

ESTUDO DE PARÂMETROS DA TÉCNICA DE FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO NA OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS DE MULITA

L. L. Severo¹, R. M. C. Farias² e R. R. Menezes³, M. A. Santos⁴
Universidade Federal de Campina Grande^{1,2,3,4}.
Rua Antônio Cavalcanti; N° 586; Bodocongó. E-mail: lucasleite_14.1@hotmail.com

RESUMO

A técnica de fiação por sopro em solução (SBS), a qual utiliza forças aerodinâmicas e possui uma alta taxa de produção, foi criada para produção de nanofibras de maneira inovadora sem utilização de altas voltagens, como acontece na eletrofiação. Logo, o objetivo deste trabalho é analisar os parâmetros do processo visando a otimização da produção de nanofibras de mulita, utilizando a técnica SBS, para determinar a influência da pressão do ar, da concentração do polímero e da taxa de ejeção no diâmetro das fibras. Para isso, foi utilizado PVC, tetrahidrofurano como solvente, HCl, nitrato de alumínio nonahidratado e tetraetilortossilicato como percussores cerâmicos de mulita. As nanofibras obtidas foram tratadas termicamente em 1100°C. A partir dos resultados de DRX e MEV, comprovou-se a obtenção de nanofibras de mulita, e com auxílio do software STATISTICA 7, evidenciou-se que apenas a taxa de ejeção e a concentração influenciam nos diâmetros médios das fibras.

Palavras-chave: Nanofibras, fiação por sopro em solução, mulita.

INTRODUÇÃO

A nanotecnologia tem gerado um grande impacto em diversas áreas do conhecimento devido à sua grande importância tecnológica. Dentre os materiais nanoestruturados, as nanofibras são consideradas um produto de grande interesse industrial, devido à sua elevada potencialidade de aplicação⁽¹⁾, como por exemplo, purificação de água, liberação controlada de fármacos, sensores, biossensores, engenharia de tecidos, próteses vasculares, catálises, células solares, células combustíveis, membranas, baterias de hidrogênio, materiais estruturais que exige alta resistência mecânica, engenharia de tecidos, como também tem potenciais aplicações em nanoeletrônicos e em dispositivos óptico e magneto eletrônicos⁽¹⁻⁵⁾.

As nanofibras são uma classe única de nanomateriais com propriedades muito interessante devido, principalmente, a seus diâmetros em nanoescala. Elas

possuem excelentes propriedades químicas, físicas e mecânicas e, sua superfície externa pode ser facilmente modificada devido à sua elevada razão área superficial/volume⁽⁶⁾.

A técnica mais utilizada, atualmente, para a produção das nanofibras é a eletrofiação. Entretanto, esta técnica requer o uso de altas voltagens para a produção das nanofibras, o que eleva o consumo de energia e exige maiores cuidados em relação à segurança do operador^(7,8). Além disso, embora a eletrofiação tenha o potencial de produzir estruturas funcionais com propriedades atrativas, seu processo industrial ainda é muito limitado pela baixa capacidade de produção⁽⁴⁾.

Neste contexto, a busca por novas tecnologias que apresentem as mesmas vantagens da eletrofiação, mas que superem às suas desvantagens tornaram-se alvos de intensas pesquisas nas áreas de ciências e engenharia. No entanto, em 2009 foi desenvolvida a técnica de fiação por sopro em solução que vem do inglês *solution blow spinning (SBS)*⁽⁷⁾. A associação entre simplicidade e elementos de baixo custo a torna uma excelente alternativa para a eletrofiação, pois além de apresentar uma elevada taxa de produção, utiliza forças aerodinâmicas para a produção das nanofibras, o que reduz consideravelmente o consumo de energia^(7,9).

Porém, apesar de suas inúmeras vantagens, a SBS tem sido pouco explorada para a produção de fibras cerâmicas e, portanto, faz-se necessário, um estudo mais aprimorado em relação ao processamento destas fibras por esta técnica, podendo-se avaliar a influência de suas variáveis na morfologia das fibras obtidas.

No entanto, visando produzir fibras de mulita com diâmetro nanométrico, faz-se necessário determinar as condições ótimas de obtenção, utilizando métodos estatísticos, a exemplo de um planejamento experimental para minimizar o número de experimentos realizados na obtenção de uma resposta confiável a partir das variáveis estudadas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados nitrato de alumínio nonahidratado (NAN) da Vetec Química, P.A., tetraetilortosilicato (TEOS) da Sigma Aldrich Chemistry, poli(vinil) cloreto (PVC - MM = 50.360 g.mol⁻¹), Norvic® SP 100, cedido pela Brasken S/A, tetrahidrofurano (THF), Cinética e ácido clorídrico (HCl), Cinética, P.A.

Preparação das Soluções

O TEOS e o NAN foram utilizados como precursores de mulita, estes foram dissolvidos em THF acidificados com HCl. O PVC foi adicionado para ajustar a viscosidade da solução. O conteúdo de PVC em relação ao solvente foi de 6, 9 e 12% (m/v), enquanto que o conteúdo dos precursores foi adicionado conforme a relação estequiométrica da mulita.

Técnica – Fiação por sopro em solução (SBS)

A Figura 1 ilustra o aparato da fiação por sopro em solução que consiste em (1) uma fonte de gás pressurizado (ar), (2) um regulador de pressão, (3) uma bomba de ejeção, (4) uma matriz de fiação e (5) um coletor.

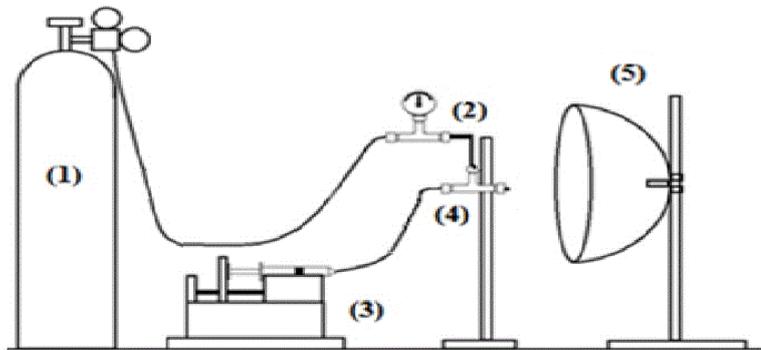


Figura 1 - Desenho esquemático do aparelho utilizado na técnica de SBS⁽⁷⁾.

Tratamento Térmico

As fibras foram tratadas termicamente em 600°C à 2°C.m⁻¹ por 2h e, em seguida até 900 ou 1100°C em 10°C.m⁻¹, permanecendo por 2h.

Difração de Raio X

As amostras foram caracterizadas por difração de raio X em um equipamento modelo XDR-6000, marca Shimadzu.

Análise Térmica

A análise termogravimétrica (TG) foi realizada em um equipamento DTG-60H da Shimadzu sob atmosfera de ar (50 ml/min), em uma panela aberta de platina, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, da temperatura ambiente até 1200°C.

Microscopia Eletrônica de Varredura

A caracterização morfológica das fibras foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo 1430 da marca LEO. Os diâmetros das fibras foram medidos através do *ImageJ*, um programa da *National Institutes of Health USA*. Em cada amostra foi medido o diâmetro de 100 fibras.

Planejamento Experimental

Foi proposto um planejamento experimental do tipo Box-Behnken com três fatores e três diferentes níveis resultando em 27 variações e 06 repetições referentes ao ponto central, num total de 33 experimentos como mostra a Tabela 1. A técnica estatística de análise de variância (ANOVA) foi utilizada para interação entre os fatores e a identificação dos efeitos.

Tabela 1 – Planejamento experimental (variáveis codificadas e não codificadas).

Experimento	Pressão do ar (psi)	(β) ml.h ⁻¹	Concentração do PVC (%)
1	30	4,2	6
2	30	4,2	9
3	30	4,2	12
4	30	6,6	6
5	30	6,6	9
6	30	6,6	12
7	30	9,0	6
8	30	9,0	9
9	30	9,0	12
10	50	4,2	6
11	50	4,2	9
12	50	4,2	12
13	50	6,6	6
14	50	6,6	9
15	50	6,6	12
16	50	9,0	6
17	50	9,0	9
18	50	9,0	12
19	70	4,2	6
20	70	4,2	9
21	70	4,2	12
22	70	6,6	6
23	70	6,6	9
24	70	6,6	12
25	70	9,0	6
26	70	9,0	9
27	70	9,0	12

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 2 referente a curva TG/DTG das fibras de PVC e os precursores de mulita. De acordo com a curva TG, podem-se observar duas etapas de perda de massa em temperaturas inferiores a 600°C, referentes à decomposição térmica e volatilização dos compostos orgânicos. No entanto, as amostras foram queimadas até 600°C para remoção dos compostos orgânicos e, em seguida até 900 e/ou 1100°C para a cristalização da fase mulita.

A Figura 3 ilustra os difratogramas de raios X das amostras de nanofibras de mulita queimadas em 900 e 1100°C por duas horas. De acordo com os padrões de difração de raios X referente à fase mulita, nos quais foram indexados com base na ficha cristalográfica JCPDS 15-0776, em que os principais picos estão localizados em 25,97 e 26,26°. Como pode ser observada, a amostra queimada em 1100°C apresentou picos mais intensos e, portanto, todas as amostras referentes ao planejamento experimental foram queimadas em 1100°C.

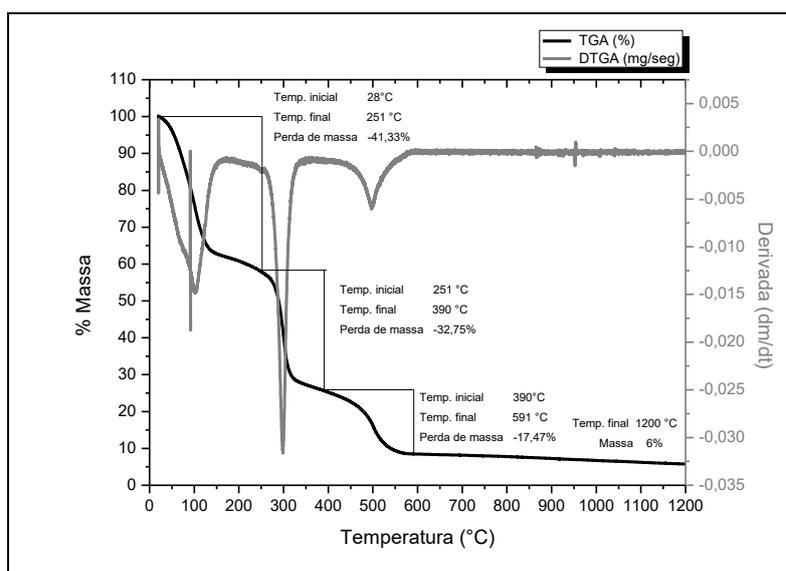


Figura 2 – Curvas TG/DTG das fibras de PVC/precursos de mulita.

Os testes estatísticos foram realizados a partir dos valores dos diâmetros médios das amostras (Tabela 2), a fim de verificar se estes sofrem influência dos fatores investigados, tais como: pressão do ar (psi), taxa de ejeção (β) (ml.h^{-1}) e concentração do polímero (%). De acordo com os resultados os diâmetros médios das fibras variaram de 237 a 1654 nm.

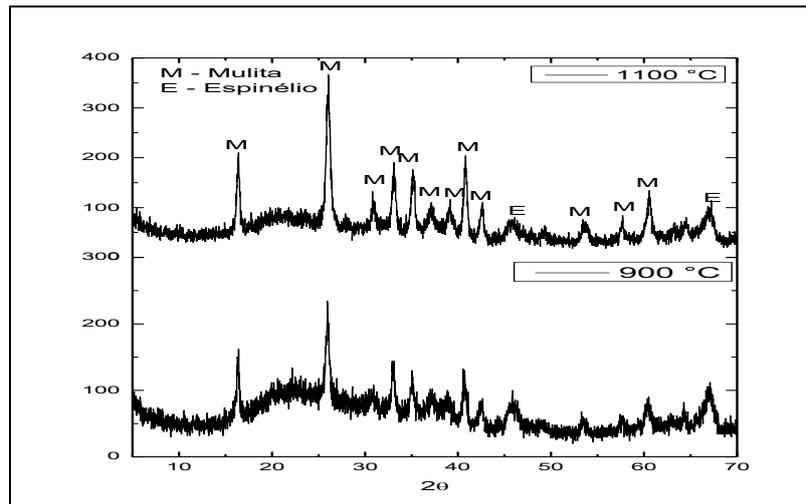


Figura 3 – DRX das amostras queimadas em 900°C e 1100°C.

Tabela 2 – Dados dos diâmetros das fibras obtidas.

Amostras	P _(psi) /β(ml.h ⁻¹)/C(%)	Mínimo (nm)	Máximo (nm)	Média (nm)	Desvpad (±nm)
1	30/4.2/6	116	2169	518	300
2	30/4.2/9	125	2819	611	341
3	30/4.2/12	112	3205	719	485
4	30/6.6/6	97	2215	369	205
5	30/6.6/9	204	5127	1090	818
6	30/6.6/12	169	11499	1273	1033
7	30/9.0/6	88	2300	437	272
8	30/9.0/9	149	3898	787	481
9	30/9.0/12	236	7250	1233	863
10	50/4.2/6	94	1349	359	179
11	50/4.2/9	150	4802	908	657
12	50/4.2/12	197	4120	982	572
13	50/6.6/6	158	3007	651	339
14	50/6.6/9	152	3308	742	465
15	50/6.6/12	220	8903	1535	1128
16	50/9.0/6	59	1157	237	130
17	50/9.0/9	66	2877	655	465
18	50/9.0/12	248	6695	1654	1132
19	70/4.2/6	81	1186	275	148
20	70/4.2/9	202	2755	721	382
21	70/4.2/12	235	4844	1111	672
22	70/6.6/6	171	6572	1010	690
23	70/6.6/9	159	4045	780	510
24	70/6.6/12	336	3109	1126	558
25	70/9.0/6	168	1612	514	244
26	70/9.0/9	209	3709	875	480
27	70/9.0/12	191	5629	1155	870
28	50/6.6/9	172	5861	1169	781
29	50/6.6/9	178	2564	711	386

30	50/6.6/9	128	1881	585	317
31	50/6.6/9	246	3187	754	524
32	50/6.6/9	176	3468	852	608
33	50/6.6/9	145	2938	568	379

Para obtenção dos resultados estatísticos, utilizou-se o software STATISTICA 7.0 através da ferramenta de análise de variância (ANOVA) (Tabela 3). Com base na Tabela 3 observa-se que a concentração do polímero e β têm efeito preditivo e influência estatisticamente significativa, a um nível de 5%, no diâmetro das fibras obtidas. A pressão do ar, na faixa estudada, não apresentou influência estatisticamente significativa no diâmetro das fibras produzidas.

Tabela 3 – Análise de Variância dos efeitos principais e suas interações no diâmetro médio.

Efeito	Soma quadrática	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	P
Pressão (L)	4126	1	4125,6	0,07912	0,782606
Pressão (Q)	8708	1	8708,1	0,16700	0,688970
β (L)	303805	1	303804,9	5,82640	0,030064
β (Q)	204975	1	204974,5	3,93102	0,0067379
Concentração (L)	949363	1	949363,0	18,20697	0,000782
Concentração (Q)	3031	1	3031,4	0,05814	0,812961
Pressão (L) X β (L)	127	1	126,7	0,00471	0,946271
Pressão (L) X β (Q)	245	1	245,4	0,00471	0,946271
Pressão (Q) X β (L)	6327	1	6327,4	0,12135	0,732760
Pressão (L) X β (Q)	2156	1	2155,7	0,04134	0,8418
Pressão (L) X Concentração (L)	6165	1	6165,3	0,11824	0,736062
Pressão (L) X Concentração (Q)	22600	1	22600,1	0,43343	0,520992
Pressão (Q) X Concentração (L)	158669	1	158669,4	3,04298	0,102990
Pressão (Q) X Concentração(Q)	41717	1	41716,9	0,80005	0,386198
β (L) X Concentração (L)	3605	1	3605,3	0,11824	0,736062
β (L) X Concentração (Q)	59484	1	59484,0	1,14079	0,303557
β (Q) X Concentração (L)	16813	1	16813,4	0,32245	0,579133
β (L) X Concentração (Q)	29340	1	29340,0	0,56269	0,465600
Erro	729999	14	52142,8		
Total	3757680	32			

A Figura 4 ilustra o diagrama de Pareto para avaliar o efeito dos fatores envolvidos na investigação do processo. De acordo com o diagrama, os efeitos mais importantes são a concentração (L) e β (L), uma vez que ultrapassam a linha de referência em um nível de significância de 5%. A concentração (L) foi a variável que mais ultrapassou a linha de referência, ou seja, apresenta o efeito mais significativo

no diâmetro médio das fibras. Essas variáveis apresentam uma correlação positiva (estatisticamente significativa) com o diâmetro das fibras.

Os resultados do diâmetro médio das fibras foram ajustados a modelos quadráticos para obter os coeficientes de regressão, seguindo o modelo matemático estatisticamente significativo ao nível de 95% de confiança. De acordo com o planejamento experimental, a análise de significância estatística mostrou que os coeficientes de correlação (R) e os coeficientes de variação explicada (R²) dos resultados experimentais para o diâmetro médio foi de 0,81 e 89,8%, respectivamente (Tabela 4), em que aproximadamente 90% das variações obtidas são explicadas pelo modelo. A razão entre o F_{calculado} e o F_{tabelado} indica que a regressão é significativamente estatística quando for superior a 1, portanto, de acordo com a Tabela 4 esta razão apresenta o valor de 1.32, resultado este, referente ao Teste F, o qual indica que há relação entre a variável dependente e independente⁽¹⁰⁾.

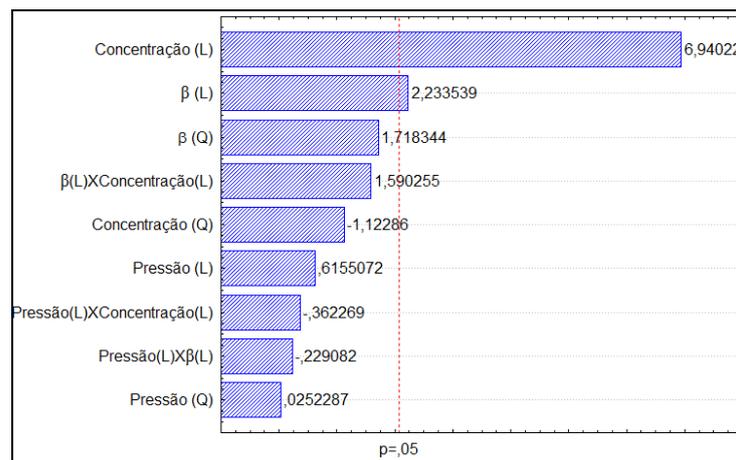


Figura 4 – Diagrama de Pareto com nível de significância de 5% para o diâmetro médio.

Tabela 4 – Dados dos coeficientes R, R² e teste F do diâmetro médio para o planejamento experimental.

Fonte de variação	Diâmetro médio
Coeficiente de correlação (R)	0,81
% de variação explicada (R ²)	89,8
F _{calculado}	2.42
F _{tabelado}	3.19
F _{calculado} /F _{tabelado}	1.32

As Figuras 5 (a), (b) e (c) apresentam as imagens micrográficas das fibras obtidas a partir de soluções com concentração de PVC de 6, 9 e 12 %, respectivamente, e todas as amostras foram fiadas com pressão de 50 psi e taxa de

ejeção de 9.0 ml.h^{-1} . Na Figura 5 (a), observa-se a formação de aglomerados em meio a fibras muito finas, que de acordo com o gráfico da Figura 5 (a'), mais de 75% das fibras encontram-se na faixa de 50 a 300 nm. A presença de aglomerados pode estar relacionada com o baixo entrelaçamento das cadeias poliméricas e com a elevada quantidade de solventes livres, característica de soluções com baixa viscosidade e elevada taxa de evaporação do solvente. Pois à medida que a concentração do polímero aumenta, as fibras adquirem uma morfologia mais alongada. Porém, como mostra os gráficos de distribuição dos diâmetros (Figuras 5. (a'), (b') e (c')) à medida que aumenta a concentração de polímeros, aumenta também o diâmetro médio das fibras, bem como a sua dispersão. Pois soluções mais viscosas podem gerar jatos mais espessos e com dificuldades de evaporar o solvente.

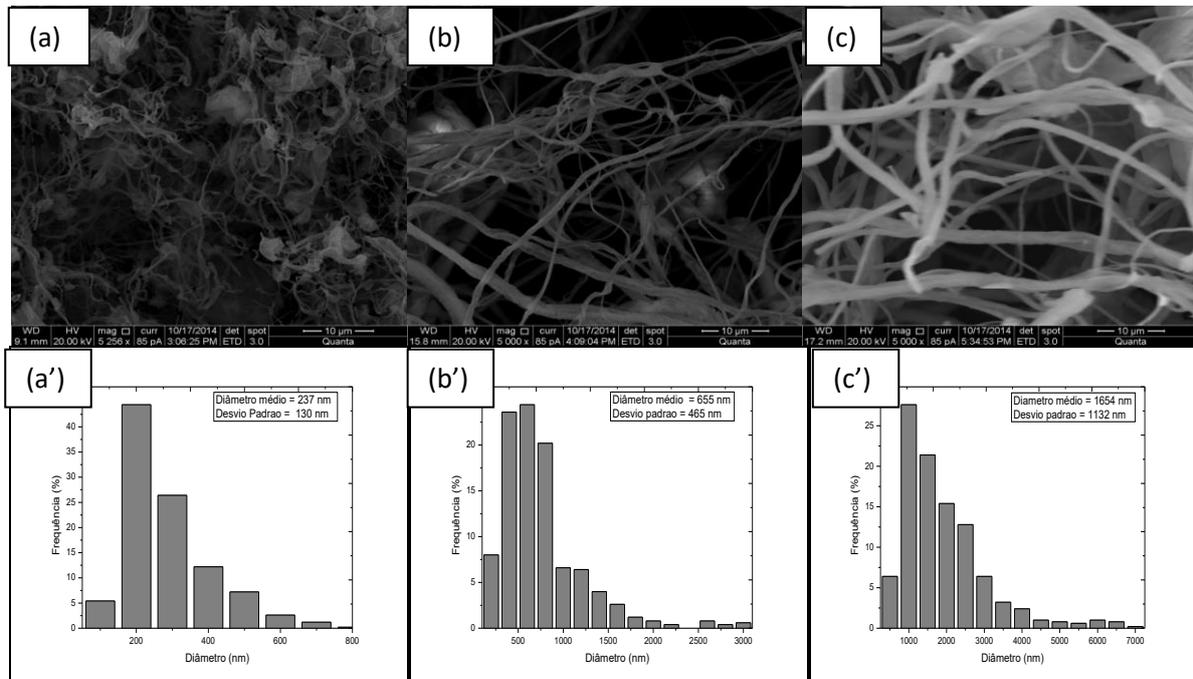


Figura 5 – Imagens micrográficas e os gráficos de distribuição de diâmetros das fibras de mulita obtidas a partir de soluções com (a) e (a') 6, (b) e (b') 9 e (c) e (c') 12% de PVC, com pressão de 50 psi e taxa de ejeção de 9.9 ml.h^{-1} .

As Figuras 6 (a), (b) e (c) ilustram as imagens micrográficas das fibras obtidas a partir de soluções com concentração de 9% de PVC e pressão de 30 psi, variando a taxa de ejeção, como sendo 4.2 , 6.6 e 9.0 ml.h^{-1} , respectivamente. De acordo com as imagens, nestas condições de concentração e pressão, observa-se um efeito parabólico para o diâmetro médio das fibras, de modo que, este aumentou e diminuiu com o aumento da taxa de ejeção, como mostra os gráficos de

distribuição dos diâmetros (Figuras 4.10 (a'), (b') e (c')).

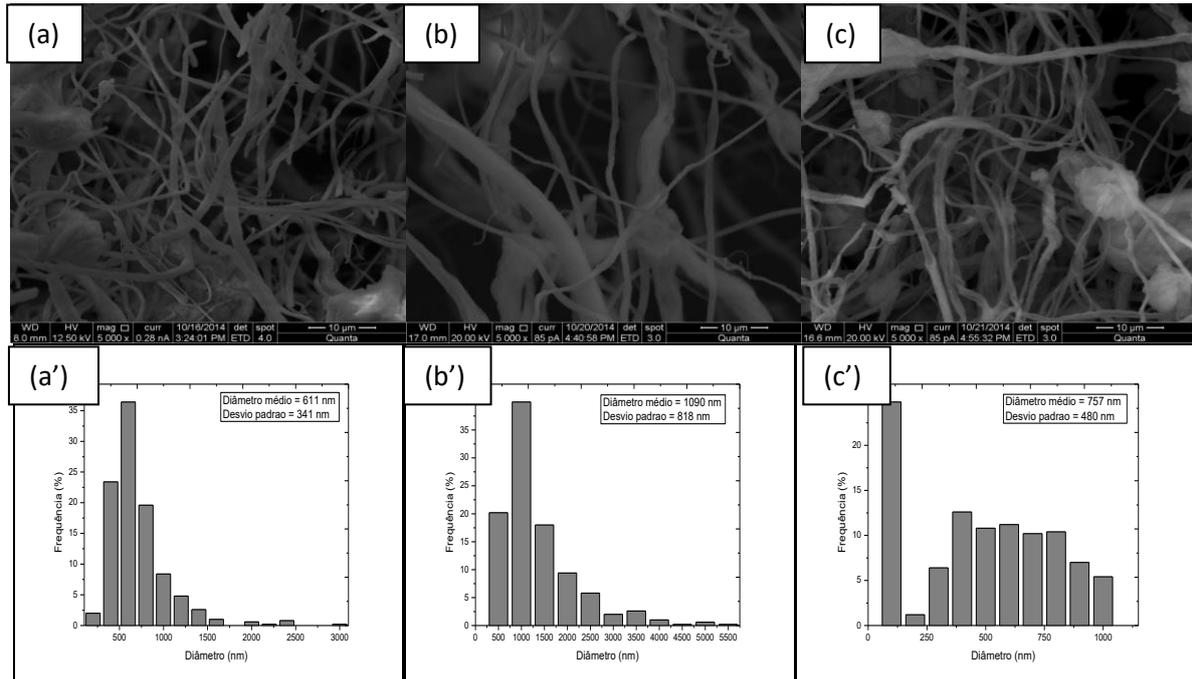


Figura 6 – Imagens micrográficas e os gráficos de distribuição de diâmetros das fibras de mulita obtidas com taxa de ejeção de (a) e (a') 4,2, (b) e (b') 6,6 e (c) e (c') 9,0 ml.h⁻¹, com pressão de 30 psi concentração de 9% de PVC.

As Figuras 7 (a), (b) e (c) apresentam as superfícies de resposta relativa ao efeito da concentração e taxa de ejeção (β) com pressão de 30, 50 e 70 psi, respectivamente. Conforme as imagens e com o predito para a variável pressão do ar, esta não apresentou uma influência significativa nos diâmetros médios das fibras. Porém, de acordo com as Figuras o diâmetro das fibras aumenta com o aumento da concentração e tem um efeito parabólico com o aumento da taxa de ejeção independente da pressão utilizada.

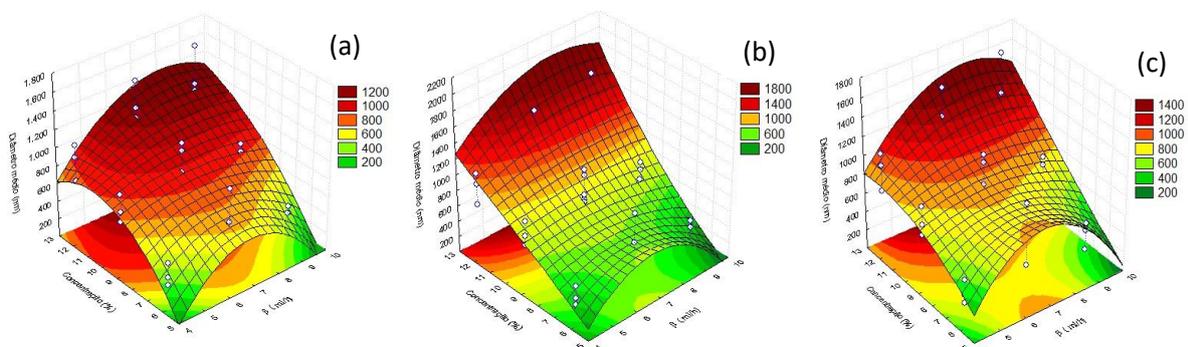


Figura 7 – Superfície de resposta relativa ao efeito da concentração e taxa de ejeção (β) com pressão de 30 psi (a), 50 psi (b) e 70 psi (c) no diâmetro médio.

CONCLUSÃO

A técnica de fiação por sopro em solução apresenta potencial para a síntese de nanofibras de mulita a partir de sistemas precursores/PVC/THF com processamento realizado em temperatura ambiente. Com relação às variáveis de processamento, pode-se observar que a concentração do polímero e a taxa de ejeção, para o sistema mulita/PVC, influenciam na formação e no diâmetro médio das fibras e possuem efeito preditivo e influência estatisticamente significativa, a um nível de 5%, no diâmetro das fibras obtidas. Essas variáveis apresentam uma correlação positiva (estatisticamente significativa) com o diâmetro das fibras, observando-se que conforme se aumenta a concentração do polímero em solução há o aumento do diâmetro médio das fibras produzidas por fiação por sopro em solução e que a taxa de ejeção tem um efeito parabólico. E, portanto, a pressão do ar, na faixa estudada, não apresentou influência estatisticamente significativa no diâmetro das fibras produzidas.

REFERÊNCIAS

- (1) SUNDARRAJAN, S., TAN, K. L., LIM, S. H., & RAMAKRISHNA, S. Electrospun Nanofibers for Air Filtration Applications. *Procedia Engineering*, n.75, p.159-163, 2014.
- (2) RAMASESHAN, R., SUNDARRAJAN, S., JOSE, R., & RAMAKRISHNA, S. Nanostructured ceramics by electrospinning. *Journal of Applied Physics*, n.102 (11), p.111101, 2007.
- (3) HU, X., LIU, S., ZHOU, G., HUANG, Y., XIE, Z., & JING, X. Electrospinning of polymeric nanofibers for drug delivery applications. *Journal of Controlled Release*, n.185, p.12-21, 2014.
- (4) AHMED, F. E., LALIA, B. S., & HASHAIKEH, R. A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications. *Desalination*, n.356, p.15-30, 2015.
- (5) KUCINSKA-LIPKA, J., GUBANSKA, I., JANIK, H., & SIENKIEWICZ, M. Fabrication of polyurethane and polyurethane based composite fibres by the electrospinning technique for soft tissue engineering of cardiovascular system. *Materials Science and Engineering: C*, n.46, p.166-176, 2015.
- (6) HUANG, Z. M., ZHANG, Y. Z., KOTAKI, M., & RAMAKRISHNA, S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in

- nanocomposites. Composites science and technology, n.63(15), p.2223-2253, 2003.
- (7) MEDEIROS, E. S., GLENN, G. M., KLAMCZYNSKI, A. P., ORTS, W. J., & MATTOSO, L. H. Solution blow spinning: A new method to produce micro-and nanofibers from polymer solutions. Journal of applied polymer science, n.113(4), p.2322-2330, 2009.
- (8) OLIVEIRA, J. E., MORAES, E. A., COSTA, R. G. F., AFONSO, A. S., MATTOSO, L. H. C., ORTS, W. J., MEDEIROS, E. S. Nano and Submicrometric Fibers of Poly(D,L-Lactide) Obtained by Solution Blow Spinning: Process and Solution Variables. Journal of Applied Polymer Science. Wiley Periodicals, Inc. 2011.
- (9) 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, 149, 47–49, 2015.
- (10) RODRIGUES, M.I.; IEMA, A.F., Planejamento de experimentos e otimização de processos. Campinas: Cárita, 2010.

STUDY OF THE PARAMETERS SOLUTION BLOW SPINNING TECHNIQUE IN THE OBTAINING MULLITE NANOFIBERS

ABSTRACT

The Solution Blow Spinning (SBS) technique which use aerodynamic forces and has a high production rate, was created for production of nanofiber with versatile way, such as electrospinning. Therefore, the objective is to analyze the process parameters in order to optimize the production of mullite nanofiber using the SBS technique to determine the influence of air pressure, the concentration of the polymer and ejection rate in the diameter of the fibers. For this, it was used PVC as polymer in spinning, tetrahydrofuran as the solvent, HCl as acidifying, aluminum nitrate nonahydrate and tetraethylorthosilicate as precursors of mullite. The nanofibers obtained were heat treated at 1100°C. From of XRD and SEM results, it was proved the achievement of mullite nanofiber, and STATISTICA 7 software revealed that only ejection rate and the concentration influence in the average diameters of the fibers.

Key-words: Nanofibers, solution blow spinning, mullite.