

Síntese e Caracterização de Sub-microfibras de PVDF/GO via Blow-Spinning.

DOI: 10.30609/JETI.2018-7533

Gustavo S. Larios^{1*}, Fabio S. Nogueira¹, Jessica L. Viana¹, Rafael H. Oliveira¹, Dyovanna C.O. Ferreira¹, Vinicius N. Ilha¹, Thalita A. Canassa¹, Luis F. Praça¹

UFMS – Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campo Grande, MS, Brazil.

Resumo

Este trabalho apresenta a síntese e caracterização de nanofibras compósitas de poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) / óxido de grafeno (GO) produzidas pela técnica de Solution Blow-Spinning (SBS). O GO foi sintetizado via método de Hummer modificado e introduzido em solução polimérica de PVDF a 30% em massa. O compósito foi caracterizado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para avaliar a relação de aspecto e morfologia das nanofibras. O diâmetro médio das nanofibras foi determinado em torno de 700 nm. As propriedades estruturais foram analisadas por difração de raios-X (DRX), que revela as principais fases da estrutura cristalina do PVDF, a alfa e beta, uma pequena contribuição associada ao GO pode ser identificada pela análise das curvas deconvoluídas. Estudos de espectroscopia FTIR revelaram as principais bandas associadas ao PVDF e boa interação entre os dois materiais.

Palavras-Chave: Solution Blow-Spinning, Fluoreto de Vinilideno (PVDF),

1.- Introdução

O poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) é um polímero semicristalino amplamente estudado devido as suas propriedades piezelétricas e sua capacidade de ser quimicamente e fisicamente estável. Em seu processamento é possível obter diferentes fases cristalográficas, como a fase alfa(α) ortorrômbica, a fase beta(β), delta(δ) e a fase gama(γ) monoclinica [1-4]. A fase alfa (α) do PVDF pode ser processada em temperaturas acima de 110°C e possui configuração cis-trans [4-7]. No entanto a fase que atrai maiores interesses para aplicação deste polímero é a fase beta (β), devido ao seu momento dipolar ser maior do que as outras fases, resultando em propriedades piro, piezo e ferromagnéticas, tornando o polímero eletricamente atrativo [3,8]. Suas moléculas possuem configuração trans planar e podem ser ordenadas em temperaturas abaixo de 70°C [4-7], além disso, a obtenção desta fase é possível com o estiramento da fase α a uma temperatura abaixo de 80°C, ou com a evaporação lenta do solvente utilizado [1,2].

O PVDF apresenta alta hidrofobicidade, fator que pode dificultar determinadas aplicações, pois influencia diretamente na absorção do material. Deste modo, em sua pesquisa ele adicionou a solução polimérica óxido de grafeno fazendo com que a fibra tornasse hidrofílica, além de agregar novas propriedades a este material compósito [9].

Estudos recentes sobre aplicações de PVDF com óxido de grafeno em nanofibras vem aumentando a cada dia, hoje esse produto é produzido visando suas aplicações em microfiltração [9], absorção de surfactantes (nitrobenzeno, anilina e clorobenzeno) e corantes (metileno, vermelho básico e trifenilmetano) [10], nanogeradores biológicos [11] e sensores ultra sensitivos para piezoresistores [1].

Estas nanofibras de PVDF/GO já são produzidas pela técnica de electrospinning, entretanto, esta técnica depende da presença de um campo elétrico muito intenso e sua deposição fica restrita a um substrato metálico. Por outro lado, a técnica de solution blow-spinning (SBS) [12,13], tem potencial para produção comercial, já que, apresenta uma taxa de produção elevada em relação ao tempo, comparada as outras técnicas. A SBS é uma técnica que emprega os mesmos conceitos que o eletrospinning, porém sua principal diferença é a ausência do campo elétrico, no blow spinning a força motriz é gerada pela presença de um gás pressurizado. As principais vantagens desta técnica é o baixo custo de produção e alta taxa de produtividade [14]. Desta forma este trabalho visa a síntese a caracterização das fibras de PVDF/GO pela SBS, de modo a desenvolver uma comparação dos resultados finais, a fim de, justificar a produção de fibras de PVDF/GO pela técnica de SBS.

2.- Materiais e Métodos

A solução polimérica foi preparada dissolvendo poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) $(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n$ (Mw 270.0000), adquiridas da Atofina Brasil - SOLEF, a 70 °C sob agitação constante em N, N-Dimetilformamida (DMF) $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})$, adquirido da Sigma-Aldrich, com concentração de 0,1 g / mL.

O óxido de grafeno (GO) foi preparado a partir do pó de grafite (C-30 Nacional de Grafite - Brasil) com tamanho em torno de 30 μm e oxidado quimicamente via método modificado de Hummer. O GO foi introduzido em soluções de PVDF na proporção em massa de 30%. As mantas de nanofibras compósitas foram produzidas pela técnica de SBS. As condições de processamento empregadas foram: taxa de injeção de 0,11 ml/min, pressão de gás de 120 kPa e agulha com diâmetro de 22G.

As amostras foram caracterizadas por difração de raios-x (DRX), em um difratômetro Bruker modelo Mini usando radiação $\text{Cu-K}\alpha$ 1,541Å, 30 kV e 15 mA. Os espectros de transmissão no infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro da Perkin Elmer, modelo Spectrum 100, com acessório de reflexão atenuada (ATR). As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura foram obtidas em microscópio da Jeol, JSM-6380LV.

3.- Resultados e Discussão

A análise do padrão de DRX, Figura 1, obtido para a manta fibrosa PVDF/GO, mostra diferentes picos de difração, pela deconvolução do padrão foi possível identificar três tipos de fases, α , β e Δ . Em $2\theta = 18^\circ$, podemos visualizar uma pequena contribuição da fase α , em torno de $2\theta = 13^\circ$ podemos identificar um pico largo que representa a contribuição da fase Δ , com pequena intensidade, e em torno de 21° observamos um pico de alta intensidade, demonstrando que a fase dominante na fibra é a β e adicionalmente foi possível identificar em torno de 36° e 41° demais contribuições de menor intensidade associadas a fase β .

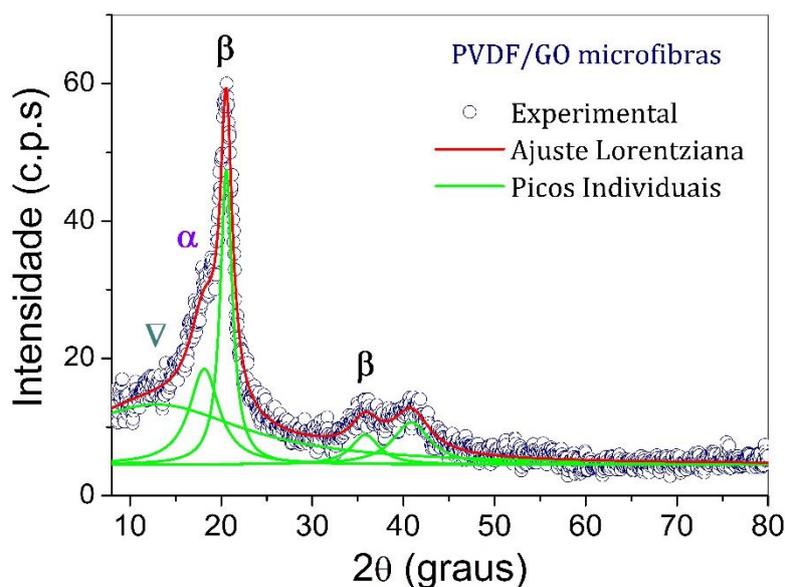


Figura 1: Padrão de difração de raios-x de fibras compósitas PVDF/GO obtidas por SBS.

Desta forma, a fase β encontra-se em predominância no compósito, pois, segundo Costa (2009), o fato do polímero ter sido produzido a uma temperatura abaixo de 80 °C e ter sofrido estiramento devido a técnica utilizada, possibilitou a transição da fase $\alpha \rightarrow \beta$, assim, resquícios da fase α apareceram no padrão. A fase Δ presente no material pode ser classificada pelo diferente peso molecular do polímero, ou ainda ser uma contribuição da presença do GO, que em grande quantidade no compósito pode contribuir com um pico de difração largo nesta região, entretendo estas contribuições são pequenas em relação as outras fases e não devem determinar propriedades associadas a microestrutura do material.

A Figura 2 representa as imagens obtidas pela microscopia eletrônica das fibras de PVDF/GO, as fibras obtidas possuem estrutura cilíndrica com morfologia uniforme.

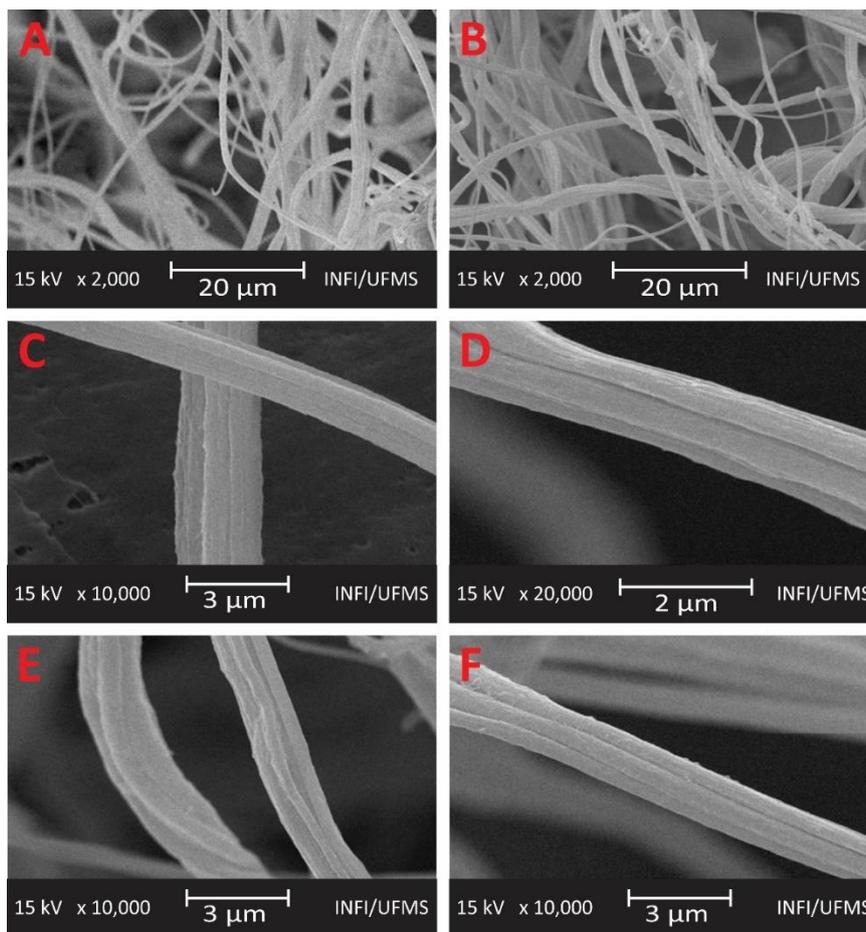


Figura 2: Imagens de MEV das fibras compósitas PVDF/GO obtidas por SBS.

Visualizando as imagens com maior aumento, Figura 2(c) à 2(f), nota-se que as fibras se encontram aderidas em pequenos grupos, formando uma fibra mais espessa, esta configuração pode ser associada ao processamento, estiramento rápido do polímero e a evaporação do solvente. Desta forma, o diâmetro das fibras individuais foi estimado na faixa de 700 a 950 nm.

A Figura 3 ilustra o espectro de FTIR obtido para as amostras de fibras compósitas PVDF/GO obtidas por SBS.

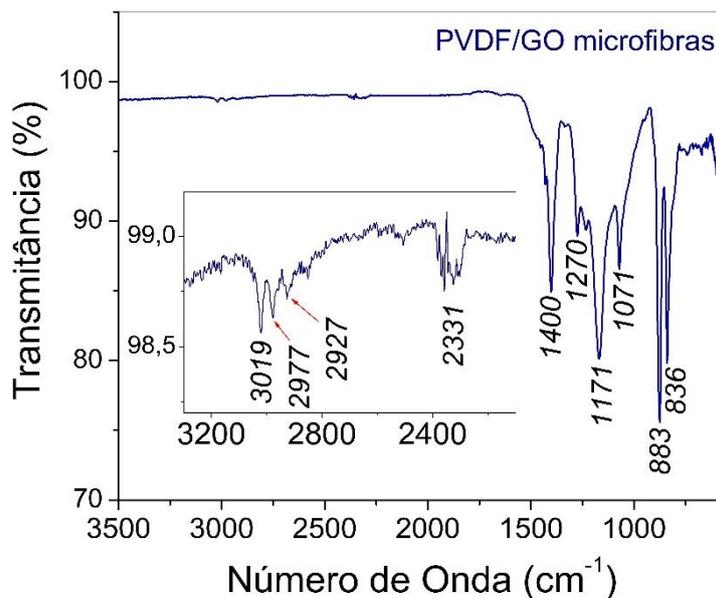


Figura 3: Espectro de FTIR das amostras fibrosas PVDF/GO obtidas por SBS.

As bandas em torno de 3000 cm^{-1} C-H mostram que o processo de formação do nanocompósito entre o polímero e o óxido de grafeno reduzido na superfície foi bem-sucedido [15]. Estas bandas são atribuídas ao óxido de grafeno. As três bandas observadas na região entre 1651 e 1452 - 1366 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de flexão e a deformação axial das ligações C = C. Os dois picos mais intensos tem sua vibração de estiramento atribuída ao C = O no intervalo de 1400 - 1601 cm^{-1} são devidos à formação dos grupos hidroxila e carboxila, resultantes da reação química. A banda localizada a 748 cm^{-1} está relacionada com a deformação axial C dos álcoois primários e outra da banda e 540 cm^{-1} são devidos à deflexão angular de C-H com H fora do plano [15]

4.- Conclusão

As fibras obtidas apresentaram uma morfologia uniforme com diâmetros de aproximadamente de 700 nm e estrutura cilíndrica. A análise do DRX mostrou predominância da fase β do PVDF. A análise dos espectros de infravermelho sugere que houve interação entre o polímero e o óxido de grafeno, isso possibilita a

diminuição da hidrofobicidade do material, possibilitando com que a fibra se torne mais hidrofílica, algo que pode favorecer em aplicações de filtração.

Desta forma a produção das nanofibras de PVDF/GO pela técnica de blow spinning foi um sucesso, obtivemos bons resultados em comparação com as outras técnicas.

Agradecimentos

À CAPES – pelo apoio financeiro.

5.- Bibliografia

- [1] B. BERA, D. MANDAL, M. SARKAR. Sensor Made of PVDF/graphene Electrospinning Fiber and Comparison between Electrospinning PVDF Fiber and PVDF/graphene Fiber. Imperial Journal of Interdisciplinary Research, v.2, n.11, 2016.
- [2] T.M. GASPARINI, Processing and characterization of oriented electrospun poly(vinylidene fluoride) mats. Journal Of Polymer Science Part B: Polymer Physics, v.50, n.18, 2012.
- [3] L.M.M. COSTA, R.E.S. BRETAS, R. GREGORIO FILHO. Caracterização de filmes de PVDF- β obtidos por diferentes técnicas. Polímeros, v.19, n.3, 2009.
- [4] R. GREGORIO, D.S. BORGES. Effect of crystallization rate on the formation of the polymorphs of solution cast poly(vinylidene fluoride). Polymer, v.49, n.18, 2008.
- [5] L.M.M. COSTA, R.E.S. BRETAS, R. GREGORIO, Rinaldo. Effect of Solution Concentration on the Electropray/Electrospinning Transition and on the Crystalline Phase of PVDF. Materials Sciences And Applications, v.01, n.04, 2010.
- [6] R. GREGÓRIO FILHO. Influência das Condições de Cristalização na Morfologia de Filmes de Polifluoreto de Vinilideno (PVDF). Polímeros: Ciência e Tecnologia, 1993.
- [7] R. GREGORIO, R.C. CAPITÃO. Morphology and phase transition of high melt temperature crystallized poly(vinylidene fluoride). Journal of Materials Science, v.2, n.35, 2000.
- [8] ZADOROSNY, Lincon. Produção e caracterização de micro e nanofibras de Poli(fluoreto de vinilideno): PVDF obtidos pela técnica de Fiação por Sopros em Solução. 2013. 84 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira – Sp, 2013.

- [9] W. JANG, et al. PVDF/graphene oxide hybrid membranes via electrospinning for water treatment applications. *Rsc Advances*, v.5, n.58, 2015.
- [10] P. CHEN, et al. Adsorption of dodecylamine hydrochloride on graphene oxide in water. *Results In Physics*, v.7, 2017.
- [11] M.M. ABOLHASANI, K. SHIRVANIMOGHADDAM, M. NAEBE. PVDF/graphene composite nanofibers with enhanced piezoelectric performance for development of robust nanogenerators. *Composites Science And Technology*, v.138, 2017.
- [12] C.R. CENA, G.S. LARIOS, M.R.R. BICA, T.A. CANASSA, G.Q. FREITAS, G.B. TORSONI. Desenvolvimento de um sistema Blow-Spinning de baixo custo para obtenção de microfibras e nanofibras poliméricas e compósitas. *Revista Brasileira de Física Tecnológica Aplicada*, v.2, n.2, 2015.
- [13] C.R. CENA, G.B. TORSONI, L. ZADOROSNY, L.F. MALMONGE, C.L. CARVALHO, J.A. MALMONGE. BSCCO superconductor micro/nanofibers produced by solution blow-spinning technique. *Ceramics International*, v.43, n.2, 2017.
- [14] C.R. CENA, M.J. SILVA, L.F. MALMONGE, J.A. MALMONGE. Poly(vinyl pyrrolidone) sub-microfibers produced by solution blow-spinning. *Journal of Polymer Research*, v.25, 2018.
- [15] R.J. RODBARI, R. WENDELBO, L.C.L.A. JAMSHIDI, E.P. HERNANDEZ, L. NASCIMENTO. Study of physical and chemical characterization of nanocomposite polystyrene/Graphene oxide high acidity can be applied in thin films. *J. Chil. Chem. Soc.*, v.61, n.3, 2016.