

OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS DE SÍLICA PELO MÉTODO SBS E INVESTIGAÇÃO PRELIMINAR DE SUA APLICAÇÃO COMO CARGA EM MATRIZ POLIMÉRICA

R. S. Teixeira¹; G. L. Oliveira¹; F. D. C. Silva¹; R. C. Farias²; R. R. Menezes²; E. T. Teófilo¹

¹Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Cariri - UFCA

²Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFCG

Av. Tenente Raimundo Rocha S/N, Bairro Cidade Universitária, CEP 63048-080
Juazeiro do Norte, CE, Brasil - E-mail: edvania.teofilo@ufca.edu.br

RESUMO

A sílica é amplamente utilizada como carga em polímeros, podendo conferir características retardantes de chama e melhoria das propriedades mecânicas, seu uso geralmente se dá na forma de nanopartículas esféricas ou fibras curtas. A utilização dessa carga na forma de nanofibras tanto é inovador como promissor. O presente estudo propõe obter nanofibras de sílica pelo método de fiação por sopro em solução (SBS) e incorporar em matriz polimérica. Para tanto, uma solução precursora de PVC/THF/TEOS foi fiada via SBS e seguidamente calcinada para obter as nanofibras de sílica, as quais foram incorporadas em solução filmogênica de Poliamida 6. Os dados de DR-X e MEV indicaram a obtenção de sílica amorfa em escala nanométrica. Porém os filmes híbridos apresentaram considerável porosidade, o que pode ter contribuído para a menor resistência mecânica dos mesmos. O teor de nanofibra não afetou significativamente na concentração de tensão, porém influenciou no tamanho dos esferulitos formados.

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

INTRODUÇÃO

Com o advento de tecnologias cada vez mais modernas, verificou-se a necessidade de trabalhar com materiais que tenham propriedades e características melhores e mais eficientes. Aos compósitos de cargas com, pelo menos uma de suas dimensões, em escala de 10^{-9} m dá-se o nome de nanocompósitos. Como as cargas em dimensões nanométricas apresentam elevada área superficial, pode-se

promover um maior contato com a matriz e, assim, uma melhoria das propriedades físicas do híbrido, nomeadamente no seu comportamento térmico e/ou mecânico ⁽¹⁾.

A sílica é um dos tipos de cargas mais utilizado em matriz polimérica, podendo conferir características retardantes de chama, melhoria das propriedades mecânicas e de barreira, como também resistência a agentes químicos ⁽¹⁻⁴⁾. Nesse contexto, o presente estudo se propôs a investigar a utilização dessa carga na forma de nanofibras, uma vez que sua utilização em nanocompósitos tem se limitado a nanopartículas esféricas e fibras curtas de tamanho micrométrico.

Nanofibras de óxidos cerâmicos possuem características físico químicas que as tornam ótimas candidatas para largas aplicações industriais, como catálise, conversão e armazenamento de energia, sensores e biomateriais⁽⁵⁻⁷⁾.

Uma metodologia de produção de fibras envolve o uso de precursores inorgânicos e orgânicos, que são fiados diretamente, com auxílio de soluções poliméricas adicionadas ao precursor, formando as chamadas fibras “verdes” que adquirem estrutura de características cerâmica após sua queima. As fibras cerâmicas obtidas por fiação assistida pela adição/uso de polímeros podem ser produzidas pelas técnicas de fiação de fundido (“melt spinning”), fiação por sopro (“solution spinning”), e eletrofiação (“electrospinning”). Dentre estas, a eletrofiação é a única que possibilita ^(8,9) a produção de fibras em tamanho manométrico ⁽¹⁰⁾. Porém, estudos recentes reportam a obtenção de nanofibras cerâmicas por uma nova técnica, a fiação por sopro em solução (“solution blow spinning” – SBS) ⁽¹¹⁾. Trata-se de uma técnica ainda pouco explorada, mas que vem apresentando potencial para a fabricação de diferentes tipos de nanofibras, com o diferencial de possuir uma taxa de produção significativamente superior à eletrofiação ^(6, 9, 10).

A eletrofiação é baseada em princípios de produção de nanofibras por meio da utilização de campos elétricos. Neste processo, utiliza-se uma fonte de alta tensão, a fim de produzir uma descarga elétrica, na qual o eletrodo positivo é conectado em uma agulha (por onde se ejeta a solução de fiação), e o eletrodo negativo é conectado ao coletor. A bomba empurra a solução de fiação da seringa e, somado a isso, o aumento do potencial elétrico, provocado pelas cargas na fonte fazem os jatos de nanofibras saírem da agulha e atingirem o coletor ^(10, 11). A vantagem do uso desse método é o fato de produzir fibras pouco emaranhadas ⁽¹¹⁾.

Entretanto, os tamanhos das fibras são grandes, se comparado ao método SBS, variando de 146 ± 14 nm a 1256 ± 35 nm ⁽¹¹⁾ apesar de ainda serem consideradas nanofibras.

A técnica SBS, por sua vez, utiliza-se de uma solução polimérica (a qual pode conter precursores cerâmicos), uma matriz de fiação composta por canais concêntricos com geometria especial e um sistema de gás pressurizado (que pode ser Nitrogênio, Argônio ou mesmo o Ar) (Figura 1a) ⁽⁹⁾. Nesta técnica um jato de alta pressão atuando sobre um filamento de solução polimérica forma as nanofibras, que secam antes de atingir um anteparo, semelhantemente à eletrofiação.

Na técnica de SBS, o bocal mais interno da matriz de fiação ejeta o polímero e o mais externo ejeta o gás pressurizado (Figura 1b) ⁽⁹⁾. A velocidade que o gás sai do bocal é alta, e isso implica que a pressão aplicada no bocal menor tenderá a diminuir, fazendo com que os pequenos fios da solução polimérica sejam ejetados para o coletor⁽⁹⁾. Vantagem desse método: alta produção de nanofibras, cerca de 45ml/hora, além de gerar fibras de diâmetros muito pequenos, por volta de 131 ± 12 nm até 678 ± 56 nm ⁽¹¹⁾.

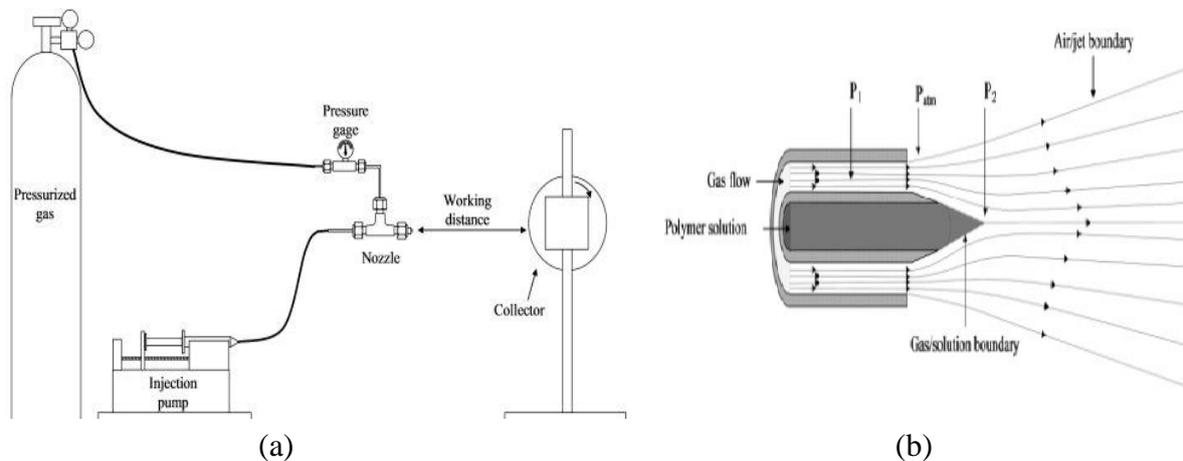


Figura 1- Representação do método SBS (a) e da matriz de fiação (b).

Dentre as várias aplicações que podem ter as nanofibras cerâmicas obtidas via SBS, pode-se destacar o uso como carga em matriz polimérica. A incorporação em solução filmogênica é uma boa alternativa para preservar a estrutura das nanofibras após a formação do filme híbrido.

A importância de filmes poliméricos se dá pela sua aplicabilidade. As funções que esses filmes desempenham são variadas. Sendo possível aplicá-los na construção de dispositivos eletrônicos, como os diodos ⁽¹²⁾ e até mesmo a organismos com a produção de biosensores ⁽¹³⁾ e fabricação de embalagens antimicrobianas para alimentos ⁽¹⁴⁾.

O presente estudo utilizou o método de *casting* para produzir os filmes, tal método se baseia em aplicar uma solução polimérica sobre um substrato, podendo ser esse substrato uma placa de vidro, e, em seguida, é feita a evaporação dos solventes utilizados. Para isso, é possível aquecer a solução a fim de acelerar o processo de retirada dos solventes ⁽¹⁵⁾.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

A matriz polimérica utilizada no presente estudo foi a Poliamida 6 (PA-6), a qual foi solubilizada em ácido fórmico. Como cargas foram utilizadas nanofibras de sílica, sintetizadas a partir de uma solução precursora contendo poli(cloreto de vinila) (PVC), tetrahidrofurano (THF), ácido clorídrico (HCl) e tetraetilortosilicato (TEOS).

Preparação das nanofibras

Primeiramente foi feita uma solução de PVC em THF numa concentração de 10% m/v, que seguidamente foi misturada a outra solução contendo THF, HCl, TEOS e água destilada, sendo agitadas magneticamente até completa solubilização. Tal solução precursora foi submetida ao processo de fiação por sopro em solução, utilizando os seguintes parâmetros: taxa de injeção de 120 μ l/min, pressão do ar de 50 psi, distância de trabalho de 15 cm e de poltrusão de 2 cm ^(7, 16). As fibras “verdes” obtidas foram calcinadas na temperatura de 700°C, a fim de promover a decomposição e remoção dos materiais orgânicos e outros voláteis.

Preparação dos filmes poliméricos

Para a preparação dos filmes puros, a poliamida 6 foi dissolvida em ácido fórmico, 13% m/v, e depositada em placas de *petri* para evaporação do solvente em estufa a 50°C. Para a produção dos filmes híbridos, foi utilizado o mesmo procedimento, sendo que com a adição de nanofibras de sílica à solução filmogênica, em quantidade que resultasse em híbridos com teores nominais de 1, 3, 5 e 10% em massa de nanofibra.

Caracterizações

As amostras foram caracterizadas por difração de raios-x (DR-X), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ensaios mecânicos. As análises de (DR-X) foram conduzidas nas fibras calcinadas em um equipamento Shimadzu XDR-6000 (40kV; 30mA; $\lambda_{CuK\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$; $2^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$; $1^\circ/\text{min}$). As superfícies morfológicas das nanofibras de sílica foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (superscan SHIMADZU SSX-550). Os testes mecânicos foram conduzidos nos filmes poliméricos, sob tração, em uma máquina universal de ensaio DL (Digital Line) da EMIC com célula de carga de 200kgf e taxa de deslocamento do travessão de 5 mm/min. A superfície dos filmes foi analisada em um MEV VEGA3 Tescan.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para obtenção das nanofibras de sílica pelo método SBS, baseou-se nos estudos de ⁽¹⁶⁾ que propiciaram a obtenção de nanofibras vinílicas com sucesso pelo referido método, sendo possível adicionar os precursores de sílica à solução polimérica e assim obter uma fibra “verde” que, após queima propicia a destruição do polímero e a obtenção da fase cerâmica adequada. As fibras cerâmicas obtidas por fiação assistida utilizando polímero puderam ser produzidas com sucesso pela técnica de SBS, conforme pode ser visualizado na Figura 2. Visualmente, notam-se diferenças entre as nanofibras antes e depois de passar pelo processo de calcinação, percebendo-se uma maior compactação das nanofibras calcinadas (Figura 2b) em relação às verdes (Figura 2a).

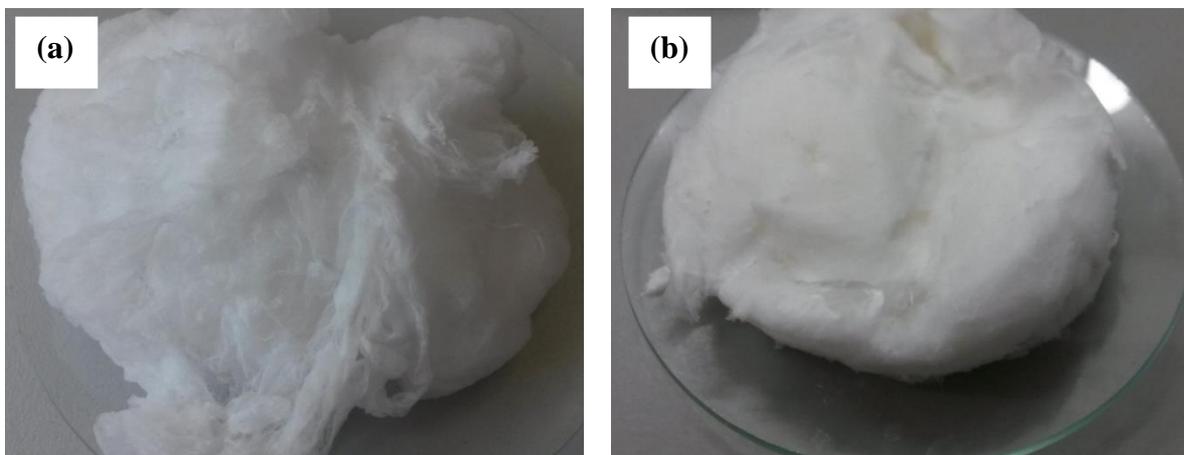


Figura 2- Aspectos visuais das nanofibras verdes (a) e calcinadas (b).

Aspectos macroscópicos não são suficientes para uma caracterização efetiva das nanofibras, foram utilizadas duas técnicas de caracterização a fim de se verificar a estrutura das nanofibras calcinadas: MEV e DR-X. Pelas imagens de MEV é possível avaliar a morfologia das fibras como também calcular o tamanho médio das mesmas. Pelas imagens de MEV apresentadas na Figura 2 fica evidente a obtenção de nanofibra cerâmica pelo método SBS. Com o auxílio do programa computacional ImageJ foi possível calcular o tamanho médio das fibras, constatando-se o valor de 527 nm com um desvio padrão de 235nm, tamanho este que está na faixa característica de nanofibras, conforme valores de diâmetros publicados na literatura (17,18).

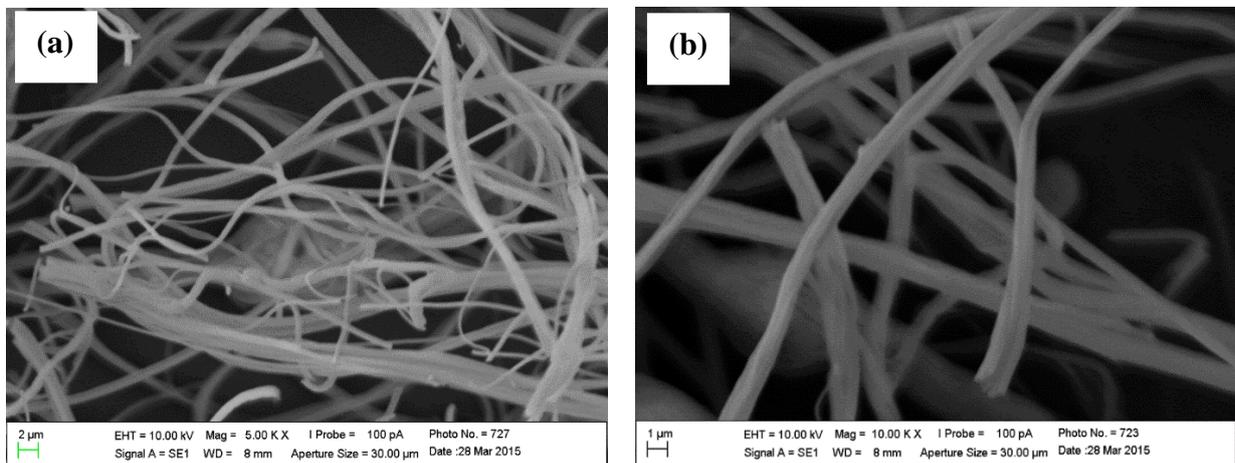


Figura 2 - MEV da nanofibra aumentada 5000 vezes (a) e 10000 vezes (b)

Ao se constatar que fibras estavam em tamanho nanométrico, realizou-se um teste de difração de raios-x (DRX) a fim de verificar a estrutura cristalina das mesmas, a Figura 3 apresenta o resultado deste teste. O difratograma mostra apenas uma banda larga, com 2θ variando entre 15 e 35°, característica de sílica amorfa proveniente de sua obtenção em temperatura relativamente baixa (700 °C) (19).

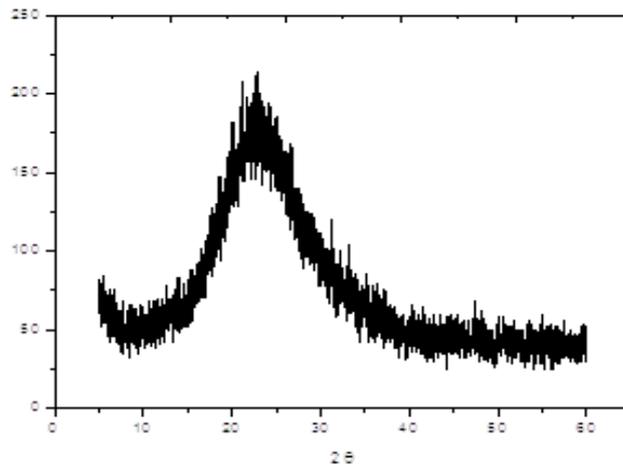


Figura 3- DRX das nanofibras.

Após as caracterizações que comprovaram a obtenção de nanofibras de sílica, fez-se a sua incorporação em matriz filmogênica. De início foram feitas várias tentativas para obtenção de filmes uniformes. Foram testadas diferentes concentrações de polímero (de 8 a 15%)m/v, solubilizado e ácido fórmico, e diferentes formas de evaporação do solvente (ao ar, em ambiente climatizado e em presença de temperatura). Os melhores resultados foram obtidos com a concentração de 13% e evaporação sob temperatura controlada de 50° C.

Após a obtenção de filmes de PA-6 puros uniformes, realizou-se a mesma metodologia de fabricação com adição de nanofibras de sílica nas concentrações de 1, 3, 5 e 10% para obtenção dos filmes híbridos. Desses filmes foram retirados corpos de prova para realização de ensaios mecânicos de tração. Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 1. Observa-se que a adição de nanofibras embora tenha diminuído a ductilidade do material, conforme pode ser observado nos dados de alongamento percentual, não trouxe grandes influências ao módulo elástico, com exceção da concentração de 10% (que conferiu maior rigidez às amostras), as demais concentrações não provocaram aumento nos valores de módulo. Indicando que as nanofibras não provocaram efeitos de resistência à deformação da matriz, e isso pode ser um indicativo de falta de interação carga/matriz. Embora se tenha observado diminuição da ductilidade do material, não se observou aumento de resistência mecânica com a adição de nanofibra, reforçando a ideia de que as nanofibras podem estar atuando como concentradores

de tensão, porém essa suposta concentração de tensão não parece ser significativa com o aumento do teor de nanofibra, pela tabela 1, analisando através dos desvios.

Tabela 1 –Propriedades mecânicas dos filmes poliméricos

Corpos de Prova	Tensão Máxima (Mpa)	Alongamento (%)	Módulo de Elasticidade (Mpa)
PA-6 puro	53,3 ± 4,0	126,9 ± 55	306,9 ± 147
PA-6 / 1% de sílica	34,9 ± 4,6	37,5 ± 9,5	204,7 ± 92,6
PA-6 / 3% de sílica	26,9 ± 4,2	23,7 ± 3,4	284,7 ± 173
PA-6 / 5% de sílica	24,5 ± 5,8	22,8 ± 3,6	233,1 ± 138
PA-6 / 10% de sílica	29,0 ± 5,3	20,18 ± 3,0	434,4 ± 340

As alterações na morfologia dos filmes foram investigadas com o auxílio da microscopia eletrônica de varredura. Observou-se que a adição de nanofibra provoca o aparecimento de porosidade superficial como também modificações na “granulometria” polimérica. Algumas imagens estão exemplificadas na Figura 4, onde se pode observar que o filme puro apresenta uma superfície mais homogênea, ao passo que os filmes adicionados de sílica apresentam-se mais poroso e com aspecto granulométrico mais evidente. Nos filmes com 5 e 10% de sílica é possível observa que a superfície é formada pela união de várias “esferas”, cujos tamanhos variam com o teor de carga, evidenciando a atuação das nanofibras como agentes nucleantes. Na amostra com maior percentual de carga (Figura 4e,f), formaram-se grãos menores, o que está de acordo com o esperado, pois se tem maior quantidade de núcleos formados, favorecendo esferulitos de menores tamanhos. Esferulitos maiores são evidentes na amostra com menor teor de carga (Figura 4c,d). Também observam-se nas imagens falhas na união dos esferulitos, ocasionando porosidade nos filmes híbridos, no interior dos poros é possível observar as nanofibras (Figura 4d e 4f), aparentemente em boa interação com a matriz, logo a menor resistência mecânica apresentada pelos filmes híbridos deve estar relacionada com a porosidade, uma vez que vazios funcionam como concentradores de tensão. Na literatura também se encontram estudos que reportam esses “grãos” visíveis no MEV como esferulitos ^(17, 18), os quais também foram formados em filmes com elevada porosidade. Os autores relacionaram a porosidade com a taxa de evaporação do solvente.

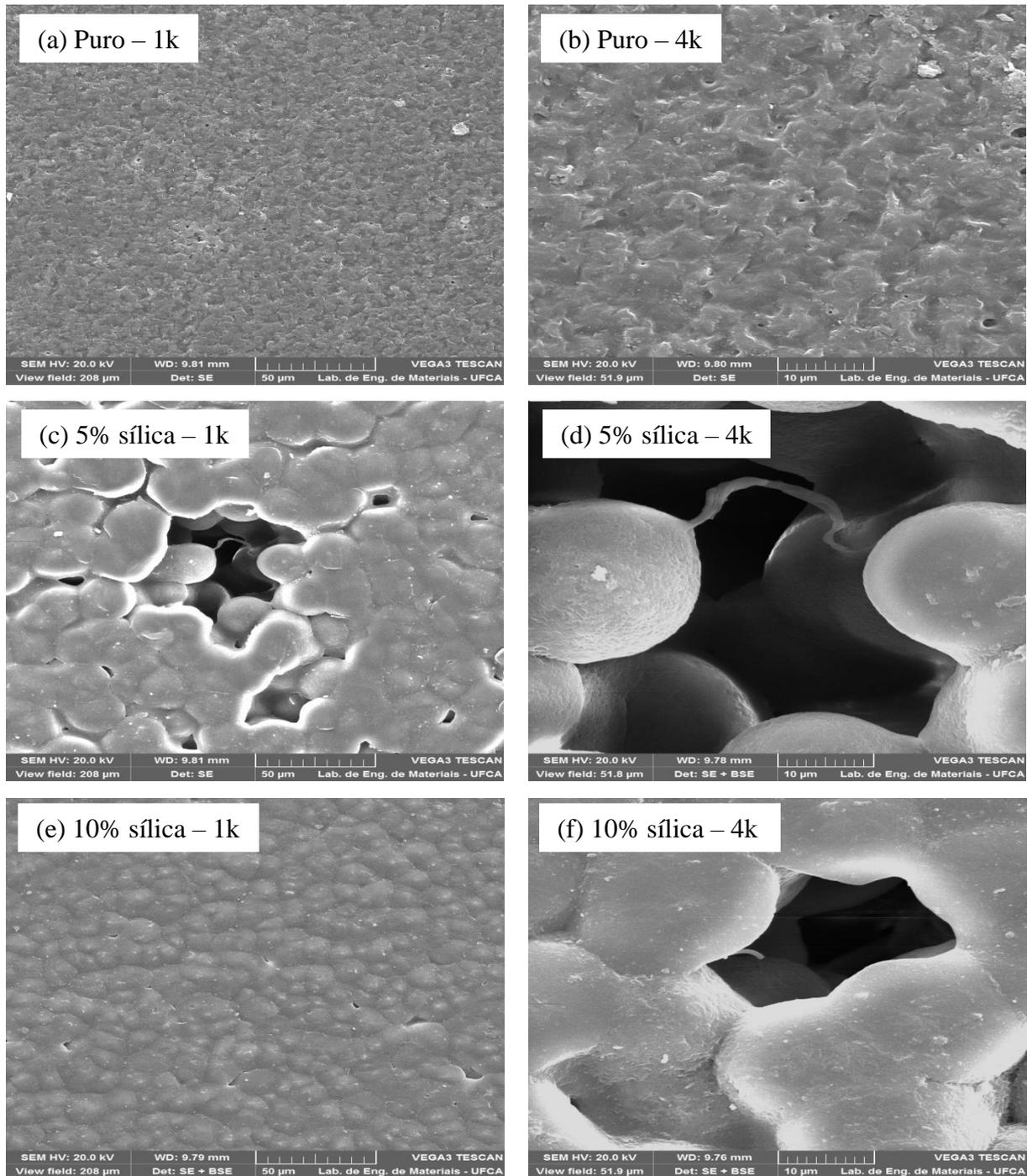


Figura 4 – Micrografia superficial de filmes de PA-6 formados na ausência e presença de nanofibras de sílica, com ampliação de 1000 e 4000 vezes.

CONCLUSÕES

A produção da nanofibra de sílica pelo método SBS foi realizada com sucesso. A partir da caracterização do material cerâmico foi possível perceber a eficácia de se utilizar o método de fiação por sopro em solução. As fibras produzidas estiveram

dentro dos padrões necessários para que fossem caracterizadas como “nano”. Os resultados dos ensaios de tração demonstraram que não houve melhoria nas propriedades mecânicas do material, possivelmente devido à porosidade que surgiu nos filmes com a adição de nanofibras. Porém, o aumento do teor de carga não afetou significativamente na concentração de tensão. A análise de MEV dos híbridos possibilita inferir que houve uma interação entre a carga e matriz, como também que a sílica atua como agente nucleante, promovendo um rearranjo estrutural na matriz, resultando no surgimento de esferulitos numa estrutura de considerável porosidade.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação Cearense de Apoio a Pesquisa-FUNCAP pelo incentivo financeiro para a realização deste estudo.

REFEÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA: ESTRATÉGIAS DE SÍNTESE DE MATERIAIS HÍBRIDOS. *Química Nova*, v. 27, n. 5, p. 798–806, 2004.
- (2) RONG, M. Z.; ZHANG, M. Q.; ZHENG, Y. X.; ZENG, H. M.; FRIEDRICH, K. Improvement of tensile properties of nano-SiO₂/PP composites in relation to percolation mechanism. *Polymer*, v. 42, p. 3301-3304, 2001.
- (3) YANG, M.; GAO, Y.; HE, J. P.; LI, H. M. Preparation of polyamide 6/silica nanocomposites from silica surface initiated ring-opening anionic polymerization. *Express Polymer Letters*, v.1, p. 433–442, 2007.
- (4) CHAE, D. W.; KIM, B. C. Effects of introducing silica particles on the rheological properties and crystallization behavior of poly(ethylene terephthalate). *J Mater Sci*, v. 42, p.1238–1244, 2007.
- (5) VELEIRINHO, B.; LOPES-DA-SILVA J. A. Application of electrospun poly(ethylene terephthalate) nanofiber mat to apple juice clarification. *Process Biochemistry*, v. 44, p. 353–356, 2009.
- (6) OLIVEIRA, J. E., MORAES, E. A., COSTA, R. G. F., AFONSO, A., MATTOSO, L. H. C., ORTOS, 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*, v. 122, p. 3396-3405, 2011.

(7) COSTA, R.G.F.; OLIVEIRA, J. E.; PAULA, G.F.; PICCIANI, P. H. S.; MEDEIROS, E. S.; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L. H.C. Eletrofiação de Polímeros em Solução - Parte I: Fundamentação Teórica. *Polímeros*, v. 22, p. 170-177, 2012.

(8) LI, D.; WANG, Y.; XIA, Y. Electrospinning of polymeric and ceramic nanofibers as uniaxially aligned arrays, *Nano Letters*, 3 (8), p.1167-1171, 2003.

(9) WU, H., LIN, D.; PAN, W. Fabrication, assembly, and electrical characterization of CuO nanofibers, *Applied Physics Letters*, 89, p. 133125-1 – 133125-3, 2006

(10) 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

(11) 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*, v.113, p. 2322–2330, 2009.

(12) WOJASI, M.; PILAREK, M.; CIACH, T. Comparative studies of electrospinning and solution blow spinning processes for the production of nano fi brous poly (L- lactic acid) materials for biomed- ical engineering. , v. 16, n. 2, 2011.

(13) RENEKER, D. H.; YARIN, A. L. Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer*, v. 49, n. 10, p. 2387–2425, 2008. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2008.02.002>>.

(14) ALMEIDA, I. S. Propriedades fotofísicas de filmes finos e polímeros conjugados como meio ativo de ganho e aplicações e dispositivos emissores de luz(OLEDS). , 2009.

(15) PEREIRA, P. A. R, Estudo de filmes poliméricos de complexos a base de tiofeno-schiff na construção de sensores eletroquímicos. Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em química. São José do Rio Preto, UNESP, SP. 2011.

(16) 21. LVOV, Y.; ARIGA, K.; ICHINOSE, I.; KUNITAKE, T.; Molecular Film Assembly via Layer-by-Layer Adsorption of Oppositely Charged Macromolecules (Linear Polymer, Protein and Clay) and Concanavalin A and Glycogen, *Thin Solid Films*, v. 284, p. 797-801, 1996.

- (17) JESUS, G. C.; Filmes Automontados do Cloreto de 3-n-Propilpiridínio Silsesquioxano e Ftalocianina de Cobre Obtidos pela Técnica LbL: Preparação, Caracterização e Aplicações, Dissertação (Mestrado em Química na área de Química Aplicada) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Paraná, 2009.
- (18) TEÓFILO, E. T.; FARIAS, R. M. C.; COSTA, D. L.; NEVES, G. A.; MEDEIROS, E. S.; MENEZES, R. R. Obtenção de Nanofibras Vinílicas pelo Método de Fiação por Sopro em Solução, in: Anais do XIV Latin American Symposium on Polymers – XII Ibero American Congress on Polymers, Porto de Galinhas, Out (2014).
- (19) NAGAMINE, S.; KOSAKA, K.; TOHYAMA, S.; OHSHIMA, M. Silica nanofiber with hierarchical pore structure templated by a polymer blend nanofiber and surfactant micelle. *Materials Research Bulletin*, v. 50, p. 108-112, 2014.
- (20) YU, H.; GUO, J.; ZHU, S.; LI, Y.; ZHANG, Q.; ZHU, M. Preparation of continuous alumina nanofibers via electrospinning of PAN/DMF solution. *Materials Letters*, v. 74, p. 247-249, 2012.
- (21) KRISANASAERANEE, M.; VONGSETSKUL, T.; RANGKUPAN, R.; SUPAPHOL, P. & WONGKASEMJIT, S. Preparation of ultrafine sílica fiber using electrospun poly(vinylalcohol)/ silatranecomposite fibers as precursor, *J. Am. Ceram. Soc.*, 91, 2830-2835. 2008.

OBTAINMENT OF SILICA NANOFIBER AND ITS PRELIMINAR INVESTIGATION AND ITS EFFECTS AS REINFORCEMENT IN POLYMERIC MATRIX

Silica as a reinforce is widely used fillers in polymers, and may confer flame retardant characteristics and improve mechanical properties. their use usually occurs as spherical nanoparticles or short fibers of. Studies using this reinforce in the form of nanofibers are promising. This analysis proposes to obtain sílica nanofibres by blowspinning method in solution (SBS), and investigate its application in polymeric matrix. To synthesize the silica nanofibers it was used a precursor solution that has been subjected to SBS process and calcined for forming the sílica layer. The DR-X indicated the obtainment of amorphous sílica phase and SEM showed the the fibers are at the nanometer scale. Silica nanofibers were incorporated into filmogenic solution Polyamide 6. Preliminary results showed no improvement in mechanical properties. Future stages propose to verify that the surface chemical modification of silica nanofibers enables interaction charge / matrix.

Keywords: nanofiber, sílica, SBS, polymer.