

Universidade Federal do Paraná

Renato Fernando Caron

Fabricação e Caracterização de Nanofios de Óxido  
de Cério



Curitiba  
2017

Renato Fernando Caron

## Fabricação e Caracterização de Nanofios de Óxido de Cério

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Evaldo Ribeiro

Co-Orientador: Prof. Dr. Cyro Ketzner Saul

Curitiba  
2017

---

C293f

Caron, Renato Fernando

Fabricação e caracterização de nanofios de de óxido de cério / Renato Fernando Caron. – Curitiba, 2017.

80 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2017.

Orientador: Evaldo Ribeiro.

1. Óxido de cério. 2. Nanofio. 3. Electrospinning. I. Universidade Federal do Paraná.  
II. Ribeiro, Evaldo. III. Título.

CDD: 621

---



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
Setor CIÊNCIAS EXATAS  
Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

ATA Nº334

**ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE MESTRADO PARA A OBTENÇÃO DO  
GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

No dia vinte e sete de Outubro de dois mil e dezessete às 13:15 horas, na sala Auditório do CEHPAR, Campus Politécnico da UFPR, foram instalados os trabalhos de arguição do mestrando **RENATO FERNANDO CARON** para a Defesa Pública de sua Dissertação intitulada **FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIOS DE ÓXIDO DE CÉRIO**. A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: **IVALDO RIBEIRO (UFPR)**, **LEONARDO BERLIM SCHNEIDER (USP)**, **NEY PEREIRA MATTOSO FILHO (UFPR)**, **FABIANO THOAZI (UFPR)**. Dando início à sessão, a presidência passou a palavra ao discente, para que o mesmo expusesse seu trabalho aos presentes. Em seguida, a presidência passou a palavra a cada um dos Examinadores, para suas respectivas arguições. O aluno respondeu a cada um dos arguidores. A presidência retomou a palavra para suas considerações finais. A Banca Examinadora, então, reuniu-se e, após a discussão de suas avaliações, decidiu-se pela Aprovação do aluno. O mestrando foi convidado a ingressar novamente na sala, bem como os demais assistentes, após o que a presidência fez a leitura do Parecer da Banca Examinadora. A aprovação no rito de defesa deverá ser homologada pelo Colegiado do programa, mediante o atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca dentro dos prazos regimentais do programa. A outorga do título de mestre está condicionada ao atendimento de todos os requisitos e prazos determinados no regimento do Programa de Pós-Graduação. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, **IVALDO RIBEIRO**, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos membros da Comissão Examinadora.

CURITIBA, 27 de Outubro de 2017.

IVALDO RIBEIRO

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

LEONARDO BERLIM SCHNEIDER

Avaliador Externo (USP)

NEY PEREIRA MATTOSO FILHO

Avaliador Interno (UFPR)

FABIANO THOAZI

Avaliador Externo (UFPR)

# Agradecimentos

Aos meus orientadores Evaldo Ribeiro e Cyro Ketzer Saul, por confiarem no meu trabalho e por toda a liberdade que me deram para desenvolvê-lo.

À Amanda, que é o meu braço esquerdo, meu suporte e amor, com quem compartilhei toda empolgação deste trabalho e me motiva na busca de realizar sonhos.

Aos meus pais biológicos, Deise e Luiz e minhas mães por carinho, Alir e Adelaide, que foram responsáveis pelo meu amadurecimento e criação.

Aos meus colegas do LITS e aos amigos, que de algum modo foram imprescindíveis para execução deste trabalho.

À CAPES e CNPq pelo financiamento deste projeto.

---

“Nobody belongs anywhere,  
nobody exists on purpose,  
everybody’s going to die.”

---

Morty, Rick and Morty

# Resumo

Neste trabalho é descrito o estudo sistemático de fabricação de nanofios de óxido de cério, obtidos através da calcinação de membranas poliméricas depositadas pela técnica Electrosinning. Para garantir a homogeneidade e padronização das fibras foram necessárias várias repetições das deposições da dispersão, composta por acetato de cério, polivinil álcool e lauril sulfato de sódio, até que se obtivessem os parâmetros adequados de deposição. A membrana resultante, após ser devidamente caracterizada através das técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Raman, foi calcinada seguindo o padrão de 350, 450, 550, 650, 750, 850 e 950 °C, e com taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min. Isto foi realizado para que se pudesse avaliar tanto os efeitos do aumento de temperatura nos tratamentos térmicos, quanto das rampas de aquecimento na morfologia e cristalinidade na céria.

As análises de difração de raios-X mostraram que se obteve o CeO<sub>2</sub>, do tipo fluorita, presente em todas as amostras calcinadas, sendo totalmente compatível com a ficha cristalográfica consultada. Além disso, pôde-se observar que não houve deslocamentos do pico (111) conforme o aumento das temperaturas. O resultado da espectroscopia Raman mostrou que há uma tendência do pico do sinal a se aproximar do valor para bulk cristalino e a largura de linha dessa estrutura diminuiu progressivamente, com o aumento das temperaturas, atestando melhor grau de cristalinidade do material dos nanofios.

Palavras-chave: Óxido de Cério, Electrosinning, Nanofio.

# Abstract

In this work the systematic study of the production of cerium oxide nanowires obtained by the calcination of polymer membranes deposited by the Electrospinning technique is described. In order to guarantee the homogeneity and standardization of the fibers, several repetitions of the deposition of the dispersion, composed of cerium acetate, polyvinyl alcohol and sodium lauryl sulfate, were necessary until suitable deposition parameters were obtained. The resulting membrane, after being thoroughly characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and Raman spectroscopy, was calcined using a 350, 450, 550, 650, 750, 850, and 950 °C temperature set, with heating rates of 5, 10, 15 and 20 °C/min. This was done for evaluating both the effects of the temperature increase on the thermal treatments and the heating rates on the morphology and crystallinity on the ceria. X-ray diffraction analyses showed that CeO<sub>2</sub>, of the fluorite type, was present in all the calcined samples, being fully compatible with the crystallographic database consulted. In addition, it was observed that there were no displacements of the (111) peak as the temperature increased. The results of Raman spectroscopy showed that there is a tendency of the peak of the signal to approach the value for crystalline bulk and the line width of this structure decreased progressively, with the increase of the temperatures, attesting better degree of crystallinity of the nanowire material.

Key words: Cerium Oxide, Electrospinning, Nanowire.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>10</b>
1.1	Óxido de Cério . . . . .	10
1.2	Electrospinning . . . . .	12
1.3	Nanofios de CeO <sub>2</sub> por Electrospinning . . . . .	18
1.4	Técnicas de Caracterização . . . . .	20
1.4.1	Termogravimetria (TGA) . . . . .	20
1.4.2	Difração de raios-x (DRX) . . . . .	20
1.4.3	Espectroscopia Raman . . . . .	24
1.4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) . . . . .	25
<b>2</b>	<b>Objetivos</b>	<b>27</b>
2.1	Objetivos Gerais . . . . .	27
2.2	Objetivos Específicos . . . . .	27
<b>3</b>	<b>Materiais e Métodos</b>	<b>28</b>
3.1	Metodologia Empregada . . . . .	28
3.2	Preparação da Dispersão . . . . .	29
3.2.1	Parâmetros da Dispersão . . . . .	30
3.3	Deposições . . . . .	30
3.3.1	Parâmetros das deposições . . . . .	30
3.4	Termogravimetria e Tratamento Térmico . . . . .	33
3.5	Equipamentos Usados nas Caracterizações . . . . .	34
<b>4</b>	<b>Resultados</b>	<b>35</b>
4.1	Membranas Poliméricas . . . . .	35
4.2	Obtenção e Caracterização dos Nanofios . . . . .	43
4.2.1	Tratamento Térmico . . . . .	43
4.2.2	Difração de raios-x (DRX) . . . . .	45
4.2.3	Espectroscopia Raman . . . . .	51
4.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) . . . . .	59
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>70</b>
<b>6</b>	<b>Perspectivas</b>	<b>71</b>
<b>7</b>	<b>Trabalhos Apresentados</b>	<b>72</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>73</b>

# 1 Introdução

## 1.1 Óxido de Cério

Dentre os óxidos metálicos o dióxido de cério ( $\text{CeO}_2$  ou *céria*), se tornou um constituinte ubíquo de sistemas catalíticos para diversas aplicações. Algumas dessas, como células combustíveis baseadas em  $\text{CeO}_2$  [1] (que estão no limiar de se tornarem comercializáveis) além de outras reações catalíticas como processos de reforma, foto-catálise, reação de deslocamento água-gás, separação térmica da água, e reações orgânicas [2,3] já têm sido reportadas na literatura. A *céria* tem se mostrado um material único e com potencial para um grande avanço no mercado futuro. Várias características fundamentais de materiais baseados em  $\text{CeO}_2$  já foram estudadas, e com novas técnicas de caracterização e métodos teóricos, há um aprofundamento sobre o entendimento desses materiais, sendo possível prever seu comportamento e as potenciais aplicações. Os anos de 2014 e 2015 foram os mais abundantes em termos de número de publicações, sendo 2300 artigos de *céria*, e apenas em 2015, por volta de 50% destes sobre aplicações catalíticas [4], como por exemplo, a utilização de *céria* em reatores solares para a separação térmica de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$  para geração de combustível [4]. Vale também mencionar que o surgimento de diversos estudos do óxido de cério em outras áreas de pesquisa, como biologia e medicina, apenas ampliam o leque de possibilidades de aplicação do material, podendo ser usado para liberação controlada de medicamentos [4–6] ou como suporte para culturas de células tronco *in vitro* [4]. Outra fascinante aplicação é a possibilidade de nanopartículas de *céria* reduzirem o dano cerebral isquêmico [4].

Existem diferentes fases formadas pela oxidação do Ce com o  $\text{O}_2$ , que dependem da temperatura e pressão do oxigênio. Considerando as possibilidades de estados de oxidação do Ce (III e IV), suas composições podem ser  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  e  $\text{CeO}_2$ . Na sua forma

---

estequiométrica o  $\text{CeO}_2$  tem estrutura cristalina cúbica de face centrada do tipo fluorita e grupo espacial  $F_{m\bar{3}m}$  com constante de rede próxima à do silício (0,541134 nm, JCPDS 34-394)[4], e alta constante dielétrica ( $\sim 26$ ), o que faz com que ele também seja interessante para a integração de óxidos funcionais em Si [7].

A motivação de fabricar nanoestruturas desse óxido terá uma abordagem de pesquisa básica no presente trabalho. O estudo sistemático da obtenção do óxido de cério visa a previsibilidade e o controle de sua aquisição, permitindo assim que, em trabalhos futuros possa então ser realizado um estudo de suas diversas possíveis aplicações do material devidamente caracterizado.

## 1.2 Electrospinning

O Electrospinning, processo patenteado em 1934 por Formhals Anton [8], é um aparato experimental que permite produção de filamentos poliméricos, com dimensões nanométricas. Este processo produz nanofibras através de jatos de soluções poliméricas eletricamente carregadas. Tendo em vista o grande potencial de aplicações da técnica, a mesma chamou atenção de pesquisadores de diferentes áreas da ciência e tecnologia, que culminou na publicação de diversos trabalhos envolvendo electrospinning, com o intuito de caracterizar a técnica em mais detalhe [9–18].

O processo se apresenta bastante simples, e consiste na utilização de uma solução polimérica armazenada em um recipiente, podendo ser uma seringa, além de dois eletrodos ligados a uma fonte de alta tensão para fornecer o campo elétrico da ordem de kV/cm entre a ponta da seringa e um aparato que foi utilizado como alvo das deposições, como pode ser visualizado na Figura (1). A solução polimérica será direcionada até o aparato devido à diferença de potencial elétrico aplicado entre os eletrodos, que acaba por ionizar as moléculas da solução contida na seringa, propiciando assim uma forte atração coulombiana que as desloca até o alvo de deposição. Com isso, pode-se observar no aparato aterrado a deposição do material resultante, na forma de uma teia de fibras.

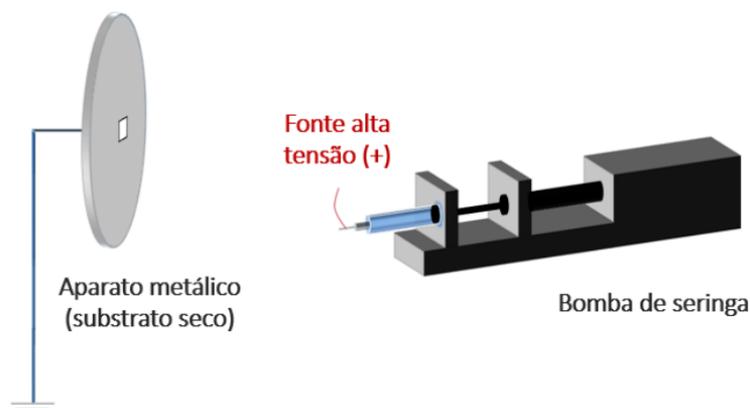


Figura 1: Esquema simplificado do Electrospinning

Fonte: Acervo do LITS

Mesmo sendo uma técnica consideravelmente simples, a mesma se mostra bastante sensível a mudanças de parâmetros, não sendo esse detalhe um ponto negativo, pois propicia diversas possibilidades para obtenção de materiais com diferentes morfologias e aplicações, como será explorado posteriormente. Dentre os parâmetros que podem ser alterados estão [19]:

- Solução polimérica:

- Massa molecular do polímero e viscosidade:

Geralmente a solução de um polímero com maior massa molecular será mais viscosa que a solução do mesmo polímero com menor massa molecular. Uma das condições necessárias para o electrospinning ocorrer e fibras serem formadas, é que a solução tenha massa molecular e viscosidade suficientes. Pois assim que o jato abandona a ponta da agulha a solução precisa fluir continuamente até o alvo, e assim haver formação de uma fibra ininterrupta; é a própria cadeia molecular do polímero que evita o rompimento da fibra devido à presença do forte campo elétrico. Assim, como resultado dessa condição, o uso de soluções monoméricas não permite a formação de fibras por electrospinning [20]. Contudo há necessidade de condições mínimas para emaranhamento de cadeias poliméricas e da viscosidade. Se esta última for muito alta, haverá dificuldade em bombear a solução através da agulha da seringa [21] e além dessa dificuldade, poderá também ocorrer o secamento prematuro da solução ainda na ponta da agulha [22].

- Tensão superficial:

Para que seja possível começar o processo de deposição é necessário que a solução carregada rompa sua tensão superficial. Entretanto, dependendo de seu valor, pode ocorrer a formação de beads (esferoides, miçangas) ao longo da deposição. A tensão superficial tem efeito de diminuir a área de superfície

por unidade de massa de um fluído; sendo assim, quando há uma grande concentração de moléculas livres do solvente, há maior probabilidade da tensão superficial criar regiões de formato esférico. A utilização de um agente surfactante pode ajudar no processo de fabricação de fibras homogêneas, sem a presença dos esferoides anteriormente citados.

– Condutividade da solução:

O electrospinning envolve o alongamento da solução devido à repulsão das cargas na sua superfície. Se a condutividade da solução for aumentada, mais cargas podem ser transportadas pelo jato do electrospinning, favorecendo o alongamento, e como descrito no subitem anterior, caso o alongamento das fibras não ocorra haverá formação de beads. Outra consequência do aumento de condutividade da solução é um aumento no caminho de deposição, ou seja, aumento da área que as fibras vão atingir no alvo [23].

– Efeito dielétrico do solvente:

A constante dielétrica do solvente tem uma influência significativa no electrospinning. Comumente, uma solução com propriedade dielétrica maior irá reduzir a formação de beads e o diâmetro das fibras resultantes [24]. Entretanto, se um solvente com alta constante dielétrica for adicionado em uma solução para que seja mais facilmente obtido o electrospinning, a interação do solvente com a solução polimérica pode ter um impacto sobre a morfologia resultante das fibras, como demonstra Wannatong et al [25].

• Condições do Processo:

– Diferença de potencial:

A aplicação da diferença de potencial é um elemento crucial para o funcionamento do electrospinning. A tensão aplicada, que dá origem ao campo

elétrico externo, força a solução a romper a tensão superficial, e assim iniciar o electrospinning. Geralmente uma tensão de 6 kV já é suficiente para que o processo se inicie [26], e dependendo da taxa de deposição pode ser necessário aumentar a tensão elétrica aplicada. Com esta variação ocorre também o aumento da quantidade de material depositado, ou seja, a taxa de vazão da solução polimérica através da agulha será consideravelmente elevada. Tanto a tensão elétrica aplicada quanto a forma do campo elétrico resultante podem influenciar a morfologia das fibras obtidas, podendo diminuir o diâmetro das mesmas [20,27]. Há uma relação com o aumento de tensão e uma maior tendência da formação de beads [28]. A tensão pode influenciar também na cristalinidade das fibras poliméricas, pois o campo eletrostático pode resultar em um ordenamento das moléculas durante o electrospinning. Então, se houver tempo de voo suficiente haverá tempo para orientação das moléculas e assim aumento da cristalinidade [29].

– Taxa de deposição:

A taxa de deposição é o parâmetro que determina a quantidade de solução disponível para o electrospinning ocorrer. Com o aumento da taxa irá ocorrer também o aumento do diâmetro das fibras, ou o tamanho das beads. Caso haja um grande volume de solução na ponta da agulha, não haverá tempo de voo suficiente para permitir a evaporação do solvente. Esse solvente residual pode resultar em fibras fundidas, sendo mais desejável nessa situação uma taxa de deposição mais baixa [30].

– Diâmetro da agulha:

O diâmetro interno do orifício da agulha também tem efeito sobre o processo do electrospinning. Reduzindo-o é possível assim reduzir também o diâmetro das fibras. Quando o tamanho da gota na ponta da agulha for menor, o efeito proporcional da força de tensão superficial nessa gota

irá aumentar. Então, para uma mesma tensão aplicada, será necessário uma força coulombiana maior para que o jato tenha início. Como resultado a aceleração do jato será menor e assim terá um tempo de voo maior, que resultará em maior alongamento da fibra até chegar no aparato. Entretanto, caso o diâmetro seja muito pequeno, não será possível expulsar a gota da solução que está na ponta do orifício da agulha [29].

- Distância entre agulha e o alvo:

O tempo de voo e a intensidade do campo eletrostático também ocasionam influência sobre as fibras resultantes. Variando a distância entre a ponta da agulha e o alvo, serão alterados o tempo de voo e a intensidade do campo eletrostático. É de interesse que a distância seja suficiente para que durante o voo o solvente evapore, assim evitando que as fibras se fundam [20].

- Material do alvo:

É necessário que haja campo eletrostático entre a fonte (agulha da seringa ou outro recipiente) e o alvo coletor para que o processo comece. Na maior parte das configurações possíveis de electrospinning o coletor é de uma material condutor, por exemplo uma folha de alumínio aterrada. No caso de uma material não condutor, as cargas vão se acumular na ponta da seringa resultando em poucas fibras depositadas [31, 32].

- Parâmetros do ambiente:

- Temperatura

A temperatura, por sua vez, tem o efeito de aumentar a evaporação do solvente e também diminuir a viscosidade da solução polimérica. Com menor viscosidade, pode-se observar um maior alongamento das fibras, resultando assim em fibras menores [33]

– Umidade

A umidade tem influência sobre a solução polimérica durante o electrospinning. Se a umidade for alta suficiente, pode haver água condensada na superfície das fibras depositadas. A umidade do ambiente também determina a taxa de evaporação do solvente na solução, com baixa umidade um solvente volátil poderá evaporar rapidamente, chegando ao ponto de entupir a ponta da agulha [9].

Dentre as diferentes morfologias que podem ser observadas, as fibras produzidas podem ser [19]:

- Porosas
- Fitas
- Bifurcadas ou Ramificadas
- Helicoidais
- Ocas

É possível perceber que o electrospinning é uma técnica bastante sensível aos seus parâmetros, fato este que a torna muito versátil; são observados resultados bastante diversos e apropriados para diferentes aplicações, e também tendo potencial para ser utilizada com uma vasta gama de materiais. Por exemplo, além do que já foi discutido anteriormente, pode-se encontrar trabalhos onde beads foram utilizadas para encapsular medicamentos e ter a sua liberação controlada [34]. É possível utilizar a técnica para obter cordas [35, 36], as quais podem substituir materiais de alta resistência mecânica como o Kevlar, e também fabricar fios para aplicações industriais, que podem servir como filtros para fumaça e em filtros de cigarros [37, 38], e que também mostram-se úteis para liberação controlada de medicamentos no combate a células cancerígenas [5, 6].

### 1.3 Nanofios de CeO<sub>2</sub> por Electrospinning

Tendo em vista o interesse do uso da técnica para obter os nanofios de CeO<sub>2</sub>, fez-se necessário uma pesquisa sobre trabalhos já existentes que houvessem obtido o material desejado juntamente com a técnica pretendida. O número de trabalhos encontrados na literatura sobre o óxido de cério puro foi escasso. Seguem abaixo comentários sobre alguns dos trabalhos encontrados.

No trabalho de Li Meng-Meng e colaboradores [39] foi apresentada a variação das concentrações do polímero utilizado Polivinilpirrolidona (PVP) e do Nitrato de Cério, e não houve caracterizações sistemáticas da obtenção do óxido. Não foi determinado em quais das concentrações se obteve o óxido e os motivos de terem escolhido tal concentração.

No trabalho de Ah Reum Hwang e colaboradores [40], também houve variações das concentrações do Nitrato de Cério e foi utilizado o polímero PVP. Foi observado que o Ce<sup>3+</sup> se transformou em Ce<sup>4+</sup>, ou seja, apresentando então mudança estequiométrica em função do tratamento térmico. Com o aumento da temperatura no processo de calcinação foi observado por análise de XPS a mudança da valência do Cério e também constatada uma diminuição do diâmetro dos nanofios em função do aumento da temperatura, de 600 °C e 800 °C.

Qizheng Cui e colaboradores [41] relataram que houve variações nos diâmetros dos nanofios entre as calcinações de maior temperatura durante o processo de fabricação das mostras, não houveram alterações dos parâmetros de concentração do Nitrato de Cério e nem do PVP utilizados. Sendo constatado que o óxido possui estrutura cúbica e grupo espacial O<sub>H</sub><sup>5</sup>-F<sub>M3m</sub>, entretanto observado apenas nas calcinações entre 600 e 800 °C.

Xinghua Yang e colaboradores [42] foram os únicos, dos trabalhos pesquisados, que utilizaram o PVA, entretanto não foram apresentadas caracterizações sistemáticas,

variações de calcinação, concentrações do polímero utilizado e nem concentração do precursor. É interessante observar que nesse trabalho as fibras obtidas mantiveram sua morfologia, sendo aparentemente manipuláveis e, segundo os autores, foram observados nanofios de tamanhos entre 50-100 nm.

Nenhum dos trabalhos revisados utilizou o Acetato de Cério, é interessante observar que apenas um dos trabalhos utilizou o PVA e não houve estudo sistemático das calcinações.

## 1.4 Técnicas de Caracterização

### 1.4.1 Termogravimetria (TGA)

A termogravimetria é uma técnica de análise térmica de amostras, usando como parâmetro de medida a porcentagem de massa perdida pelo material como função do aumento da temperatura ou também por variação no tempo. Neste segundo caso, a perda de massa como função do tempo é observada em um processo isotérmico. [43,44].

Essa técnica pode ser empregada tanto no estudo de reações químicas (degradação, oxidação) quanto físicas (evaporação, sublimação) e tem por objetivo a análise da estabilidade térmica na dinâmica da decomposição da amostra para uma variação de temperatura. Entretanto, processos nos quais não ocorre a mudança de massa não são detectados pela curva de TG e, por isso, medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC - *Differential Scanning Calorimetry*) e análise térmica diferencial (DTA - *Differential Thermal Analysis*) podem ser elaboradas simultaneamente, para realização de uma análise dos processos termoquímicos envolvidos durante o acréscimo da temperatura. A medida experimental usualmente é feita com a amostra dentro de um cadinho, colocado no forno (peça central do equipamento) montado sobre uma balança de precisão.

### 1.4.2 Difração de raios-x (DRX)

Na área de ciência dos materiais, muitas vezes há a necessidade de serem feitas caracterizações estruturais sem que seja preciso destruir as amostras. Por esse motivo a difração de raios X é uma das principais técnicas, na qual é possível observar, por meio da regularidade do seu arranjo cristalino, o grau de cristalinidade do composto que está sendo analisado. Sua grande versatilidade permite a análise composicional e estrutural de materiais na forma de pós, filmes finos e amostras espessas (bulk). Não somente para a determinação de cristalinidade, a difração de raios X pode também ser empregada para estudar a estrutura de agregados policristalinos, determinação do

diagrama de fase de ligas metálicas ou ligas metal-cerâmico, obtenção do parâmetro de rede indiretamente por meio da distância interplanar, estimativa de tamanho de cristalito e espessura de filmes, análise quantitativa de fases, transformações ordem-desordem em materiais e cálculos de tensão residual [45]. Baseando-se principalmente no fato de que as radiações de raios X possuem comprimentos de onda  $\lambda$  entre  $10^{-10}$  até  $10^{-12}$  m, que são da ordem de distâncias interplanares e até interatômicas em monocristais, e também que a amplitude do espalhamento elástico desses fótons está relacionada diretamente com a densidade eletrônica de uma célula unitária do cristal [46], podemos escrever a condição de difração conforme a lei de Bragg [45–47]:

$$2d\sin(\theta) = m\lambda, \quad (1.1)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $m$  é a ordem de difração enquanto que o ângulo  $\theta$  e a distância interplanar  $d$  estão representados na Figura 2. Esta figura mostra um esquema da condição de interferência construtiva para ondas eletromagnéticas com frequência na faixa daquela de raios X (representadas na figura por flechas) incidindo sobre planos paralelos de átomos, representados por círculos preenchidos, e sendo espalhados elasticamente.

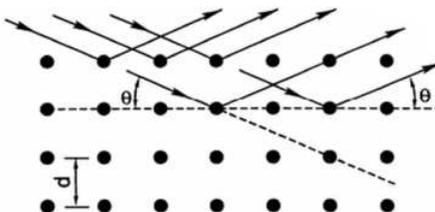


Figura 2: Geometria de interferência construtiva em difração de raios X.

Analisando a equação de Bragg 1.1 é possível concluir que para um dado cristal, onde o espaçamento entre planos de átomos ( $d$ ) é constante (sendo considerado somente uma pequena flutuação devido a efeitos da temperatura), e utilizando um feixe de raios X monocromático, geralmente a linha  $K\alpha$  do cobre ( $\lambda = 0,154$  nm), um pico

referente ao ângulo de Bragg  $\theta_{bragg}$  seria similar ao da figura 3(a). Ou seja, na condição do ângulo de Bragg se obteria a condição de interferência construtiva, gerando assim um pico de difração fino. A intensidade do pico é proporcional à quantidade de planos que apresenta interferência construtiva. Para um cristal com defeitos, a flutuação nos valores de uma dada distância interplanar aumenta consideravelmente. Isto faz com que a distribuição do sinal sobre o ângulo de Bragg apresente um difratograma parecido com aquele da figura 3(b). Por indução, pode-se supor que para uma maior flutuação do tamanho de uma dada distância interplanar, maior será a largura do pico e menor sua intensidade, como é o caso da figura 3(c). Para o caso em que o cristal esteja comprimido ou tracionado, além do alargamento da curva pela flutuação dos planos, o pico principal estará deslocado com relação a posição que ele deveria ter caso estivesse relaxado. Pela lei de Bragg, caso o sólido esteja comprimido, isto diminui a distância interplanar, o que faz com que o ângulo de interferência construtiva se desloque para maiores valores, enquanto que para um cristal tracionado, esta distância interplanar é maior, com isso estes picos se deslocariam para ângulos menores.

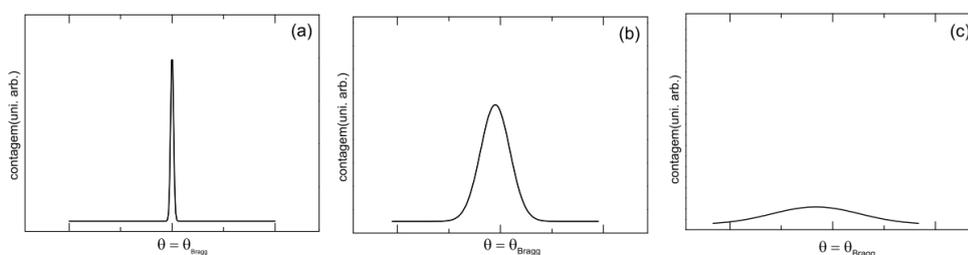


Figura 3: Exemplos de picos de difração de raios X no mesmo arranjo experimental: (a) monocristal; (b) cristal com defeitos, ou policristais; (c) sólido com pouca coerência cristalina.

No caso de um policristal serão obtidas várias condições de interferência construtiva, todas relacionadas a ângulos de Bragg diferentes e que são relacionados ao caráter aleatório de pequenas regiões no interior do sólido. Estas pequenas regiões são cristalinas e, geralmente, são as responsáveis pela obtenção do caráter estrutural da rede cristalina em um difratograma. Estas regiões são conhecidas como cristalitos e

quanto maiores, maior é o grau de cristalinidade do sólido. Pode-se dizer que cristalito em difratometria corresponde ao tamanho médio de partes de um filme ou de um pó, que se comporta e difrata como um cristal. Este conceito é especialmente usado para obter características de cristalinidade de policristais e de amostras em pó. Usualmente origina espectros mais alargados que os monocristais quando em condição de Bragg [vide Fig. 3(b)].

Uma vez entendida esta relação entre a largura do pico de difração com a cristalinidade ou orientação na direção do cristal na distância interplanar, torna-se útil apresentar o conceito de largura à meia altura do pico de difração. Com este conceito, haverão ferramentas para determinação do tamanho médio de cristalito e tensão sobre o filmes policristalinos (por meio do gráfico de Williamson Hall) e dos pós analisados (pela equação de Scherrer).

A difração de raios X de amostras em pó é extremamente importante para se ter ideia das características do tipo de estrutura cristalina destes materiais. Pelo fato de estarem pulverizadas, uma amostra em pó não possui direções de difração preferenciais e por isso temos uma visão geral do comportamento da estrutura do material. Mesmo estando no formato de pó, a estrutura cristalina se comporta como um pequeno cristal e podemos determinar um tamanho de cristalito médio para ela por meio da equação de Scherrer, 1.2, [45], considerando que a tensão mecânica sobre o pó é desprezível:

$$d_g = \frac{0,9\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta_{Bragg}}, \quad (1.2)$$

no qual o termo  $\beta_{1/2}$  é a medida de largura a meia altura (FWHM),  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $\theta_{Bragg}$  é o valor do ângulo de Bragg e o valor 0,9 é uma constante que deriva da descrição matemática da difração,  $d_g$  é o comprimento de coerência, que pode vir a ser também o tamanho do cristalito e está relacionado à quantidade total de planos que estão difratando.

### 1.4.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma poderosa técnica de caracterização química, óptica e estrutural/vibracional de materiais, usando como mecanismo de caracterização a dinâmica de rede, associada às interações inelásticas entre os fótons da radiação incidente com fônons/plasmons do material. Além da identificação de compostos químicos, essa técnica pode fornecer informações sobre a orientação cristalina em monocristais, dopagens ou defeitos intrínsecos e de tensão mecânica em cristais/policristais [47, 48].

Com a evolução das fontes de luz laser, aparatos ópticos e o surgimento dos detectores CCD (*charged-coupled devices*), algumas variantes dessa técnica, tais como CARS (*coherent anti-Stokes Raman scattering*), SERS (*surface enhanced Raman scattering*), RRS (*ressonant Raman scattering*), EFIRS (*electric field induced Raman scattering*) e micro-Raman tornaram-se possíveis. Isso ampliou o campo de atuação do espalhamento Raman para análise de sistemas de baixa dimensionalidade e de partículas magnéticas diluídas, temas esses sempre recorrentes às áreas de tecnologia.

O espalhamento Raman está fundamentado no fato de que um fóton pode interagir com uma rede cristalina, e o resultado desta interação pode ser a criação ou a aniquilação de um modo de vibração. O fóton espalhado sai com energia (ou número de onda) diferente da incidente, portanto, carregando a informação sobre a energia do modo vibracional (fônon) com o qual interagiu.

A espectroscopia Raman tem sido fundamental para a caracterização química de materiais devido à sua versatilidade, uma vez que pode ser utilizada tanto para o estudo de compostos orgânicos quanto inorgânicos [49]. Além de ser uma ferramenta essencial para a medida dos modos vibracionais de moléculas e sólidos, a espectroscopia Raman nos dá informações sobre a simetria dessas vibrações, indicando também a cristalinidade do sólido por meio da intensidade dos picos de primeira ordem das vibrações. Além dessas análises cristalinas, é possível obter, via espalhamento Raman, transições eletrônicas entre bandas, estados de energia de éxcitons e interações elétron-fônon [47].

### 1.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) surge como a principal técnica de imageamento para amostras tipo *bulk* (espessas) e filmes finos, pois além da imagem topológica da superfície da amostra, com os específicos detectores, pode-se ainda identificar e quantificar diferentes compostos químicos presentes. Em microscópios mais modernos, a magnificação da imagem pode chegar até 1 milhão vezes o valor original, tornando o MEV ideal para a observação morfológica e análise em alta resolução de filmes e estruturas micrométricos e nanométricos.

Vários são os tipos de imagens possíveis em um microscópio eletrônico de varredura. Isso se deve ao fato de que quando um feixe eletrônico interage com a amostra, diversos tipos de sinal são gerados, sendo que alguns deles possuem resolução suficiente para serem captados por detectores e convertidos em imagem.

A Figura 4 apresenta todos os tipos de sinal gerados pela interação entre o feixe eletrônico (feixe primário) com a superfície da amostra em um microscópio eletrônico de varredura. Também mostra a região de penetração do feixe, que será detalhada nas seções seguintes.

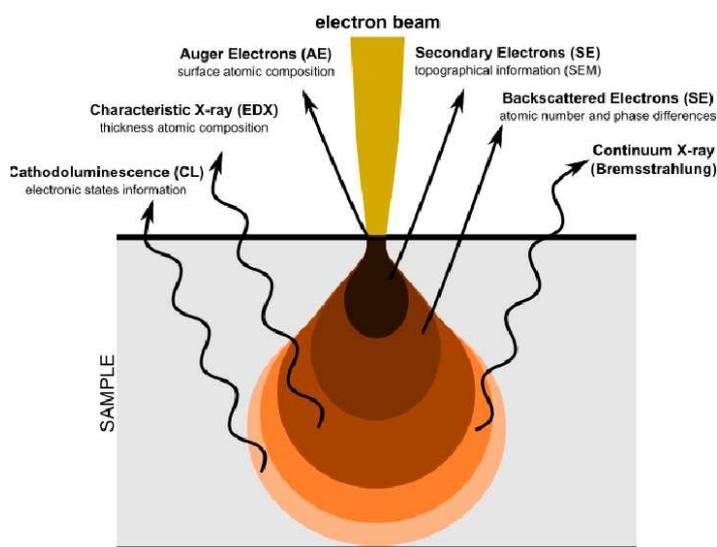


Figura 4: Volume e sinais provenientes da interação de elétrons com a amostra.

Fonte: Claudionico (Own work), via Wikimedia Commons.

A formação da imagem no microscópio eletrônico ocorre pelas colisões dos elétrons do feixe (conhecidos como elétrons primários) com os elétrons e núcleos da amostra a ser analisada. A imagem pode ser obtida tanto por elétrons que foram espalhados elasticamente pela amostra quanto por elétrons espalhados inelasticamente.

O espalhamento inelástico ocorre devido a várias interações entre os elétrons do feixe incidente com os elétrons e núcleos da amostra, fazendo com que os elétrons da amostra obtenham energia suficiente para serem ejetados dos átomos de origem e então detectados por um detector acoplado ao microscópio. A vantagem desse tipo de imagem é que a resolução é muito superior, pois a região do volume de interação que é analisada é muito pequena em comparação com os outros tipos de imagem. Esses elétrons detectados, provenientes da amostra, são conhecidos como elétrons secundários (SE) e podem ser usados para formar imagens e análises topológicas das amostras [50].

Os objetivos serão discutidos em mais detalhes no próximo capítulo.

## 2 Objetivos

### 2.1 Objetivos Gerais

O objetivo fundamental deste trabalho é utilizar a técnica de Electrospinning para fabricar nanofios de óxido de cério. Como precursor será utilizado o acetato de cério, composto ainda não relatado na literatura para obtenção de nanofios; como veículo o polímero escolhido foi o Polivinil Álcool (PVA). Todos os parâmetros de interesse serão estudados em detalhe para aprimorar a produção dos nanofios. A caracterização do material obtido é fundamental por ser necessária para avaliar a qualidade das nanoestruturas fabricadas. Assim, os objetivos específicos podem ser categorizados como:

### 2.2 Objetivos Específicos

- Determinar os melhores parâmetros de uso do Electrospinning para deposição da membrana polimérica de acetato de cério e PVA;
- Estudar o comportamento térmico dos componentes da solução de precursor utilizada na deposição da membrana polimérica;
- Avaliar sistematicamente o efeito da temperatura de tratamento térmico na obtenção dos nanofios a partir da membrana polimérica;
- Realizar a caracterização morfológica e cristalográfica das amostras, através de técnicas como Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);

Nos próximos capítulos serão apresentados: a descrição da metodologia experimental (capítulo 3), os resultados obtidos (capítulo 4), assim como as conclusões e perspectivas do presente trabalho (capítulos 5 e 6, respectivamente).

## 3 Materiais e Métodos

O objetivo deste capítulo é apresentar os procedimentos experimentais e seus parâmetros, desde a preparação das amostras até as técnicas de caracterização empregadas. A Figura 5, abaixo, contém os passos que serão detalhados nas próximas seções.

### 3.1 Metodologia Empregada

Inicialmente foi preparada a dispersão (3.2)<sup>1</sup>, em seguida as deposições (3.3)<sup>1</sup>, e logo após a avaliação visual do resultado usando um MEV de bancada (3.5)<sup>1</sup>. Foram feitas diversas vezes esses procedimentos até que fossem observados as fibras, com a condição que não estivessem aglomeradas ou fundidas. Após obter os parâmetros otimizados e, assim, as fibras, foi feita análise Raman e DRX (3.5)<sup>1</sup>, e depois Termogravimetria, seguida dos tratamentos térmicos (3.5)<sup>1</sup>. Entretanto após a calcinação não foi possível manipular as amostras (tornaram-se quebradiças) e foi necessário adaptar o alvo de deposição. Ao invés de depositar no disco de alumínio, foi feita a deposição em uma tela de aço (3.4)<sup>1</sup>. Desta maneira, voltou-se ao início do processo da metodologia apresentada anteriormente, e os passos foram realizados novamente até obtenção de amostras rígidas mecanicamente de forma a poderem ser manipuladas. Após essa segunda otimização seguiu-se o processo das caracterizações das amostras calcinadas finais através de Raman, DRX e MEV de mais alta resolução.

---

<sup>1</sup>Números referentes as seções desse mesmo capítulo.

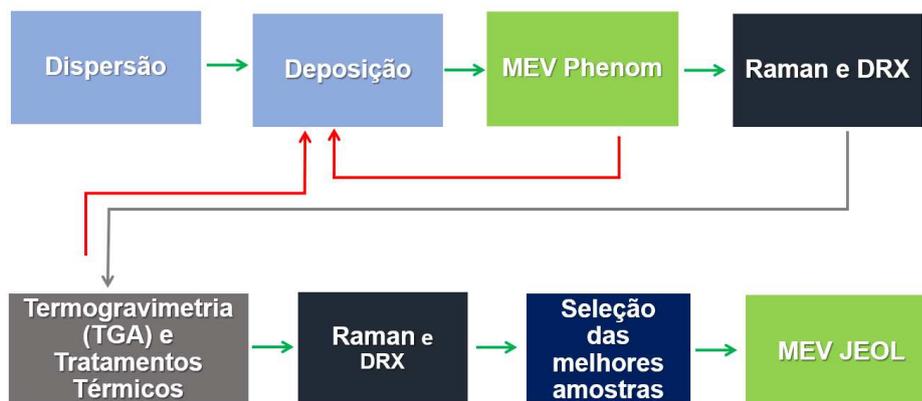


Figura 5: Esquema do procedimento experimental.

## 3.2 Preparação da Dispersão

Como descrito no capítulo anterior, a técnica de Electrospinning baseia-se em depositar uma solução do material a ser fabricado, que é expelida controladamente pela bomba de seringa. No caso, nesse trabalho foi feita uma dispersão na qual são misturados os componentes de Acetato de Cério da fabricante Sigma-Aldrich (Acetato de Cério(III)), Polivinil Álcool(PVA) da fabricante Vetec, Lauril Sulfato de Sódio (LSS) também da fabricante Vetec ( $C_{12}H_{24}NaO_4S$ ) e água bi-distilada. Os reagentes foram agitados em média rotação e aquecidos por 1 dia a aproximadamente 50 °C. As proporções escolhidas para os materiais foram variadas conforme teste posterior, pois para cada concentração utilizada entre eles é obtido uma diferente morfologia. De fato, efeito similar ocorre ao se alterar a massa molar do polímero como citado no Capítulo 1 e que pode ser observado no trabalho de Serafim, B.M. [51]. Entretanto o PVA utilizado não possuía informação sobre a massa no rótulo do fabricante, sendo necessário então fazer medida de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) para que esse parâmetro também pudesse ser alterado no futuro. Neste trabalho, manteremos este parâmetro fixo.

### 3.2.1 Parâmetros da Dispersão

Inicialmente, os parâmetros utilizados foram os mesmos da dissertação de Neves, D. [52] (que trabalhou com deposição de membranas poliméricas contendo acetato de zinco, e estão listados abaixo na tabela (adaptados para o acetato de cério)).

Tabela 3.1: Tabela das proporções em massa para obtenção da suspensão coloidal de Acetato de Cério e PVA.

Material	Proporção
Acetato de Cério	15%
PVA	7,0%
LSS	0,2%
H <sub>2</sub> O	77,8%

## 3.3 Deposições

As deposições foram realizadas utilizando-se a técnica de Electrospinning, com uma distância e diferença de potencial fixadas. Após algumas horas de deposição foi possível identificar membranas poliméricas no aparato.

### 3.3.1 Parâmetros das deposições

Inicialmente foram feitos vários ajustes em alguns dos parâmetros para as deposições por electrospinning, com o objetivo de encontrar aqueles em que o jato da dispersão se tornasse estável para obter os fios. Foram variados os parâmetros da tensão elétrica aplicada e distância entre o alvo e a ponta da agulha, além da vazão empregada pela bomba de seringa. Essas variações foram necessárias para encontrar um padrão de estabilidade da formação dos fios e assim houvesse tempo de voo suficiente para o solvente evaporar e o fio chegar seco no aparato. Parâmetros como umidade e temperatura ambiente foram apenas monitorados.

Os parâmetros encontrados e assim utilizados para todas as amostras subsequentes foram então fixados para manter a reprodutibilidade dos fios. A distância entre aparato e agulha de deposição foi de  $(25,00 \pm 0,05)$  cm, a diferença de potencial  $(10,00 \pm 0,05)$  kV e a vazão de aproximadamente  $(5,00 \pm 0,05)$   $\mu\text{L}/\text{min}$ . O tempo de deposição foi aproximadamente 8 horas por dia, para que houvesse material suficiente para as análises previstas. Umidade relativa de aproximadamente 45% e temperatura ambiente.

Os equipamentos utilizados foram (Fig6): Fonte de alta tensão METEK DC (40 kV/100 mA), bomba de seringa Harvard modelo 11plus, Seringa Hamilton Gastight #1002, com agulha hipodérmica (0,55x 20) mm BD Precision Glide retificada para eliminação do bisel da ponta, aparato alvo de alumínio e uma tela de aço inox de mesh 200 (200 furos por polegada) e presa por fita dupla face de cobre 3M, devidamente aterrada e sobre a qual as fibras poliméricas foram depositadas.

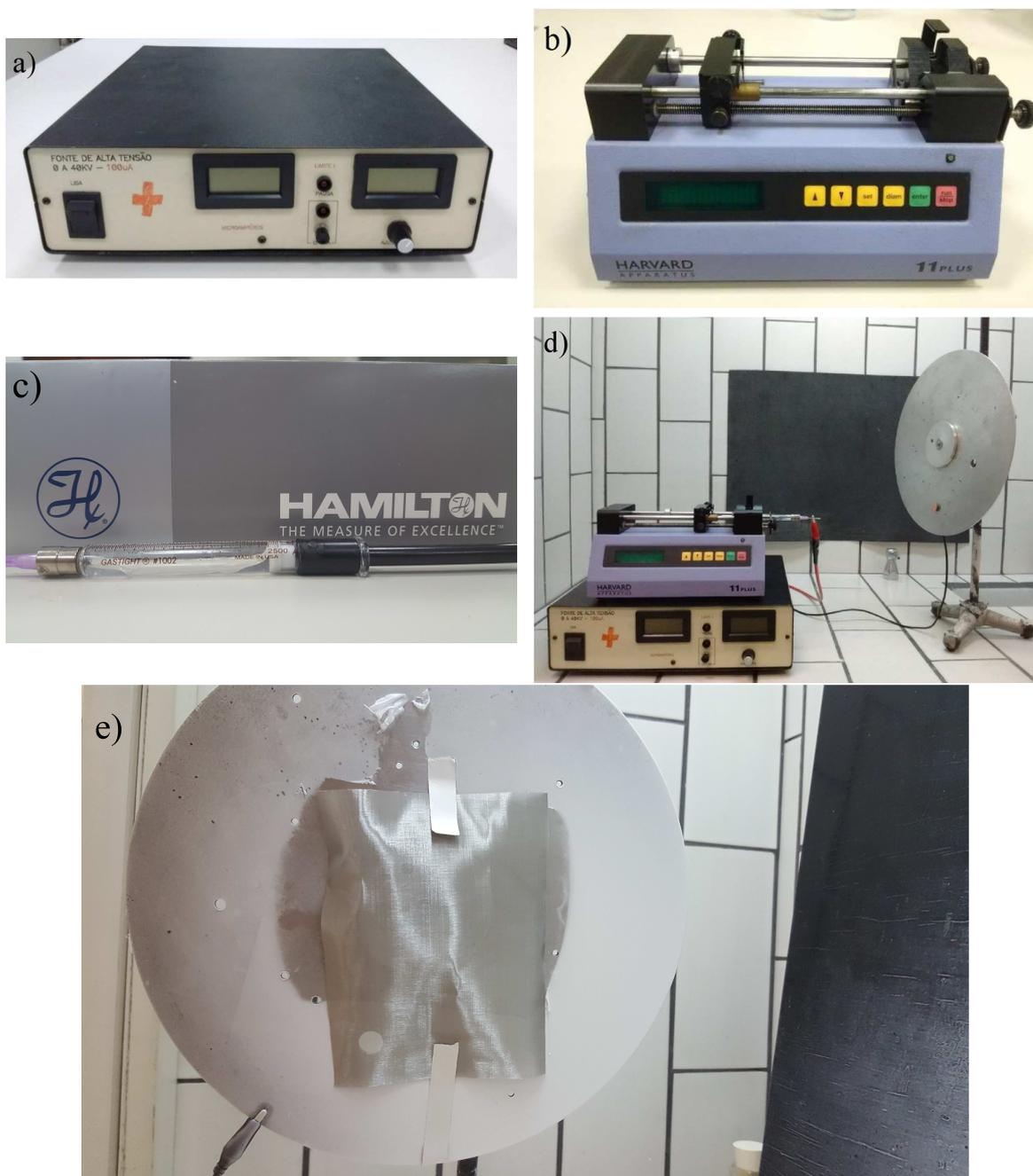


Figura 6: Imagens dos equipamentos utilizados para deposição (a) Fonte de tensão, (b) Bomba de seringa, (c) Seringa de vidro com agulha, (d) Aparato montado para deposição e (e) Tela mesh 200 usada como alvo.

Fonte: Acerto do LITS

### 3.4 Termogravimetria e Tratamento Térmico

Após a deposição, foi realizada na amostra coletada a análise de Termogravimetria (TGA), feita pelo técnico Ângelo Oliveira do laboratório multiusuários do Departamento de Química da UFPR, utilizando o equipamento NETZSCH STA 449F3, de 20 até 800 °C com rampa de 5 °C/min em atmosfera ambiente.

Para os tratamentos térmicos, as amostras de membrana polimérica foram colocadas em cadinho cerâmico, tampadas com um disco de alumina, e colocados no forno frio. A temperatura final e a rampa foram programadas para que o forno aquecesse e atingisse a temperatura desejada, permanecendo nela durante 60 minutos. Após este período, o forno desligava automaticamente e a amostra só era retirada após esfriar até próximo da temperatura ambiente. Este procedimento foi seguido para todos os tratamentos térmicos realizados neste trabalho. As temperaturas escolhidas (vide capítulo 5) foram de 350 °C até 950 °C com aumento de 100 °C para cada tratamento. Foram avaliadas diferentes rampas de aquecimento para cada temperatura, 10, 15 e 20 °C/min (apenas os dois primeiros tratamentos térmicos, 350 e 450 °C, foram feitos com 5 °C/min). Foi utilizado o forno de modelo Forno Mufla 1800 da GP Científica, pertencente ao Grupo LabNano, sendo gentilmente disponibilizado pela Profa. Dra. Neide K. Kuromoto.

### 3.5 Equipamentos Usados nas Caracterizações

Os objetivos deste trabalho vislumbram, além da fabricação, a caracterização morfológica e óptica das amostras de nanofios. O Capítulo 1 discorreu sobre uma introdução básica das técnicas utilizadas até o momento. Abaixo são apresentados os equipamentos e parâmetros (quando apropriado) utilizados por cada técnica de caracterização.

Para estudar as propriedades morfológicas e cristalográficas, foram utilizadas as técnicas de DRX, Espectroscopia Raman e MEV. A primeira está disponível no laboratório LORXI da UFPR e foram feitas pelo técnico Daniel da Silva Costa com o equipamento D8 Advance da marca Bruker, com radiação Cu-K $_{\alpha}$  de  $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ . As análises de espalhamento Raman, foram realizadas à temperatura ambiente no Microscópio Confocal Raman Witec Alpha-300, com excitação em 532 nm e lentes de 50x e 100x, disponível no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (CME) e operado pelo Prof. Dr. Evaldo Ribeiro. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada em dois momentos: para prospecção das membranas poliméricas, sem tratamento térmico, com aumento até 10000x e executadas no MEV de bancada do LITS, Phenom da marca FEI. Em um segundo momento, que foi após análise dos resultados de Raman e DRX das amostras otimizadas, foi feita investigação com mais detalhes utilizando o microscópio JEOL JSM 6360-LV, disponível no CME, e este equipamento foi operado pelo Prof. Dr. Cyro Ketzer Saul.

Os resultados do ciclo apresentado na Figura 5, serão apresentados no próximo capítulo, assim como a análise e discussão dos dados obtidos.

## 4 Resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados principais deste trabalho. Primeiro serão discutidos os passos para obtenção da melhor membrana polimérica; em seguida, discutem-se os efeitos do tratamento térmico necessário para a obtenção dos nanofios de  $\text{CeO}_2$  e quais as melhores condições de fabricação que se pode propor tendo em base os resultados das técnicas de caracterização.

### 4.1 Membranas Poliméricas

Conforme descrito no Capítulo 1, a morfologia do material depositado por Electrospinning é sensível à temperatura, umidade relativa do ambiente, tipo de solvente, distância de deposição e valor da tensão aplicada. Entretanto, desde que se mantenham esses parâmetros fixos, seria possível obter uma alta reprodutibilidade.

O aparato de Electrospinning foi mantido dentro de uma capela, onde a temperatura e umidade relativa do ar locais foram monitoradas. Evitou-se realizar deposições em dias com condições meteorológicas extremas. Os dois parâmetros não foram controlados no presente trabalho.

Conforme descrito no Capítulo 4, utilizou-se uma adaptação dos parâmetros de um trabalho anterior (que visava fabricar fibras de acetato de zinco e PVA) [52] como o ponto de partida para preparar a dispersão acetato/PVA para a presente pesquisa. Para otimizar outras condições de execução do Electrospinning (distância até o alvo, diferença de potencial), foram feitos pequenos ajustes em relação a trabalhos passados no grupo de pesquisa [51, 52]. A escolha dos melhores parâmetros passou por um ciclo de variação das gradezas acima citadas, e após as deposições a avaliação do resultado se deu através de medidas MEV com o microscópio de bancada do LITS. Após a variação desses parâmetros, chegou-se ao melhor resultado para as fibras. Porém após os pri-

meiros tratamentos térmicos as amostras tornavam-se muito quebradiças. As medidas de MEV mostravam nanofios formados, porém a péssima propriedade mecânica dos mesmos não atingiu os objetivos propostos para este trabalho.

Neste momento, foi de extrema importância melhorar o método de produção da dispersão polímero/acetato, pois os parâmetros originais dos trabalhos anteriores citados implicava em mais de uma semana de agitação da solução em ambiente de temperatura controlada [51,52]. Foram realizados testes para reduzir esse tempo e, após modificação dos parâmetros da velocidade de agitação e temperatura de aquecimento durante a mesma, chegou-se ao resultado final descrito no capítulo 4, reduzindo o tempo entre melhoria dos parâmetros para o Electrospinning.

Após considerar e testar alguns outros substratos para a deposição, optou-se por utilizar uma tela de aço inoxidável com mesh 200 como alvo para a deposição, pois seria um substrato condutor porém a pouca área de contato entre as fibras depositadas e o alvo poderiam facilitar a retirada das fibras sem prejudicar a estabilidade mecânica das mesmas. Uma foto das primeiras deposições sobre esta tela pode ser observada na Figura 7. Nela pode-se observar uma boa homogeneidade visual em termos de qualidade de cobertura do alvo, assim como a facilidade de se retirar amostras para análises posteriores: basta recortar uma parte da tela e a membrana polimérica sai, junto com o substrato, sem descolar ou ser danificada (vide recorte na parte superior da membrana na Figura 7).

Novamente, uma variação dos parâmetros discutidos acima se fez necessário por razão da nova configuração de alvo. Para cada variação das condições de deposição foi necessário fazer análise de MEV de bancada, e a comparação desses dados resultou nos melhores parâmetros para obtenção das fibras poliméricas.

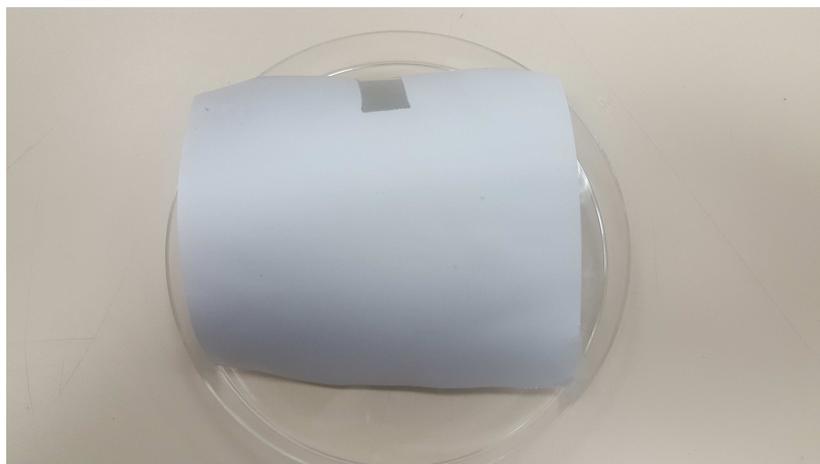


Figura 7: Foto do material depositado

A morfologia mais satisfatória obtida se mostrou reproduzível através de ciclos variados de deposição e um resultado representativo pode ser visto na Fig. 8, em que são apresentadas duas micrografias MEV com aumento de 5000x [Fig. 8(a)] e 10000x [Fig. 8(b)]. Notou-se a formação de fibras, com diâmetros pouco dispersos, morfologia lisa em seu comprimento. A Fig. 8(b) mostra detalhes de uma fibra mais grossa que se trata de uma junção de duas fibras de diâmetro menor que acabaram se sobrepondo durante o processo de deposição. Acredita-se que alguma pequena inhomogeneidade em evaporação do solvente permitiu que essas duas fibras se unissem, esses resultados que se mostraram muito frequentes nas primeiras deposições foram se tornando esporádicos até que não fossem mais obtidos e assim os resultados se tornaram satisfatórios com a adequação dos parâmetros de deposição. Nota-se, finalmente, a morfologia típica deste método de deposição, com fibras sendo depositadas em planos consecutivos, conforme melhor visualizado na Fig. 8(b).

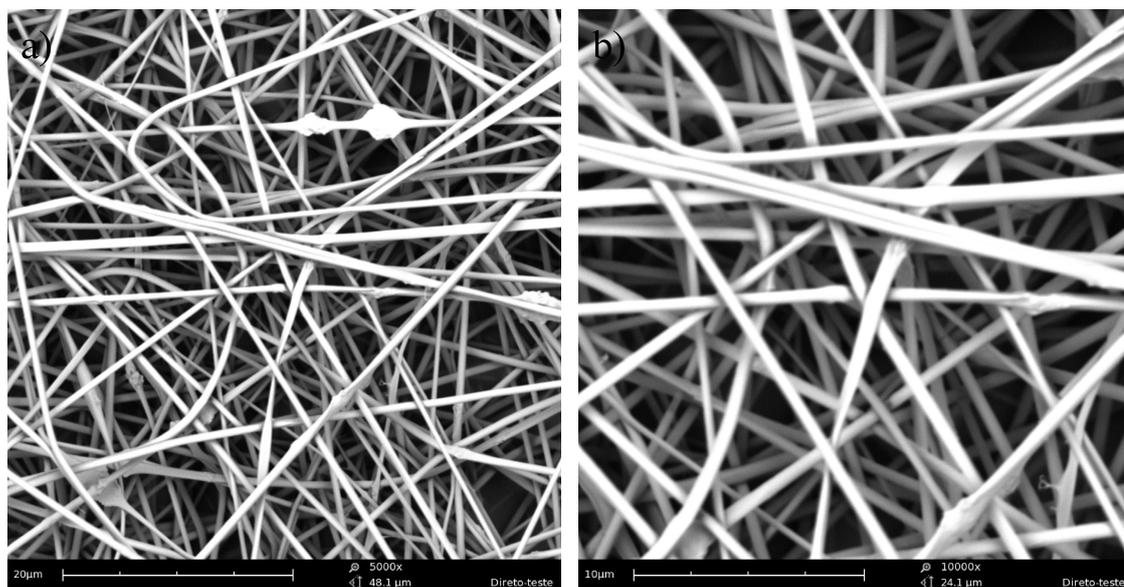


Figura 8: Imagens de MEV com diferentes aumentos para amostra sem tratamento térmico: (a) 5000X; (b) 10000X.

Após confirmação da obtenção das fibras com bom grau de homogeneidade e reprodutibilidade, realizaram-se as análises de espectroscopia Raman com a intenção de avaliar a composição das mesmas. A Fig. 9 mostra um espectro Raman típico das fibras, em que se vê picos característicos de material orgânico (vibrações C-H próximas de  $3000\text{ cm}^{-1}$ , complexos envolvendo carbono ( $\text{CH}_3$ , C-H, C-C) por volta de  $1500\text{ cm}^{-1}$  e C-O-O em  $500$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$ ), o que seria esperado uma vez que utilizou-se o PVA como polímero de sustentação para a formação da fibra e há uma grande contribuição do Acetato de Cério devido a porcentagem em massa que foi utilizada. A análise dos resultados da espectroscopia Raman indicam que o sinal do acetato está incluso nessas estruturas. Espectros tomados em diferentes pontos da amostra se mostraram similares aos apresentados na Fig. 8, confirmando a homogeneidade identificada por MEV.

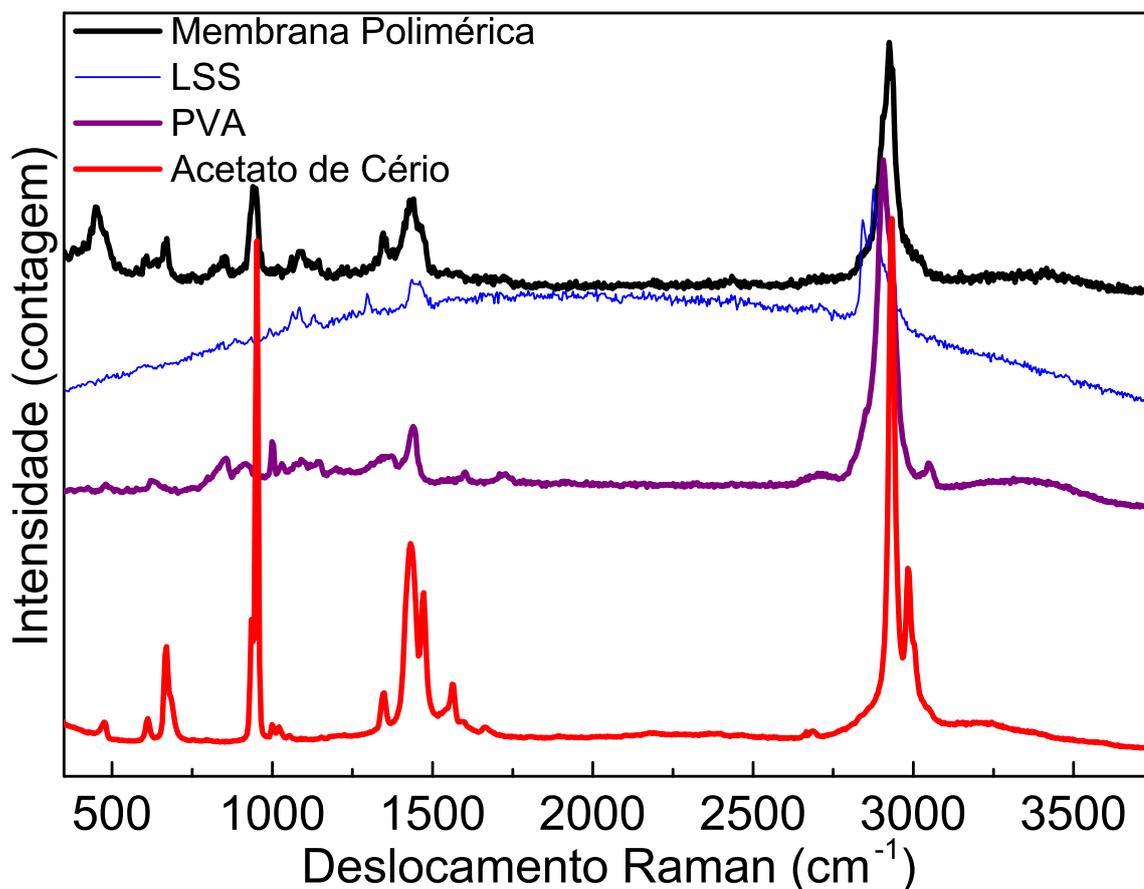


Figura 9: Espectro Raman da amostra sem tratamento térmico, evidenciando componentes orgânicas compatíveis com a composição química das fibras.

Também para fins de caracterização foram realizadas análises de DRX na amostra de membrana. O resultado pode ser visto na Fig. 10(a) em que é possível visualizar estruturas largas, consistentes com o caráter polimérico do material, excluindo o pico do porta amostras apresentado na Fig.10(a). O resultado é bastante semelhante com o que foi mostrado por Yang e colaboradores 10(b) [42], sendo possível observar um pico por volta de  $40^\circ$  que está presente nas membranas e não se mostra na análise do porta amostras.

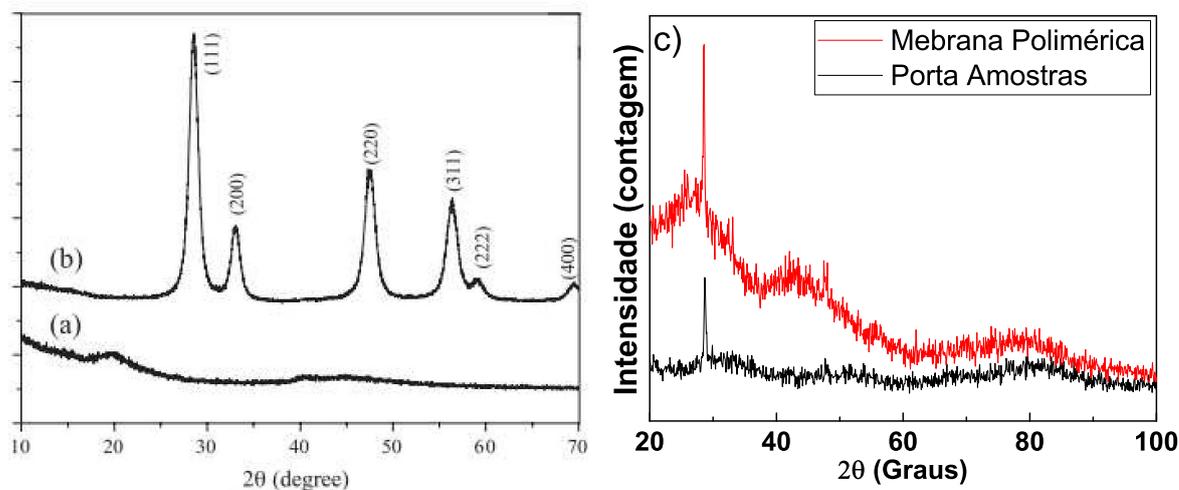


Figura 10: Espectros de Difração de Raios-X (a) membrana polimérica de PVA/Nitrato de Cério (b) calcinada a (500 °C) e (c) da membrana polimérica PVA/Acetato de Cério e do porta amostras utilizado.

Fonte: Figura à esquerda retirada do trabalho de Yang et al.[42].

Após a caracterização inicial e ajustes dos parâmetros para produção das fibras, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura com equipamento do Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR para obter micrografias com maior aumento e permitir, assim, uma avaliação do diâmetro das fibras. Na Fig. 11 observa-se a análise da amostra sem tratamento térmico comparando os aumentos de (a) 5000X, (b) 10000X e (c) 50000X. Assim como descrito anteriormente, observou-se fibras homogêneas com os diâmetros de cada fibra constantes ao longo das respectivas fibras, e com poucos casos de fios fundidos como descrito na Fig. 8(b). A partir de várias imagens em magnificação de 50000X similares à Fig. 11(d), utilizou-se o software ImageJ para avaliar o diâmetro médio das fibras. As amostras finais possuem diâmetro de  $(5 \pm 1)10^2$  nm. O valor obtido do diâmetro médio se mostrou menor que no trabalho de Cui e colaboradores [53] e Meng-Meng et al. [39]. No primeiro o resultado observado varia de 650 nm até 2100 nm, vale notar que as concentrações utilizadas são muito menores (0,47 wt% para o menor diâmetro e 1,38 wt% para o maior, sendo que no presente trabalho a porcentagem em massa foi de 15 wt%) e os materiais utilizados,

foram Nitrato de Cério e o polímero PVP. Outra diferença notável foram os diâmetros interno das agulhas utilizadas, que se mostraram maiores (0,72 até 1,08 mm) também a tensão elétrica aplicada (10 até 30 kV) e distância entre alvo e agulha (10 até 20 cm) além da deposição ter sido feita na vertical. No trabalho de Cui e colaboradores [53] os fios obtidos nas membranas poliméricas de PVP/Nitrato de Cério apresentaram diâmetros entre 1  $\mu\text{m}$  e 2  $\mu\text{m}$ , obtidos por electrospinning, sendo aplicada a tensão de 18 kV e na distância fixada de 20 cm, sem menção ao diâmetro interno da agulha.

Essas diferenças de parâmetros com os do presente trabalho (Capítulo 3, seção 3.3), diâmetro da agulha, distância, tensão aplicada e concentração do material utilizado, além do material utilizado, são fundamentais para reforçar a diferença do presente trabalho com o que foi encontrado na literatura em relação à eficiência da obtenção de estruturas nanométricas.

Ao final deste processo, verificou-se a excelente reprodutividade das membranas obtidas através dos parâmetros que foram encontrados como sendo os melhores para o presente trabalho. Essas membranas serão chamadas daqui para frente de membranas otimizadas, pois são as de melhor qualidade e reprodutibilidade que foram encontradas após variação sistemática dos parâmetros de solução e de deposição via Electrospinning.

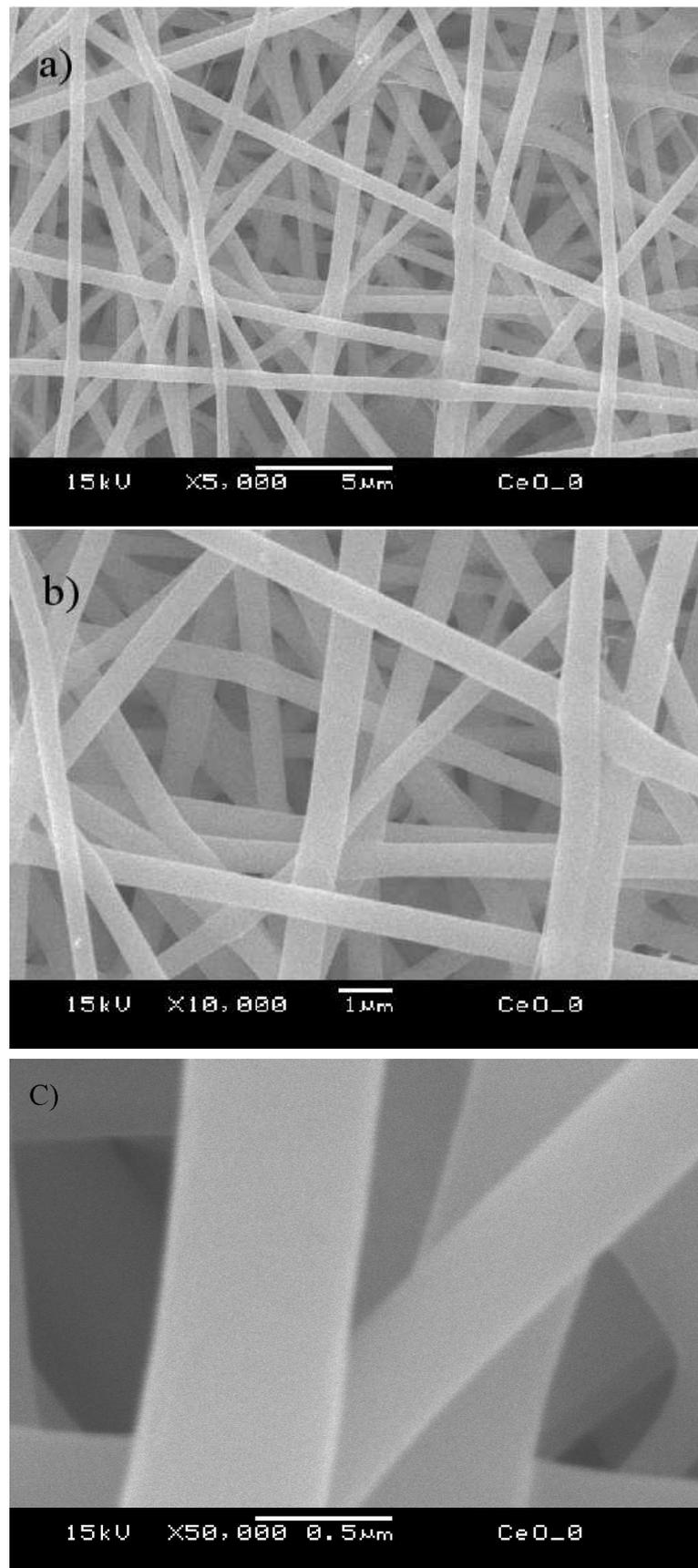


Figura 11: Imagens de MEV com diferentes aumentos para amostra sem tratamento térmico: (a) 5000X, (b) 10000X e (c) 50000X.

## 4.2 Obtenção e Caracterização dos Nanofios

### 4.2.1 Tratamento Térmico

Devido ao interesse de obter o óxido de Cério na forma de fios e para eliminar os polímeros e outros elementos contidos na membrana para que restasse apenas a Céria, realizou-se tratamento térmico nas amostras de fibras discutidas na seção anterior. Em trabalhos anteriores do Grupo de Propriedades Opto-Eletrônicas e Fotônica em filmes finos [54–56], foi observado que o acetato de cério se transforma em óxido de cério a partir de aproximadamente 350 °C, resultado que está de acordo com o trabalho apresentado por Arii et al. [57]. No caso desta referência, as fibras ali estudadas contêm não apenas o acetato de cério mas também o PVA e não foi realizado um estudo do material após o tratamento térmico. Assim, para avaliar quais seriam as temperaturas mais apropriadas para o tratamento térmico dessa mistura, para o presente trabalho, foi realizada uma análise de TGA em uma amostra da membrana polimérica otimizada, cujo resultado está apresentado na Fig. 12.

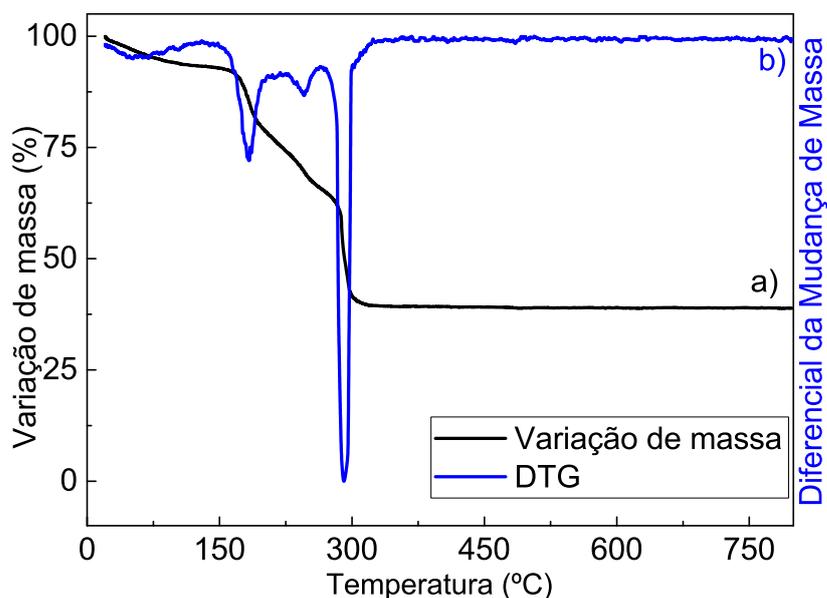


Figura 12: Gráfico da análise de (a) Termogravimetria e (b) Diferencial da Mudança de Massa

É possível observar na Fig. 12 que entre 100 °C e 200 °C a água presente na membrana polimérica foi evaporada. Seguem-se então outros eventos de perda de massa, relacionadas à carbonização de partes do PVA e, finalmente, após aproximadamente 300 °C a massa se torna constante em função do aumento de temperatura. A curva de DTG mostra esses três eventos principais comentados anteriormente. Com base no comportamento da Fig. 12 acredita-se que a formação do  $\text{CeO}_2$  se dá a partir de 300 °C. Buscando avaliar os efeitos do tratamento térmico sobre a Céria, foram determinados tratamentos de 350, 450, 550, 650, 750, 850 e 950 °C, com rampas de 5, 10, 15 e 20 °C/min. Desta maneira, buscou-se avaliar não apenas se a temperatura de tratamento térmico, mas também se a taxa do aquecimento (e, conseqüentemente, da eliminação do polímero que há no material) poderia afetar a formação dos nanofios de  $\text{CeO}_2$ .

Na seqüência dos tratamentos térmicos foram feitas as análises de DRX e Raman, para determinar se foi possível obter o  $\text{CeO}_2$ , e quais as suas características. Por último, análises de MEV permitiram observar os nanofios e retirar valores para seus diâmetros médios.

### 4.2.2 Difração de raios-x (DRX)

As Figuras 13 e 14 apresentam as análises de DRX para as amostras deste trabalho. Todos os picos coincidiram perfeitamente com a ficha cristalográfica do  $\text{CeO}_2$  (Power Diffraction File) PDF 04-0593 (Tune Cell), sendo o óxido de cério obtido com estrutura tipo fluorita, inclusive para as temperaturas mais baixas dos tratamentos térmicos executados. Não se observa variação significativa da posição dos picos de DRX em todo o intervalo de temperatura estudado, demonstrando uma eficiência maior na formação da céria que em outros trabalhos da literatura. Por exemplo, Cui et al. [53] relata que a obtenção da céria estequiométrica foi apresentada apenas após tratamentos acima de 600 °C.

A única mudança claramente visível nas Figuras 13 e 14 é uma diminuição progressiva das larguras de linha com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Este estreitamento dos picos de DRX aumenta sensivelmente a resolução de picos de difração próximos, como pode ser visto na evolução da Fig. 13(a) a (d) para os doublets em torno de 57 ° e 78 °. A identificação de cada pico de difração está indicada no quadro (a) das Figs. 13 e 14.

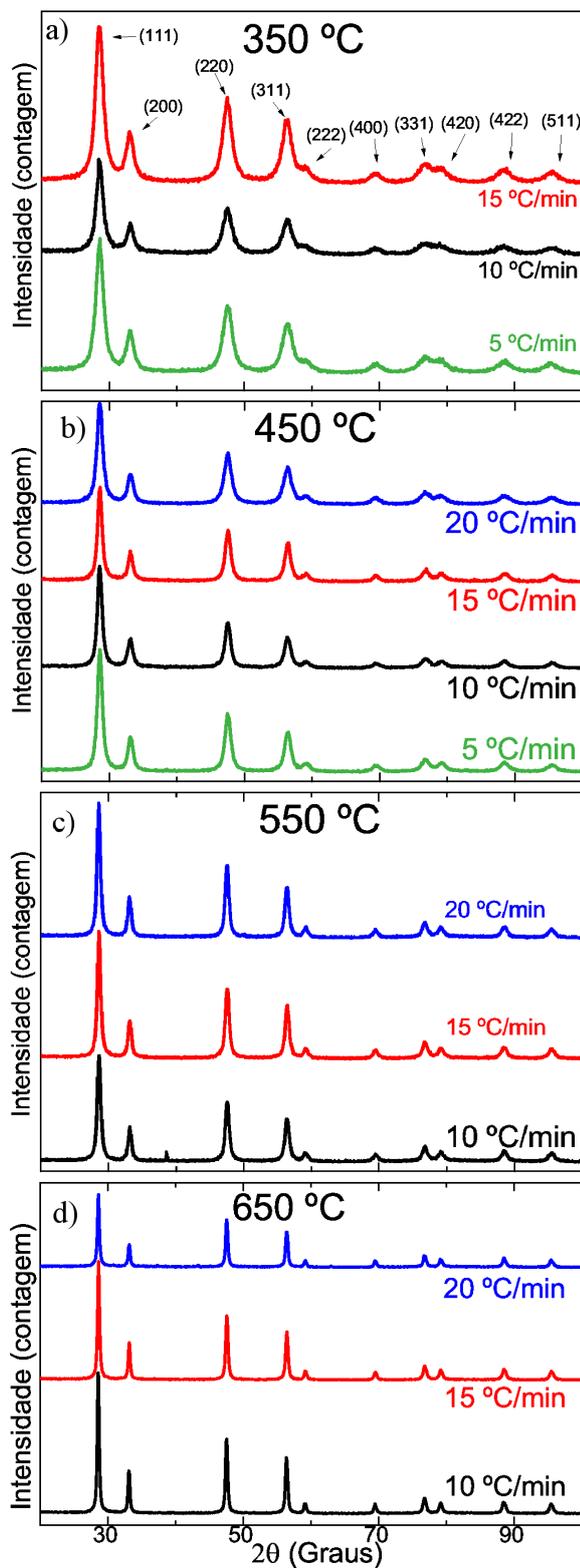


Figura 13: Difração de Raios-X para amostras de fios produzidas nas temperaturas de (a) 350 °C; (b) 450 °C; (c) 550 °C; e (d) 650 °C. As cores das curvas representam as diferentes rampas de aquecimento.

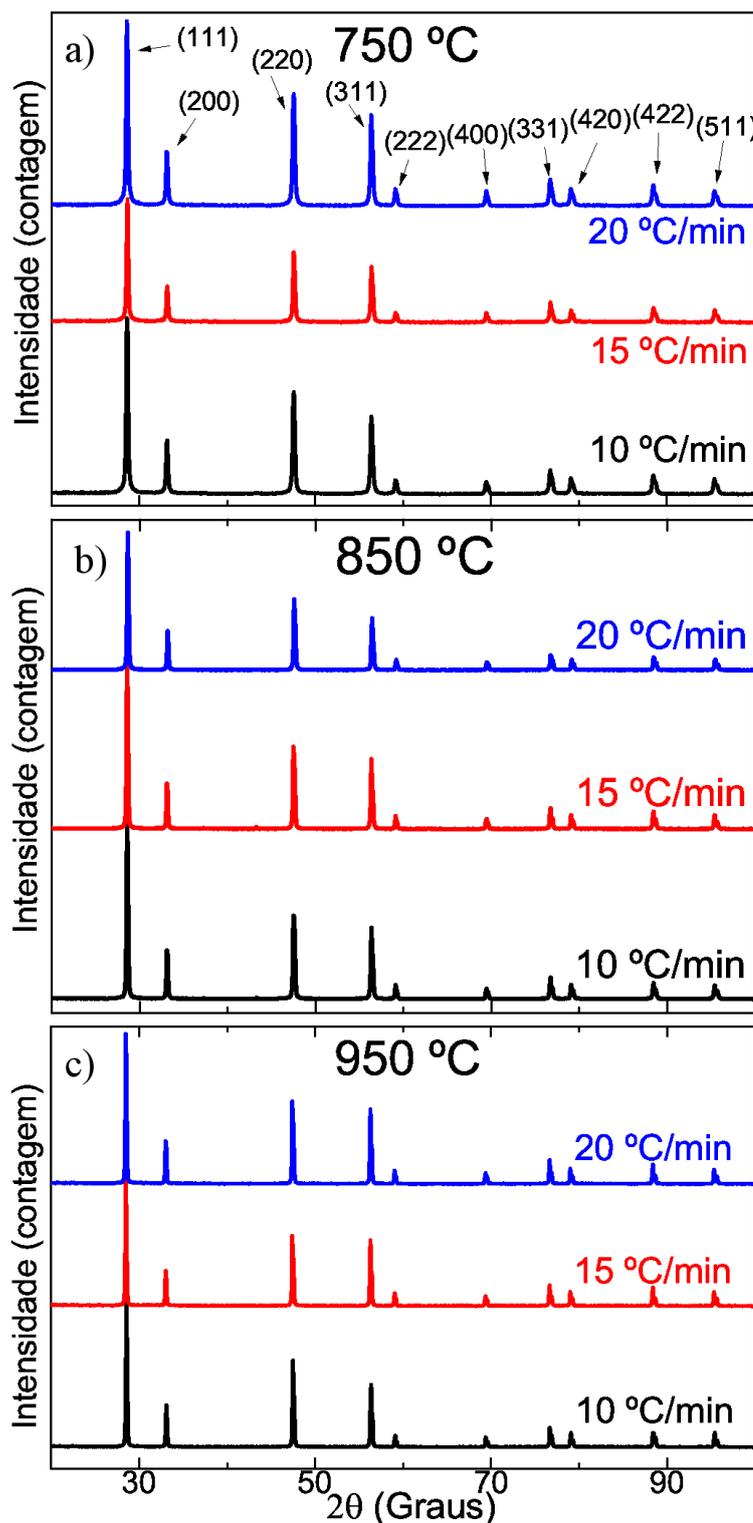


Figura 14: Difração de Raios-X para amostras de fios produzidas nas temperaturas de (a) 750 °C; (b) 850 °C; e (c) 950 °C. As cores das curvas representam as diferentes rampas de aquecimento.

As Figuras 13 e 14 foram analisadas para extrair as posições dos picos e das larguras de linha à meia altura, que podem ser observadas nas Figuras 15 e 16. Em primeiro lugar, a Fig. 15 mostra a posição do pico (111) para todas as amostras. Mesmo com as variações de rampa e temperatura, todos os valores estão dispersos dentro de apenas  $0,2^\circ$  (tendo como referência o ângulo de  $28,549^\circ$  para o pico (111) da ficha cristalográfica citada acima), sem tendência aparente, o que mostra que em todos os casos realmente foi obtida a formação de nanofios de  $\text{CeO}_2$ , e não outras estequiometrias do óxido de cério.

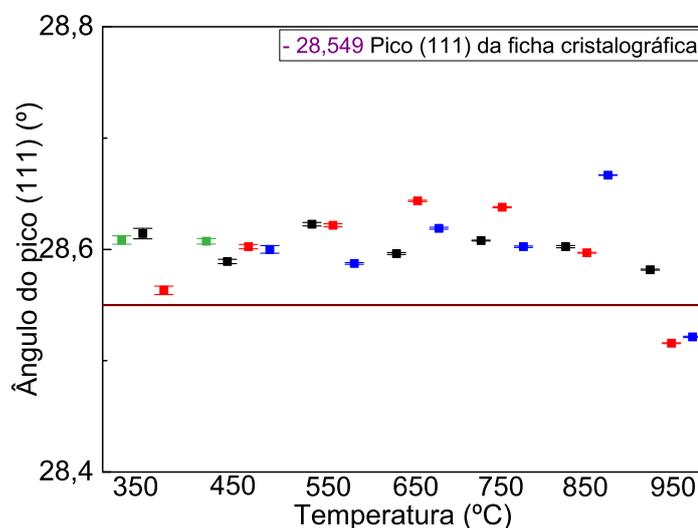


Figura 15: Relação do pico (111) e sua dispersão em comparação ao mesmo ângulo da ficha cristalográfica com cada temperatura e suas respectivas rampas

A Figura 16(a) mostra que a taxa de aquecimento durante o tratamento térmico não causa efeito significativo sobre as larguras de linha dos picos de DRX (a Figura 15 também indica isso). Assim, o processo de fabricação proposto no presente trabalho parece ser robusto o suficiente para manter reprodutibilidade mesmo com uma considerável variação nos valores da rampa de aquecimento durante o processo de tratamento térmico.

Um outro comportamento claro que foi observado foi a diminuição progressiva das larguras de linha diante do aumento da temperatura de tratamento térmico, como

pode ser visto na Figura 16(b). É possível observar que a partir de 750 °C os valores começam a estabilizar em torno de 0,15 ° (a aparente independência da largura de linha com as rampas mostra-se clara também nesta Figura). Este comportamento, à luz dos resultados da Figura 15, pode indicar que a cristalinidade do material obtido após os tratamentos térmicos estaria aumentando com o aumento da temperatura, um comportamento que é conhecido na área de materiais. Por exemplo, os valores aqui apresentados são menores que os obtidos por G. Balakrishnan [58], um dos poucos trabalhos que estudam os fios após o tratamento térmico.

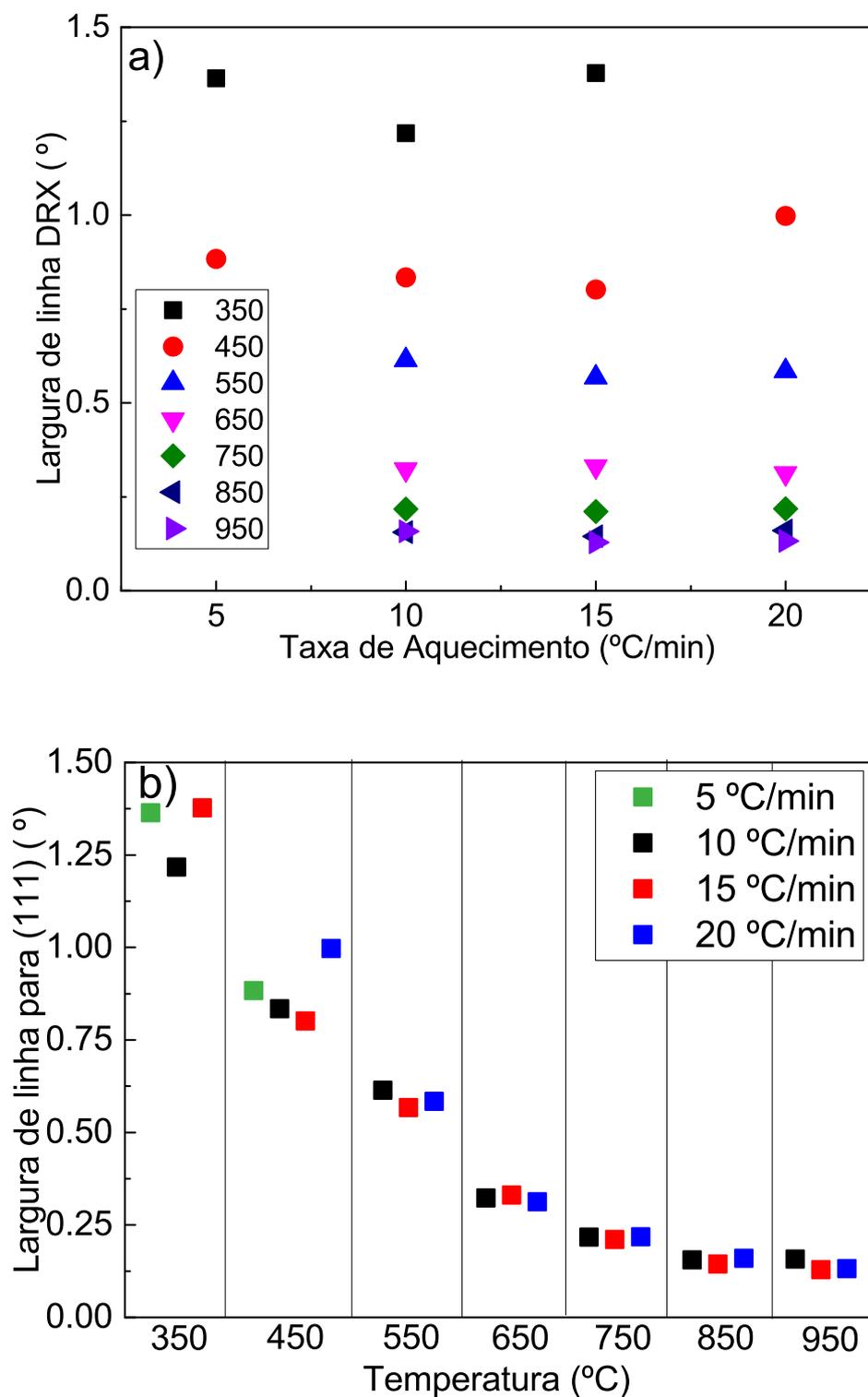


Figura 16: Larguras de linha de DRX em função (a) das diferentes rampas e (b) das temperaturas dos tratamentos térmicos.

A partir dos valores das larguras de linha da Fig. 16(b) é possível utilizar a equação de Scherrer (Cap. 1) para estimar o tamanho dos domínios de coerência cristalina (que usualmente é interpretado como a dimensão do grão monocristalino para amostras policristalinas, e que tem sido usado como algo similar para o caso dos nanofios de vários materiais). Esses resultados estão apresentados na Tabela 4.2. Pode-se perceber imediatamente que os tamanhos de cristalito estão aumentando progressivamente com o aumento da temperatura. Caso esse resultado da análise de Scherrer fosse completamente apropriado para descrever o diâmetro dos nanofios, seria possível interpretar os valores da Tabela 4.2 como um indicativo que os nanofios teriam no seu diâmetro uma concordância com o comprimento de coerência.

Tabela 4.2: Tabela dos resultados da Equação de Scherrer

Temperatura (°C)	350	450	550	650	750	850	950
$d_g$	6,6	11	15	29	43	63	68

### 4.2.3 Espectroscopia Raman

As amostras tratadas termicamente foram analisadas por espalhamento Raman, e os resultados estão apresentados nas Figuras 17 e 18, para todas as temperaturas e rampas, a exemplo do que foi mostrado para DRX. Nota-se, comparando estas duas Figuras com a Fig. 9 como todas as estruturas espectrais relacionadas a componentes orgânicos não estão mais presentes, e surge um pico único que não havia naquela figura, compatível com a céria (para monocristal, o fônon da céria em estrutura tipo fluorita, modo  $F_{2g}$ , está em  $465 \text{ cm}^{-1}$  [59]).

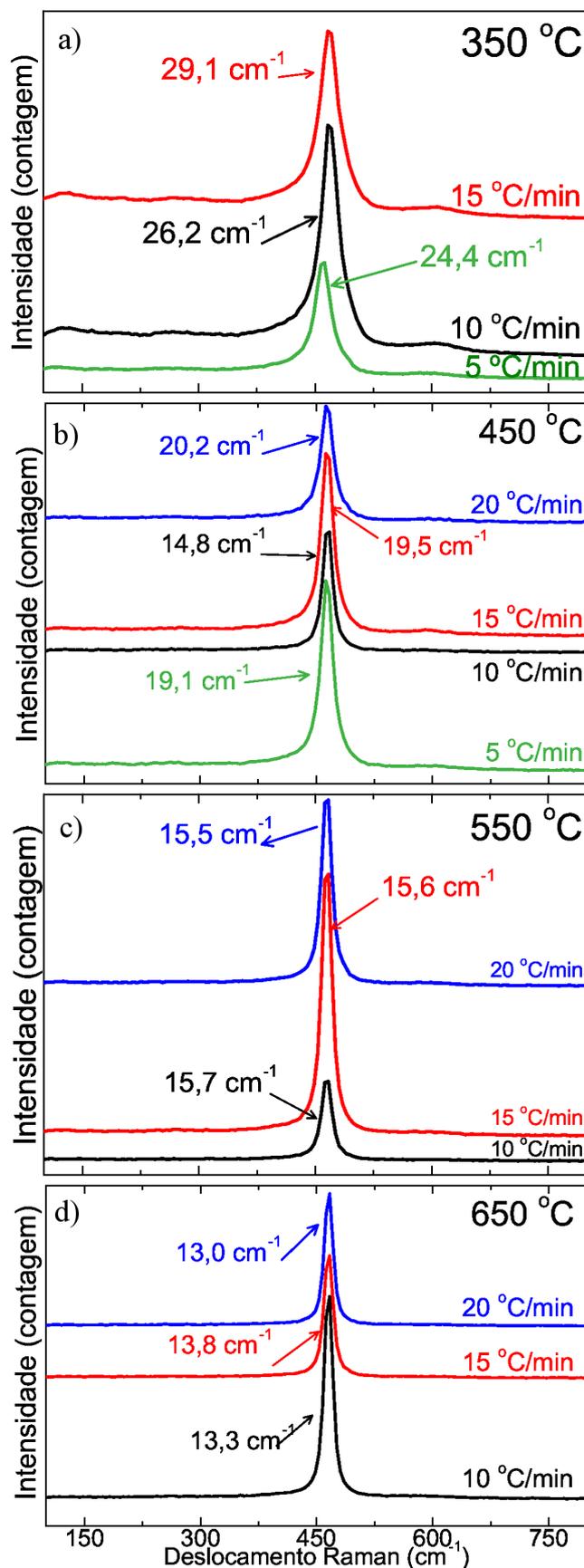


Figura 17: Espectros Raman para amostras de fios produzidas nas temperaturas de (a) 350  $^{\circ}\text{C}$ ; (b) 450  $^{\circ}\text{C}$ ; (c) 550  $^{\circ}\text{C}$ ; e (d) 650  $^{\circ}\text{C}$ . As cores das curvas representam as diferentes rampas de aquecimento.

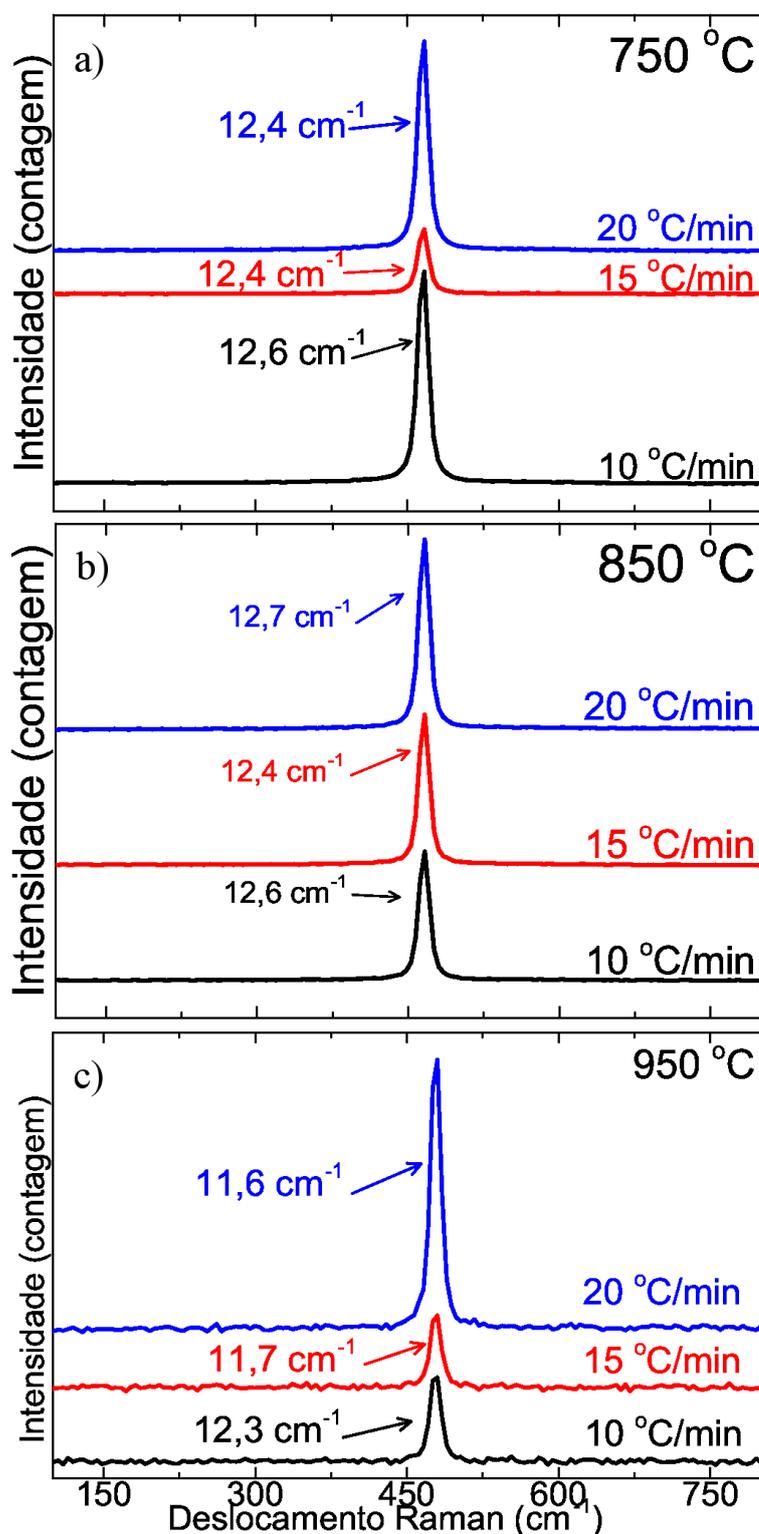


Figura 18: Espectros Raman para amostras de fios produzidas nas temperaturas de (a) 750 °C; (b) 850 °C; e (c) 950 °C. As cores das curvas representam as diferentes rampas de aquecimento.

É possível observar claramente que em todos os casos o pico dominante é do  $\text{CeO}_2$ , embora nos espectros de baixa temperatura [Figs. 17(a) e (b)] seja possível observar uma fraca estrutura em torno dos  $600 \text{ cm}^{-1}$  que já foi identificada na literatura como sendo o modo de segunda ordem  $A_{1g}$ , [60, 61] que foram relacionados a processos por contribuição de fônons fora do centro da zona de Brillouin, associando este a vacâncias de oxigênio [62, 63], o que leva à quebra de simetria translacional na rede.

Utilizando as larguras de linhas, apresentadas na Tabela 4.3, foi possível gerar as Figuras 19 (a) e (b), nelas foi observado que há um comportamento similar ao encontrado na DRX: uma progressiva diminuição da largura de linha do pico Raman com o aumento da temperatura de tratamento térmico, como pode ser visto nas Figura 19 (a) e (b). Porém neste caso vemos uma maior flutuação dos valores de largura de linha em função da rampa de aquecimento. Embora haja essa maior flutuação, não há uma tendência visível da largura de linha, para uma dada temperatura, em função da rampa de aquecimento, resultado que está de acordo com o que foi discutido na seção de DRX. A Fig. 19 (b) mostra uma redução acentuada da largura de linha (desde  $29 \text{ cm}^{-1}$  para  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  até abaixo de  $14 \text{ cm}^{-1}$  para temperaturas de tratamento térmico acima de  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ , sendo utilizado como base as menores larguras de linha para cada temperatura. Assim como no caso do DRX, esses dados podem ser traduzidos como um aumento da cristalinidade (ou da coerência cristalina) devido ao tratamento térmico. Isto deve-se ao fato de que quanto mais cristalino for o material, mais estreita será a largura de linha do espectro Raman. A Tabela abaixo traz os valores medidos para esta grandeza, evidenciando a progressiva diminuição com o aumento da temperatura.

Tabela 4.3: Larguras de linha ( $\text{cm}^{-1}$ ) para o pico Raman em torno de  $465 \text{ cm}^{-1}$  (óxido de cério), como função da temperatura de tratamento térmico e da rampa de aquecimento.

Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$
350	24,4	26,2	29,1	-
450	19,1	14,8	19,5	20,2
550	-	15,7	15,6	15,5
650	-	13,3	13,8	13,0
750	-	12,6	12,4	12,4
850	-	12,6	12,4	12,7
950	-	12,3	11,7	11,6

Em acréscimo, não foi identificada nenhuma tendência clara dos resultados de espalhamento Raman (posição de pico, não mostrado, ou largura de linha) em função das diferentes rampas de aquecimento durante os tratamentos térmicos, como pode ser visto na Fig. 19(a). A tendência de diminuição progressiva fica clara, evidenciando a forte tendência de queda nas temperaturas iniciais e uma aparente saturação acima de  $750 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

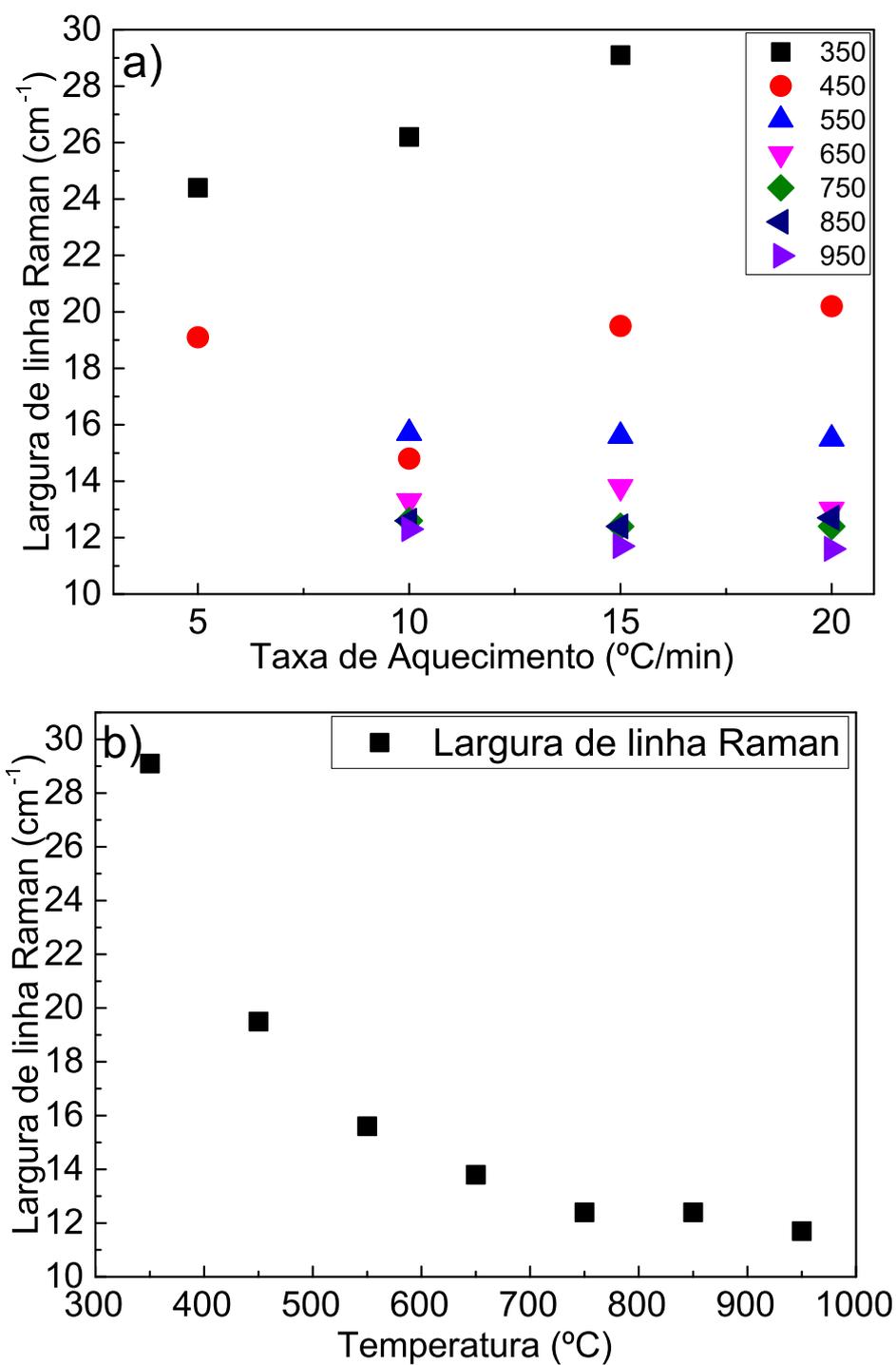


Figura 19: Larguras de linha Raman em função (a) das diferentes rampas e (b) das temperaturas dos tratamentos térmicos (menores larguras de linha).

Outra indicação de que a diminuição na largura de linha do espectro Raman das amostras tratadas está relacionada à cristalinidade vem da dependência da posição do pico Raman do  $\text{CeO}_2$  em função da temperatura de tratamento térmico. Vemos na Fig. 20 que em baixas temperaturas o pico Raman está bem abaixo do valor encontrado na literatura para óxido de cério cristalino bulk, e a partir de  $450\text{ }^\circ\text{C}$  nota-se uma tendência de aproximação a este valor, em torno de  $465\text{ cm}^{-1}$  [59]. Pode-se dizer que a partir de  $650\text{ }^\circ\text{C}$  o material dos fios já é compatível com  $\text{CeO}_2$  estequiométrico, pelo que se encontra na literatura [54].

Nota-se que o resultado para a posição do pico Raman aparentemente contradiz o que se verifica para DRX na Figura 15, uma vez que para uma técnica há deslocamento do pico característico e para a outra, não. Mas a diferença pode ser explicada em termos da região da amostra provada pelos dois feixes. A análise de DRX mostra uma média sobre área grande (feixe com  $\approx 1\text{ mm}^2$ ), enquanto o espalhamento micro-Raman (feixe focalizado em  $\approx 20\text{ }\mu\text{m}^2$ ) pode provar flutuações mais locais. Inclusive pela diferença de volume provado pelas duas técnicas, o espalhamento Raman pode ser mais sensível a pequenos domínios de estequiometria levemente diferentes (acredita-se que seja o caso para as duas temperaturas de fabricação mais baixas, Fig. 17). Então pode-se afirmar não haver contradição entre os resultados das duas técnicas, a não ser comentar que devido à grande diferença de área provada nos dois casos seria esperado que a espectroscopia Raman fornecesse resultado mais local e, portanto mais sujeito a flutuações que no caso da medida de DRX.

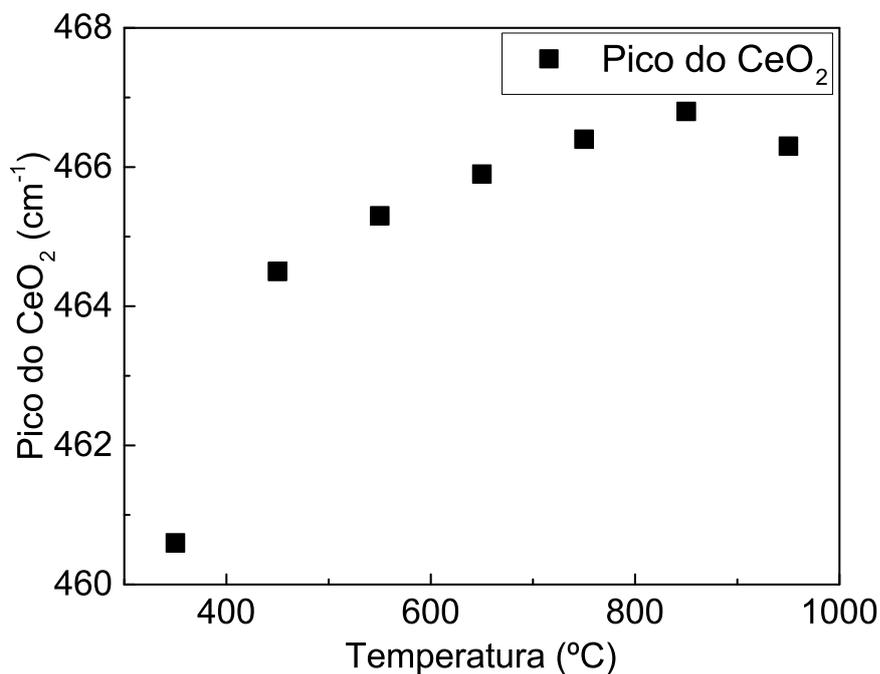


Figura 20: Posição do pico Raman de CeO<sub>2</sub> em função das temperaturas dos tratamentos térmicos

Os resultados obtidos da análise de espectroscopia Raman mostraram-se úteis para determinar que as amostras são realmente de CeO<sub>2</sub>, e ainda indicou uma melhoria de cristalinidade (e estequiometria) com o aumento da temperatura de fabricação. Com base nessas constatações, foi escolhida apenas uma amostra de cada temperatura, sendo a de menor largura de linha da mesma, Tabela 4.3, para serem feitas as análises de MEV apresentadas na próxima seção.

#### 4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o objetivo de identificar a real formação dos fios e, em caso afirmativo, mensurar seus diâmetros após o tratamento térmico, foi utilizada a técnica MEV. Para efeitos de comparação, todas imagens são apresentadas com aumentos de 5.000x, 10.000x, e 50.000x, sendo que todas foram geradas sob as mesmas condições com 15 kV e no mesmo equipamento, JEOL do CME.

As Figuras 21 a 27 abaixo mostram, como primeiro resultado, que após os respectivos tratamentos térmicos as amostras mantiveram sua estrutura filamentar, basicamente reproduzindo o template inicial das fibras de polímero com acetato, sem quebras ou modificações visuais dignos de nota.

Outro resultado marcante é que houve uma diminuição relevante no tamanho dos fios após o tratamento térmico, como pode ser visto ao compararmos as Figuras abaixo (aumento de 50000x) com a Fig. 11(d). Isso de certa forma seria esperado dada a acentuada perda de massa registrada pela TGA (Fig. 12). Vale ressaltar que pelas medidas morfológicas não foi possível perceber uma diferença significativa para os fios no que tange às várias rampas de aquecimento testadas (dentro de uma mesma temperatura, obviamente). Assim, foi observado que o processo de fabricação dos nanofios é robusto a variações na maneira de realizar o tratamento térmico, o que é positivo no caso eventual de aplicações tecnológicas.

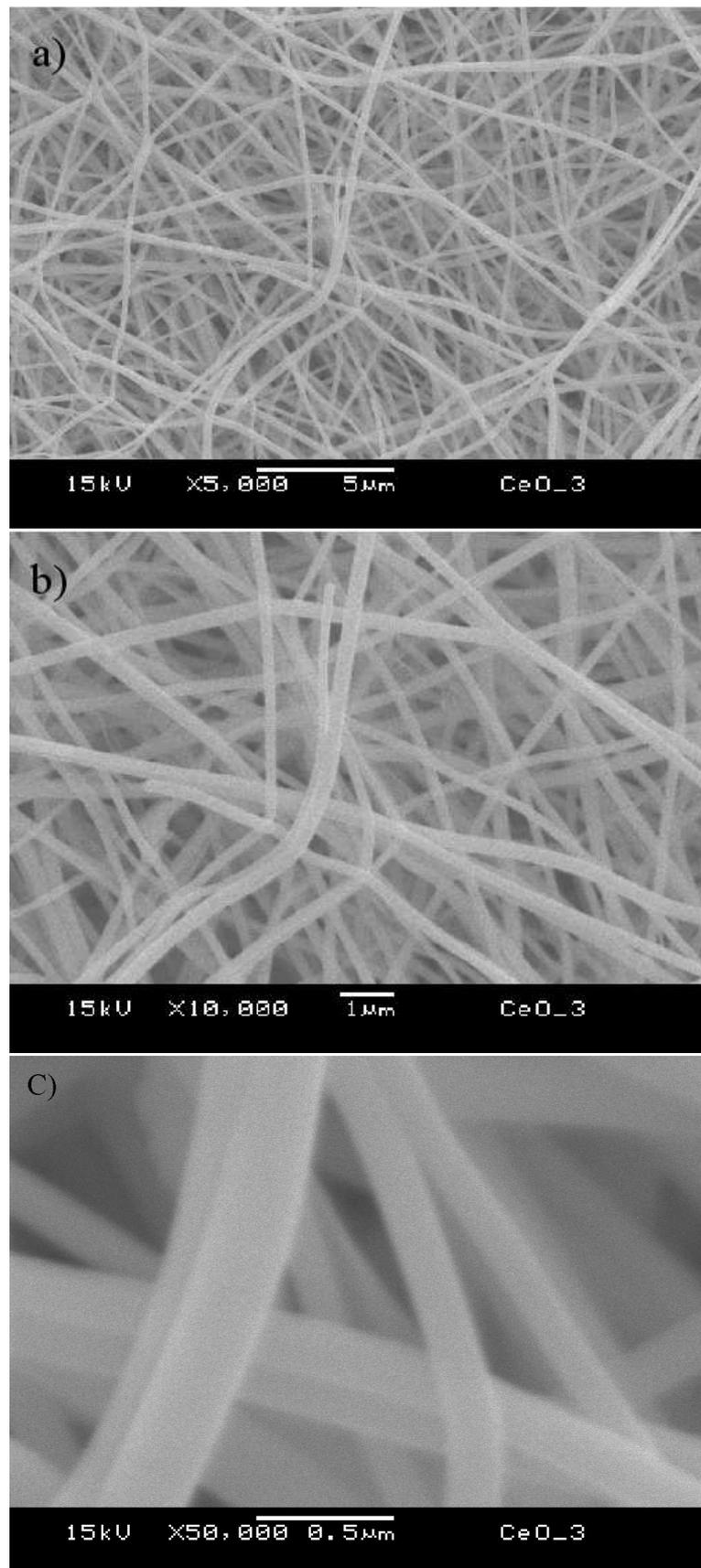


Figura 21: Imagens de MEV com diferentes aumentos para amostra tratada a 350 °C: (a) 5000X, (b) 10000X e (c) 50000X.

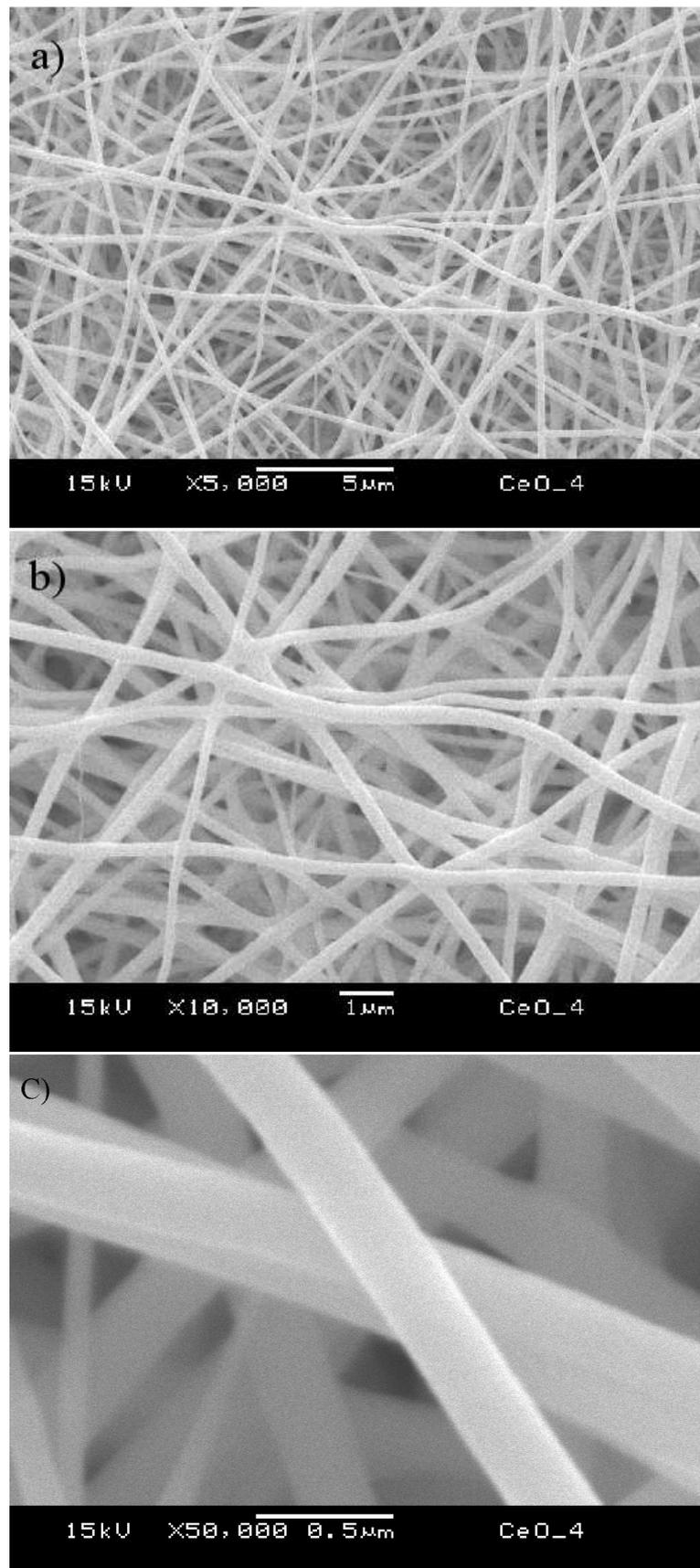


Figura 22: Imagens de MEV com diferentes aumentos para amostra tratada a 450 °C: (a) 5000X, (b) 10000X e (c) 50000X.

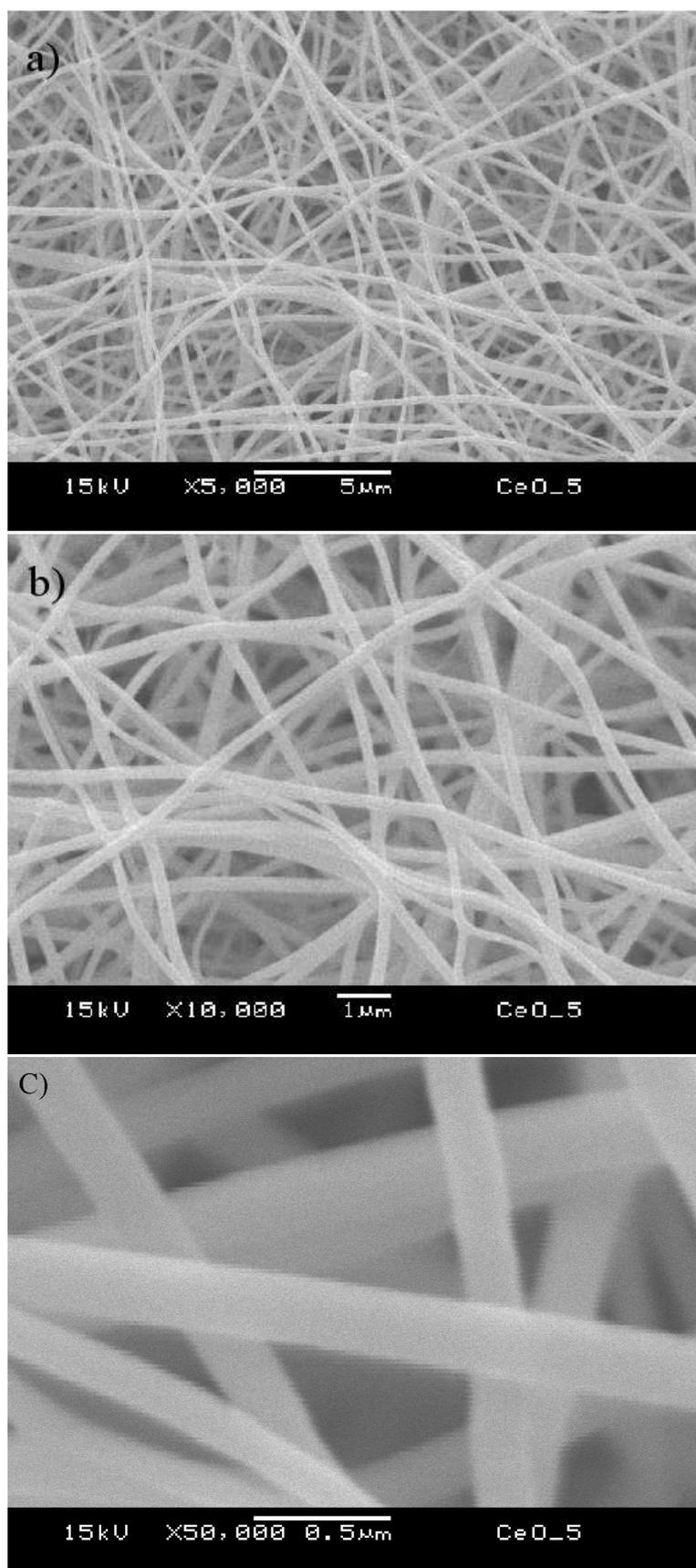


Figura 23: Imagens de MEV com diferentes aumentos para amostra tratada a 550 °C: (a) 5000X, (b) 10000X e (c) 50000X.

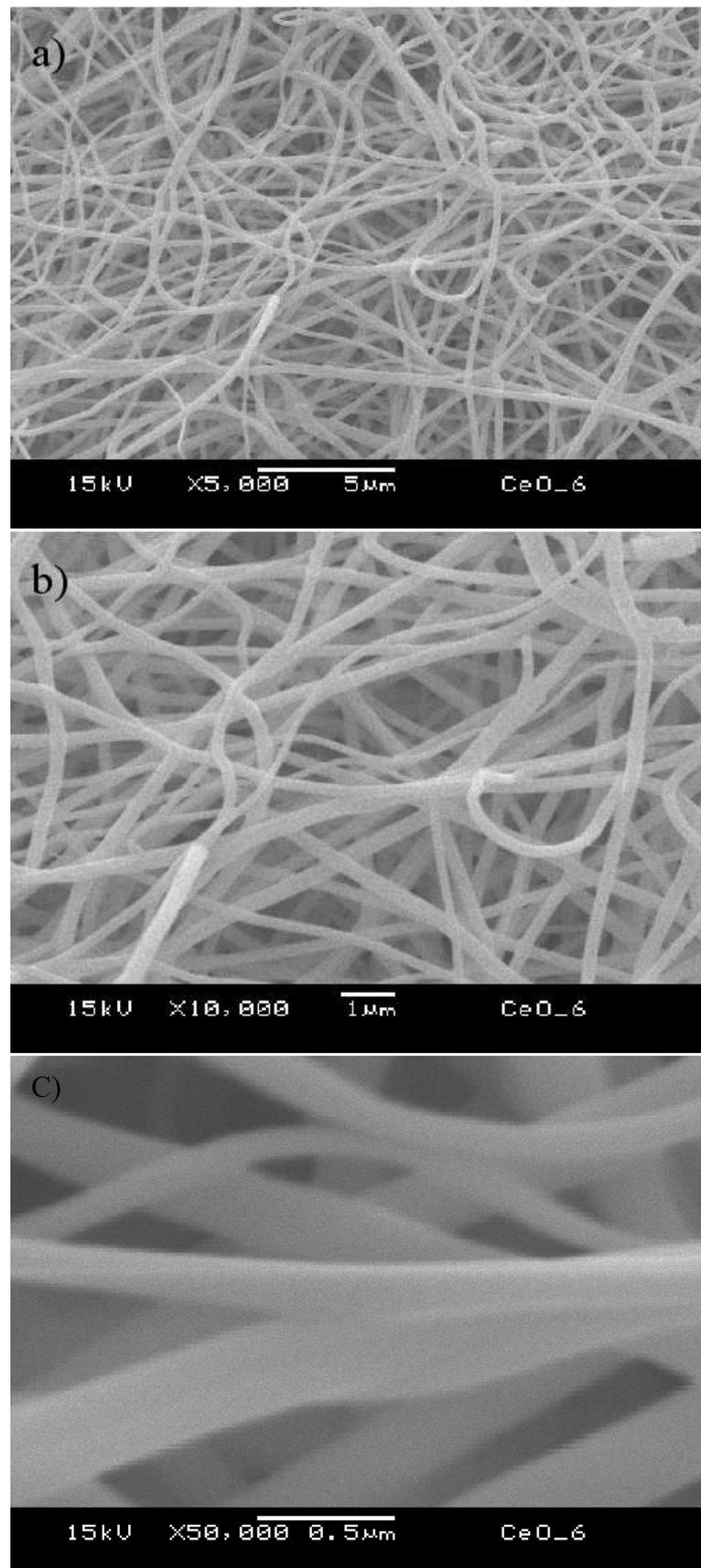


Figura 24: Imagens de MEV com diferentes aumentos para amostra tratada a 650 °C: (a) 5000X, (b) 10000X e (c) 50000X.

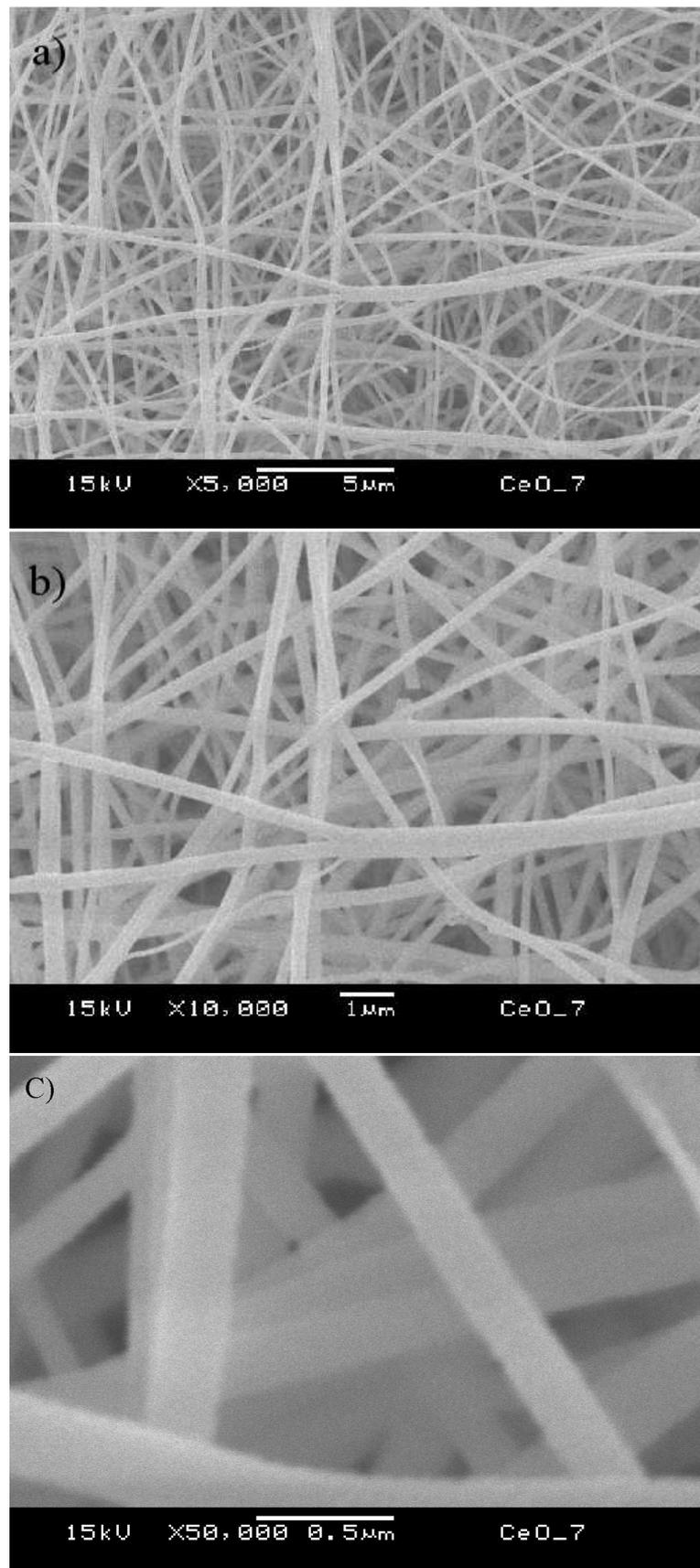


Figura 25: Imagens de MEV com diferentes aumentos para amostra tratada a 750 °C: (a) 5000X, (b) 10000X e (c) 50000X.

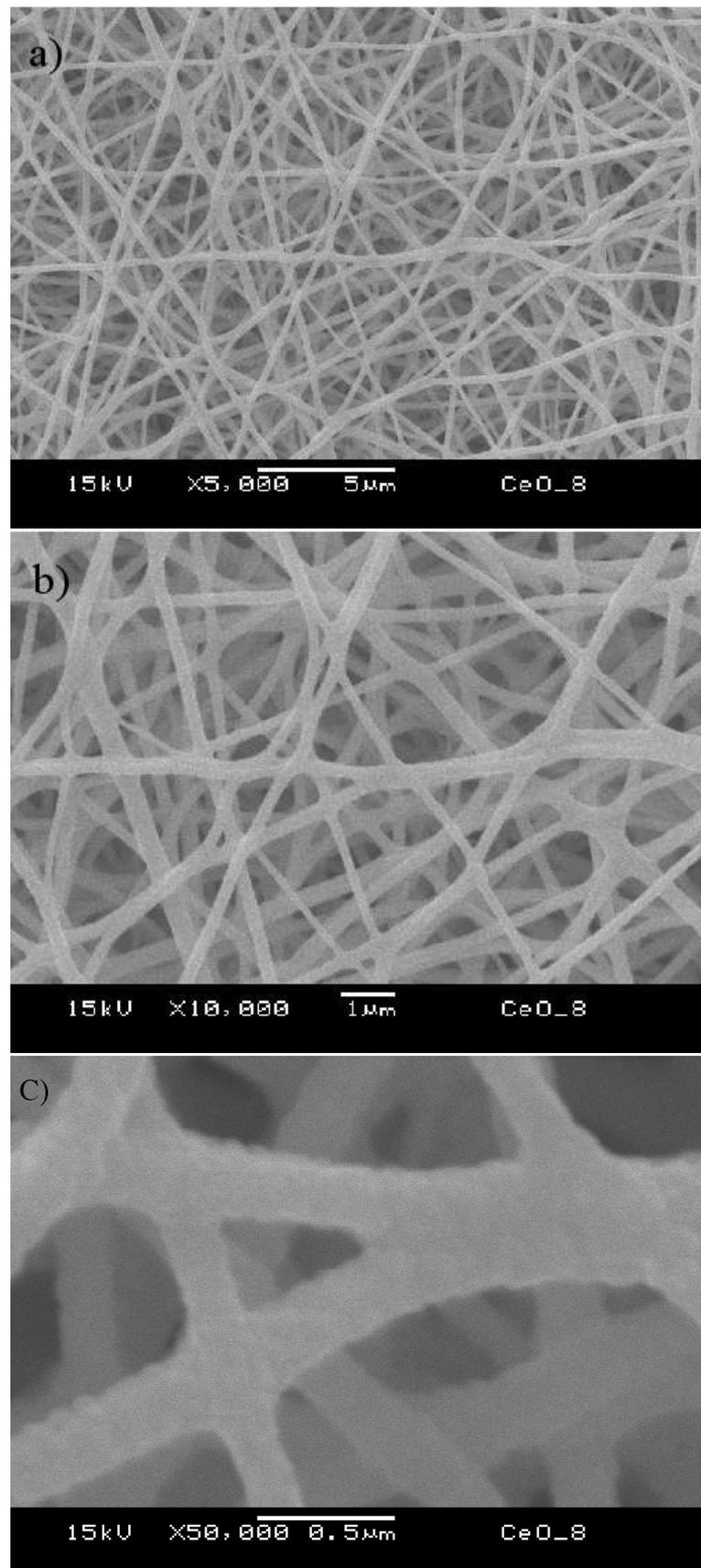


Figura 26: Imagens de MEV com diferentes aumentos para amostra tratada a 850 °C: (a) 5000X, (b) 10000X e (c) 50000X.

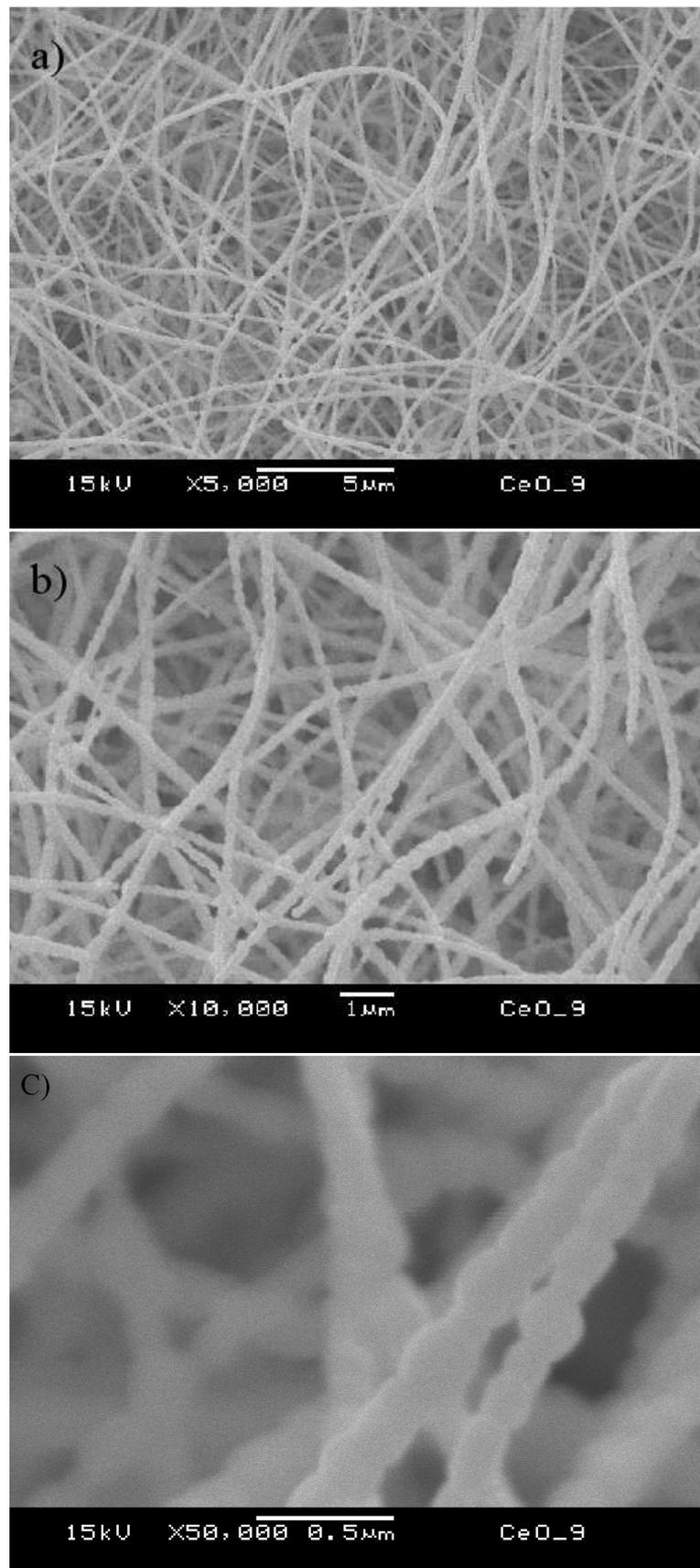


Figura 27: Imagens de MEV com diferentes aumentos para amostra tratada a 950 °C: (a) 5000X, (b) 10000X e (c) 50000X.

Uma curiosidade que pode ser observada nas ampliações de 50000X foi o efeito das temperaturas de 850 °C e 950 °C. Os nanofios começam a apresentar modificações em sua morfologia radial. Nota-se na Fig. 26(c) que, em vez de manter a geometria cilíndrica com diâmetro constante, a amostra tratada a 850 °C começa a apresentar leves flutuações nesta grandeza. Esse comportamento fica ainda mais destacado na Fig. 27(c), onde os fios agora apresentam modulações no diâmetro como se fossem compostos de “contas” (beads). Pensando em termos dos resultados da TGA, não foi possível propor uma explicação plausível para este comportamento. O que se tem certeza foi o fato esses resultados serem reproduzíveis (diferentes tratamentos a 950 °C) e encontram-se por toda a amostra estudada. Porém observando a Tabela 4.2, pode-se pensar que à medida que o tamanho do domínio de coerência cristalina aumenta (com o aumento da temperatura), não chegando a se aproximar de valores da ordem do diâmetro dos fios, entretanto foi observado que o nanofio começa a se organizar como uma cadeia de pequenos beads de raios menores, ocasionados pelo aumento da cristalinidade.

Outro aspecto importante diz respeito ao comportamento da curva de TG, Figura , em adição à grande perda de massa indicada na Fig. 12, os tratamentos a temperaturas progressivamente mais altas não levaram à formação de fios cada vez mais finos. A partir da análise de várias micrografias semelhantes às apresentadas acima para a magnificação de 50000x, foi possível através do uso do software ImageJ determinar o diâmetro médio para os fios em cada temperatura de tratamento térmico deste trabalho. Os resultados estão resumidos na tabela 4.4.

Tabela 4.4: Valores dos diâmetros médios para as amostras: sem tratamento térmico (S.T) e tratadas a diferentes temperaturas.

Amostra	diâmetro (nm)
S.T	$500 \pm 100$
350 °C	$190 \pm 50$
450 °C	$190 \pm 60$
550 °C	$190 \pm 50$
650 °C	$200 \pm 60$
750 °C	$180 \pm 50$
850 °C	$180 \pm 60$
950 °C	$180 \pm 50$

Nota-se que houve uma redução de aproximadamente 2,5 vezes no diâmetro, quando comparado ao material que foi escolhido inicialmente, o que está de acordo com os resultados da análise de TGA 12 que mostra uma perda de massa de aproximadamente 60%. Em resumo, nesta seção mostrou-se que houve formação de nanofios após os tratamentos térmicos em diferentes temperaturas. Os valores relativamente menores dos diâmetros dos fios após os tratamentos (vide Tabela 4.4) são consistentes com a perda de massa indicada pela análise TGA (Fig. 12), o que poderia ser uma indicação de que o polímero e os demais componentes orgânicos da amostra inicial (fibras poliméricas) foram retirados e os fios formados seriam de óxido de cério.

Em resumo, neste capítulo foi possível observar que os objetivos do trabalho foram atingidos, pois foi possível fabricar nanofios de  $\text{CeO}_2$  com boa homogeneidade, alta reprodutibilidade e excelente qualidade cristalina. O mapa de parâmetros de fabricação analisado permite dizer que as melhores condições para crescimento dos nanofios acontecem para o tratamento térmico a 750 °C, pois obteve-se uma das menores larguras de linha (tanto em espalhamento Raman como em DRX, atestando

boa qualidade cristalina), os indicativos das análises de espectroscopia Raman e DRX apontam para obtenção de  $\text{CeO}_2$  estequiométrico (concordância dos picos de Raman e DRX com os valores estabelecidos para bulk) e, finalmente, obteve-se morfologia lisa e sem variações de diâmetro encontradas por MEV para as temperaturas superiores. No próximo capítulo serão apresentadas as conclusões obtidas neste trabalho.

## 5 Conclusões

Nesse trabalho foi demonstrada a possibilidade da utilização da técnica de Electrospinning com uma dispersão de PVA e acetato de cério para a obtenção de amostras contendo fios submicrométricos, de aproximadamente 200 nm de diâmetro, de Óxido de Cério com morfologia homogênea e reprodutível. Foi observado das análises de DRX e Raman que não houve variações na estequiometria, conforme o aumento das temperaturas dos tratamentos térmicos, e que a rampa de aquecimento não influenciou de maneira significativa a qualidade cristalina dos fios obtidos. As análises de MEV mostraram que as diferentes calcinações não possuem influência relevante sobre o diâmetro dos fios. Os resultados foram similares ou melhores que o que já foi reportado na literatura até o momento, indicando que o acetato de cério pode ser um precursor mais eficiente do que os que são utilizados em trabalhos de outros grupos internacionais.

Em suma, mostrou-se neste trabalho que foi possível utilizar a técnica de Electrospinning para a fabricação de nanofios de óxido de cério com qualidade morfológica dentro do proposto, a partir do acetato de cério como precursor, sem agentes dopantes. Os resultados são reprodutíveis, sendo que a temperatura de tratamento térmico tem influência importante nas características de cristalinidade dos nanofios obtidos. Como foi observado, houve um controle da cristalinidade dos fios sem alteração nos tamanhos de diâmetro, de modo que o diâmetro dos nanofios seriam possivelmente controlados ao se modificar a composição da dispersão acetato/PVA a ser depositada. Considera-se que os objetivos originais deste projeto de mestrado foram alcançados.

## 6 Perspectivas

Após o estudo sistemático apresentado nesse trabalho, é de interesse futuro que sejam buscadas aplicações para os nanofios de óxido de cério, seja em catálise ou mesmo em sensores. Durante a execução deste projeto de pesquisa, outras ideias foram surgindo conforme o trabalho evoluiu. Dentre elas a possibilidade de acrescentar uma seringa interna à outra na técnica de deposição já utilizada, com uma solução diferente (um outro acetato por exemplo) e assim fabricar um fio dentro de outro e avaliar os resultados após tratamento térmico para um possível sensor de gás. Além da possibilidade de alterar o solvente e obter fios porosos, assim como o fio interno, tendo vasta aplicação na área biológica, como já citado. Em princípio, para fios obtidos a partir de outros precursores há uma relação entre a massa molar e a morfologia dos nanofios, como mostrado por Serafim [51], e isso poderia ser explorado para o acetato de cério. Também é possível que com algumas modificações no aparato utilizado uma coleta diferenciada possa ser realizada e permitindo assim a produção de “cordas”, que podem apresentar grande potencial de aplicações.

Por fim, voltando à Ciência básica, as propriedades ópticas de nanofios de  $\text{CeO}_2$  ainda não foram medidas pelo que se nota na literatura, e isso abre uma linha de pesquisa de muito interesse para a comunidade de óxidos funcionais, e isso deve ser explorado em breve.

## 7 Trabalhos Apresentados

Durante o período os resultados do presente trabalho foram apresentados, em diferentes estágios de execução, nos seguintes congressos da área:

- “Fabrication and characterization of ceria nanowires”, R. F. Caron, B. M. Serafim, N. Mattoso, C. K. Saul, and E. Ribeiro, Livro de resumos do 9<sup>th</sup> Brazilian-German Workshop on Applied Surface Science, São Sebastião - SP, Brazil, April 2016, p. 59.
- “Fabrication and characterization of CeO<sub>2</sub> nanowires”, Livro de resumos da 33<sup>rd</sup> International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS2016), Beijing, China, July- August 2016.
- “Ceria nanowires fabricated by electrospinning”, R. F. Caron, B. M. Serafim, N. Mattoso, and E. Ribeiro, Livro de programa do XV Brazilian MRS Meeting, Campinas - SP, Brazil, September 2016, F.P1.31.
- “An optical and morphological analysis of CeO<sub>2</sub> nanowires obtained by electrospinning”, E. Ribeiro, R. F. Caron, B. M. Serafim, N. Mattoso, and C. K. Saul, Livro de resumos do 18<sup>th</sup> Brazilian Workshop on Semiconductor Physics, São Sebastião - SP, Brazil, August 2017, p. 46.

No momento está sendo preparado um primeiro manuscrito sobre os dados apresentados nesta dissertação, que será submetido em breve a uma revista internacional da área.

# Referências Bibliográficas

- [1] S. Saitzek, J.-F. Blach, S. Villain, and J.-R. Gavarri. Nanostructured ceria: a comparative study from X-ray diffraction, Raman spectroscopy and BET specific surface measurements. *physica status solidi (a)*, 205(7):1534–1539, jul 2008.
- [2] Tereza S Martins, Thiago L R Hower, and Renato S Freire. Cério: Propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. *Quim. Nova*, 30(8), 2001.
- [3] Y. Zheng, B. Vodungbo, F. Vidal, M. Selmane, and D. Demaille. Growth and structural analysis of diluted magnetic oxide Co-doped CeO<sub>2</sub>- $\delta$  films deposited on Si and SrTiO<sub>3</sub> (100). *Journal of Crystal Growth*, 310(14):3380–3385, 2008.
- [4] Tiziano Montini, Michele Melchionna, Matteo Monai, and Paolo Fornasiero. Fundamentals and Catalytic Applications of CeO<sub>2</sub>-Based Materials. *Chemical Reviews*, 116(10):5987–6041, 2016.
- [5] Ping Chen, Qing-Sheng Wu, Ya-Ping Ding, Maoquan Chu, Zheng-Ming Huang, and Wen Hu. A controlled release system of titanocene dichloride by electrospun fiber and its antitumor activity in vitro. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 76:413–420, 2010.
- [6] Yen Wei Wanyun Liu, Junchao Wei, Ping Huo, Yunhua Lu, Yiwang Chen. Controlled release of brefeldin A from electrospun PEG-PLLA nanofibers and their in vitro antitumor activity against HepG2 cells. *Materials Science and Engineering: C*, 33(5):2513–2518, jul 2013.
- [7] Shengyue Wang, Wei Wang, Jian Zuo, and Yitai Qian. Study of the Raman spectrum of CeO<sub>2</sub> nanometer thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 68(1):246–248, 2001.

- 
- [8] Formhals Anton. Process and apparatus for preparing artificial threads, 1930.
- [9] Peter K Baumgarten. Electrostatic spinning of acrylic microfibers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 36(1):71–79, may 1971.
- [10] L. Larrondo and R. St. John Manley. Electrostatic fiber spinning from polymer melts. III. Electrostatic deformation of a pendant drop of polymer melt. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 19(6):933–940, jun 1981.
- [11] L. Larrondo and R. St. John Manley. Electrostatic fiber spinning from polymer melts. II. Examination of the flow field in an electrically driven jet. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 19(6):921–932, jun 1981.
- [12] L. Larrondo and R. St. John Manley. Electrostatic fiber spinning from polymer melts. I. Experimental observations on fiber formation and properties. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 19(6):909–920, jun 1981.
- [13] Darrell H Reneker and Iksoo Chun. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. *Nanotechnology*, 7(3):216–223, sep 1996.
- [14] Hao Fong and Darrell H. Reneker. Elastomeric nanofibers of styrene-butadiene-styrene triblock copolymer. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 37(24):3488–3493, dec 1999.
- [15] Darrell H. Reneker, Alexander L. Yarin, Hao Fong, and Sureeporn Koombhongse. Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning. *Journal of Applied Physics*, 87, apr 2000.
- [16] Zhihao Chen, Mark D. Foster, Wensheng Zhou, Hao Fong, Darrell H. Reneker, Rui Resendes, and Ian Manners. Structure of poly(ferrocenyldimethylsilane) in electrospun nanofibers [2]. *Macromolecules*, 34(18):6156–6158, 2001.

- [17] S. Ramakrishna Zheng-Ming Huang, Y.-Z. Zhang, M. Kotaki. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 63(15):2223–2253, nov 2003.
- [18] F Yang, R Murugan, S Wang, and S Ramakrishna. Electrospinning of nano/micro scale poly(L-lactic acid) aligned fibers and their potential in neural tissue engineering. *Biomaterials*, 26:2603–2610, 2005.
- [19] Seeram. Ramakrishna. *An introduction to electrospinning and nanofibers*. World Scientific, 2005.
- [20] C J Buchko, L C Chen, Y Shen, and D C Martina. Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films. *Polymer*, 40:7397–7407, 1999.
- [21] Jun Kameoka, Reid Orth, Yanou Yang, David Czaplewski, Robert Mathers, Geoffrey W Coates, and H G Craighead. A scanning tip electrospinning source for deposition of oriented nanofibres. *Nanotechnology*, 14(10):1124–1129, oct 2003.
- [22] Xinhua Zong, Kwangsok Kim, Dufei Fang, Shaofeng Ran, Benjamin S Hsiao, and Benjamin Chu. Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. *Polymer*, 43(16):4403–4412, 2002.
- [23] Jae Shin Choi, Sung Won Lee, Lim Jeong, Su-Hyun Bae, Bum Chan Min, Ji Ho Youk, and Won Ho Park. Effect of organosoluble salts on the nanofibrous structure of electrospun poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). *International Journal of Biological Macromolecules*, 34:249–256, 2004.
- [24] Won Keun Son, Ji H. Youk, Taek Seung Lee, and Won H. Park. The effects of solution properties and polyelectrolyte on electrospinning of ultrafine poly(ethylene oxide) fibers. *Polymer*, 45(9):2959–2966, 2004.

- [25] Ladawan Wannatong, Anuvat Sirivat, and Pitt Supaphol. Effects of solvents on electrospun polymeric fibers: preliminary study on polystyrene. *Polymer International*, 53(11):1851–1859, nov 2004.
- [26] G. Taylor. Disintegration of Water Drops in an Electric Field. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 280(1382):383–397, jul 1964.
- [27] Sung-hwan Lee. PHOTOCATALYTIC NANOCOMPOSITES BASED ON TiO<sub>2</sub> AND CARBON NANOTUBES. *Spore*, 2004.
- [28] J.M Deitzel, J Kleinmeyer, D Harris, and N.C Beck Tan. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer*, 42(1):261–272, 2001.
- [29] Shengli Zhao, Xiaohui Wu, Linge Wang, and Yong Huang. Electrospinning of ethyl-cyanoethyl cellulose/tetrahydrofuran solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, 91(1):242–246, jan 2004.
- [30] Xiaoyan Yuan, Yuanyuan Zhang, Cunhai Dong, and Jing Sheng. Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning. *Polymer International*, 53(11):1704–1710, nov 2004.
- [31] Royal Kessick, John Fenn, and Gary Tepper. The use of AC potentials in electrospinning and electrospinning processes. *Polymer*, 45(9):2981–2984, 2004.
- [32] Haiqing Liu and You-Lo Hsieh. Ultrafine fibrous cellulose membranes from electrospinning of cellulose acetate. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 40(18):2119–2129, sep 2002.
- [33] Chidchanok Mit-uppatham, Manit Nithitanakul, and Pitt Supaphol. Ultrafine Electrospun Polyamide-6 Fibers: Effect of Solution Conditions on Morphology and

- Average Fiber Diameter. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 205(17):2327–2338, nov 2004.
- [34] Tingxiao Li, Xin Ding, Lingling Tian, Jiyong Hu, Xudong Yang, and Seeram Ramakrishna. The control of beads diameter of bead-on-string electrospun nanofibers and the corresponding release behaviors of embedded drugs. *Materials Science and Engineering C*, 74:471–477, 2017.
- [35] Mahmoud Baniyadi, Jiacheng Huang, Zhe Xu, Salvador Moreno, Xi Yang, Jason Chang, Manuel Angel Quevedo-Lopez, Mohammad Naraghi, and Majid Minary-Jolandan. High-performance coils and yarns of polymeric piezoelectric nanofibers. *ACS applied materials & interfaces*, 7(9):5358–66, mar 2015.
- [36] Jian Yao, Cees Bastiaansen, and Ton Peijs. High Strength and High Modulus Electrospun Nanofibers. *Fibers*, 2(2):158–186, apr 2014.
- [37] Ahmad Kusumaatmaja, Basuki Sukandaru, Chotimah, and Kuwat Triyana. Application of polyvinyl alcohol nanofiber membrane for smoke filtration. In *AIP Conference Proceedings*, volume 1755, page 150006, 2016.
- [38] Yousef Molaepour, Ali Akbar Gharehaghaji, and Hajir Bahrami. Filtration performance of cigarette filter tip containing electrospun nanofibrous filter. *Journal of Industrial Textiles*, 45(2):187–198, sep 2015.
- [39] Li Meng-Meng, Long Yun-Ze, Yin Hong-Xing, and Zhang Zhi-Ming. Electrospun cerium nitrate/polymer composite fibres: synthesis, characterization and fibre-division model. *Chinese Physics B*, 20(4):48101, 2011.
- [40] Ah-Reum Hwang, Ju-Yun Park, and Yong-Cheol Kang. Structural and Spectroscopic Investigation of Ceria Nanofibers Fabricated by Electrospinning Process. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 32(9):3338–3342, 2011.

- [41] Qizheng CUI, Xiangting DONG, Jinxian WANG, and Mei LI. Direct fabrication of cerium oxide hollow nanofibers by electrospinning. *Journal of Rare Earths*, 26(5):664–669, oct 2008.
- [42] Xinghua Yang, Changlu Shao, Yichun Liu, Rixiang Mu, and Hongyu Guan. Nanofibers of CeO<sub>2</sub> via an electrospinning technique. *Thin Solid Films*, 478(1-2):228–231, 2005.
- [43] K Pielichowski and J Njuguna. *Thermal Degradation of Polymeric Materials*. Rapra Technology Limited, United Kingdom, 2005.
- [44] D M Price, D J Hourston, and Fabrice Dumont. *Thermogravimetry of Polymers*. John Wiley & Sons, Chichester, 2000.
- [45] B D Cullity. *Elements of X-Ray Diffraction, 2th ed.* Addison-Wesley, London, 1978.
- [46] C Kittel. *Introduction to Solid State Physics, 8th ed.* John Wiley & Sons, Inc., New York, 2005.
- [47] G Bauer and W Richter. *Optical Characterization of Epitaxial Semiconductor Layers*. Springer, Berlin, 1996.
- [48] P Yu and M Cardona. *Introduction to Semiconductor Physics*. Springer, Berlin, 1996.
- [49] B Schrader. *Infrared and Raman Spectroscopy-Methods and Applications*. VCH Publishers, Inc., New York, 1995.
- [50] W Zhou and Z L Wang. *Fundamentals of Scanning Electron Microscopy, In: Scanning Microscopy for Nanotechnology*. Springer, New York, 2006.

- [51] Bruno Morais Serafim. *Microestruturas porosas de poli(metil metacrilato) depositadas/funcionalizadas por eletrofição*. 2016. 122 f. dissertação, PIPE, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.
- [52] Diogo Anderson Neves. *Síntese e caracterização de nanoestruturas de óxido de zinco produzidas via electrospinning*, 2013.
- [53] Qizheng CUI, Xiangting DONG, Jinxian WANG, and Mei LI. Direct fabrication of cerium oxide hollow nanofibers by electrospinning. *Journal of Rare Earths*, 26(5):664–669, 2008.
- [54] Thiago Gomes. *Síntese, caracterização estrutural e óptica de filmes de CeO<sub>2</sub> obtidos por pirólise de sais de cério*. 2014. 116 f. tese, Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.
- [55] T.G. Silva, E. Silveira, E. Ribeiro, K.D. Machado, N. Mattoso, and I.A. Hümmelgen. Structural and optical properties of ZnO films produced by a modified ultrasonic spray pyrolysis technique. *Thin Solid Films*, 551:13–18, jan 2014.
- [56] Thiago Gomes. Silva, A. L. Ferreira, E. Ribeiro, E. Silveira, and N. Mattoso. Low-defect CeO<sub>2</sub> films synthesis by combined spray pyrolysis using different precursors. *Applied Physics A*, 118(4):1489–1494, mar 2015.
- [57] Tadashi ARII, Akira KISHI, Makoto OGAWA, and Yutaka SAWADA. Thermal Decomposition of Cerium(III) Acetate Hydrate by a Three-dimensional Thermal Analysis. *Analytical Sciences*, 17(7):875–880, 2001.
- [58] G Balakrishnan, C M Raghavan, C Ghosh, R Divakar, E Mohandas, Jung Il Song, S I Bae, and Tae Gyu Kim. X-ray diffraction, Raman and photoluminescence studies of nanocrystalline cerium oxide thin films. *Ceramics International*, 39:8327–8333, 2013.

- 
- [59] G. A. Kourouklis, A. Jayaraman, and G. P. Espinosa. High-pressure Raman study of CeO<sub>2</sub> to 35 GPa and pressure-induced phase transformation from the fluorite structure. *Physical Review B*, 37(8):4250–4253, mar 1988.
- [60] W H Weber, K C Hass, and J R McBride. No Title. *Phys. Rev. B*, 48:178, 1993.
- [61] P J King, M Werner, P R Chalker, A C Jones, H C Aspinall, J Basca, J S Wrench, K Black, H O Davies, and P N Heys. No Title. *Thin Solid Films*, 519:4192, 2011.
- [62] L Martínez, E Román, J L de Segovia, S Poupard, J Creus, and F Pedraza. No Title. *Appl. \ Surf. \ Sci.*, 257:6202, 2011.
- [63] Y Xin, Y Qi, X Ma, Z Wang, Z Zhang, and S Zhang. No Title. *Mater. \ Lett.*, 64:2659, 2010.