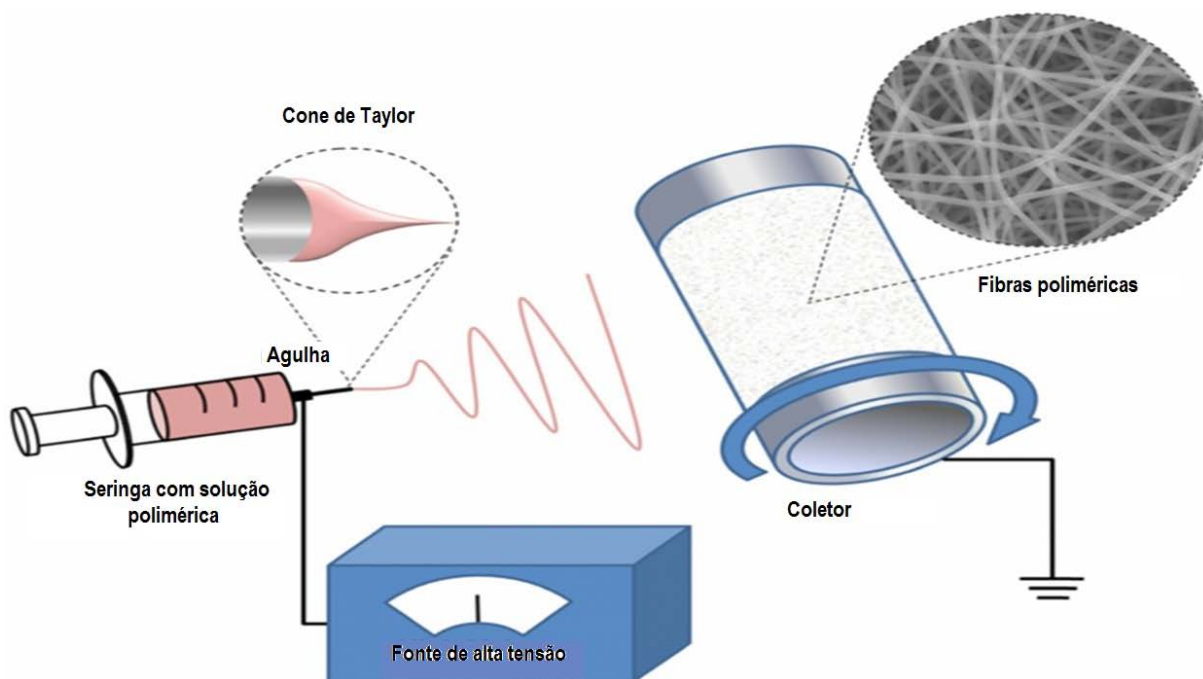


Figura 4.4 - Montagem esquemática de um sistema de *electrospinning*.

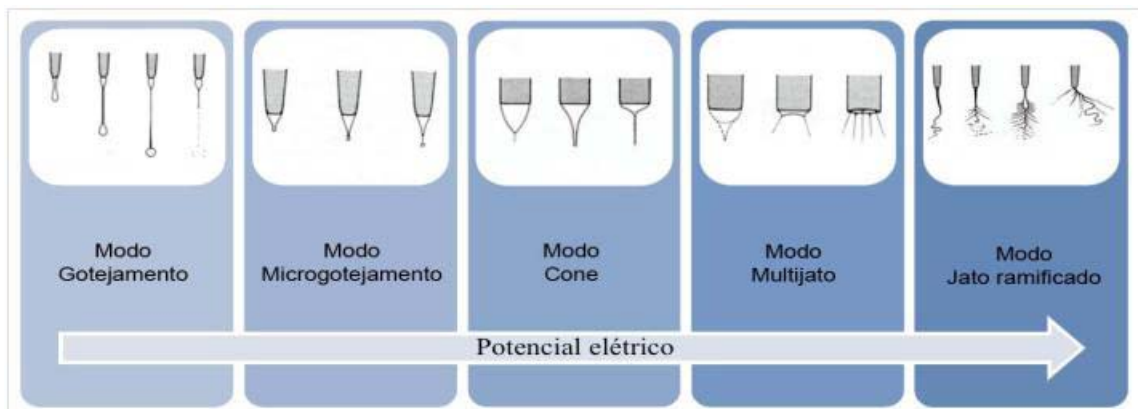
Quando o campo elétrico é suficientemente intenso para superar a tensão superficial de uma dada solução polimérica, um jato de solução é formado e acelerado pelo campo elétrico na direção do eletrodo aterrado, que serve de coletor para as fibras. As fibras são formadas enquanto o jato está sendo acelerado, ou seja, durante o tempo no qual o jato da solução é formado a partir do bico injetor até atingir o coletor. Isto acontece porque ocorre o alongamento do jato e a evaporação do solvente, fazendo com que as cadeias fiquem cada vez mais juntas, levando assim a deposição da fibra seca no coletor <sup>[4]</sup>.

Ao longo do período de alongamento, a solução passa por duas regiões distintas: uma estável e a outra instável. A região estável apresenta baixa aceleração e fluxo laminar, nessa etapa existe uma interação entre a superfície livre do líquido e o campo elétrico externo, fazendo com que o polímero se alongue menos, mas de forma uniforme. A região instável possui alta aceleração e representa a zona de transição entre o estado líquido e sólido do polímero, onde o alongamento é mais intenso e a trajetória apresenta formato espiral <sup>[45, 46]</sup>.



Além da formação da instabilidade, o fluido sofre cargas de repulsão radiais, dividindo-o em pequenos filamentos, processo chamado de espalhamento (*splaying*) [2].

O processo de produção de fibras apresenta diferentes formas de gotejamento, que dependem da atração do líquido ao tubo coletor aterrado devido à ação do campo elétrico externo, e da redução da tensão superficial devido ao acúmulo de cargas da gota [47,48]. A Figura 4.5, ilustra cada tipo de jato em relação ao aumento do potencial elétrico.



**Figura 4.5 - Variações na forma dos jatos emitidos pela ponta de uma agulha contendo um líquido frente a um potencial elétrico crescente [47].**

Quando a força elétrica aplicada for nula ou muito fraca, há formação de gotículas milimétricas na ponta do capilar, representado na Figura 4.5 pelo modo de gotejamento e microgotejamento. À medida que o potencial elétrico aplicado aumenta, observa-se a formação do cone de Taylor que passa a ser instável quando o potencial for superior ao potencial necessário para a formação do cone, e assim, mais jatos começam a emergir da superfície do líquido [47, 48]. O modo jato ramificado ocorre em potenciais ainda maiores deixando-o sem espessura uniforme de modo que os demais jatos sejam emitidos em várias direções [30].

#### 4.2.1 Fatores que influenciam o processo

A formação estrutural das fibras produzidas por *electrospinning* sofrem influência de alguns parâmetros, como: propriedades da solução, parâmetros de operação do processo e fatores ambientais.

#### 4.2.1.1 Parâmetros da solução polimérica

As propriedades da solução, dentre elas, tensão superficial, peso molecular do polímero, concentração, viscosidade, volatilidade e condutividade, têm grande influência no processo de *electrospinning* e na morfologia das fibras. Contudo, os efeitos das propriedades da solução são difíceis de isolar, uma vez que, a alteração de um parâmetro pode influenciar outras propriedades da solução. Por exemplo, a variação da concentração afetará a tensão superficial, como também a viscosidade.

Tensão superficial: A tensão superficial refere-se à tensão aproximada na camada superficial de um fluido. O início do processo de *electrospinning* depende do carregamento da solução para superar a tensão superficial. Esta propriedade é um dos fatores, além da densidade e viscoelasticidade, que influenciam a formação de fibras com aglomerações de polímero em forma de gotas <sup>[49]</sup>. Uma tensão superficial elevada inibe o processo de *electrospinning*, devido à instabilidade do jato e à pulverização de microgotas direcionadas ao coletor.

O etanol é um solvente com baixa tensão superficial, facilitando a formação de fibras contínuas. Outra maneira de reduzir a tensão superficial é com o uso de surfactantes <sup>[41]</sup>.

Essa propriedade depende, não só da natureza do fluido, mas também da sua temperatura e do meio envolvente. Geralmente, a tensão superficial diminui com a temperatura, pois as forças de coesão diminuem com o aumento da agitação térmica. A influência do meio exterior é devido às moléculas do meio exercerem ações contrárias sobre as moléculas situadas na superfície do líquido.

Peso molecular e concentração do polímero: O aumento do peso molecular do polímero (que depende de seu grau de polimerização) e o aumento de sua concentração na solução aumentam o nível de entrelaçamento entre as cadeias de polímeros, gerando um aumento da viscosidade da solução. Este entrelaçamento entre as cadeias poliméricas é o responsável por evitar a quebra do jato de solução que está sendo alongada <sup>[11]</sup>.

Koombhongse *et al.* <sup>[50]</sup>, produziu fibras de 10% polieterimida em hexafluoro-2-propanol e observou que, para valores maiores de peso molecular e concentração do polímero, ocorre a formação de fibras achatadas, na forma de fitas.

Gupta *et al.* [51], sintetizou polimetilmetacrilato (PMMA), variando o peso molecular de 12,47 a 365,7 kDa, e observou pela morfologia das nanofibras, que um baixo peso molecular origina a formação de glóbulos, em vez de fibras, e uma solução de elevado peso molecular origina fibras com diâmetros maiores.

Outros estudos indicam que existe uma concentração mínima necessária para estabelecer estruturas fibrosas, e uma concentração máxima, a partir da qual a solução não pode ser utilizada [52].

Além do efeito nas propriedades reológicas (viscosidade e elasticidade da solução), o peso molecular de um polímero tem efeito significativo sobre as propriedades elétricas, como a condutividade e a resistência dielétrica da solução [53].

Viscosidade da solução: A viscosidade é a medida da resistência ou fricção interna de uma substância ao escoamento quando se encontra sujeita a uma tensão tangencial, e é determinada pelo peso molecular e concentração do polímero. Com o aumento da viscosidade, a gota de material submetida ao campo elétrico deixa de ser semi-esférica e assume uma forma cônica, além de aumentar o comprimento do jato no fluxo estacionário/laminar. O diâmetro das fibras aumenta com o aumento da viscosidade, de maneira proporcional ao aumento do comprimento do jato [31].

A Equação 4.1 [31] fornece a dependência do diâmetro da fibra com a viscosidade da solução:

$$d \approx \sqrt{\eta} \quad \text{Equação 4.1}$$

Onde  $d$  é o diâmetro da fibra e  $\eta$  é a viscosidade da solução.

Uma das condições necessárias para ocorrer *electrospinning* consiste em garantir um peso molecular do polímero suficiente e, conseqüentemente, um nível aceitável de viscosidade da solução, para que ocorram os entrelaçamentos da cadeia polimérica. Aumentando a viscosidade e o peso molecular do polímero, o nível de entrelaçamento da solução aumenta, evitando assim a quebra do jato durante o processo de *electrospinning* [11].

Quando a viscosidade da solução é muito baixa, pode ocorrer formação de microgotas, em vez do jato fibroso. Existe uma viscosidade mínima para cada solução para que as fibras se formem sem contas <sup>[54]</sup>. Com o aumento da viscosidade, ocorre uma mudança gradual no formato das gotas, de esférica para fusiforme até fibra contínua <sup>[43]</sup>.

Volatilidade do solvente: Para que a evaporação do solvente ocorra entre a ponta da agulha e o coletor, deve ser usado um solvente volátil que mantenha a integridade da solução do polímero <sup>[55]</sup>.

Se a taxa de evaporação do solvente é muito baixa, as fibras dificilmente serão formadas e haverá deposição de uma película fina de solução de polímero.

Solventes mais voláteis levam a formação de fibras com densidade elevada de poros, aumentando assim a área superficial. Solventes menos voláteis geram fibras com superfícies lisas <sup>[54]</sup>. Para solventes muito voláteis, a região adjacente à superfície da fibra pode ficar saturada de fase vapor, e assim, limitar a penetração de não solventes, podendo impedir a formação da casca, produzindo-se fibras com superfície porosa <sup>[55]</sup>.

Condutividade elétrica da solução: A condutividade de uma solução é determinada pela capacidade de movimento dos íons presentes na solução ou ainda, a facilidade com que a solução é capaz de conduzir uma corrente elétrica.

A condutividade elétrica da solução polimérica pode ser aumentada com a adição de íons. O aumento das forças eletrostáticas envolvidas propicia um alongamento maior das fibras durante o processo de *electrospinning*, gerando fibras sem contas e de diâmetros menores, ou a redução na diferença de potencial elétrico necessária para se iniciar o processo <sup>[11]</sup>.

Em soluções de baixa condutividade ocorre a formação de contas, pois o alongamento do jato é insuficiente para produzir fibras uniformes <sup>[56]</sup>. Contudo, soluções com alta condutividade são extremamente instáveis na presença de campo elétrico forte, ampliando a faixa de distribuição de diâmetros das fibras <sup>[55]</sup>.

#### 4.2.1.2 Parâmetros de processamento

Fatores externos como o fluxo e a temperatura da solução, a tensão aplicada, a corrente elétrica fornecida, o diâmetro da agulha e a distância entre a extremidade da agulha e o coletor, têm influência nas propriedades das fibras obtidas.

Tensão aplicada: O aumento da diferença de potencial elétrico entre a agulha e o coletor aumenta o campo elétrico e as forças eletrostáticas na solução, permitindo um maior alongamento do jato e gerando fibras mais finas e secas (devido à evaporação mais rápida do solvente). Porém, uma diferença de potencial elétrico muito elevada acelera o jato, diminuindo seu “tempo de voo”, e ejeta mais fluido gerando menores alongamentos e fibras de diâmetros maiores <sup>[57]</sup>.

Quando a tensão aplicada for baixa, o cone de Taylor se forma na ponta da gota pendente, conforme a tensão for aumentando, o volume da gota diminui e o cone de Taylor passa a se formar na ponta do capilar, como pode ser visto na Figura 4.6.

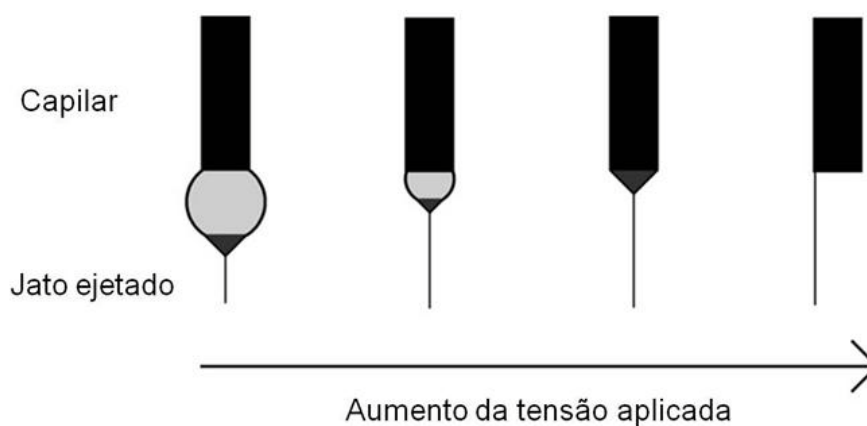


Figura 4.6 - Efeito do aumento da tensão aplicada na formação do cone de Taylor.

Existe uma tensão limite de emissão, abaixo da qual o jato de fluido não é emitido, pois se a tensão aplicada for muito pequena, as forças elétricas não conseguem superar a tensão superficial <sup>[31]</sup>.

Existe também, uma faixa ideal de tensão para um sistema polímero/solvente para formação de fibras uniformes. Em altas tensões é comum a formação de

contas, variando de fusiformes para esféricas. Isto pode ser resultado da instabilidade do Cone de Taylor <sup>[43]</sup>.

Além do formato das fibras, a alta tensão pode também afetar a cristalinidade da fibra polimérica. Um aumento na tensão aplicada favorece maior ordenação nas moléculas do polímero, resultando em maior cristalinidade <sup>[1]</sup>. No entanto, deve-se notar que é necessário um tempo mínimo para a orientação das moléculas, de modo a obter fibras de maior cristalinidade. Para isso, é exigida uma distância suficiente entre o capilar e o coletor <sup>[55]</sup>.

Fluxo da solução: O fluxo determina a quantidade de solução disponível para o *electrospinning*. A vazão da solução influencia a velocidade do jato e a taxa de transferência de material, afetando assim, o diâmetro, a morfologia e a porosidade das fibras.

Em geral, o aumento do fluxo da solução favorece o aumento do diâmetro da fibra, muito embora exista um limite do diâmetro para o sucessivo aumento do fluxo. Para uma determinada tensão, existe um fluxo correspondente para que o cone de Taylor seja estável. Fluxos muito elevados aumentam a instabilidade do jato e podem originar fibras com glóbulos, devido à elevada quantidade de solvente que deve evaporar antes de alcançar o coletor.

Distância entre a agulha e o coletor: A distância entre a agulha e o coletor tem influência na intensidade do campo elétrico e no tempo de voo das fibras <sup>[59]</sup>. É necessária uma distância mínima para a total evaporação do solvente, antes das fibras alcançarem o coletor.

Com uma distância menor entre a agulha e o coletor diminui o tempo disponível para que as fibras se alonguem e para que o solvente evapore. Pequenas distâncias aumentam o campo elétrico e aceleram o jato, diminuindo o tempo de voo da solução, levando à formação de contas e malhas ao invés de fibras. Entretanto, o efeito e o valor da distância são fortemente dependentes das características da solução, não sendo possível determinar com exatidão a distância média para o processo de *electrospinning*.

#### 4.2.1.3 Parâmetros ambientais

Umidade relativa do ar: O aumento da umidade relativa do ambiente durante o processo de *electrospinning* causa a formação de poros circulares na superfície das fibras. Isto ocorre por causa da condensação, e posterior evaporação de água nas fibras devido ao resfriamento da solução e à evaporação do solvente durante o processo de deposição. A umidade relativa do ar também afeta a taxa de evaporação do solvente, influenciando diretamente no processo <sup>[11]</sup>. Se o ambiente apresentar umidade muito alta, as fibras podem não secar durante o percurso e formar um filme sobre o coletor.

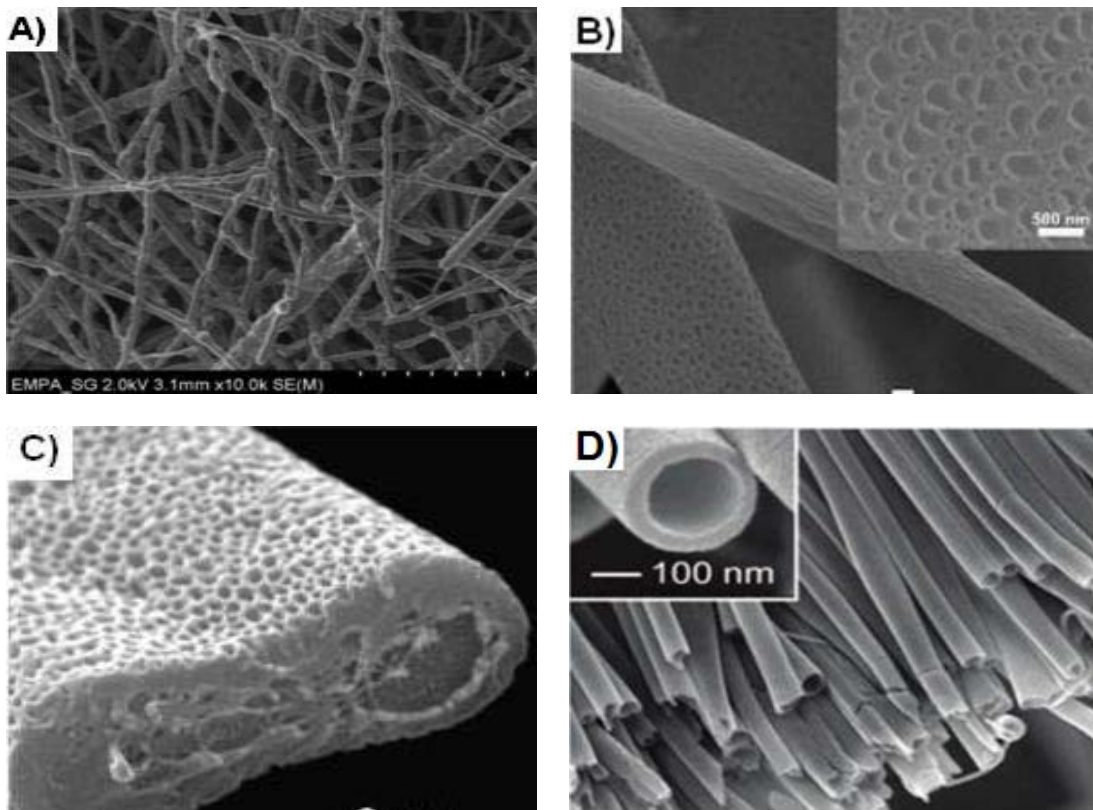
Temperatura ambiente: A temperatura do ambiente de processamento interfere diretamente na evaporação do solvente e na viscosidade do fluido. O diâmetro médio das nanofibras é alterado em consequência do efeito da temperatura sobre estes dois parâmetros <sup>[60]</sup>. Temperaturas maiores elevam a taxa de evaporação do solvente e reduzem a viscosidade da solução, gerando fibras com diâmetros menores e com distribuição de tamanho mais uniforme.

### 4.3 *Electrospinning* de materiais cerâmicos

Nanofibras cerâmicas possuem um grande número de aplicações práticas, tais como, compósitos estruturais, sensores, capacitores, resistores, diodos, baterias, sistemas de liberação de drogas e vasos sanguíneos <sup>[61]</sup>.

Os primeiros trabalhos envolvendo produção de fibras cerâmicas foram realizados por Larsen e colaboradores <sup>[62]</sup>, que produziram fibras a partir de óxidos inorgânicos e materiais híbridos (orgânicos e inorgânicos), combinando a técnica de *electrospinning* com o método sol-gel.

O *electrospinning* permite controlar a estrutura e a morfologia das fibras, que podem ser densas, porosas, na forma de fitas e tubos ocios ou preenchidos, como pode ser observado na Figura 4.7.



**Figura 4.7 - Diferentes morfologias de fibras cerâmicas obtidas por *electrospinning*. A) Fibras densas de óxido de titânio <sup>[63]</sup>. B) Fibras porosas de PS/THF <sup>[64]</sup>; C) Fitas de PS/THF <sup>[64]</sup>; D) Fibras ocas de óxido titânio <sup>[65]</sup>.**

Um dos polímeros mais utilizados no preparo da solução polimérica é o polivinilpirrolidona (PVP), pois apresenta alta solubilidade em etanol ou água e boa compatibilidade com diversos alcóxidos e sais. Outros polímeros como polivinilálcool (PVA), poliácridonitrila (PAN), polimetilmetacrilato (PMMA), e poliácido acrílico (PAA), também podem ser utilizados.

A produção de fibras de óxidos de cerâmicos envolve uma etapa de tratamento térmico, sinterização ou conversão química do precursor na fase cerâmica desejada, junto com a remoção do polímero.

A diferença entre as nanofibras de zircônia produzidas usando uma solução polimérica de PVP, assim que formadas e depois de calcinadas a 700°C, foram observadas por Ksapabutr e Panapoy <sup>[66]</sup>. As imagens das fibras são apresentadas na Figura 4.8. A dimensão e a morfologia das fibras após o tratamento térmico são diferentes das fibras assim que sintetizadas. Os autores observaram um encolhimento na fibra calcinada. Essa redução nas proporções das fibras ocorreu,



principalmente, devido à remoção do polímero durante o processo de tratamento térmico. Além disso, a fibra aparentou ser mais delicada e quebradiça que o material assim que produzido. A redução da flexibilidade das fibras pode ser resultado da alta fração cristalina e/ou da sinterização/ reticulação entre as fibras durante o processo de calcificação [30].

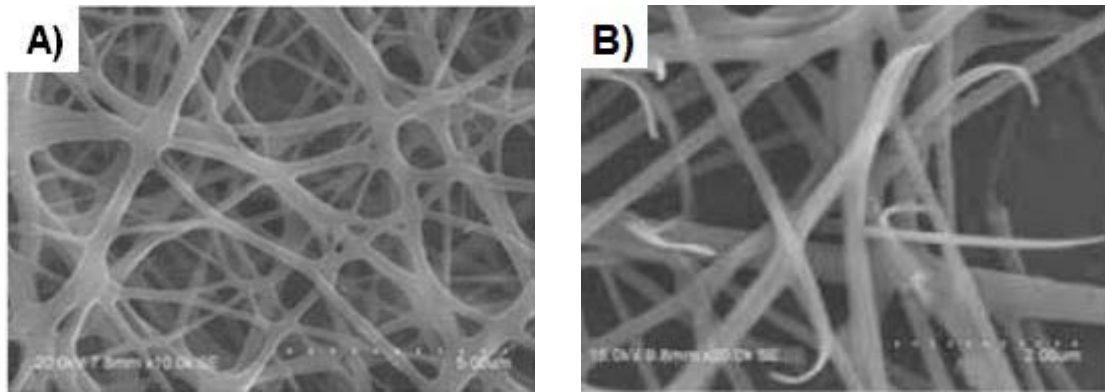


Figura 4.8 - Fibras de zircônia/PVP: A) recém produzidas, e B) após tratamento térmico a 700°C [66].

Durante a etapa de eliminação do polímero e sinterização da cerâmica, o diâmetro das fibras é reduzido. A microestrutura da fibra resultante pode ser modificada pela variação dos parâmetros de sinterização, como taxa de aquecimento, tempo de patamar e tratamento térmico posterior [43].

A evaporação do solvente resulta em porosidade nas fibras produzidas. Durante a evaporação, a solução torna-se termodinamicamente instável e ocorre uma separação em duas fases, uma com elevada concentração e outra deficiente em polímero. A fase deficiente em polímero forma os poros. A formação de poros pode ser reduzida utilizando solventes com menor pressão de vapor [67].

## 4.4 Nióbio

### 4.4.1 Histórico e aplicações

O nióbio foi descoberto no começo do século XIX pelo químico inglês Charles Hatchett, que o denominou de colúmbio (Cb) em homenagem à América, de onde foi

proveniente o mineral columbita, do qual o metal foi separado. A atual nomenclatura do metal foi dada pelo químico alemão Heinrich Rose, pensando haver encontrado um novo elemento ao separá-lo do metal tântalo, em 1844. Este deu-lhe o nome de nióbio em homenagem a Níobe, deusa das lágrimas, filha do rei Tântalo. Em 1866, Marignac provou que o nióbio de Heinrich Rose era o mesmo colúmbio de Hatchett <sup>[68]</sup>, sendo que o nome nióbio só foi oficializado pela União Internacional de Química Pura e Aplicada em 1950.

As primeiras notícias de aplicações do nióbio são de 1925, na produção de ferramentas de aço em substituição ao tungstênio. A partir da década de 30, o nióbio passa a ter importância industrial, onde, apesar do custo elevado e dificuldade de obtenção, passou a ser utilizado por sua eficácia na prevenção de corrosão intergranular em aços inoxidáveis <sup>[69, 70]</sup>.

Na década de 50 houve um aumento no interesse pelo nióbio devido suas características de metal refratário. Ligas de nióbio, como Nb-Ti, Nb-Zr, Nb-Ta-Zr foram desenvolvidas para utilização nas indústrias espacial e nuclear, e também para fins relacionados à supercondutividade <sup>[71]</sup>.

Entre os metais refratários, o nióbio é o mais leve sendo muito utilizado também na indústria siderúrgica e aeronáutica. Por apresentar alta resistência à combustão, este elemento tem sido usado na fabricação de aços de alta resistência e de superligas que devem suportar altas temperaturas, como ocorre nas turbinas de aviões a jato e foguetes. Outras aplicações incluem: produção de aço inoxidável, ânodos para proteção catódica, ligas supercondutoras, cerâmicas eletrônicas, lente para câmeras, jóias, indústria naval e fabricação de trens-bala, instrumentos cirúrgicos e ópticos de precisão. Além disso, durante os últimos anos, o nióbio tem sido aplicado cada vez mais em processos químicos devido à sua excelente resistência à corrosão em muitos ambientes <sup>[72, 73]</sup>.

O uso de nióbio como elemento de liga em aços, superligas, e ligas não ferrosas somam aproximadamente 95% da produção. O nióbio está em terceiro lugar na produção de metais refratários, atrás apenas do molibdênio e tungstênio <sup>[74]</sup>.

#### 4.4.2 Ocorrência do minério de nióbio, reservas e produção

O nióbio possui forte afinidade geoquímica com o tântalo. Eles são estreitamente associados e encontrados juntos na maioria das rochas e dos minerais em que ocorrem, na proporção de 20 ppm de nióbio e 1,7 ppm de tântalo, sendo considerados elementos relativamente raros <sup>[72]</sup>.

Os principais minerais de nióbio são a columbita e o pirocloro <sup>[68, 76]</sup>. O óxido de nióbio pode ser obtido através de dois processos distintos: a partir do processamento da columbita-tantalita, onde o óxido de nióbio é obtido como subproduto do tântalo; ou do processamento do pirocloro <sup>[69, 77]</sup>, este processo é utilizado exclusivamente pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), sendo o mais empregado atualmente <sup>[78]</sup>.

O Brasil detém as maiores reservas mundiais de nióbio, cerca de 98% das reservas estão localizadas em território brasileiro, seguido pelo Canadá e Austrália. As reservas de nióbio medidas e aprovadas pelo DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral) no país estão concentradas nos Estados de Minas Gerais (75,08%), Amazonas (21,34%), e em Goiás (3,58%). Além de possuir as maiores reservas, o Brasil é o maior produtor de nióbio do planeta, sendo responsável por mais de 90% da produção mundial <sup>[69]</sup>.

#### 4.4.3 Propriedades

O nióbio é um metal dúctil, cinza brilhante, que passa a adquirir uma coloração azulada quando em contato com o ar em temperatura ambiente após um longo período.

É classificado como um metal refratário, que possui elevado ponto de fusão, na temperatura de 2468 °C, e ponto de ebulição entre 4740 °C e 4930 °C. Pertence ao mesmo grupo do vanádio e do tântalo, apresentando densidade de 8,55 g/cm<sup>3</sup>, a menor entre os metais refratários de uso industrial. Seu número atômico é 41 e sua massa atômica é 92.906 u. Apresenta estrutura do tipo cúbica de corpo centrado (CCC), que permite um fácil deslizamento das camadas, o que torna o metal puro mole e dúctil <sup>[73]</sup>.

As principais propriedades físicas do nióbio são apresentadas na Tabela 4.1:

Tabela 4.1 - Propriedades físicas do nióbio [73].

PROPRIEDADES	VALORES
Massa atômica	92,906
Densidade	8,55 g/cm <sup>3</sup>
Ponto de fusão	2468 °C
Ponto de ebulição	4927 °C
Coeficiente de expansão térmica	0,73 x 10 <sup>-5</sup> / °C
Calor específico	265 J/Kg .°C
Condutividade térmica	53,7 W/m .°C
Estrutura cristalina	Cúbica de Corpo Centrado

As propriedades químicas do nióbio são semelhantes às do tântalo: alta resistência à corrosão por ácidos minerais, com exceção do ácido fluorídrico; elevada resistência ao ataque pela maioria das substâncias orgânicas; e reação com oxigênio e nitrogênio em temperaturas acima de 300 °C [70].

#### 4.4.4 Interação entre nióbio e oxigênio

O Nióbio reage prontamente com O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> também em temperaturas elevadas. A reação mais frequente, persistente e de difícil controle em temperaturas elevadas é a que ocorre entre a superfície do metal e o oxigênio presente em espécies gasosas [79].

O nióbio começa a oxidar no ar a 200 °C e, quando processado, mesmo a temperaturas moderadas, deve ser mantido em atmosfera inerte.

Os principais óxidos formados pelo nióbio são: Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NbO<sub>2</sub> e NbO onde o nióbio apresenta estados de oxidação +V, +IV e +II, respectivamente, porém, o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é o mais estável. Nos estados de oxidação mais baixos, o nióbio forma um grande número de retículos, com grupos de átomos metálicos ligados entre si. Existe ainda, uma série de óxidos de diferentes estequiometrias que podem ser descritas pela fórmula geral de Nb<sub>3n+1</sub>O<sub>8n-2</sub> (n = 5, 6, 7 e 8) [80, 81].

A adição de oxigênio ao nióbio leva a um aumento significativo na força de ligação interatômica, resistência à tração e limite de proporcionalidade, e ainda melhora na ductilidade e dureza [81].

#### 4.4.4.1 Pentóxido de nióbio - $Nb_2O_5$

O pentóxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ) apresenta coloração que varia do branco ao preto, com densidade de  $4,95 \text{ g/cm}^3$  e funde em torno de  $1495 \text{ }^\circ\text{C}$ . É termodinamicamente estável na presença de água, ácidos não complexantes, soluções neutras e alcalinas, podendo ser atacado por ácido fluorídrico formando complexos fluorados ou oxifluorados, enquanto que o  $NbO$  e o  $NbO_2$  são instáveis em água e em soluções aquosas [73].

O  $Nb_2O_5$  pode apresentar estrutura amorfa ou cristalina e, quando cristalino, pode formar onze possíveis fases. Cada fase pode ser composta por mais de uma forma cristalina, tais como:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\delta$  ( $\gamma''$ ),  $\gamma''$ ,  $\alpha$  difusa,  $\xi$ , I, II, III,  $\beta(\alpha'')$ ,  $\beta''$ ,  $\eta$ ,  $\epsilon$ , e I-high [82].

Na Tabela 4.2 são apresentadas as principais fases do pentóxido de nióbio [83].

Tabela 4.2 - Principais polimorfos do  $Nb_2O_5$  [82].

ESTRUTURA	CRISTALINA				AMORFA
FASES	TT	T	M	H	-
FORMAS CRISTALINAS	$\delta(\gamma'')$	$\gamma$	$\beta(\alpha'')$	$\alpha$	-
	$\delta$	$\gamma$	$\beta$	$\alpha$	-
	-	$\alpha$	$\beta$	$\beta$	-
	$\alpha$ difusa	$\alpha$	$\beta$	$\beta''$	-
	-	III	II	I	-

O óxido de nióbio amorfo aumenta o grau de cristalinidade e forma fases mais estáveis de  $Nb_2O_5$  entre  $300$  e  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Com o aumento da temperatura, sua área

específica diminui significativamente, devido à formação de grandes cristalitos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [84].

Na Tabela 4.3 são apresentadas as principais fases cristalinas do pentóxido de nióbio, formadas quando amostras amorfas são submetidas a um tratamento térmico.

**Tabela 4.3 - Principais fases e estruturas cristalinas do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  formadas a partir de tratamento térmico em diferentes temperaturas.**

<b>Tratamento térmico (°C)</b>	<b>Fase formada</b>	<b>Estrutura</b>
500	TT	Hexagonal
600	T	Ortorrômbica
800	M ou B	Monoclínica
1000	H	Monoclínica

A fase TT refere-se à fase cristalina formada em temperatura muito baixa (300 a 500 °C) e apresenta estrutura hexagonal. Alguns estudos apontam que esta forma é simplesmente uma fase menos cristalina da fase T. A fase T refere-se à fase cristalina formada em aproximadamente 600 °C, e sua estrutura é na forma ortorrômbica.

Fase M refere-se à fase cristalina formada em temperatura média e apresenta estrutura monoclínica. É uma fase similar a fase H, porém de menor cristalinidade. Apesar das fases B e M- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresentarem estruturas semelhantes e ambas serem formadas quando calcinadas em aproximadamente 800 °C, a fase B é estabilizada em menor temperatura e, a fase M constitui-se intermediária à fase H que é formada em torno de 1000 °C [85 - 87].

Acima de 1000 °C ocorre a transformação na forma H, que é a forma mais estável termodinamicamente. Essas transições polimórficas acontecem lentamente, são irreversíveis, e em temperaturas que ainda não estão bem definidas [84, 87].

Estudos recentes através de DRX, realizados pelo Grupo de Pesquisa do Laboratório de Catálise da Universidade de Brasília confirmam o aparecimento de novas reflexões de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com o aumento da temperatura de tratamento térmico [83],

como pode ser observado na Figura 4.9. As amostras de pentóxido de nióbio calcinadas em 450 e 500 °C apresentam reflexões bem semelhantes, decorrentes da pequena variação na temperatura de tratamento térmico da amostra, podendo ser associado a estas estruturas a existência da fase TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Em torno de 600 °C, observou-se o início do surgimento de novos picos e um pequeno desdobramento dos picos em 2θ aproximadamente igual 28,5 e 36,7, gerando, portanto, a existência da fase T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Do mesmo modo, com a elevação da temperatura para 800 °C observa-se o surgimento de vários picos, os quais se mostraram similares àqueles apresentados em diferentes fases do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, sendo atribuídos, então, a coexistência das fases T, M e H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [83, 85].

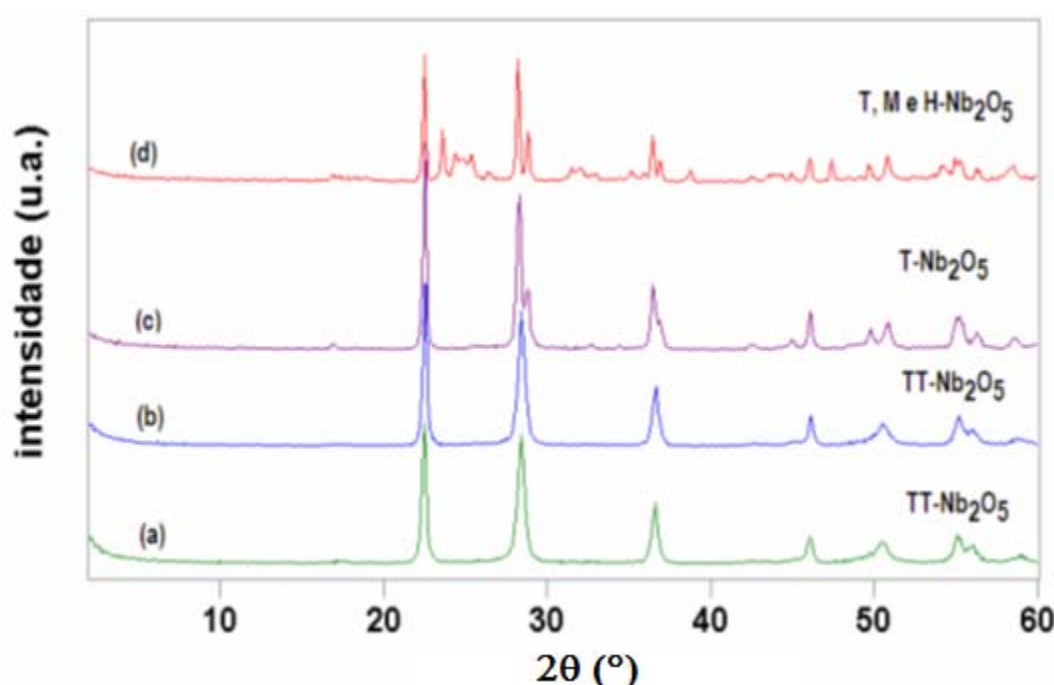


Figura 4.9 - DRX do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em diferentes condições de tratamento térmico: (a) 450 °C/6h; (b) 500 °C/3h; (c) 600 °C/3h e (d) 800 °C/ 3h [83].

Muitas estruturas do pentóxido de nióbio podem ser agrupadas em baixas e em altas temperaturas, porém o comportamento da cristalização depende do material de partida utilizado, das impurezas que podem estar presentes e alguma interação com outros componentes. A forma como ocorrem essas interações, afeta as propriedades físicas (mobilidade) e químicas (reduzibilidade e acidez) do sistema que contém o nióbio [87].

#### 4.4.5 Nanofibras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Um dos primeiros estudos realizados com nanofibras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi relatado por Viswanathamurthi *et al.*<sup>[88]</sup>. Uma solução de óxido de nióbio foi preparada a partir de etóxido de nióbio molecular pelo método sol-gel, e em seguida foi adicionada a uma solução polimérica de PVAC (polivinilacetato) para posteriormente ser submetida ao processo de *electrospinning*. As fibras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> produzidas foram calcinadas a 500, 700 e 1000 °C. As imagens do material obtido podem ser observadas na Figura 4.10.

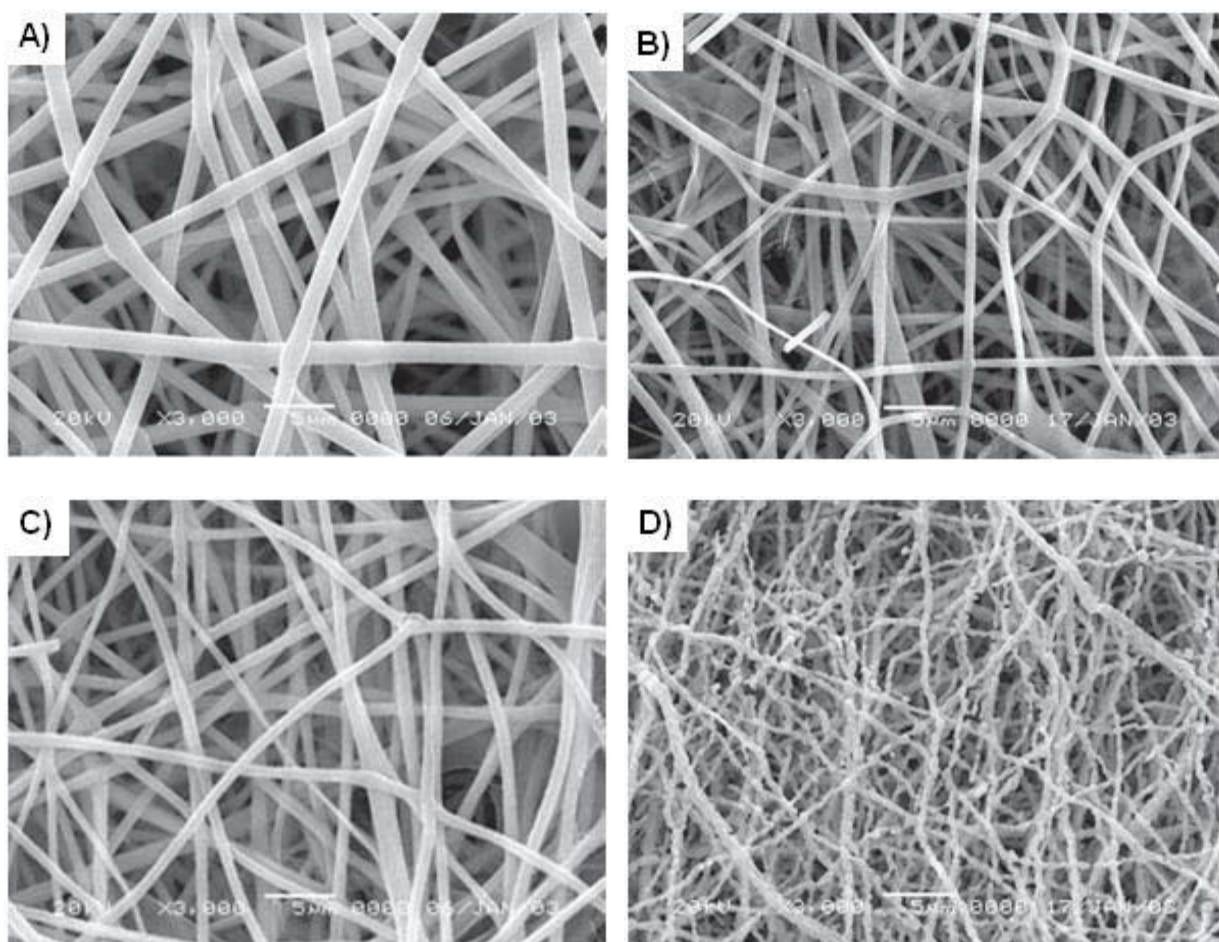


Figura 4.10 - MEV de fibras de óxido de nióbio/PVAC: A) como sintetizadas; B) calcinadas a 500 °C; C) calcinadas a 700 °C; D) calcinadas a 1000 °C<sup>[88]</sup>.

Qi *et al.*<sup>[89]</sup> sintetizaram fibras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> utilizando PVP na solução polimérica, e obtiveram a fase hexagonal do óxido de nióbio (H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) nas fibras calcinadas a 500 °C e a fase ortorrômbica (O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) quando calcinadas a 700 °C. Os resultados



mostraram que as fibras da fase H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> podem ser um fotocatalisador promissor, pois apresentaram maior eficiência de degradação durante a análise da atividade fotocatalítica do que as fibras de fase O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Os autores explicam que isso ocorreu devido às fibras calcinadas a uma temperatura menor apresentarem maior absorção de luz UV e área superficial específica oito vezes maior que as tratadas termicamente em temperatura mais elevada.

Fibras de TiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram preparadas via *electrospinning* por Du *et al.* [90] para aplicação em células solares. Para obter as estruturas de composições distintas, os autores utilizaram capilares coaxiais. A Figura 4.11 ilustra as imagens das fibras de TiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> produzidas.

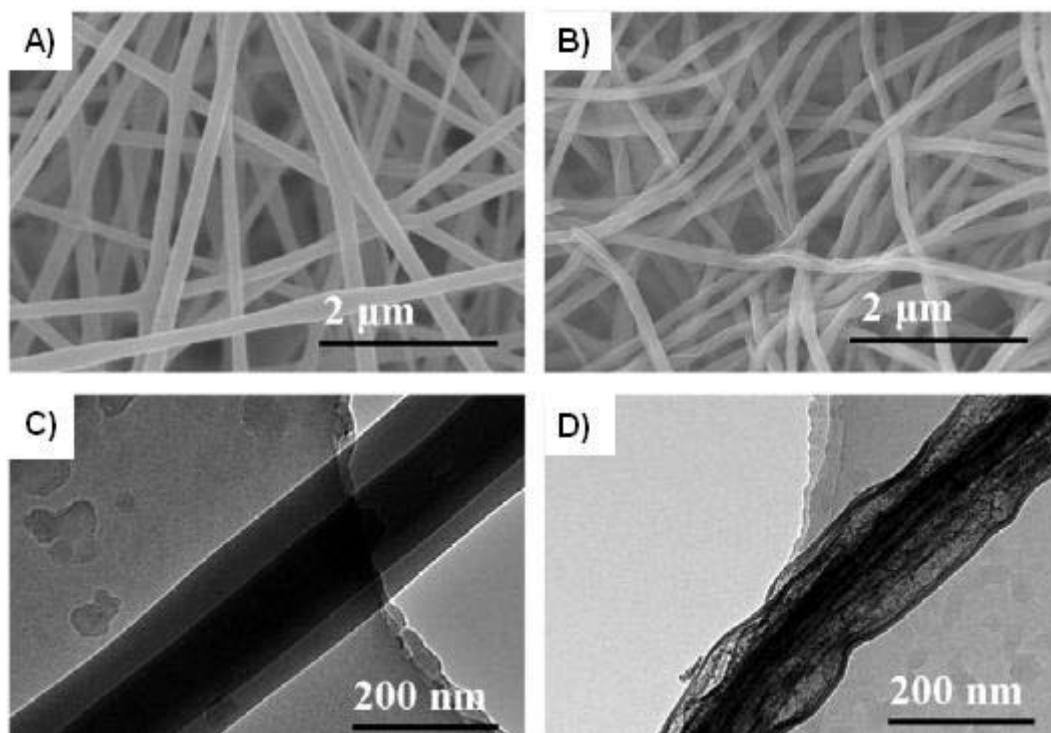


Figura 4.11 - Fibras de TiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: A) e C) antes da tratamento térmico; B) e D) após tratamento térmico [90].

As fibras produzidas apresentaram superfícies lisas e diâmetro de 200 nm. Após o tratamento térmico o diâmetro foi reduzido a 150 nm, e as fibras tornaram-se

curvas e ásperas. Atualmente, a preparação de uma película mais espessa de nanofibras de  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  está em progresso, segundo os autores.

## 5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A Figura 5.1 apresenta o fluxograma da rota de produção de fibras de pentóxido de nióbio, obtidas por *electrospinning*, e sua devida caracterização.

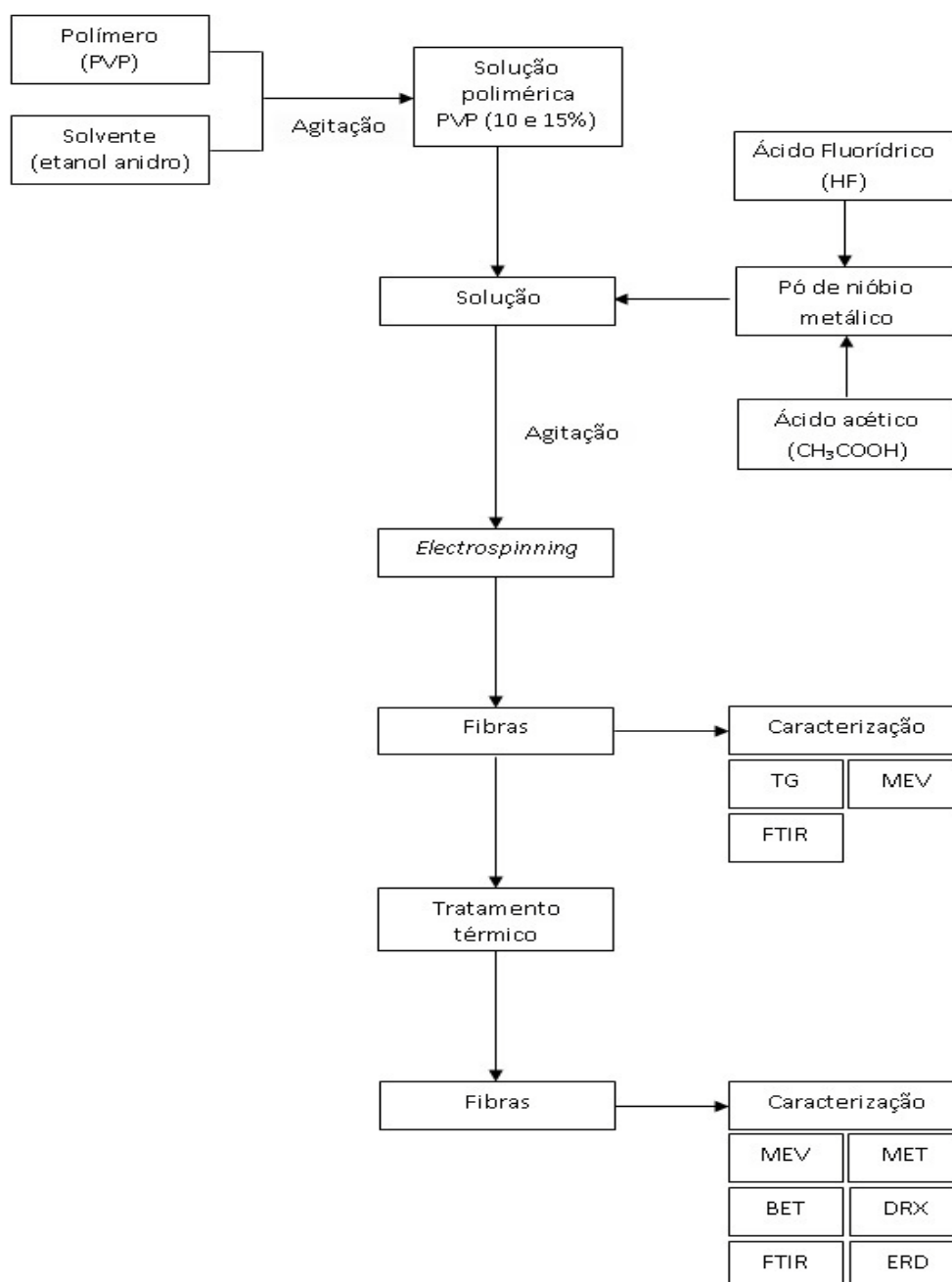


Figura 5.1 - Fluxograma do trabalho experimental.

## 5.1 Materiais

As substâncias utilizadas no desenvolvimento deste trabalho estão listadas na Tabela 5.1:

Tabela 5.1 - Substâncias utilizadas e sua função principal.

Substância	Fornecedor	Função
Nióbio metálico	CBMM	Precursor
Polivinilpirrolidona (PVP)	Sigma-Aldrich	Ajuste de viscosidade e formador da fibra
Álcool etílico anidro	Proton química	Diluição
Ácido fluorídrico (HF)	Fmaia	Diluição
Ácido acético glacial	Química moderna	Agente promotor da hidrólise do PVP

O nióbio metálico em pó (fornecido pela CBMM), com diâmetro médio de partícula de 51,2  $\mu\text{m}$ , foi previamente cominuído em moinho planetário (fabricado pela Fritsch Pulverisette) por aproximadamente 20 horas. O diâmetro médio obtido foi de 10,44  $\mu\text{m}$ , e foi possível perceber que após este período de moagem não houve mais redução de diâmetro significativa.

Os polímeros são os agentes formadores das fibras durante o processo de *electrospinning*. A polivinilpirrolidona (PVP), de massa molecular média igual a 1.300.000 g/mol, foi utilizada em solução alcoólica, obtida pela adição do polímero em volume adequado de álcool etílico anidro, sem aquecimento e sob agitação magnética constante até dissolução completa do polímero, nas concentrações de 5, 10 e 15% em peso.

## 5.2 Métodos

### 5.2.1 *Electrospinning*

A solução utilizada para a produção das fibras foi preparada pela mistura de 0,3 g de nióbio em pó (previamente moído) dissolvido em 2 mL de ácido fluorídrico, e em seguida adicionou-se 1 mL de ácido acético, como agente promotor da hidrólise do PVP [88]. Por fim, adicionou-se a solução polimérica de PVP em temperatura ambiente. A solução resultante foi mantida sob agitação magnética por 1 hora. As quantidades de nióbio e de polímero foram estabelecidas após várias tentativas de obtenção das fibras e, também, pela análise de diferentes trabalhos onde este polímero foi utilizado.

O sistema utilizado durante o processo de *electrospinning* é composto por:

- i) Fonte de potencial: permite o ajuste da tensão aplicada entre dois pólos elétricos opostos. As tensões aplicadas foram 14, 15 e 16 kV.
- ii) Conjunto de seringa plástica e capilar: foram utilizadas seringas plásticas com capacidade de 5mL (Walmur). Agulhas hipodérmicas de aço inox com diâmetro interno de 1,2 mm serviram como capilar a partir do qual o fluido foi submetido ao campo elétrico. Durante o processo de *electrospinning*, o capilar foi conectado diretamente à fonte de alta tensão.
- iii) Coletor: o coletor constitui-se de um cilindro de alumínio de 100 mm de diâmetro. Este cilindro pode girar ao redor de seu próprio eixo na velocidade de 90 rpm. O coletor foi revestido com papel alumínio comum para facilitar a remoção das fibras formadas. A ponta do capilar foi posicionada a uma distância de 13 cm do cilindro coletor, que foi conectado ao sistema de aterramento da fonte de tensão.
- iv) Controlador de fluxo: para manter constante o fluxo de material ejetado pelo capilar, foi necessária a utilização de uma bomba de infusão. O fluxo utilizado foi 1,5 mL/h.

Durante o procedimento de *electrospinning*, a seringa é carregada com solução e o fluxo da bomba de injeção é ajustado. Em seguida o capilar é conectado à fonte de tensão e o cabo terra é conectado ao cilindro coletor. Por fim, o cilindro é

acionado, iniciando o fluxo de material e fazendo-se o ajuste da tensão de trabalho. Após atingir a tensão de emissão do jato, inicia-se a deposição de fibras no coletor.

### 5.2.2 Tratamento térmico

As fibras produzidas foram armazenadas em um dessecador por no máximo 12 horas antes do tratamento térmico. Após esta secagem, as fibras do compósito metal/polímero (Nb/PVP) foram submetidas a um tratamento térmico para remoção do solvente e da fração orgânica, obtendo-se fibras cerâmicas de pentóxido de nióbio. Este óxido pode ser gerado devido à reação entre o nióbio metálico e o ar atmosférico existente no forno. O tratamento térmico foi realizado em forno do tipo mufla em temperaturas de 600, 700 e 800 °C, com patamar de 1 hora e taxa de aquecimento de 0,8 °C/min.

## 5.3 Métodos de caracterização

As fibras obtidas por *electrospinning* foram caracterizadas quanto ao seu comportamento térmico, morfologia, área superficial específica, cristalinidade (fases e tamanho de cristalito), presença de grupos funcionais e propriedades ópticas.

### 5.3.1 Análise térmica

Para avaliar as mudanças físicas e químicas que ocorrem durante o tratamento térmico das fibras foi feita uma análise termogravimétrica (ATG) do material sintetizado, auxiliando assim a determinação da temperatura de tratamento térmico das amostras.

Nesta análise foi utilizado o equipamento da Mettler Toledo TGA/SDTA 851e. As fibras foram aquecidas na faixa de temperatura entre 30 e 1100 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e atmosfera de ar sintético (vazão de 10 mL/h).

### 5.3.2 Caracterização morfológica

A morfologia das fibras foi analisada antes e após o tratamento térmico, através de microscopia eletrônica de varredura (MEV – JEOL, JSM 6060). As amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro para torná-las condutivas. O diâmetro das fibras foi avaliado com o aplicativo *Image Tools*. As fibras depois de tratadas termicamente também foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET – JEOL JEM 1200 ExII). As amostras foram preparadas através da dispersão das fibras em acetona e em seguida foram depositadas em um *grid* de cobre recoberto com filme de carbono vazado.

### 5.3.3 Cristalinidade

A caracterização das fases cristalinas foram determinadas em um difratômetro de raios X (Phillips, X'pert MPD) operando a 40 kV e 40 mA, com radiação  $\text{CuK}\alpha$ .

O tamanho do cristalito foi determinado utilizando a equação de Scherrer <sup>[94]</sup>, demonstrada na Equação 5.1, a partir dos espectros de difração de raios X.

$$D_c = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Equação 5.1}$$

onde:

$D_c$  = tamanho de cristalito;

$\lambda$  = comprimento de ondas dos raios X;

$\beta$  = largura do pico de difração de maior intensidade, medida à meia altura;

$\theta$  = ângulo correspondente ao pico de maior intensidade.

### 5.3.4 Presença de grupos funcionais

A presença de grupos funcionais foi determinada antes e após o tratamento térmico das fibras, através de um espectrômetro de infravermelho por transformada

de Fourier (FTIR – IRAffinity, Shimadzu). A técnica utilizada foi a de reflectância difusa, utilizando KBr para preparo da amostras.

### 5.3.5 Área superficial

A área superficial específica das fibras foi determinada através de técnicas isotérmicas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, através do modelo proposto por Brunnauer, Emmet e Teller (BET) <sup>[91]</sup> (Autosorb Quantachrome Instrument, Nova 1000). As amostras foram previamente preparadas em vácuo e temperatura de 200 °C por 1 hora, depois de mantidas em estufa a 100 °C por 96 horas.

### 5.3.6 Caracterização das propriedades ópticas

A técnica de Espectroscopia de Refletância Difusa (Diffuse Reflectance Spectroscopy – DRS) na faixa do UV-Vis possibilita a determinação da energia da banda proibida (*band gap*) de semicondutores. O modelo utilizado neste trabalho para determinar essa energia foi o de Kubelka e Munk <sup>[92]</sup>, que tem como base o pressuposto de que a reflectância difusa origina-se a partir da absorção e do espalhamento da luz por uma superfície <sup>[14]</sup>. Kubelka e Munk desenvolveram uma expressão simples (Equação 5.2) que transforma os dados de reflectância difusa em absorbância.

$$\frac{k}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad \text{Equação 5.2}$$

onde:

$R$  = valor de reflectância no comprimento de onda;

$k$  = coeficiente de absorbância;

$S$  = coeficiente de espalhamento.

As medidas de espectroscopia de reflectância difusa (ERD) foram realizadas no Laboratório Laser & Óptica do Instituto de Física da UFRGS, utilizando um



espectrofotômetro Cary 5000 UV-Vis-NIR, com esfera integradora modelo DRA-1800.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Obtenção das fibras

A Figura 6.1 apresenta imagens das fibras compósitas obtidas a partir da solução de PVP 15%. Pode-se observar nas imagens que esta solução formou fibras unidas, provavelmente pela dificuldade do solvente evaporar durante o percurso entre o capilar e o cilindro coletor. Para contornar este problema, aumentou-se a distância entre a agulha e o coletor, porém, as fibras permaneceram com a mesma aparência.

A obtenção de fibras coalescidas com a concentração de 15% de PVP pode ser atribuída ao fato da solução apresentar elevada viscosidade, o que dificulta a formação das nanofibras. O aumento da viscosidade impede a secagem da fibra, pois diminui a mobilidade do solvente, dificultando sua extração.

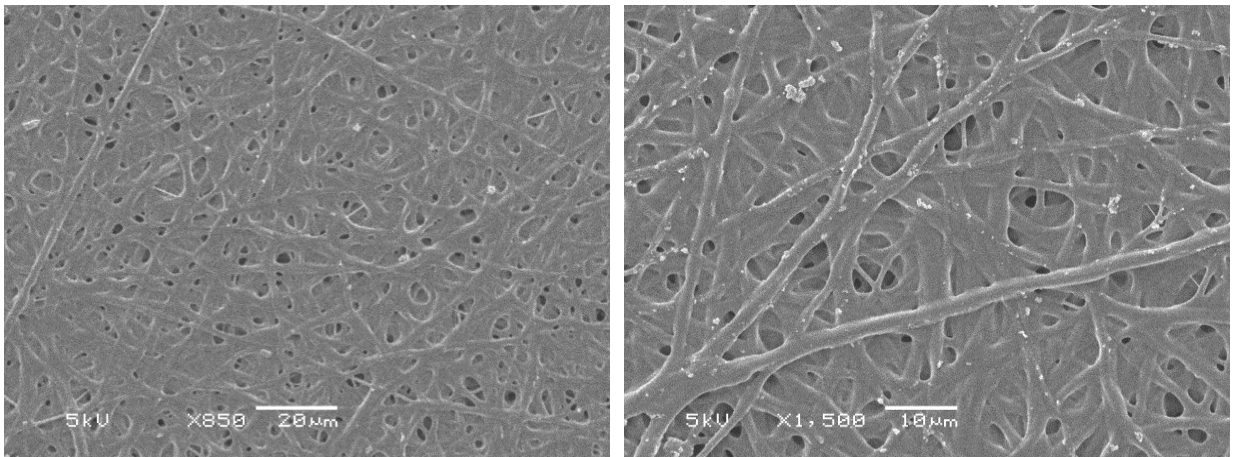


Figura 6.1 – Imagens por MEV das fibras de PVP 15% com aumento de 850 e 1500X, respectivamente.

Por outro lado, a solução contendo PVP 5%, não formou fibras e sim, um filme muito fino que se depositou sobre o coletor e aderiu ao papel alumínio de tal forma que foi impossível coletá-lo. Isto ocorreu, pelo fato de não ter sido atingida a viscosidade mínima para a formação de fibras.

No entanto, a solução contendo PVP 10% apresentou a formação de um não-tecido manuseável e que após o tratamento térmico manteve sua estrutura fibrosa, como pode ser observado na Figura 6.2, que apresenta uma fotografia do material obtido, antes e após o tratamento térmico.



**Figura 6.2 – Fotografia das fibras da solução 10% em PVP antes e após tratamento térmico, respectivamente.**

A partir destes resultados, as soluções de 5 e 15% de PVP foram descartadas para dar continuidade a este trabalho, realizando-se a caracterização apenas das fibras obtidas através de *electrospinning* da solução contendo PVP 10%.

#### 6.1.1 Influência da variação da tensão

Para avaliar a influência da tensão na morfologia das fibras coletadas, variou-se a tensão aplicada durante o processo de *electrospinning* em 14, 15 e 16 kV. A Figura 6.3 apresenta imagens obtidas por MEV dessas fibras como sintetizadas.

A variação da tensão aplicada promoveu mudanças na morfologia das fibras obtidas. A formação de algumas fibras na forma de fitas, por exemplo, não foi observado nas fibras produzidas com tensões de 14 kV e 16 kV, como pode ser observado na Figura 6.3. Este formato de fibras foi observado com mais frequência nas fibras em que foi aplicada tensão de 15 kV. Inicialmente, também, tentou-se

produzir fibras com 12 e 13 kV, porém estes valores não atingiram a tensão mínima para a emissão do jato de fluido, havendo formação de gotas na ponta do capilar.

A Figura 6.4 mostra o diâmetro médio das fibras como obtidas e após tratamento térmico em função da tensão aplicada.

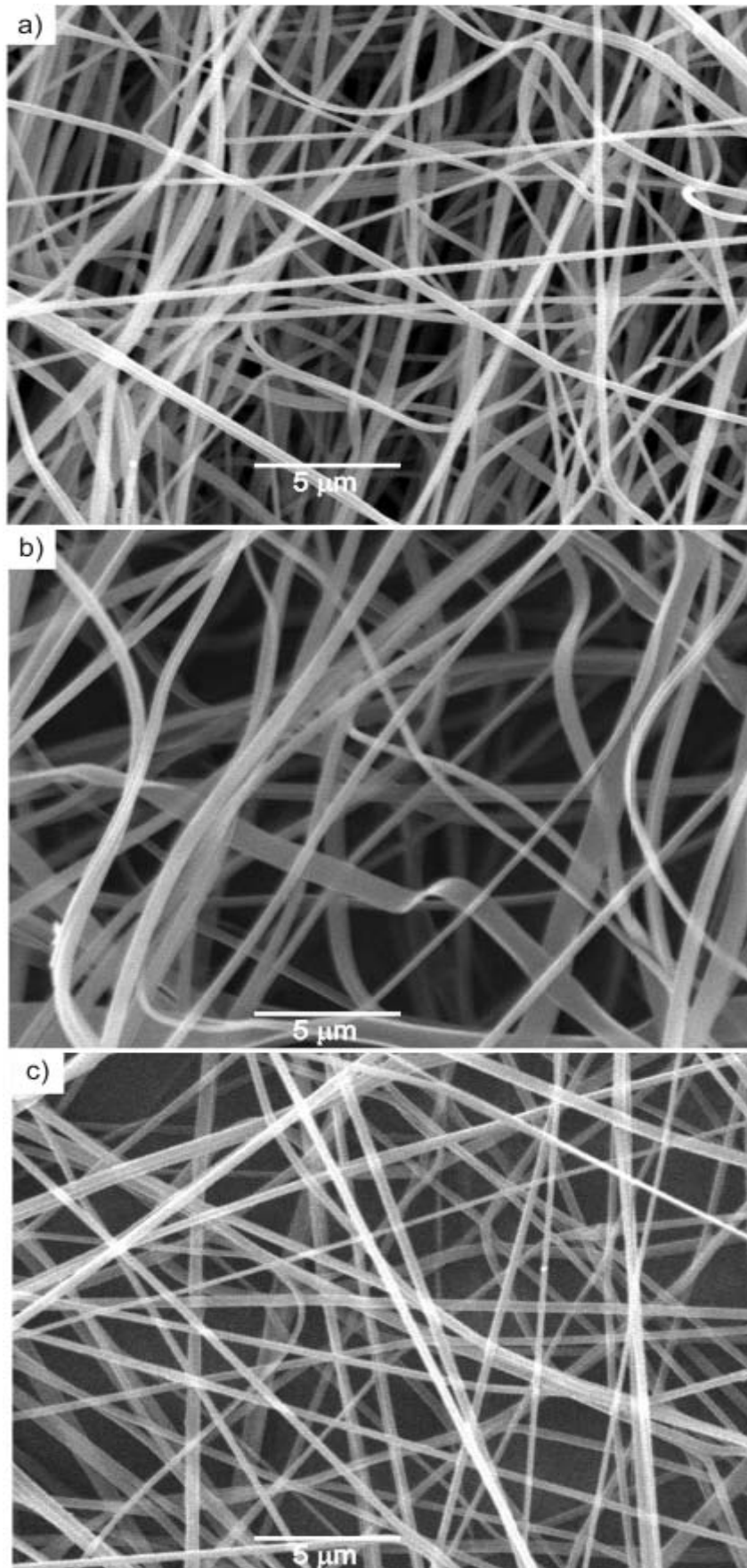


Figura 6.3 – Imagens por MEV das fibras sem tratamento térmico: a) 14 kV; b) 15 kV e c) 16 kV.

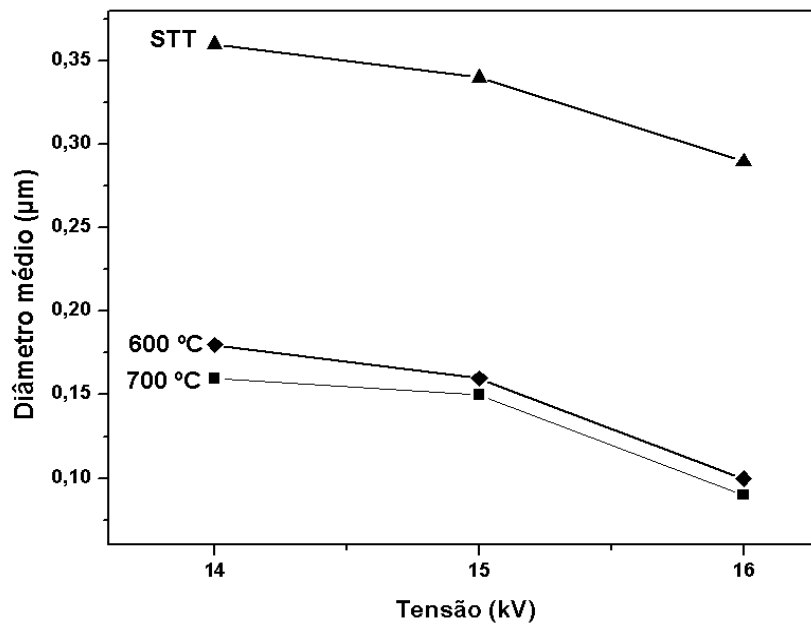


Figura 6.4 – Variação do diâmetro médio das fibras como obtidas e após tratamento térmico em função da tensão.

O aumento da tensão leva à diminuição do diâmetro médio das fibras, pois aumentando as forças eletrostáticas sobre a solução têm-se um maior alongamento do jato, gerando assim fibras mais finas. A utilização de tensões mais altas também pode afetar a cristalinidade das fibras. Um aumento na tensão aplicada favorece maior ordenação nas moléculas do polímero, o que implica em maior cristalinidade [11].

A Figura 6.5 ilustra as micrografias de varredura das fibras obtidas empregando uma tensão de 15 kV e fluxo de 1,5 mL de solução por hora. As fibras apresentaram superfície lisa e com perfil de seção transversal variável, com diâmetro entre 0,12 e 1,29 μm, diâmetro médio de 0,34 μm e desvio padrão de 0,26 μm. Essa faixa de distribuição de diâmetro ocorre provavelmente devido à instabilidade do jato. O desequilíbrio entre a tensão superficial e o campo elétrico provoca a ramificação do jato em segmentos menores, produzindo assim, fibras de diâmetros variados.

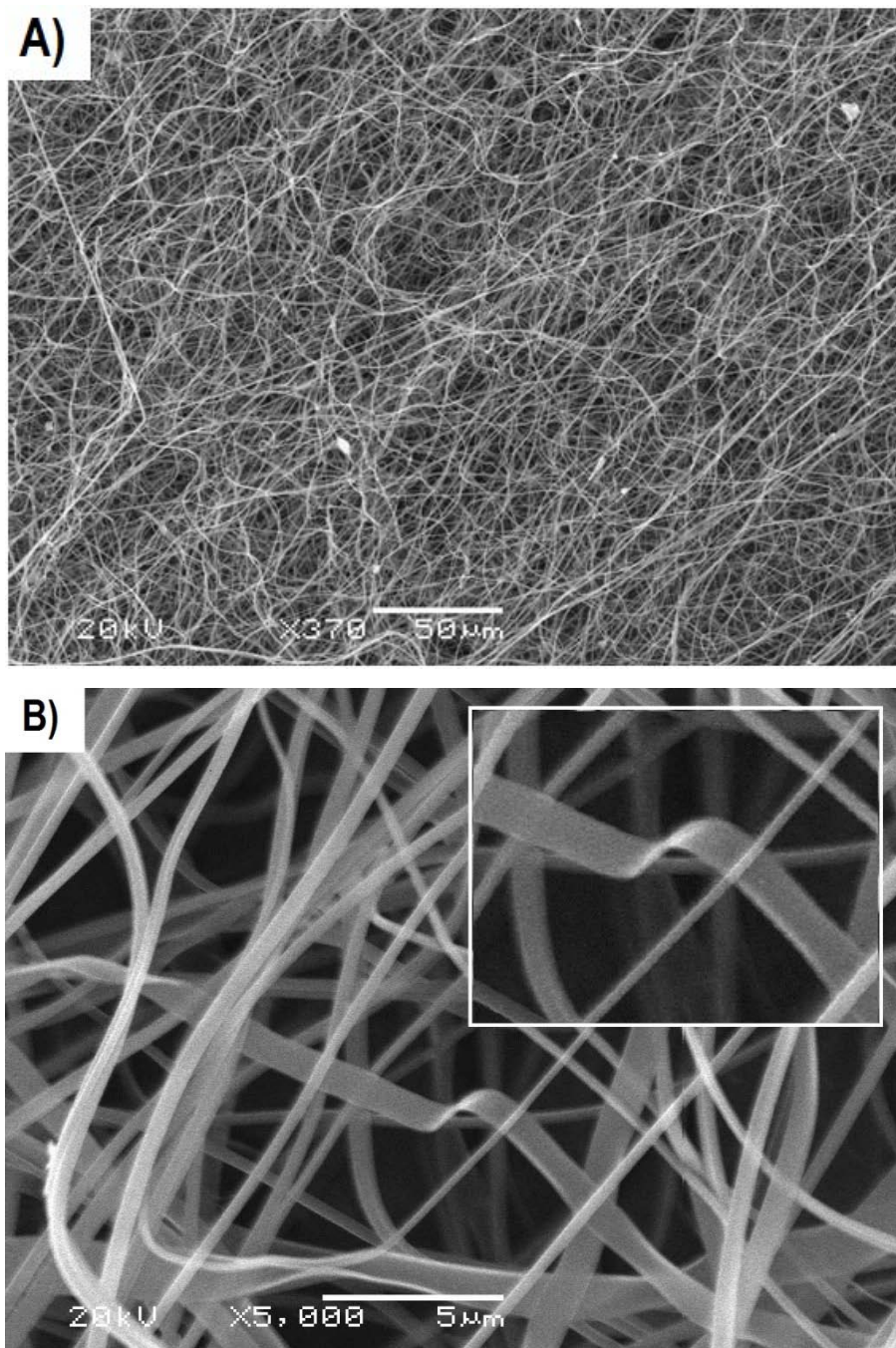


Figura 6.5 – Imagens por MEV das fibras obtidas a 15kV sem tratamento térmico: A) 370 X e B) 5000 X.

Na imagem da Figura 6.5a, observa-se alguns pontos brancos. Estes pontos são aglomerados que surgiram, devido não ter ocorrido a completa dissolução do nióbio metálico no ácido fluorídrico, durante o preparo da solução.

A formação de algumas fibras na forma de fitas em meio às fibras com seção circular pode ser visualizada no detalhe da Figura 6.5b. Este formato de fibras é

observado em soluções com propensão à ramificação <sup>[93]</sup>, ou seja, em soluções mais viscosas submetidas a campos elétricos maiores que o valor mínimo para produzir um jato único <sup>[43]</sup>.

### 6.1.2 Tratamento térmico

O tratamento térmico realizado visou à eliminação dos veículos orgânicos e à formação das fibras na fase pentóxido de nióbio. As condições para este tratamento foram estimadas após análise térmica das fibras Nb/PVP, apresentada na Figura 6.6.

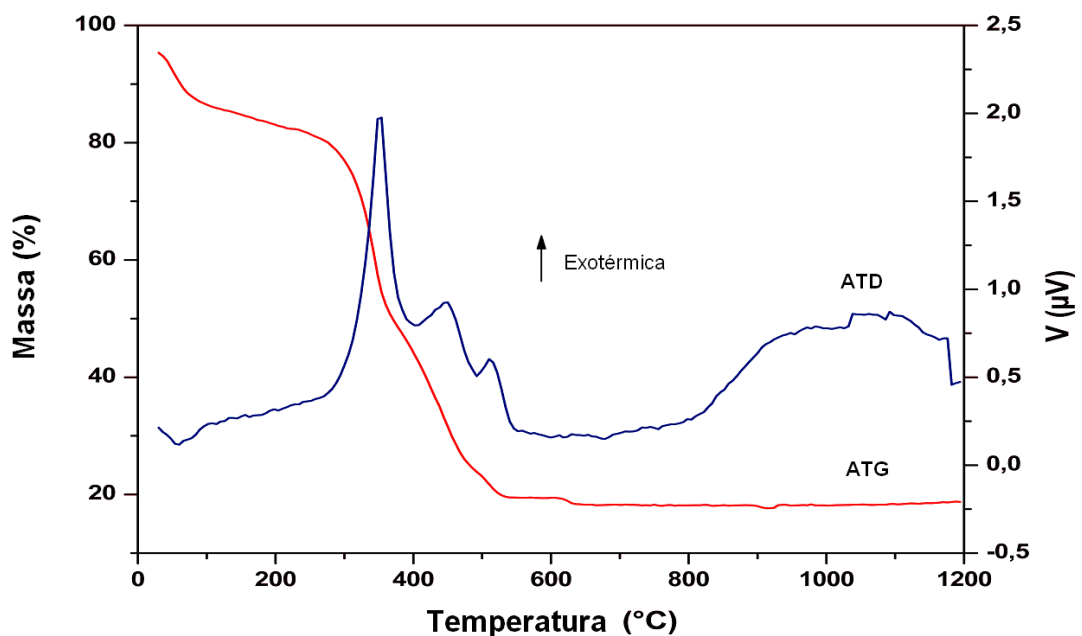


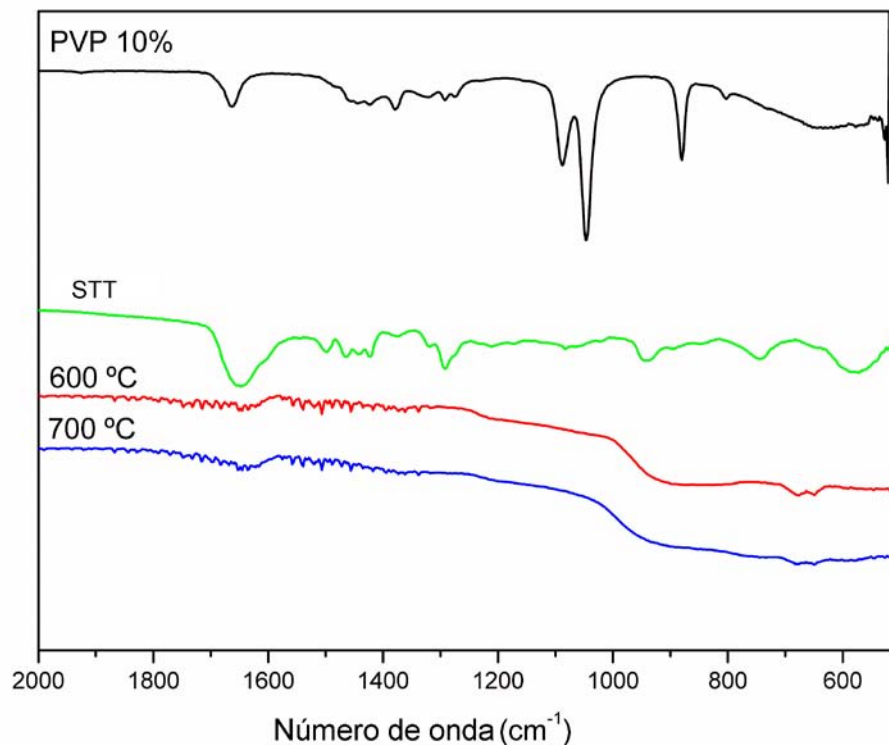
Figura 6.6 - Análise térmica das fibras de Nb/PVP produzidas por *electrospinning*.

Até 300°C, observa-se perdas de massa relativas à eliminação de umidade residual, ácido acético, ácido fluorídrico e álcool etílico utilizados na preparação das fibras, que somam cerca de 15% da perda de massa total. A partir desta temperatura até pouco mais de 500°C, observa-se uma queda mais acentuada na massa das fibras Nb/PVP. Correlacionando-se este comportamento com a curva ATD, conclui-se que o primeiro pico, em aproximadamente 380 °C refere-se ao início



da cristalização da fase TT <sup>[93]</sup> e, os dois picos menores, entre 400 e 500 °C, correspondem à decomposição do polímero <sup>[94]</sup>.

A presença de grupos funcionais nas fibras sintetizadas antes e após tratamento térmico pode ser analisada pelo espectro de FTIR apresentado na Figura 6.7. Observa-se a existência de bandas na faixa entre 1000-2000  $\text{cm}^{-1}$  nas fibras assim como sintetizadas, correspondentes às frequências de estiramento e deformação das ligações do PVP.



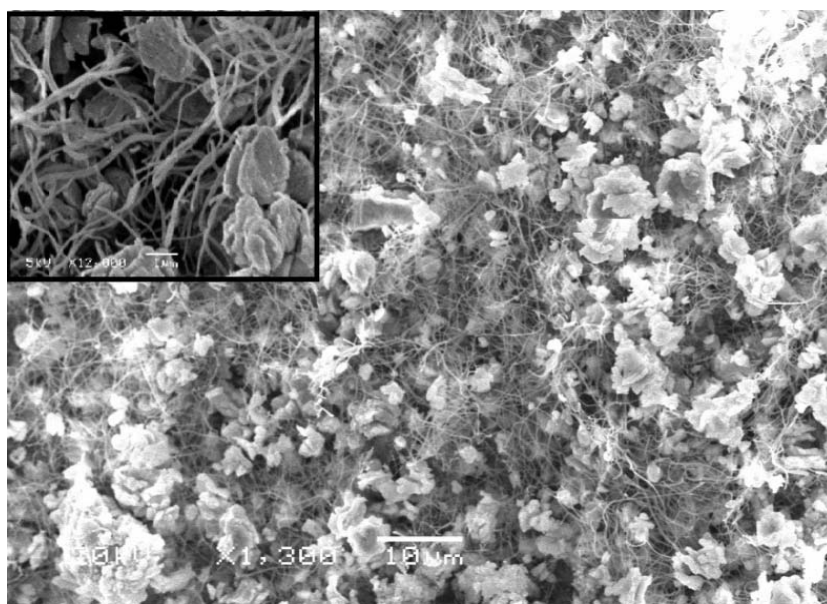
**Figura 6.7 - Espectro de FTIR da solução polimérica, das fibras sem tratamento térmico (STT) e após a tratamento térmico a 600 e 700°C.**

A banda de absorção em aproximadamente  $1630 \text{ cm}^{-1}$  é proveniente da contribuição do grupo C=O da amida, os pequenos picos em  $1420$  e  $1370 \text{ cm}^{-1}$  são referentes à deformação C-H dos grupos cíclicos. Os picos em aproximadamente  $1050$  e  $1100 \text{ cm}^{-1}$  observados no espectro do PVP são provenientes da ligação C-O do álcool presente na solução polimérica. Estas bandas provenientes do polímero e do álcool se tornam bem menos intensas após o tratamento térmico, porém não

desaparecem completamente, mostrando que há uma pequena quantidade de polímero remanescente nas fibras após o tratamento térmico.

As bandas que caracterizam as energias de ligação do Nb-O encontram-se na faixa de  $(500-1000 \text{ cm}^{-1})$  <sup>[95]</sup>, identificadas no espectro pelos picos em aproximadamente  $640$  e  $680 \text{ cm}^{-1}$ . Os estiramentos destas ligações podem ser observados no espectro para as duas temperaturas de tratamento térmico, comprovando que houve a reação do nióbio metálico com o oxigênio no interior do forno, formando assim, fibras de pentóxido de nióbio durante o tratamento térmico.

As fibras obtidas por tratamento térmico a  $800 \text{ °C}$  se romperam e se uniram na forma de aglomerados de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , como pode ser visto na Figura 6.8. Desta forma, esta temperatura foi descartada para dar prosseguimento à caracterização das nanoestruturas.



**Figura 6.8 – Imagens por MEV das fibras após tratamento térmico a  $800\text{°C}$ : aumento de 1300X e em detalhe, 12000X.**

A Figura 6.9 apresenta o resultado do tratamento térmico até  $700\text{°C}$  e a distribuição dos diâmetros das fibras. Os valores dos diâmetros médios foram obtidos pela medida de 30 fibras. Nota-se que o tratamento térmico não alterou significativamente a morfologia das nanofibras, que continuaram apresentando superfície lisa, porém o diâmetro médio foi reduzido a mais da metade que o das

fibras como obtidas. Essa redução condiz com o esperado pela eliminação dos materiais orgânicos presente na estrutura das fibras e com os resultados reportados por outros autores. [89]

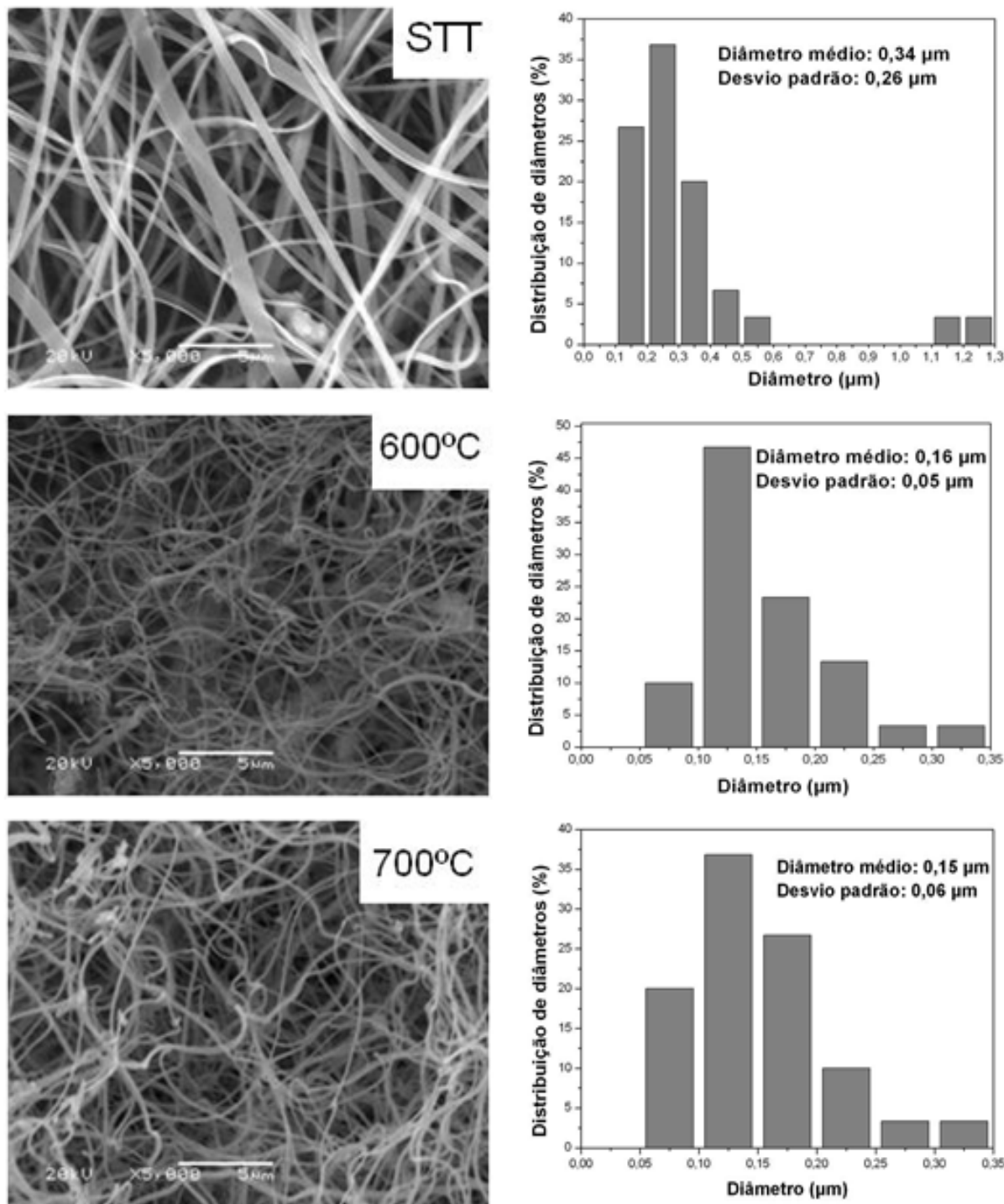


Figura 6.9 –Imagens por MEV das fibras obtidas a 15 kV, antes e após tratamento térmico e respectivo histogramas da distribuição de tamanho de seus diâmetros.

De maneira geral, o tratamento térmico não provocou grandes mudanças na morfologia das fibras obtidas, como pode ser visto na Figura 6.10. A superfície das fibras continuou lisa e densa, e não foram observados poros causados pela decomposição do polímero, porém, as fibras apresentaram aspecto quebradiço e tamanho menor em relação ao comprimento. Percebe-se claramente, que o tratamento térmico alterou a distribuição das fibras. Assim como sintetizadas, as fibras estavam dispostas de uma forma mais ordenada, formando uma trama bem estendida e com comprimentos inteiros.

O diâmetro médio das fibras reduziu consideravelmente com o tratamento térmico, devido à remoção do polímero durante a sinterização. A redução do diâmetro provocada pelo tratamento térmico foi em torno de 50%, sendo que essa queda foi mais acentuada para as fibras produzidas com tensão de 16 kV, onde o diâmetro passou de 0,29 para 0,10  $\mu\text{m}$  para as fibras calcinadas a 600 °C e 0,09 para àquelas calcinadas a 700 °C. Para as três tensões de trabalho, não houve grande variação no diâmetro médio das fibras com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Estes resultados são apresentados na Tabela 6.1.

**Tabela 6.1 – Diâmetros médios das fibras antes e após tratamento térmico.**

		TENSÃO (kV)		
		14	15	16
STT	Diâmetro médio ( $\mu\text{m}$ )	0,36	0,34	0,29
	Desvio padrão ( $\mu\text{m}$ )	0,08	0,26	0,03
600°C	Diâmetro médio ( $\mu\text{m}$ )	0,18	0,16	0,10
	Desvio padrão ( $\mu\text{m}$ )	0,05	0,05	0,04
700 °C	Diâmetro médio ( $\mu\text{m}$ )	0,16	0,15	0,09
	Desvio padrão ( $\mu\text{m}$ )	0,02	0,06	0,04

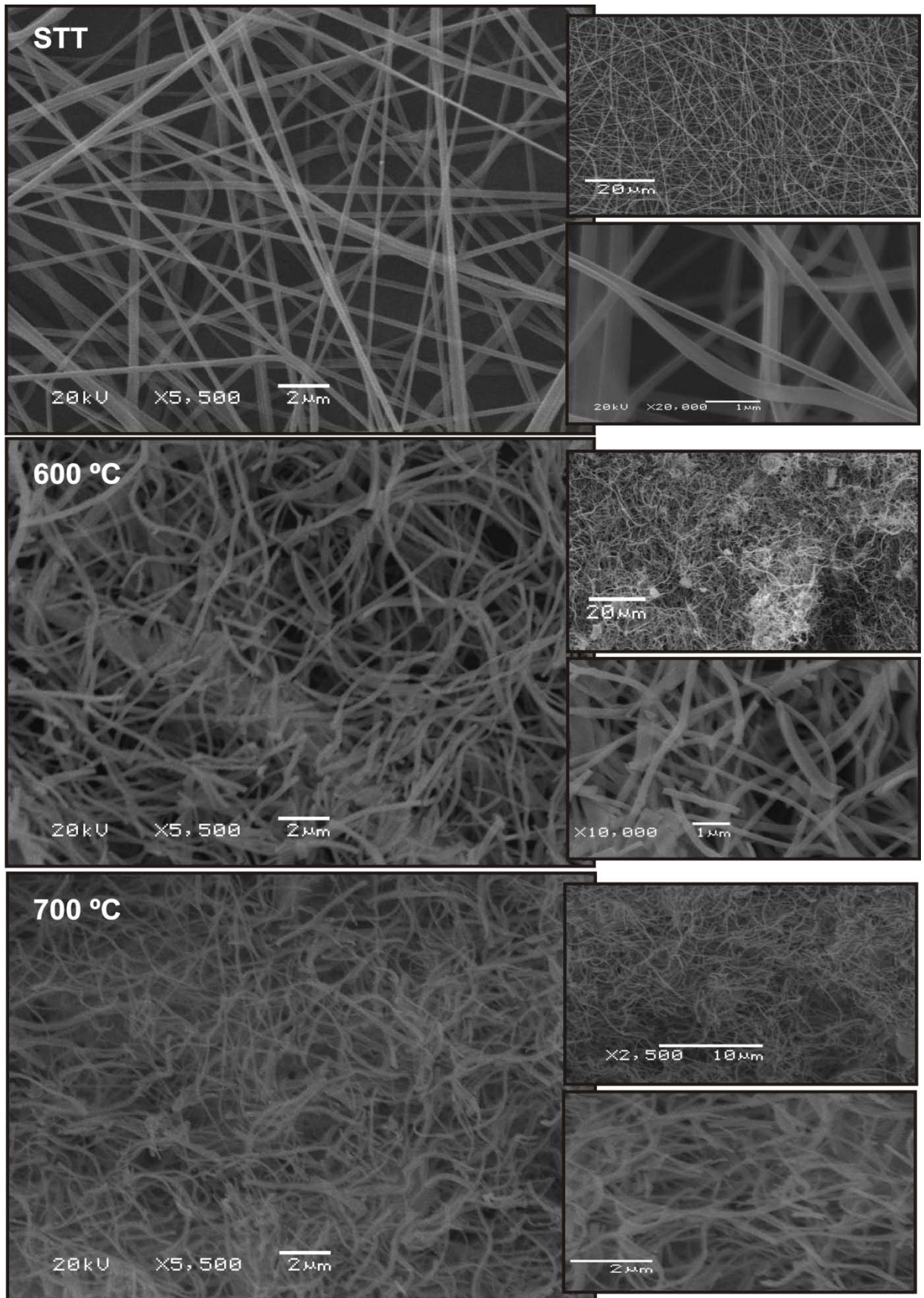


Figura 6.10 – Imagens por MEV das fibras assim como sintetizadas (STT) e tratadas termicamente a 600 e 700 °C.

## 6.2 Caracterização

### 6.2.1 Microestrutura

#### 6.2.1.1 Morfologia

As imagens por microscopia eletrônica de transmissão das fibras calcinadas são apresentadas na Figura 6.11. Nestas imagens pode-se observar que as nanofibras consistem de partículas ou cristais interligados. As regiões mais escuras observadas representam áreas onde há maior concentração de cristalitos.

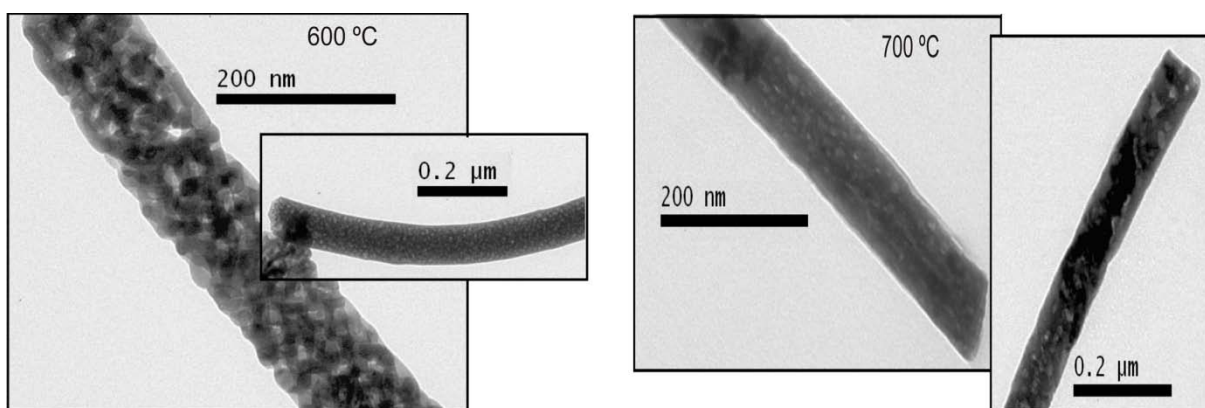


Figura 6.11 – Imagens por MET das fibras após tratamento térmico a 600 e 700°C.

#### 6.2.1.2 Cristalinidade

A Figura 6.12 apresenta o difratograma após tratamento térmico das fibras de pentóxido de nióbio (a 600°C e a 700°C) e em função da tensão do campo elétrico aplicado. Pelos difratogramas é observado um aumento na intensidade dos picos de difração associado ao aumento da temperatura de tratamento térmico.

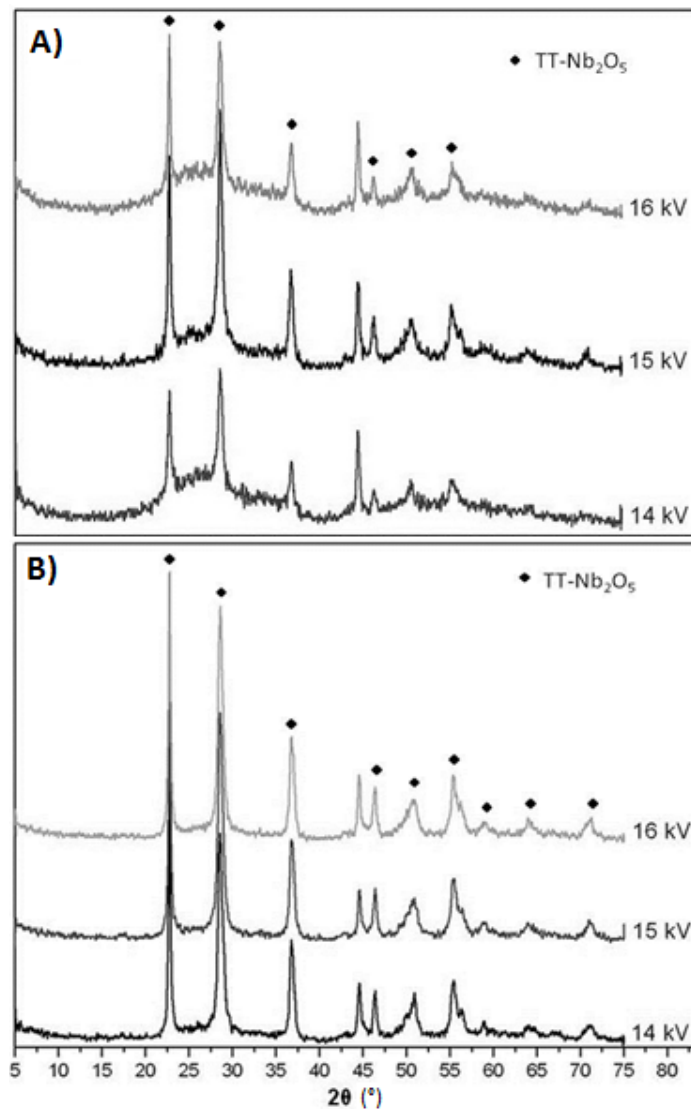


Figura 6.12 - Difratoograma das fibras após tratamento térmico: A) 600°C e B) 700°C.

O tratamento térmico a 600 °C resultou na formação da fase hexagonal (TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) com picos característicos do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em 2θ aproximadamente igual a 22,6 e 28,6° (ficha JCPDS 28-0317). Nota-se que as fibras produzidas sob tensão de 15 kV apresentaram picos com intensidade um pouco maior, enquanto que as fibras obtidas com tensão de 14 kV apresentaram os picos de menor intensidade. Tensões mais baixas influenciam na cristalinidade das fibras, pois são menos favoráveis a ordenação das moléculas do polímero <sup>[11]</sup>.

Não foi observada, por difração de raios X, a transformação da fase hexagonal (TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) para ortorrômbica (T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) nas amostras tratadas a 700 °C

(Figura 6.12b). Este difratograma corresponde à fase hexagonal do pentóxido de nióbio (ficha JCPDS 07-0061). A transformação da fase hexagonal para ortorrômbica foi observada por Qi et al <sup>[89]</sup>, quando calcinaram fibras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a 700 °C, com patamar de duas horas. Assim, pode-se concluir que o patamar de uma hora usado no tratamento térmico não foi suficiente para que a transformação ocorresse.

A Tabela 6.2 apresenta os valores calculados para os tamanhos de cristalitos das fibras tratadas termicamente a 600 e 700 °C em função da tensão aplicada. O tamanho de cristalito médio para as nanofibras TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> calcinadas a 600 °C foi 18,48 nm. O aumento da temperatura de tratamento promoveu um aumento no tamanho do cristalito, passando para um valor médio de 36,08 nm para as fibras tratadas a 700 °C. Não houve uma contribuição significativa na tensão aplicada durante o processo de *electrospinning* no tamanho de cristalito para as diferentes temperaturas de tratamento térmico, indicando que este não foi um fator determinante na formação da cristalinidade.

**Tabela 6.2 – Tamanho de cristalito das fibras após tratamento térmico.**

TENSÃO (kV)	TAMANHO DE CRISTALITO (nm)	
	600 °C	700 °C
14	17,22	37,07
15	21,34	37,08
16	16,89	34,10
<b>TAMANHO DE CRISTALITO MÉDIO (nm)</b>	18,48	36,08

Como era de se esperar, o aumento da temperatura de tratamento térmico fez com que os cristalitos aumentassem de tamanho, por conseguinte, houve uma diminuição na área superficial específica. A área superficial específica determinada foi 43,6 m<sup>2</sup>/g para as fibras tratadas termicamente a 600 °C e 31,3 m<sup>2</sup>/g para as tratadas termicamente a 700 °C. Essa queda da área superficial com o aumento da temperatura pode indicar o início do processo de sinterização das partículas, cuja força motriz é a diminuição da área interfacial com o meio.



### 6.3 Propriedades ópticas

A Figura 6.13 apresenta o gráfico relativo à reflectância difusa (DRS) das fibras de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , tratadas termicamente a 600 °C e a 700 °C, obtidas com tensão de 15 kV.

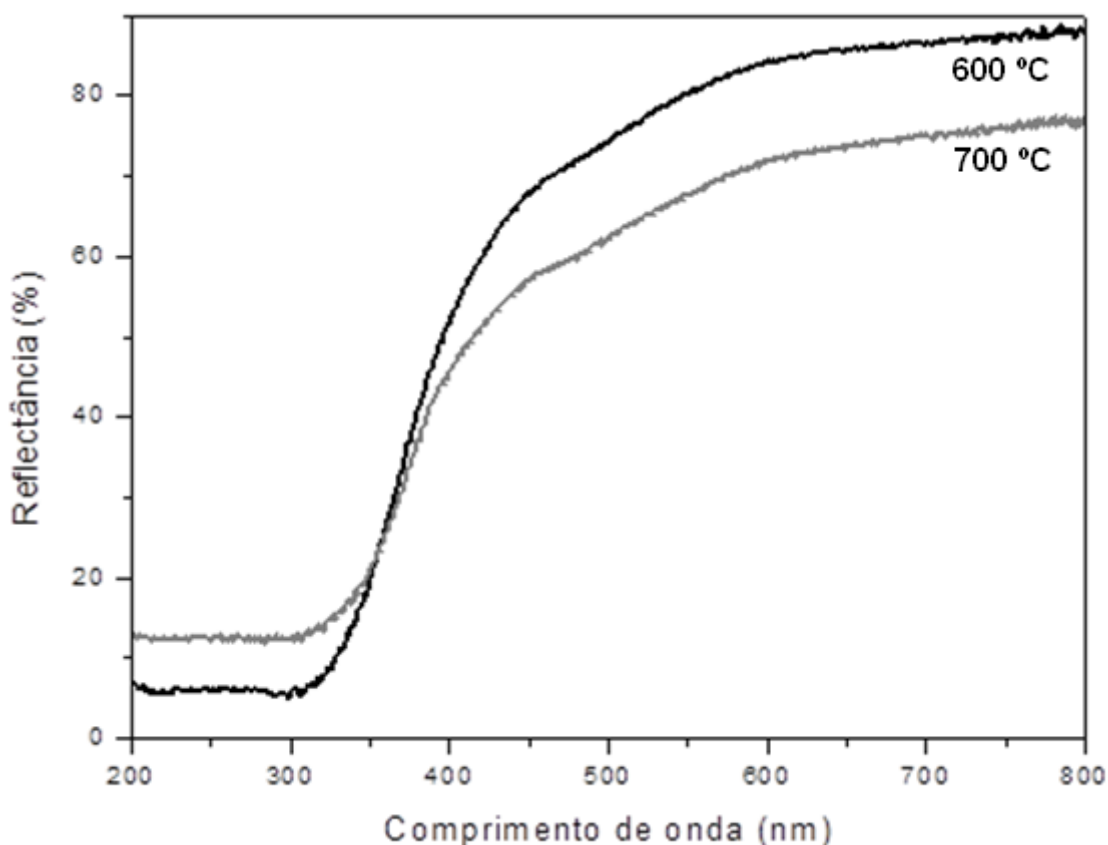


Figura 6.13 - Espectro de reflectância difusa das fibras de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  tratadas termicamente a 600 °C e 700 °C, obtidas com tensão de 15 kV.

Através da obtenção de dados de reflectância foi possível determinar o *gap* de energia das fibras. Materiais com *gap* curto absorvem grande quantidade de fótons, enquanto materiais com *gap* largo refletem grande porcentagem dos fótons [96, 97]. Na análise por DRS, as nanofibras refletiram energia em grande parte do espectro, desde a região UV, indicando que o *gap* deve estar em uma região de energia mais alta.

Através da função de Kubelka e Munk ( $k/S$ ), transformou-se os dados de reflectância em absorbância e assim foi possível determinar o *band gap* das fibras. A

Figura 6.14 mostra o gráfico de  $k/S$  em função da energia de excitação do fóton emitido para as fibras tratadas termicamente a 600 °C, com tensão de 15 kV. Ao traçar uma reta na parte mais linear da curva, o valor onde essa reta intercepta o eixo das ordenadas é a estimativa do *band gap* da amostra analisada.

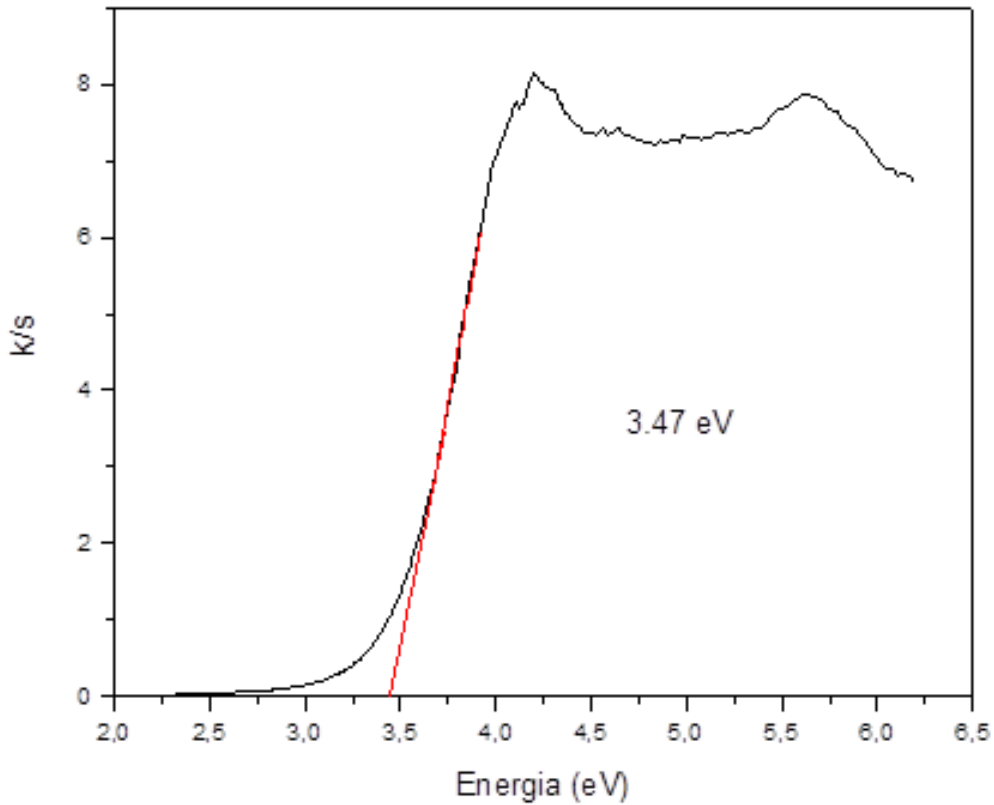


Figura 6.14 – *Plot* de  $k/S$  em função da energia de excitação do fóton emitido da fibra TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, obtida via *electrospinning*, com tensão de 15 kV.

Os valores de *band gap* obtidos para as amostras, após o tratamento térmico, constam na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 – Valores de *band gap* das nanofibras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> após tratamento térmico, em função da temperatura de tratamento térmico e da tensão elétrica aplicada no processo de *electrospinning*.

TENSÃO (kV)	<i>Band gap</i> (eV)	
	600 °C	700 °C
14	3,56	3,57
15	3,47	3,32
16	3,52	3,53

O *band gap* das fibras variou entre 3,32 e 3,57 eV. Estes valores estão de acordo com a literatura, que atribui *gaps* entre 3 e 3,6 eV para o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [97]. A variação da temperatura de tratamento térmico praticamente não alterou o *gap* de energia das fibras, exceto para a amostra obtida com tensão de 15 kV, que sofreu uma pequena redução no seu valor com o aumento da temperatura do tratamento térmico. Este comportamento também foi observado por Qi et al [89], que registrou valores de *gap* igual a 3,22 eV para fibras calcinadas a 700 °C e 3,37 eV para aquelas com temperatura de tratamento térmico igual a 500 °C.

Um valor de *band gap* maior significa uma maior absorção de energia para fazer com que os elétrons deixem a banda de condução e retornem à banda de valência. Dessa maneira, as fibras obtidas a partir da aplicação de uma tensão de 15 kV durante o *electrospinning*, e temperatura de tratamento térmico de 600 °C absorveram mais energia, como pode ser visto no espectro de absorção da Figura 6.15.

As fibras TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> que passaram por tratamento térmico a 600 °C absorveram mais energia em comprimentos de ondas menores que 320 nm, quando comparadas às fibras TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> calcinadas a 700 °C. Como esperado, essa diferença na absorbância não foi observada nas demais amostras, já que o *gap* permaneceu praticamente o mesmo para as fibras produzidas com mesma tensão, porém com temperaturas de tratamento térmico diferentes.

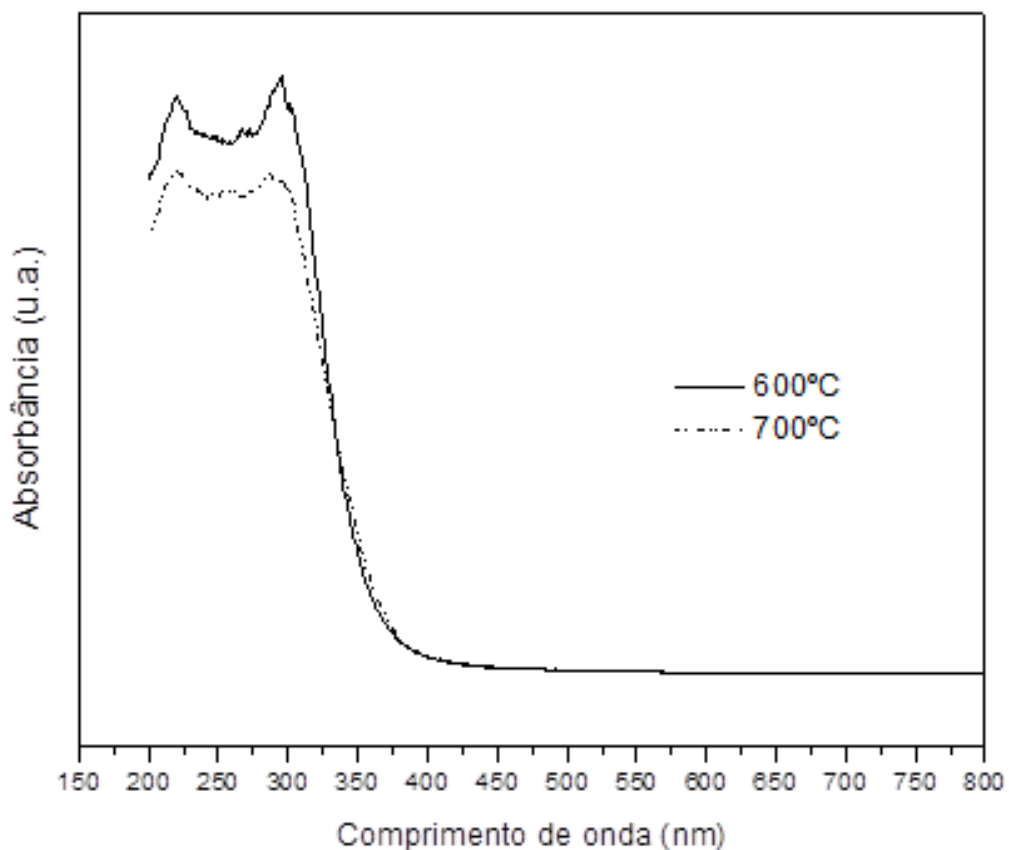


Figura 6.15 – Espectro de absorção das fibras obtidas a 15kV, após tratamento térmico.

Os resultados obtidos de *band gap* nas fibras nanoestruturadas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  são similares a de um fotocatalisador. A alta absorção de energia indica melhor eficiência fotônica, o que geralmente favorece a atividade fotocatalítica. Além do mais, os valores de *band gap* largos podem fornecer forte capacidade de oxidação para as fibras e conseqüentemente, maior eficiência de degradação durante uma reação fotocatalítica <sup>[89]</sup>.

## 7 CONCLUSÕES

A partir dos resultados deste trabalho, pode-se inferir as seguintes conclusões:

- as nanofibras de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foram obtidas com sucesso pelo método de *electrospinning*, utilizando nióbio metálico como precursor e solução polimérica de PVP 10% em peso;

- a variação da tensão aplicada na produção das fibras implicou em variação de diâmetro. Tensões mais elevadas produzem fibras com diâmetros menores, devido o aumento do campo elétrico ao qual a solução é submetida, permitindo maior alongamento do jato e gerando fibras mais finas;

- o tratamento térmico provocou redução no diâmetro das fibras. O menor diâmetro médio obtido foi de 90 nm, para as fibras produzidas com 16 kV e calcinadas a 700 °C;

- o tamanho de cristalito médio calculado foi de 18,48 nm para as fibras calcinadas a 600 °C e 36,08 para o tratamento térmico a 700 °C. O aumento do tamanho do cristal com o aumento da temperatura do tratamento térmico provocou redução da área superficial das fibras de 43,6 m<sup>2</sup>/g para 31,3 m<sup>2</sup>/g;

- através da análise de ERD, foi possível realizar medidas de reflectância, absorbância e energia do *gap*. O *gap* obtido para as fibras variou de 3,32 a 3,57 eV, indicando que as nanofibras são semicondutores de *gap* largo;

- pelos resultados da análise de suas propriedades óticas, as fibras nanoestruturadas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  obtidas poderiam ser promissoraamente empregadas como fotocatalisadores, devido à alta absorção de energia (maior eficiência fotônica) e forte capacidade de oxidação, promovendo maior eficiência de degradação durante uma reação fotocatalítica.

## 8 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, é possível fazer as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- produção de nanofibras de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com diferentes tipos de polímeros, para comparar com as fibras obtidas com o PVP;
- avaliação da influência de outros parâmetros como fluxo de solução, distância da agulha e coletor e parâmetros ambientais como umidade do ambiente;
- produção de fibras de carbeto de nióbio (NbC), através da reação entre o Nb e o C, em temperaturas mais altas;
- estudos de fotocatalise das fibras obtidas neste trabalho.

## REFERÊNCIAS

1. Shao, C., Guan, H., Liu, Y., Gong, J., Yu, N., Yang, X. A Novel method for making ZrO<sub>2</sub> nanofibers via Electrospinning technique. *Journal of Chrystal Growth*, 2004. 267: p. 380-384.
2. Azad, A. M. Fabrication of yttria-stabilized zirconia nanofibers by Electrospinning. *Materials Letters*, 2006. v. 60: p. 67-72.
3. Sigmund, W., Yuh, J., Park, H., Maneeratana, V., Pyrgiotakis, G., Daga, A., Taylor, J. and Nino, J. C. Processing and Structure Relationships in Electrospinning of Ceramic Fiber Systems, *Journal of the American Ceramic Society*, 2006. 89: p. 395.
4. Nieto, J. R. C. Produção de Heterojunções de Polianilina/Silício e Nanofibras de Polianilina para aplicações em dispositivos híbridos. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco: Recife.
5. CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. Nióbio de Araxá: Há 50 anos, identificado pela primeira vez / 1953-2003. Araxá, 2003.
6. Gonzalez, W. A. Propriedades físico-químicas e catalíticas do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> preparado por diferentes métodos. Tese de Doutorado, 1990, Instituto Militar de Engenharia: Rio de Janeiro.
7. Tanabe, K. Catalytic application of niobium compounds. *Catalysis Today*, 2003. v.78: p. 65-77.
8. Tanabe, K., Okazaki, S. *Applied Catalysis A: General*, 1995. v.133: p.191.
9. Ziolk, M. Niobium-containing catalysts – the state of art. *Catalysis Today*, 2008.78: p.47-64.
10. Prado, A. G. S., Faria, E. A., De Souza, J. R., Torres, J. D., *J. Mol. Catal. A*, 2005. 237:p. 115.
11. Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W. E. *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*, 2005, Singapura: World Scientific Publishing Company.
12. Xia, Y. N., Yang, P. D., Sun, Y. G., Wu, Y. Y., Mayers, B., Gates, B., Yin, Y. D., Kim, F., Yan, H. Q., *Advanced Materials Research*. 2003. 15: p. 353-389.

13. Nisbet, D. R., Rodda, A. E., Finkelstein, D. I., Horne, M. K., Forsythe, J. S., Shen, W. Surface and bulk characterisation of electrospun membranes: Problems and improvements. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2009. v. 71, n. 1: p. 1–12.
14. Zampiva, R. Y. S. Síntese por CVD de borato de magnésio  $Mg_2B_2O_5$  nanoestruturado (*nanorods*) e sua caracterização microestrutural, Dissertação de Mestrado, 2013, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre.
15. Yang, H., Yan, Y., Zhu, P., Li, H., Zhu, Q., Fan, C. Studies on the viscosity behavior of polymer solutions at low concentrations. *European Polymer Journal*, 2005. 41: p. 329-340.
16. Ko, F. K. Nanofiber technology: Bridging the gap between nano and macro world. *Nanoengineered Nanofibrous Materials*, 2004. p. 1–18.
17. De Ávila Júnior, J. Nanomembranas Interlaminares. Para Compósitos de Alto Desempenho, Dissertação de Mestrado, 2010, Universidade Federal de Minas Gerais: Belo Horizonte.
18. Huang, Z-M., Zhang, Y-Z., Kotaki, M., Ramakrishna, S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 2003. 63(15): p. 2223-2253.
19. Li, G., Li, P., Yu, Y., Jia, X., Zhang, S., Yang, X., Ryu, S. Novel carbon fiber/epoxy composite toughened by electrospun polysulfone nanofibers. *Materials Letters*, 2008. v. 62: p. 511–514.
20. Shivakumar, K., Lingaiah, S., CHEN, H., Akangah, P. Swaminathan, G., Sharpe, M., Sadler, R. Polymer nanofabric interleaved composite laminates. In: *Structures, Structural Dynamics and Materials Conference*, 2009. 50: p. 1–15.
21. Yang, F., Murugan, R., Ramakrishna, S., Wang, X., Ma, Y., Wang, S. Fabrication of nano-structured porous PLLA scaffold intended for nerve tissue engineering," *Materials Research*, 2004. v. 25: p. 1891-1900.
22. Agarwal, B. S., Wendorff, J. H., Greiner, A. Progress in the Field of Electrospinning for Tissue Engineering Applications, *Advanced Materials*, 2009: p. 3343-3351.



23. Fertala, A., Han, W. B., Ko, F. K. Mapping critical sites in collagen II for rational design of gene-engineered proteins for cell-supporting materials, 2001:p. 19-21.
24. Yoshimoto, H., Shin, Y. M., Terai, H., Vacanti, J. P. A biodegradable nanofiber scaffold by electrospinning and its potential for bone tissue engineering, *Biomaterials*, 2003.v. 24: p. 2077-2082.
25. Huang, L., Mcmillan, R. A., Apkarian, R.P., Pourdeyhimi, V., Conticello, V. P., Chaikof, E. L. Generation of Synthetic Elastin-Mimetic Small Diameter Fibers and Fiber Networks, *Macromolecules*, 2000. v. 33: p. 2989-2997.
26. Zong, Z., Bien, H., Chung, C., Yin, L., Fang, D., Hsiao, B. S., Chu, B., Entcheva, E. Electrospun fine-textured scaffolds for heart tissue constructs, *Biomaterials*, 2005. v. 26: p. 5330-5338.
27. Wang, X., Kim, Y., Drew, C. Ku, B., Kumar, J., Samuelson, L. A. Electrostatic Assembly of Conjugated Polymer Thin Layers on Electrospun Nanofibrous Membranes for Biosensors, *Nano Letters*, 2004. v.4: p. 331-334.
28. Serum, B., Kowalczyk, T., Nowicka, A., Electrospinning of Bovine Serum Albumin. Optimization and the Use for Production of Biosensors, *Biomacromolecules*, 2008, v. 9: p. 2087-2090.
29. Kalayci, V., Ouyang, M., Graham, K. Polymeric nanofibres in high filtration applications. *Filtration*, 2006, v. 4: p. 286–293.
30. Pontelli, G. C. Obtenção por electrospinning e caracterização da microestrutura e da atividade catalítica de fibras submicrométricas de óxido de cério dopadas com cobre, *Dissertação de Mestrado*, 2011, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre.
31. Alves, A. K. Obtenção de micro e nanofibras de TiO<sub>2</sub> por electrospinning: Caracterização de propriedades e atividade fotocatalítica, *Tese de doutorado*, 2008, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre.
32. Pillay, V., Dott, C., Choonara, Y., Tyagi, C., Tomar, L., Kumar, P., Toit, L., Ndesendo, M. K. A Review of the Effect of Processing Variables on the Fabrication of Electrospun Nanofibers for Drug Delivery Applications. *Journal of Nanomaterials*, 2013.

33. Stanger, J., Tucker, N., Staiger, M. Electrospinning, *Macromolecules*, 2005, v. 16.
34. Jaworek, A., Sobczyk, A. T., Electrospaying route to nanotechnology: An overview, *Journal of Electrostatics*, 2008, v. 66: p. 197-219.
35. Deitzel, J. M., Kleinmeyer, J. D., Hirvonen, J. K., Tan, N. C. Controlled deposition of electrospun polyethylene oxide fibers, *Polymer*, 2001, v. 42: p. 8163-8170.
36. Shin, Y. Formation of Polymer nanofibers from electrified fluid jets, Massachusetts Institute of Technology, 2000.
37. Formhals, A. Process and Apparatus for Preparing Artificial Threads, 1934.
38. Formhals, A. Artificial Fiber Construction, 1936.
39. Formhals, A. Method and Apparatus for Spinning, 1936.
40. Formhals, A. Method and Apparatus for Spinning, 1944.
41. Doshi, J., Reneker, D. H., Electrospinning process and applications of electrospun fibers. *Journal of Electrostatics*, 1995. 35(2-3): p. 151-160.
42. Portela, P. M. D., Montagem e Automatização de um Sistema de Electrospinning, Dissertação de Mestrado, 2010, Universidade do Minho: Braga.
43. Fernandes, B. G., Obtenção por *electrospinning* e caracterização microestrutural de fibras de hidroxiapatita nanoestruturadas, Dissertação de Mestrado, 2012, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre.
44. Taylor, G., Disintegration of Water Drops in an Electric Field. *Proceedings of the Royal Society of London Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 1964. 280 (1382): p. 383 - 397.
45. LAM, H.L., Electrospinning of Single Wall Carbon Nanotube Reinforced Aligned Fibrils and Yarns, in Department of Materials Science and Engineering 2004, Drexel University: Philadelphia.
46. Rutledge, G. C., Warner, S. B., Ugbohue, S. Electrostatic Spinning and Properties of Ultrafine fibers. National Textile Center Annual Report: November 2004.

47. Azad, A. M., Matthews, T., Swary, J. Processing and characterization of electrospun  $Y_2O_3$ -stabilized  $ZrO_2$  (YSZ) and  $Gd_2O_3$ -doped  $CeO_2$  (GDC) nanofibers. *Material Science Engineering B*. 2005, 123: p. 252-258.
48. Cloupeau, M., Prunet-Foch, B. Electrostatic spraying of liquids: main function modes. *J. Electrostat.* 1990, 25: p. 165-190.
49. Fong, H.; Chun, I.; Reneker, D. H. Beaded nanofibers formed during electrospinning, *Polymer*, 1999, v. 40: p. 4585-4592.
50. Koombhongse, S. Liu, W., Reneker, D. H. Flat polymer ribbons and other shapes by electrospinning. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2001, v. 39: p. 2598–2606.
51. Gupta, P., Elkins, C., Long, T. E., Wilkes, G. L. Electrospinning of linear homopolymers of poly (methyl methacrylate): exploring relationships between fiber formation, viscosity , molecular weight and concentration in a good solvent, *Polymer*, 2005, v. 46: p. 4799-4810.
52. Koski, A., Yim, K., Shivkumar, S. Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning, *Materials Letters*, 2004, v. 58: p. 493 - 497.
53. Haghi, A. K., Akbari, M. Trends in electrospinning of natural nanofibers, *Nanotechnology*, 2007, v. 1834: p. 1830 - 1834.
54. Megelski, S., Micro- and Nanostructured Surface Morphology on Electrospun Polymer Fibers. *Macromolecules*, 2002. 35(22): p. 8456-8466.
55. Sill, T. J., Recum, H. A. V. Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering. *Biomaterials*, 2008. 29 (13): p. 1989-2006.
56. Bhardwaj, N., Kundu, S. C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, 2010. 28 (3): p. 325-347.
57. Wang, C., Ko, Frank, K., Alcock, M. Nanoclay reinforced PLA nanocomposite by electrospinning. *Annual ASC Technical Conference*, 2009, v. 24: p.1–15.
58. Zhao, S., Wu, X., Wang, L., Huang, Y. Electrospinning of Ethyl – Cyanoethyl Cellulose/Tetrahydrofuran Solutions, *Polymer*, 2003.

59. Lee, K. H., Kim, H. Y., Bang, H. J., Jung, Y. H., Lee, S. G. The change of bead morphology formed on electrospun polystyrene fibers, *Advanced Materials*, 2003, v. 44: p. 4029-4034.
60. Munir, M. M., Iskandar, F., Okuyama, K. High performance electrospinning system for fabricating highly uniform polymer nanofibers, *Review of Scientific Instruments*, 2009, v. 80: p. 2-4.
61. Klein, L. Sol-Gel Process, *Engineered Materials Handbook, Ceramics and Glasses*, ASM International, 1991, v. 4: p. 209-213.
62. Larsen, G., Velarde, O. R. A method for making inorganic and hybrid (organic/inorganic) fibers and vesicles with diameter in the submicrometric and micrometric range via sol-gel chemistry and electrically forced liquid jets. *Advanced Materials*, 2004, v. 16: p. 166-169.
63. Alves, A. K. Photocatalytic activity of titania fibers obtained by electrospinning. *Materials Research Bulletin*, 2009. 44 (2): p. 312-317.
64. Fashandi, H., Karimi, M. Pore formation in polystyrene fiber by superimposing temperature and relative humidity of electrospinning atmosphere. *Polymer*, 2012, v. 53 (25): p. 5832-5849.
65. Li, D., Xia, Y. Direct Fabrication of Composite and Ceramic Hollow Nanofibers by Electrospinning. *Nano Letters*, 2004. 4( 5): p. 933-938.
66. Ksapabutr, B., Panapoy, M. Fabrication of Ceramic Nanofibers Using Atrane Precursor. *Nanofibers*, Ashok Kumar (Ed.) 2010: p. 367-382.
67. Bognitzki, M., et al., Nanostructured Fibers via Electrospinning. *Advanced Materials*, 2001. 13 (1): p. 70-72.
68. Guimarães, J.R.C., Nióbio um metal emergente. *Companhia brasileira de metalurgia e mineração (CBMM)*. Brasil: 1988: p.145 –150.
69. CBMM - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. Nióbio. Disponível em: <<http://www.cbmm.com.br>> Acesso em: 10 de agosto de 2012.

70. Tavares, E. Nióbio- a riqueza que o Brasil precisa. Revista Deciframe. Disponível em: <[http:// www.mamore.net/port/niobio.htm](http://www.mamore.net/port/niobio.htm)> Acesso em: 10 de agosto de 2012.
71. Medeiros, M. F. P., Síntese de Carbetos de Tungstênio e Nióbio a baixa temperatura, através de reações gás-sólido em reator de leito fixo, Tese de doutorado 2002, Universidade Federal do Rio Grande do Norte: Natal.
72. Greenwood N. M.; Earnshaw A. Chemistry of the Elements, Pergamon Press, Oxford, 1994.
73. Graham, R. A., Sutherlin, R. C., Chang, W. Niobium and Niobium Alloys in Corrosive Applications. Niobium Science and Technology, 2001: p.337 – 355.
74. Blanco, E., Hopkinson, B. Experience with Naphtenic Acid Corrosion in refinery Destillation Process Units, Corrosion paper, 1999: p. 99.
75. ASM International. Alloying: understanding the basics. The Materials Informations Society. Ohio, 2001.
76. Diniz, R.F., Principais recursos minerais do Rio Grande do Norte. CDM – Companhia de Desenvolvimento de Recursos Minerais do RN. 1993.
77. Tabela periódica online – nióbio. Disponível em: <[http://www.moderna.com.br/química/química\\_am/tperiodica/0004](http://www.moderna.com.br/química/química_am/tperiodica/0004)>. Acesso em: 16 de agosto de 2012.
78. Silva, J.B., Síntese, caracterização e avaliação de compostos de nióbio como catalisador ácido em reação modelo, Tese de Doutorado, 2010, Instituto Nacional de Pesquisas Especiais: São José dos Campos.
79. Inouye, H. Niobium in high temperature applications. Metals and Ceramics, Division Oak Ridge National Laboratory, Tennessee. USA.
80. DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral: <<http://www.dnpm.gov.br>> Acesso em: 22 de novembro de 2012.
81. Lee, J. D. Química Inorgânica: não tão concisa, 1999.
82. Holtberg, F., Reisman, A., Berry, M., Berkenblit, M., Journal of the American Chemical Society. 1957 (79): p. 2039.

83. Braga V. S. Preparação e caracterização de catalisadores baseados em pentóxido de nióbio e óxido de cobre (II) aplicados em reações de esterificação e transesterificação, Tese de doutorado, 2007, Universidade de Brasília – UnB: Brasília.
84. Jehng, J.M., Watchs, I. E. Structural chemistry and Raman spectra of Niobium oxides. *Chemical Materials*, 1991, v. 3 (1): p.100-107.
85. Braga, V.S., Dias, J. A., Dias, S. C. L., Macedo, J. L., *Chemical Materials*. 2005 (17): p. 690.
86. Ko, E. I., Weissman, J. G., *Catalysis. Today* 1990, (8), 27.
87. Nowak, I.; Ziolk, M. Niobium compounds: preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis. *Chemical Reviews*, 1999, v. 99, (12): p. 3603-3624.
88. Viswanathamurthi, P. *et al.* Preparation and morphology of niobium oxide fibres by electrospinning. *Chemical Physics Letters*, 2003, (374): p. 79–84.
89. Qi, S., Zuo, R., Liu, Y., Wang, Y. Synthesis and photocatalytic activity of electrospun niobium oxide nanofibers. *Materials Research Bulletin*, 2013, (48): p. 1213–1217.
90. Du, P., TiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> core–sheath nanofibers film: Co-electrospinning fabrication and its application in dye-sensitized solar cells. *Electrochemistry Communications*, 2012, v. 25: p. 46–49
91. Inaba, H.; Tagawa, H. Review, Ceria-based solid electrolyte. *Solid State Ionics*. 1996, 83, 1.
92. Kubelka P., and Munk F., 'Ein Beitrag Zur Optik der Farbanstriche', *Zeitschrift fur technische Physik*, 1931 (12) p. 593-601.
93. E.I. Ko, J. G. Weismann, *Catalysis. Today*, 1990 (8): p. 27.
94. Martínez-Castañóm, G. A., Sánchez-Loredo, M. G., Martínez-Mendoza, J. R, and Facundo, R. Synthesis of CdS Nanoparticles: a Simple Method in Aqueous Media. *Advances in Technology of Materials and Materials Processing*, 2005 (5): p. 171-174.

95. Pawlicka, A., Atik, M., Aegerter, M. A. *Thin Solid Films*, 1997, 301, 236.
96. . Nunzi, J. M. *Physique*, 2002 (3): p. 523.
97. Jacobs, A. and Lisensky, G. from that of P. S. Hale, L. M. Maddox, J. G. Shapter, N. H. Voelcker, M. J. Ford, and E. R. Waclawik, *Journal. Chemical. Educacional.* 2005 (82): p. 775-778.