

ESTUDO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE PVDF/TiO₂ COM APLICAÇÕES FOTOCATALÍTICAS SINTETIZADAS PELO MÉTODO DE BLOW SPINNING.

T.C Gimenes (1); E.A. Pereira (1); M.A. Montanhera (1); E.R. Spada (2); F.R. de Paula (1).
(1) Universidade Estadual Paulista, Departamento de Física e Química, Ilha Solteira, SP, Brazil.

(2) Instituto de Física de São Carlos – Universidade de São Paulo – USP, Brazil.

*Email: tigimenes@yahoo.com.br

RESUMO

Neste trabalho obtivemos nanofibras de dióxido de titânio (TiO₂) na fase anatase incorporadas ao poli (fluoreto de vinilideno) – PVDF, em diferentes concentrações, utilizando uma técnica nova de processamento denominada Fiação por sopro em solução ou Solution Blow Spinning. Esta técnica apresenta baixo custo e alta eficiência na produção de nanofibras. Quando comparada com a técnica de Electrospinning, utiliza gás pressurizado no lugar de altas tensões, não se limita as constantes dielétricas dos materiais e apresenta um período de processamento no mínimo 100 vezes mais rápido. As nanofibras obtidas com esta nova técnica apresentaram uma superfície lisa e diâmetros entre 400 e 700 nm. Os ensaios fotocatalíticos mostraram degradação do corante Rodamina B, sendo a maior degradação apresentada pelas nanofibras de PVDF contendo 0,7 g de TiO₂, degradando aproximadamente 75% do corante. Nanofibras de PVDF/TiO₂ possuem inúmeras aplicações, como filtros, nanofibras condutivas, fotocatalise e sensores.

Palavras Chaves: *Fiação por sopro em solução. Membranas de PVDF/TiO₂. Propriedades Fotocatalíticas.*

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da nanociência e da nanotecnologia está conectado com os estudos do comportamento da matéria, principalmente no que concerne a átomos e moléculas. Dentre as inúmeras aplicações existentes no ramo da nanotecnologia o desenvolvimento de nanomateriais é de grande importância, um exemplo são as nanofibras que vêm se destacando nas últimas décadas. Este destaque se deve as suas mais diversas aplicações, como em filtros, máscara cosmética para pele, material para sustentação de tecidos e nanosensores. Outro motivo pelo destaque das nanofibras são as suas propriedades características, como um alto desempenho mecânico, porosidade, uma elevada área superficial, isolamento térmico e acústico⁽¹⁾.

Nos dias de hoje o mercado comercial trabalha com inúmeras técnicas de obtenção de nanofibras, como a automontagem, desenho, síntese de molde, separação de fases entre outras. Dentre as técnicas mais utilizadas, a eletrofiação ou também chamado de Electrospinning se destaca, (ver Figura 1). Para o processamento da técnica de eletrofiação, utiliza-se altas tensões para criar um campo elétrico entre a gota do polímero localizada na ponta do tubo capilar e a placa coletora. Aumentando a tensão elétrica, o campo se intensifica causando a formação de uma gota que pende na ponta do capilar, forçando seu alongamento, resultando na emissão de um jato de solução. Durante o trajeto a solução é dividida em pequenos filamentos. Estes múltiplos e minúsculos filamentos dão origem, após a evaporação do solvente, a fibras de diâmetros da ordem de nanômetros⁽²⁾.

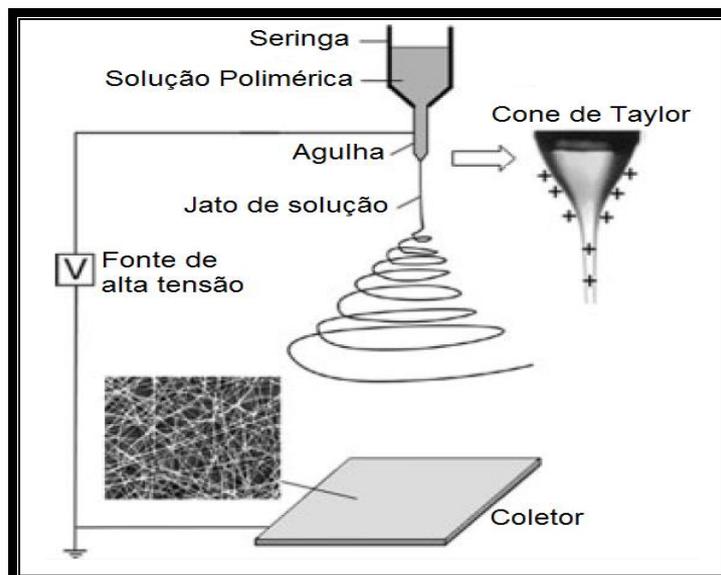


Figura 1- Processo de Eletrofiação⁽³⁾.

Atualmente outra técnica de obtenção de nanofibras vem ganhando destaque. Denominada de fiação por sopro em solução ou Solution Blow Spinning, essa técnica processa, de forma mais eficiente, micro e nanofibras com a qualidade das produzidas pelo processo de eletrofiação, no entanto, sem o uso de altas voltagens, não se limitando assim as constantes dielétricas dos materiais, além de apresentar um período de processamento de no mínimo 100 vezes mais rápido⁽⁴⁾.

O aparato experimental deste sistema é constituído por um bocal, no qual a solução de polímero é injetada por uma corrente de gás acelerado, uma fonte de gás comprimido (nitrogênio, argônio ou ar), um regulador de pressão, uma seringa hipodérmica, um sistema de injeção automatizada, um aparelho de pulverização, que consiste de dois bicos concêntricos e um coletor com velocidade de rotação controlável, (ver Figura 2⁽⁵⁾).

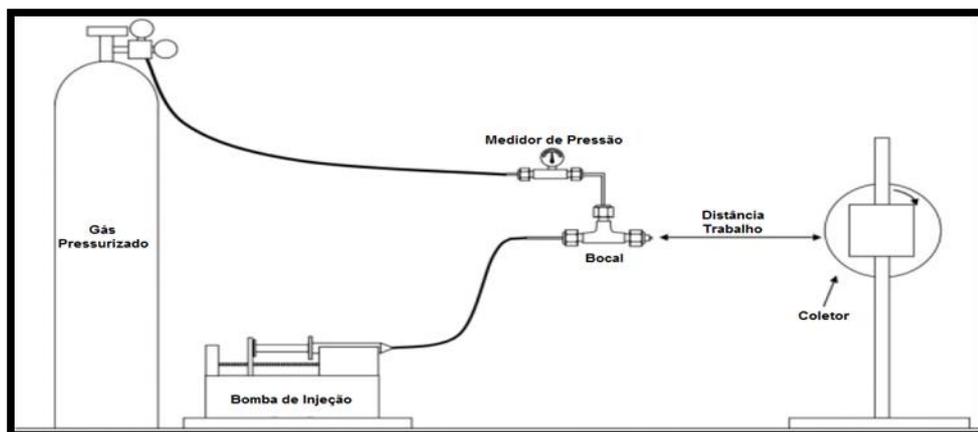


Figura 2: Processo de Fiação por Sopro em Solução ⁽⁵⁾.

No processo de fiação utilizando a técnica Solution Blow Spinning, a solução polimérica é ejetada através da seringa pela fonte de gás comprimido a uma taxa constante. Devido a ação das forças de arreste, originárias da diferença de pressão causada pelo fluxo de ar entre o canal interno e externo, a gota presente no bico injetor sofre deformação adotando o formato cônico, em seguida é estirada dando origem ao um jato de solução polimérica. Durante o percurso até o coletor, denominado de distância trabalho, a solução é acelerada e o solvente é evaporado dando origem as fibras poliméricas^(5,6).

O polímero utilizado como matriz polimérica neste trabalho foi o Poli (fluoreto de Vinilideno) – PVDF. Este polímero é semicristalino, possui alto peso molecular e é resistente a vários ácidos agressivos e solventes. Também possui resistência a radiação nuclear e ultravioleta. Além do mais, apresenta estabilidade térmica, alta constante dielétrica e propriedade piezoelétrica⁽⁷⁾. Devido a essas propriedades o PVDF se tornou um candidato forte nas mais diversas aplicações, como sistema de transporte de fluidos, indústria de semicondutores, produção farmacêutica, extração e distribuição de petróleo, filtros, nanofibras condutivas, dispositivos nanoeletrônicos e sensores⁽⁸⁻⁹⁾.

Vários tipos de materiais podem ser incorporados nas nanofibras, como por exemplo, nanopartículas de metais e óxidos. Neste trabalho foram incorporadas nanopartículas de dióxido de titânio (TiO₂). Este material é um semicondutor que possui três formas cristalinas principais distintas, rutila, termodinamicamente estável, anatase e bruquita, ambas metaestáveis. As aplicações deste material são inúmeras, como por exemplo, acceptor de elétrons em células solares híbridas, pigmentos para tintas de cor branca, pasta de dentes, corantes alimentícios, cosméticos (filtro solar), etc⁽¹⁰⁾. Outra aplicação de grande importância para este material é como fotocatalisador. Neste caso ao absorver fótons de energia maior ou igual a energia do “band gap” o TiO₂ sofre uma transição eletrônica. O elétron é promovido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) formando sítios oxidantes e redutores que catalisam reações químicas.

Este trabalho teve como objetivo produzir nanofibras de PVDF com incorporação de TiO₂ na fase anatase utilizando a técnica Solution Blow Spinning. As nanofibras foram avaliadas em função da eficiência fotocatalítica do corante Rodamina-B.

EXPERIMENTAL

Na preparação da solução para a fiação das nanofibras foi utilizado 1,0 g de PVDF dissolvido em 5 mL de DMF. Esta solução foi agitada durante um período de 2 h à temperatura de 60 °C. Após este processo a solução foi resfriada à temperatura ambiente, aproximadamente 25 °C. Em seguida foi adicionado na solução, diferentes quantidades de nanopartículas de TiO₂ na fase anatase. As concentrações de TiO₂ variaram de 0,1 a 0,7 g. Para o processo de fiação foi

utilizado uma distância trabalho de 22 cm (distância entre o bico de fiação e o coletor), uma vazão de solução de 76 $\mu\text{L}/\text{min}$, pressão de gás de 140 kPa e rotação do coletor de 400 rpm.

RESULTADO E DISCUSSÃO

A Figura 2 ilustra os difratogramas de raios-X obtido da manta nanofibrosa de PVDF e do pó de TiO_2 utilizado nas incorporações das nanofibras poliméricas. Na figura 2a é mostrado o difratograma da manta nanofibrosa da solução PVDF/DMF, contendo 20 % de PVDF. O pico de maior intensidade $2\theta = 20,8^\circ$, correspondendo a fase β do PVDF⁽¹¹⁾. A figura 2b ilustra o difratograma do pó de TiO_2 , utilizado na incorporação das amostras de TiO_2/PVDF . Observa-se os picos característicos da fase anatase, tendo como pico principal, $2\theta = 25,304^\circ$. O tamanho médio do cristalito obtido com a equação de Scherrer foi de 19 nm.

Na Figura 4 é mostrado o difratograma de raios-X das mantas nanofibras de TiO_2/PVDF na concentração fixa de 20 % de PVDF e com incorporação de 0,1 a 0,7 g de TiO_2 . Nota-se a presença, para toda as concentrações, do pico $2\theta = 20,8^\circ$, relativos aos planos (110) e (200) característico da fase cristalina β polar do PVDF e do pico, $2\theta = 25,304^\circ$, característico da fase anatase do TiO_2 incorporado nas nanofibras.

A Figura 5 exhibe as morfologias das nanofibras obtidas com diferentes concentrações de TiO_2 , variando de 0,1 até 0,7 g. Observa-se que as micrografias apresentam nanofibras homogêneas e lisas. Nota-se também que as nanofibras estão aleatoriamente dispersas, sem uma orientação preferencial e sem influências significativas na morfologia devido as variações de massa de TiO_2 . Com relação ao diâmetro das nanofibras, os valores médios em função da massa de TiO_2 são mostrados na Tab 1. Analisando os resultados obtidos, temos que a metodologia de preparação das soluções de TiO_2/PVDF foi eficiente para a dispersão de nanopartículas de TiO_2 na matriz polimérica e comprovando também, a efetividade da técnica Solution Blow Spinning na produção de nanofibras poliméricas. Outro ponto que merece ser destacado é o fato das nanofibras de TiO_2/PVDF estarem entrelaçadas. Esta conformação faz com que as nanofibras obtidas neste trabalho possam ser utilizadas, de forma eficiente, como filtros, como por exemplo, obtenção de água potável. Este uso, em grande parte, está relacionado ao fato de que o

PVDF é um material hidrofóbico e o TiO_2 , um material com propriedades fotocatalíticas.

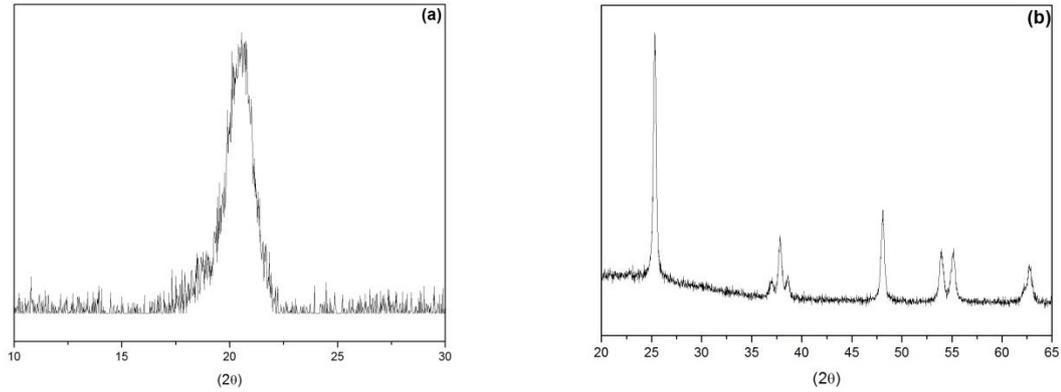


Figura 3: Difratoograma de raio-X: (a) Manta nanofibrosa de PVDF e (b) Pó de TiO_2 .

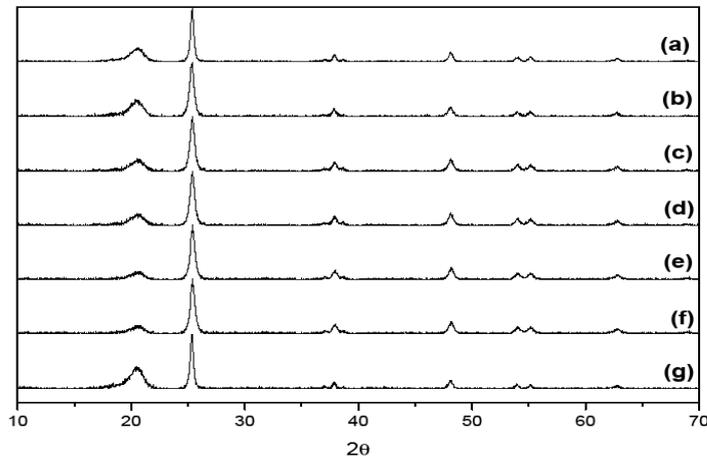


Figura 4: Raio-X das mantas nanofibras de TiO_2/PVDF com as incorporações de TiO_2 : (a) 0,1 g; (b) 0,2 g; (c) 0,3 g; (d) 0,4 g; (e) 0,5 g; (f) 0,6 g e (g) 0,7 g.

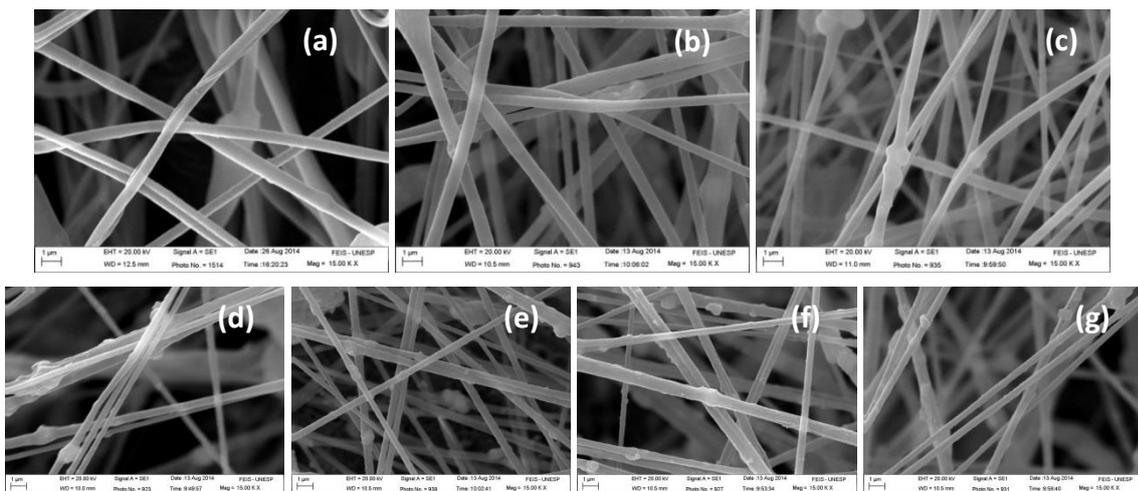


Figura 5: Incorporação em gramas de TiO_2 : (a) 0.1g, (b) 0.2g, (c) 0.3g, (d) 0.4g, (e) 0.5g, (f) 0.6g e (g) 0.7g.

Tabela 1: Diâmetro médio das nanofibras em função da concentração de TiO₂.

Nanofibras (TiO ₂ /PVDF)	Incorporação de TiO ₂ (g)	Diâmetro Médio (nm)
a	0,1	580
b	0,2	660
c	0,3	500
d	0,4	410
e	0,5	580
f	0,6	410
g	0,7	750

As propriedades fotocatalíticas das nanofibras de PVDF/TiO₂ estão ilustradas na Figura 6, o resultado mostra a degradação do corante Rodamina B após um intervalo de tempo de exposição UV de aproximadamente 430 min. Observa-se que as nanofibras de PVDF contendo 0,7 g de TiO₂, Figura 6e, foi a amostra que apresentou maior eficiência fotocatalítica, degradando aproximadamente 75 % do corante. As nanofibras contendo 0,6 g de TiO₂, Figura 6d, degradaram aproximadamente 70 % do corante. As nanofibras contendo 0,5 g de TiO₂ degradou aproximadamente 53 % do material, Figura 6c. Dentre as amostras analisadas, a menor efetividade fotocatalítica foi apresentada pela nanofibra contendo 0,3 g de TiO₂, Figura 6b, degradando 42 % da amostra inicial. Os resultados obtidos foram comparados com a degradação da Rodamina B, Figura 6a.

Os resultados apresentados pelas curvas de degradação fotocatalítica mostram que as nanofibras de PVDF/TiO₂ apresentam eficiência fotocatalítica. Dentre as razões para este resultado, tal eficiência se deve ao fato de que o TiO₂ utilizado nas incorporações, apresenta a fase anatase, considerada a melhor fase deste material para aplicações fotocatalíticas^{12,13,14}.

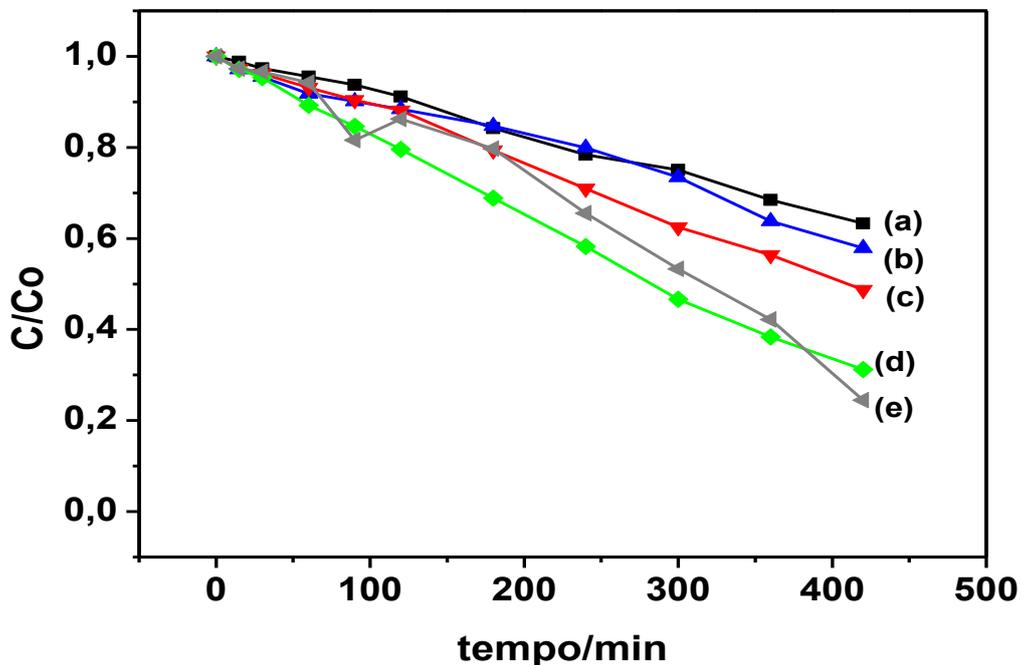


Figura 6- Curvas da degradação do corante Rodamina B em função de diferentes concentrações de TiO₂ incorporados nas nanofibras de PVDF: (a) 0,0 g; (b) 0,3 g; (c) 0,5 g; (d) 0,6 g; (e) 0,7 g de TiO₂.

CONCLUSÃO

Nanofibras de TiO₂/PVDF foram produzidas com êxito utilizando a técnica Solution Blow Spinning partir de soluções de PVDF/DMF. Estudos da difratometria de raios-X mostraram a presença da fase cristalina β polar do PVDF. Também foi observado o pico de $2\theta = 25,304^\circ$ característico do TiO₂ na fase anatase. As micrografias das nanofibras de PVDF contendo incorporações de 0,1 a 0,7 g de nanopartículas de TiO₂, apresentaram morfologias homogêneas, lisas, aleatoriamente dispersas e sem uma orientação preferencial. As nanofibras também apresentaram diâmetros entre 400 e 700 nm, porém, não foi observada uma variação linear no diâmetro em relação ao aumento das incorporações. Este resultado indica que as incorporações das nanopartículas de TiO₂ não influenciaram a interação soluto-solvente da solução de PVDF/DMF. As análises fotocatalíticas comprovaram a eficiência das nanofibras de PVDF/TiO₂ em aplicações fotocatalíticas. A maior degradação do corante Rodamina-B, foi apresentada pelas nanofibras de PVDF contendo 0,7 g de TiO₂, degradando aproximadamente 75 % do corante. Outra característica importante das nanofibras obtidas é a sua estrutura entrelaçada, viabilizando aplicações na área de filtração associados com propriedades fotocatalíticas.

REFERÊNCIA

1. HUANG, Z. M.; ZHANG, Z.Y.; KOTAKI, M.; RAMAKRISHNA,S. A review on polymer nanofibers by Electrospinning and their applications in nanocomposites. **Composites Science and Technology**, Oxford, v. 63, n. 15, p. 2223-2253, 2003.
2. AZAD, A. M. Fabrication of yttria-stabilized zirconia nanofibers by Electrospinning. *Materials Letters*, v.60, p. 67-72, 2006.
3. COSTA, F. G. R.; BRICHI, S. G.; RIBEIRO, C.; MATTOSO, C. H. L. Efeito do TiO₂ na morfologia das nanofibras de PLA obtidas pelo método de fiação por sopro em solução. 2013.
4. SIGMUND, W.; YUH, J.; PARHL, H.; MANEERATANA, V.; PYRGIOTAKIS, G.; DAGA,A.; TAYLOR, J.; NINO, J.C. Processing and structure relationships in electrospinning of ceramic fiber systems. **Journal of the American Ceramic Society**, n. 89, p. 385, 2006.
5. 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**, Hoboken, v. 113, n. 4, p. 2322-2330, 2009.
6. SILVA, C. R.C. Obtenção e caracterização de fibras poliméricas e cerâmicas pela técnica de “Blow-Spinning”. 131 f. Trabalho de Conclusão do curso (Doutorado)- Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”- UNESP, campus de Ilha Solteira, 2013.
7. EIRAS, J. A. Materiais Piezoelétricos.Sensores Teoria e Aplicação, p.05-38 eiras@df.ufscar.br.
8. BOTTINO, A.; CAPANNELLI, G.; MONTICELLI, O.; PIAGGIO, P.; Poly(vinylidene Fluoride) with improved functionalization for membrane production. *Journal of Membrane Science*, v. 166 p. 23-29. 2000.
9. Yee, W. A.; Kotaki, M.; Liu, Y. & Lu, X. - *Polymer*, **48**, p.512 (2007).
10. MATTOSO, L. H. C. **Síntese, caracterização e processamento de polianilina e seus derivados**. 1993. 195f. Tese (Doutorado) - Departamento de Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1993.
11. TASHIRO, T. _ Crystal Structure and Phase Transition of PVDF and related copolymers, in: *Ferroelectric polymers- Chemistry, Physics and Applications*, ed. Hari Singh Nalwa, Marcel Dekker, New York, 1995.
12. COSTA, R. G. F.; OLIVEIRA, J. E; PAULA, G. F.; PICCIANI, P. H. S.; MEDEIROS, E. S.; MATTOSO, L. H. C. Eletrofiação de polímeros em solução. Parte II: aplicações e perspectivas. **Polímeros**, são Carlos, v. 22, n. 2, p. 178-185, 2012.
13. RIBEIRO, P. C.; LIRA, H. L.; SASAKI, J.M; COSTA, A. C. F. M. Fotocatálise do corante vermelho de metila com TiO₂ obtido pelo método Pechini. **Revista matéria**, v. 17, n. 2, p. 988-996, 2012.
14. DIEBOLD, U. The surfasse Science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, Amsterdam n. 48, p. 53-229, 2003.

STUDY POLYMERIC MEMBRANES PVDF/TiO₂ PHOTOCATALYTIC APPLICATIONS WITH SYNTESIZED BY SOLUTION BLOW SPINNING

ABSTRACT

In this study we obtained nanofibers titanium dioxide (TiO₂) incorporated into the poly (vinylidene fluoride) – PVDF in different concentrations, using a new technique denominated Solution Blow Spinning. This technique has the merits of simplicity, low cost and high efficiency in the production of nanofibers, compared with the technique of Electrospinning, using pressurized gas instead of high voltage, is not limited to the dielectric constant of the material and provides a processing period of at least 100 times faster. The obtained nanofibers exhibit little account and a very smooth morphology, with diameters ranging from 400 to 700 nm and with presence of crystalline anatase phase. The tests showed photocatalytic degradation of Rhodamine B dye, being more degradation shown by the PVDF nanofibers containing 0,7 g of TiO₂, approximately 75 % of degraded dye. However nanofibers obtained the PVDF/TiO₂ applications of this material are numerous, as filters, conductive nanofibers, photocatalysis and sensors.

Key-words: Blow Spinning, Membranes of PVDF/TiO₂, Photocatalytic properties.