

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRAS DE FERRITA ATRAVÉS DA FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO

M. A. Santos¹, R. R. Menezes², M. F. Mota³, L. L. Severo⁴

Universidade Federal de Campina Grande ^{1,2,3,4}. Rua Antônio Cavalcanti, N^o
586; Bodocongó.

E-mail: matheus1_araujo_santos@hotmail.com

RESUMO

Pesquisas recentes apresentam um novo método de obter nanofibras, fiação por sopro em solução (SBS). Na técnica de SBS, a vantagem se dá no baixo custo, pois as forças elétricas utilizadas na eletrofiação são substituídas por forças aerodinâmicas. Possuindo propriedades únicas, as nanofibras apresentam alto potencial de aplicações em nanossensores, nanofiltração, dentre outros. Dessa forma, este trabalho tem como finalidade produzir e caracterizar, nanofibras de ferrita, por meio da técnica de SBS. Para execução do trabalho, uma solução foi preparada a partir dos solventes álcool e DMF (dimetilformamida), com adição dos nitratos de ferro III, níquel e zinco, e o ácido clorídrico para estabilizar a solução. A fiação foi feita a uma taxa de 7,2 mL/h, pressão de 50 Psi e temperatura ambiente, a amostra obtida foi caracterizada. Os resultados mostraram a eficácia de técnica, onde foi possível a obtenção de nanofibras de ferrita com diâmetro médio de aproximadamente 400nm.

Palavras-chave: nanofibras, ferrita, fiação por sopro em solução.

INTRODUÇÃO

Com o avanço da tecnologia, muitos materiais começaram a ter suas utilizações ultrapassadas, sendo assim uma ampla necessidade de otimização do uso dos meios vem surgindo. As nanofibras, dessa forma,

apresentam uma característica fundamental, pois com seu diâmetro reduzido, os defeitos são diminuídos na formação e as ligações químicas apresentam uma maior funcionalidade (1).

A partir dos conceitos da eletrofiação, a técnica de fiação por sopro em solução (SBS) foi desenvolvida. Com o intuito de simplificação da técnica, a SBS vem tentando concretizar o uso de forças aerodinâmicas para a realização da fiação, além de ser mais simples (consistindo apenas de uma matriz de fiação, uma bomba injetora, uma fonte de ar comprimido e um coletor) apresenta uma melhor produtividade do que a eletrofiação, visto que vem formando uma maior quantidade de fibras (2).

A SBS produz com sucesso nanofibras a partir de soluções poliméricas e, mais recentemente foi reportado à produção de nanofibras de óxido cerâmico por esta técnica (3). Assim, com as propriedades ferromagnéticas sendo exploradas com muita força no campo científico, em virtude de suas aplicações como em transformadores de potência e de pulso, transformadores para distribuição de energia, transformadores de banda larga e baixa potência, geradores, cabeçotes de gravação de fitas magnéticas e isoladores, os estudos das nanofibras de ferrita ganham um maior destaque (4,5,6).

Dessa forma, este trabalho tem como objetivo, produzir nanofibras de ferrita, a partir de uma nova técnica, comprovando a sua eficácia na produção de fibras nanométricas através das caracterizações de análise termogravimétrica (TG), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

- Álcool etílico absoluto P.A-A.C.S., marca: Synth;
- N,N-Dimetilformamida (DMF); M.M = 73,09 g/mol; marca: Nuclear;
- Polivinilpirrolidona (PVP), M.M = 1.300.000, marca: Aldrich Chemistry;
- Nitrato de níquel P.A [Ni(NO₃)₂.6H₂O], P.M = 290,79 g/mol, marca: Aldrich Chemistry;

- Nitrato de Ferro III P.A [Fe(NO₃)₃.9H₂O], P.M = 404,00 g/mol; marca: Aldrich Chemistry;
- Nitrato de Zinco P.A [Zn(ZnO₃)₂.6H₂O], P.M = 297,49 g/mol; marca: Aldrich Chemistry;
- Ácido Clorídrico P.A 37% (HCl); PM = 36,46; marca: Fmaia;

Métodos

Foram preparadas 4 soluções que foram denominadas de A, B, C e D, sendo as soluções de Ferrita de níquel nomeadas A e B, e as soluções de Ferrita de níquel zinco nomeadas de C e D. Nas soluções B e D o uso do ácido clorídrico é motivado para a verificação da sua influência na solução. Na tabela 1 é apresentada a sequência de adição e a quantidade de cada componente na preparação das soluções:

Tabela 1 – Reagentes utilizados na preparação das soluções de Ferrita níque e Ferrita níquel zinco.

Amostra	Nitrato de Fe (mmol)	Nitrato de Ni (mmol)	Nitrato de Zn (mmol)	Álcool (ml)	DMF (ml)	PVP (g)	HCl (µl)
A	2	1	—	8	2	0,72	—
B	2	1	—	8	2	0,72	100
C	0,4801	0,2407	0,2352	8	2	1	—
D	0,4801	0,2407	0,2353	8	2	1	100

Para todas as amostras utilizou-se a mesma metodologia de preparo de solução e técnica de fiação.

Preparo da Solução

Em um recipiente propício para agitação, o álcool e o DMF foram adicionados, após 5 minutos aguardando a mistura de ambos, o nitrato de ferro foi adicionado, quando se observou que todo o conteúdo havia sido disperso, o nitrato de níquel foi introduzido à solução, e no caso das soluções C e D após o nitrato de níquel ser totalmente dissolvido, foi adicionado o nitrato de zinco. Com todos os nitratos dissolvidos, o polímero foi adicionado à solução, assim

verificando que ela se encontra em uma viscosidade ideal para a fiação. Nas soluções B e D o ácido clorídrico foi adicionado ao fim do processo. Na figura 1 o fluxograma dos procedimentos adotados para obtenção das fibras de Ferrita é exposto.

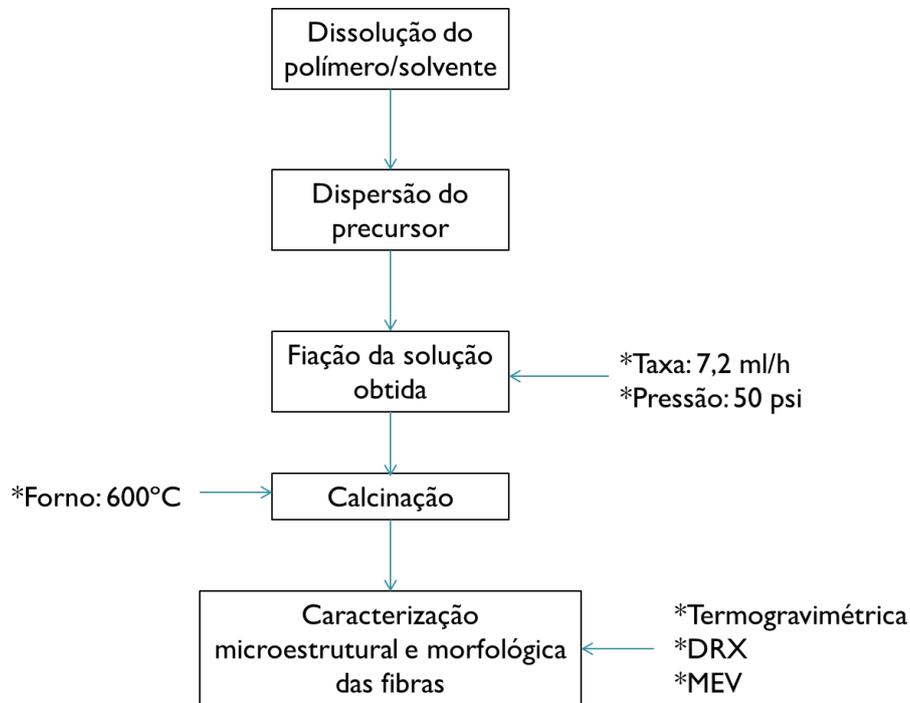


Figura 1 – Fluxograma de procedimentos para obtenção das fibras de Ferrita.

Técnica de fiação por sopro em solução (SBS):

Após o preparo das soluções, iniciou-se a montagem do equipamento para a fiação. A Figura 2 ilustra a configuração da técnica de SBS. Esta técnica é constituída por uma fonte de ar comprimido, uma bomba injetora que bombeia a solução, uma matriz, onde se encontra um sistema de bicos concêntrico, que internamente passa a solução e externamente passa o gás pressurizado, um coletor e um forno tubular horizontal com temperatura de 300°C. Apesar de o forno operar em 300°C, a temperatura do ar que flui dentro do tubo horizontal é de aproximadamente 70°C.

A taxa de injeção foi regulada a 7,2ml/h e o gás com pressão estável de 50psi. As fibras começam a ser formadas no percurso entre a ponta do bico interno e o coletor, passando por dentro do forno tubular horizontal aquecido para facilitar a evaporação do solvente.



Figura 2 – Sistema utilizado para a realização da fiação.

Queima:

As fibras foram coletadas em um cadinho e inseridas no forno tipo mufla para serem tratada termicamente, a fim de remover os compostos orgânicos e obter somente o que desejamos para a realização dos estudos, a ferrita. Sendo assim, para obter êxito, as mesmas condições de calcinação foram aplicadas para as amostras, que passaram por uma queima rápida, realizada até 600°C, com uma taxa de aquecimento de 5°C por min, com um patamar no fim do processo de queima de 2 horas.

Caracterização

O PVP e as nanofibras de Ferrita obtidas através da fiação por sopro em solução foram caracterizadas a partir das seguintes técnicas:

- ✓ Análise Termogravimétrica (TG) – O polímero utilizado foi caracterizado termicamente, através de análise termogravimétrica, o ensaio foi conduzido em equipamento Shimadzu TA 60h, com razão de aquecimento de 5°C/min sob atmosfera de ar, até atingir a temperatura de 1000°C.

- ✓ Difração de Raios X (DRX) - Para analisar as Curvas de Raios X das amostras resultantes da fiação por sopro em solução foi utilizada a técnica de difração de raios X obtidas no equipamento modelo XDR-6000, da marca shimadzu.
- ✓ Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) - A morfologia das partículas das fibras foi determinada utilizando microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo SSX-550 e marca shimadzu.

Para a medição do diâmetro das fibras, foi usado o programa *ImageJ*, onde a partir dele é possível obter o diâmetro médio das fibras produzidas e o desvio padrão, para tanto foram feitas medidas do diâmetro de 100 fibras, escolhidas aleatoriamente.

RESULTADOS

ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Inicialmente uma análise termogravimétrica foi efetuada, com o intuito de ter um conhecimento da estabilidade térmica do polímero na solução, verificando assim a temperatura ideal para calcinação das fibras. A figura 3 apresenta as curvas termodiferenciais e termogravimétrica para o polímero utilizado:

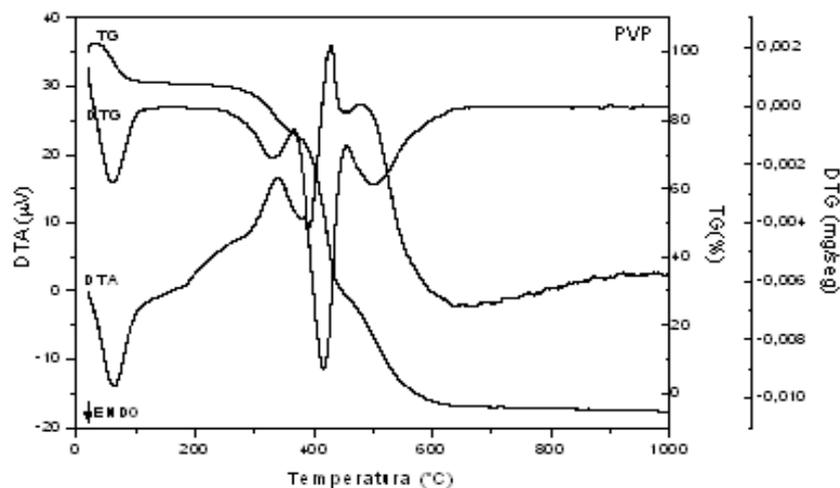


Figura 3 - Curva termogravimétrica e termodiferencial do polímero.

Observou-se que para o PVP sua degradação ocorre em quatro etapas, nas faixas de: 21-119°C (PM=10%), 235-367°C (PM=15%), 367-455°C (PM=45%) e 455-671°C (PM=30%), apresentando temperaturas de degradação máximas em cada faixa de 65°C, 331°C, 416°C 506°C, respectivamente. Sendo a primeira perda de massa relacionada com a perda de umidade da amostra e as seguintes perdas relacionadas com a decomposição do polímero que tem seu início por volta dos 300°C. Dessa forma, estabeleceu-se uma temperatura de calcinação para as fibras formadas de 600°C.

DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Foram preparadas as soluções como descrito anteriormente, para que se fosse possível à obtenção das ferritas. Todas as soluções apresentaram condições favoráveis para a fiação, pois as soluções se apresentaram estáveis, onde foi possível executar a fiação conforme os parâmetros descritos.

Para confirmar a formação da fase ferrita nas amostras, executou-se uma análise microestrutural de difração de raios X após a queima do material a 600°C. Na figura 4, estão representados os respectivos difratogramas das amostras A e B.

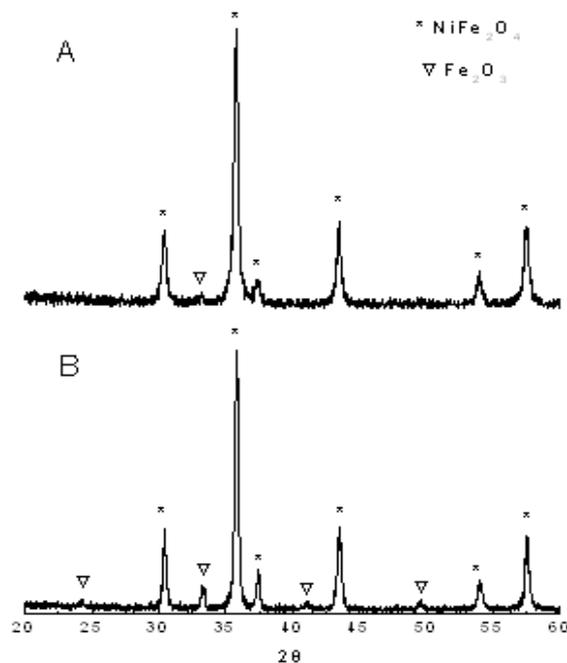


Figura 4 – Difratogramas da fibra de ferrita de níquel com HCl (A) e sem HCl (B)

Observa-se praticamente o mesmo comportamento nas duas amostras, ou seja, houve formação da fase cristalina desejada NiFe_2O_4 , caracterizada pelas distâncias interplanares 2,95Å, 2,51Å, 2,40Å, 2,08Å, 1,70Å e 1,60Å na amostra A e distâncias de 2,94Å, 2,49Å, 2,40Å, 2,08Å, 1,70Å e 1,60Å na amostra B. Além disso, em ambas as amostras também é possível observar a presença de traços de hematita (Fe_2O_3) caracterizada no difratograma pelas distâncias 2,70Å (em A) e 3,66Å, 2,69Å, 2,20Å e 1,84Å (em B).

Na figura 5, estão presentes os difratogramas das amostras C e D, respectivamente.

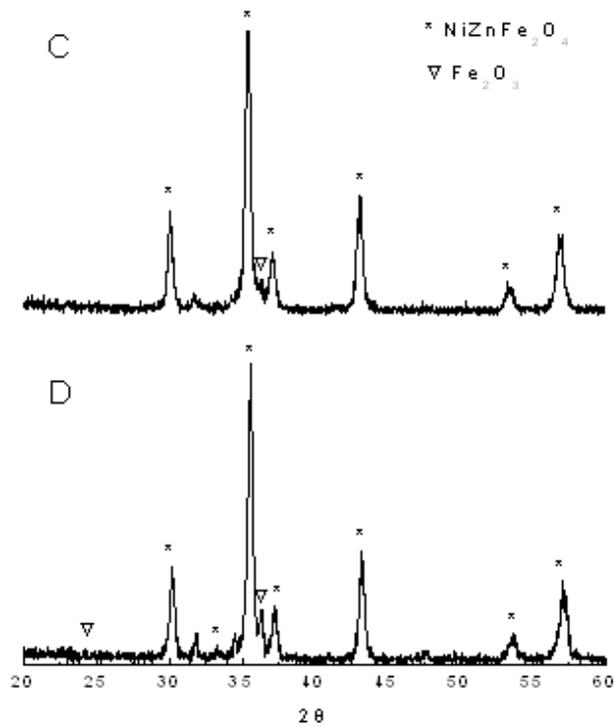


Figura 5 – Difratogramas da fibra de ferrita de níquel zinco com HCl (C) e sem HCl (D)

Observa-se formação da fase cristalina desejada ferrita de níquel zinco ($\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$), caracterizada pelas distâncias 2,97Å, 2,53Å, 2,42Å, 2,10Å, 1,71Å e 1,62Å na amostra C e 2,96Å, 2,69Å, 2,52Å, 2,41Å, 2,09Å 1,70Å e 1,60Å na amostra D. Além disso, em ambas as amostras é possível observar que além da fase da ferrita de níquel, traços de hematita (Fe_2O_3) caracterizado pela distância de 2,46Å na amostra C e de 3,66Å e 3,39Å na amostra D.

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A figura 6 apresenta os resultados das micrografias para a fibra calcinada de ferrita de níquel.

A partir da figura 6-A, pode-se identificar que foi possível formar nanofibras de ferrita a partir da técnica proposta. As nanofibras apresentaram diâmetro médio de 534nm, com desvio padrão de 260nm.

Da mesma forma na figura 6-B, é possível analisar que a partir da técnica proposta, foi possível formar nanofibras de ferrita de níquel, de diâmetro médio de 306nm com desvio padrão de 119nm. Também é possível verificar que o uso do ácido clorídrico, ajudou na formação de nanofibras com diâmetros menores do que a ferrita de níquel sem o ácido clorídrico.

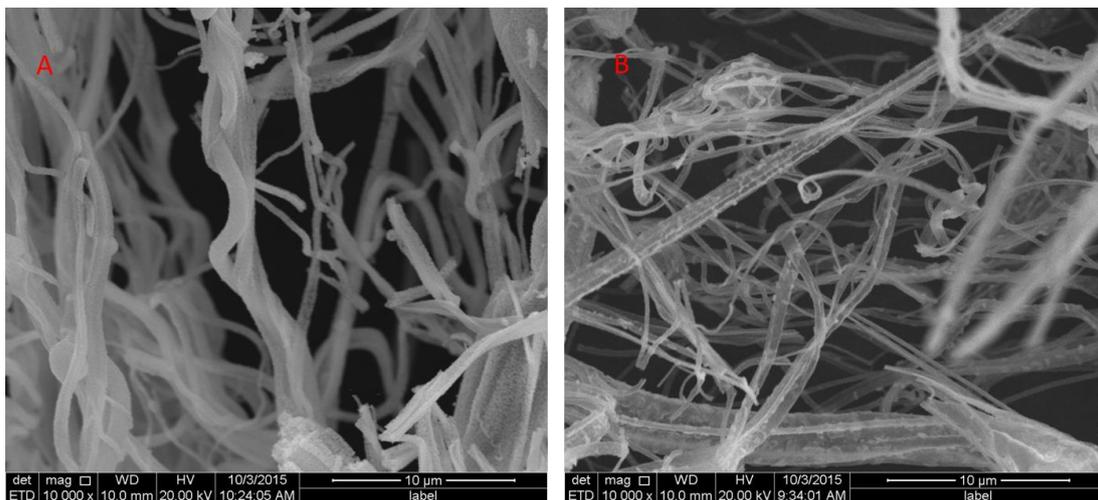


Figura 6 – Micrografia das fibras de NiFe_2O_4 .

A figura 7 apresenta os resultados das micrografias para a fibra calcinada de ferrita de níquel zinco.

A partir da figura 7-C é possível analisar que a partir da técnica, também houve a formação de nanofibras. As fibras de níquel zinco apresentaram diâmetro médio de 365nm com desvio padrão de 271nm.

Da mesma forma, na figura 7-D é possível afirmar que pela técnica de fiação proposta houve a formação de nanofibras. As fibras de níquel zinco

apresentaram diâmetro médio de 497nm com desvio padrão de 349nm. Neste caso, não houve influencia da adição do ácido clorídrico.

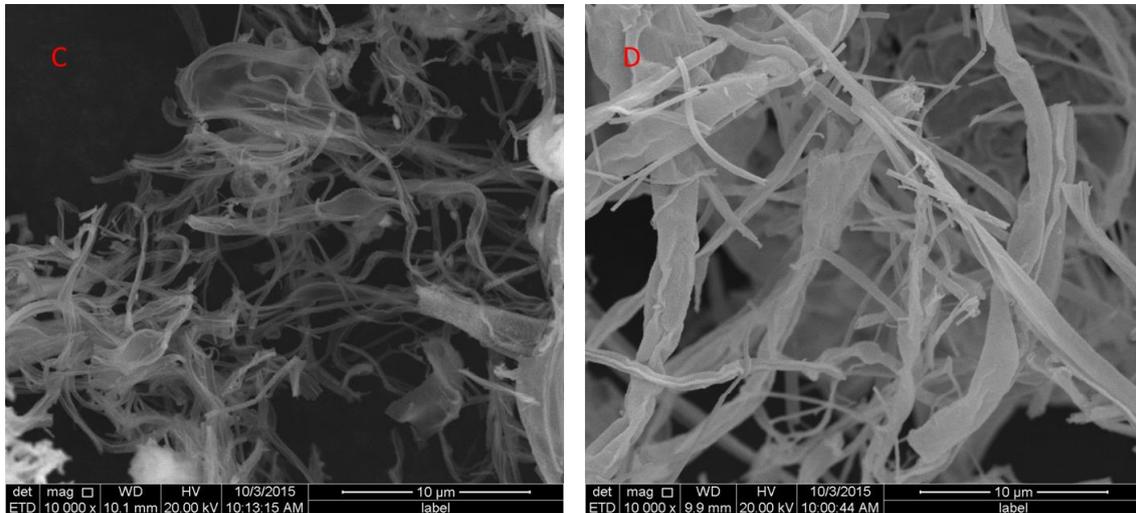


Figura 9 – Micrografia das fibras de $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$ com HCl.

CONCLUSÃO

De acordo com os experimentos realizados neste trabalho, podemos afirmar que a técnica de fiação por sopro em solução atingiu seu objetivo em obter fibras em dimensões nanométricas. As fibras de ferrita de níquel apresentaram diâmetros médios de 534 e 306nm, onde foi observado durante a fiação que as fibras que continham o ácido clorídrico apresentaram um aspecto mais homogêneo e não se desmanchavam como as sem o ácido, que no processo de coleta até serem colocadas para a queima, se desmanchavam ao serem manuseadas, ou seja, com a adição do ácido clorídrico foi possível obter uma nanofibra mais firme. Em relação as nanofibras de ferrita de níquel zinco, podemos observar o mesmo resultado das de ferrita de níquel, onde apresentaram diâmetros médios de 365 e 497nm, onde foi observado da mesma forma que a adição do ácido clorídrico tornou a fibra mais firme. Também é possível concluir que o ácido não influencia diretamente nos diâmetros das fibras, pois não observamos um padrão com a sua utilidade neste aspecto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) LOTUS, A. et al. Electrospinning route for the fabrication of pn junction using nanofiber yarns. *Journal of Applied Physics*, v. 106, n. 1, p. 014303, 2009. ISSN 0021-8979.
- (2) MEDEIROS, E. S.; GLENN, G. M.; KLAMCZYNSKI, A. P.; ORTS, W. J.; MATTOSO, L. H. C. Solution Blow Spinning: A New Method to Produce Micro- and Nanofibers from Polymer Solutions, *Journal of Applied Polymer Science*, 113, p.2322–2330, 2009
- (3) FARIAS, R. M, C.; MENEZES, R. R.; OLIVEIRA, J. E.; MEDEIROS, E. S. Production of submicrometric fibers of mullite by solution blow spinning (SBS). *Materials Letters*, v. 149, p.47-49,2015.
- (4) BRITO, V. Ferritas Ni-Zn: breve revisão sobre o processo convencional de fabricação e as propriedades permeabilidade magnética e constante dielétrica. *Cerâmica*, v. 52, n. 324, p. 221-231, 2006.
- (5) COSTA, A. C. F. M. et al. 2. Avaliação das Características Morfológicas e Magnéticas de Pós de Ferritas Ni-Zn Dopadas com Cromo. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 1, n. 2, 2006.
- (6) MARTINS, M. L. et al. Mechanisms of phase formation along the synthesis of Mn–Zn ferrites by the polymeric precursor method. *Ceramics International*, v. 40, n. 10, p. 16023-16031, 2014. ISSN 0272-8842.

OBTAINING AND FERRITE NANOFIBER CHARACTERIZATION THROUGH WIRING IN BLOWING SOLUTION

ABSTRACT

Recent surveys show a new method of obtaining nanofibers, spinning blow solution (SBS). In SBS technique, the advantage is given at low cost because the electrical forces used in electrospinning are replaced by aerodynamic forces. Possessing unique properties, the nanofibers have a high potential for applications in nanosensors, nanofiltration, among others. Thus, this work aims to produce and characterize nanofiber ferrite through the SBS technique. For execution of work, a solution was prepared from the alcohol solvents and DMF (dimethylformamide), with addition of iron-III nitrate, nickel and zinc, and

hydrochloric acid to stabilize the solution. Spinning was performed at a rate of 7.2 ml / h, 50 psi pressure and room temperature, the sample obtained was characterized. The results showed the efficacy technique where obtaining ferrite nanofibers with an average diameter of approximately 400nm was possible.

Key-words: nanofibers, ferrite, spinning blow solution.