

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA**

TIAGO CESAR GIMENES

**FABRICAÇÃO DE MEMBRANAS FIBROSAS DE COMPÓSITO PVDF/TiO₂
PELO MÉTODO DE FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO**

Ilha Solteira
2015

TIAGO CESAR GIMENES

**FABRICAÇÃO DE MEMBRANAS FIBROSAS DE COMPÓSITO
PVDF/TiO₂ PELO MÉTODO FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia – UNESP - Campus de Ilha Solteira, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.
Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada

Prof. Dr. Fernando R. de Paula
Orientador

Ilha Solteira

2015

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

G491f Gimenes, Tiago Cesar .
 Fabricação de membranas fibrosas de compósito PVDF/TiO₂ pelo método
de fiação por sopro em solução / Tiago Cesar Gimenes. -- Ilha Solteira: [s.n.],
2015
 83 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de
Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria
Condensada , 2015

Orientador: Fernando R. de Paula
Inclui bibliografia

1. Fiação por sopro em solução. 2. Membranas de PVDF. 3. Membranas de
PVDF/TiO₂. 4. Membranas de TiO₂.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Fabricação de membranas fibrosas de composto PVDF/TiO₂, pelo método fiação por sopro em solução

AUTOR: TIAGO CESAR GIMENES

ORIENTADOR: Prof. Dr. FERNANDO ROGERIO DE PAULA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais ,
Área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. FERNANDO ROGERIO DE PAULA
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. LUIZ FRANCISCO MALMONGE
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. Michael Jones da Silva
Departamento de Engenharia de Energia / UNESP - Câmpus Experimental de Rosana

Data da realização: 10 de abril de 2015.

**Dedico este trabalho aos meus pais, pois sem dúvida nenhuma, se estou
onde estou e aonde chegarei, foi e será sempre devido a eles:**

Valdecir Adão Gimenes

e

Inês Alves da Silva Gimenes

Agradecimentos

Agradeço a Deus pelas oportunidades concebidas em minha vida...

Agradeço aos meus pais (Valdecir e Inês) e ao meu irmão (Leandro), obrigado por sempre estar presente em todos os momentos da minha vida, seja eles bons ou difíceis...

Agradeço ao professor Fernando por me aceitar como seu orientado e pelo crescimento que tem me proporcionado, tanto profissional como pessoal...

Agradeço a todos os professores do departamento que tenham contribuído de maneira direta ou indireta em meu trabalho e em minha formação...

Agradeço aos meus amigos: Leandro, Alexsander, Eder, Rodolfo, Ricardo, Maycon, Felipe, Alex, Lincon e Luiz Affonso, por me ajudar com o trabalho e pelas conversas de distração...

Agradeço as minhas amigas: Helena (amiga desde a graduação), Edna Spada, Tayla, Maiara, Mariana, Vanessa e Daniela, pelos momentos bons de descontração que passamos juntos...

Agradeço a todos os demais amigos e amigas que me fizeram crescer, como não cabe o nome de todos nesta página e para não cometer o erro de esquecer alguém, fica assim subentendido, mas eu não me esqueci de vocês...

Agradeço a Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul “UEMS”, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” “UNESP”, a CAPES, INEO, Departamento de Física e Química “DFQ” e ao Programa de Pós Graduação de Ciência dos Materiais “PPG.CM” por contribuírem em minha formação profissional, pessoal e pelos auxílios financeiros concedidos...

Obrigado a Todos!!!

“Se A é o sucesso, então A é igual a X mais Y mais Z. O trabalho é X; Y é o lazer e Z é manter a boca fechada”

(Albert Einstein)

RESUMO

Membranas poliméricas de PVDF, PVDF/TiO₂ e PVDF/TiP foram obtidas com êxito pela técnica de fiação por sopro em solução. Inicialmente foi realizado um estudo sobre a influência da concentração de PVDF em solução de DMF, na obtenção de membranas de PVDF puras. As micrografias obtidas destas membranas mostraram que a variação da concentração do PVDF influencia a morfologia e o diâmetro das nanofibras. Os resultados obtidos por difratometria de raios X mostraram a presença da fase β polar do PVDF. A influência da incorporação de TiO₂ em solução de PVDF/DMF também foi estudada. As micrografias obtidas das nanofibras de PVDF/TiO₂ mostraram que as incorporações não afetam a morfologia. As nanofibras, se apresentaram aleatoriamente dispersas, homogêneas e sem uma orientação preferencial. As análises por difratometria de raios X realizadas nas nanofibras identificaram a fase β do PVDF e a fase anatase do TiO₂. As micrografias das nanofibras puras de PVDF/TiP apresentaram morfologias homogêneas, rugosas e sem o aparecimento de contas. Também foram obtidas nanofibras puras de TiO₂. Essas nanofibras foram obtidas após o processo de queima das mantas de PVDF/TiP. As nanofibras puras de TiO₂ apresentaram uma morfologia que varia de acordo com o tratamento térmico recebido. Para as nanofibras tratadas termicamente a 400, 600 e 800 °C, as morfologias apresentadas são formadas pela união dos grãos de TiO₂. As nanofibras tratadas a 1000 °C apresentaram uma morfologia lisa e a formação de nanofibras ocas. A difratometria de raios X das nanofibras de TiO₂ identificou picos característicos da fase cristalográfica anatase nas amostras tratadas a 400 e 600 °C. Para o tratamento a 800 °C é observado além da fase anatase a fase rutilo em menor proporção. No entanto, nas nanofibras tratadas a 1000 °C é observado apenas a fase rutilo. As mantas de PVDF obtidas neste trabalho podem ser utilizadas na área de filtração e com a incorporação de TiO₂ podem agregar propriedades fotocatalíticas. As nanofibras de TiO₂ puro também podem ser utilizadas em aplicações associado com a fotocatalise e também em células fotovoltaicas híbridas que utilizam o TiO₂ como acceptor de elétrons.

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

Abstract

PVDF, PVDF/TiO₂ and PVDF/TiP membrane of were successfully prepared by solution blow spinning method. A study on the influence of concentration of PVDF in DMF, to obtain PVDF nanofibers without incorporation of nanoparticles was performed. The micrographs show that the variation of PVDF concentration influences the morphology and the diameter of the nanofibers. The results obtained by diffraction X-ray showed the presence of the β -phase of PVDF. The influence of TiO₂ incorporated in the PVDF/DMF solution was studied. The micrographs PVDF/TiO₂ nanofibers showed that the incorporation do not affect the morphology, they present randomly dispersed, homogeneous and without a preferred orientation. X-ray diffraction identified the β phase of PVDF and the anatase phase of TiO₂. The micrographs PVDF/TiP nanofibers showed homogeneous morphology, and without the appearance of beads. Also obtained were pure TiO₂ nanofibers. The TiO₂ nanofibers were obtained after the burning of PVDF/TiP nanofibers. The nanofibers produced presented a morphology dependent of heat treatment. Nanofibers heat treated at 400, 600 and 800 °C are formed by the union of TiO₂ grains. However, the nanofibers obtained at 1000 °C are smooth and hollow. The X-ray diffraction of TiO₂ nanofibers identified the anatase phase in the samples obtained at 400 and 600 °C. The sample obtained at 800 °C was observed anatase and rutile in lower proportion. In nanofibers obtained at 1000 °C was observed only rutile phase. PVDF blankets those obtained in this work can be used as filters and the TiO₂ incorporation can add the photocatalytic property. The pure TiO₂ nanofibers can also be used in photocatalysis and in hybrid cells using the TiO₂ as electron acceptor.

Keywords: Solution blow spinning. PVDF membrane. PVDF/TiO₂ membrane. TiO₂ membrane.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Publicações relacionadas à nanofibras nos últimos anos.....	16
Figura 2- Algumas aplicações relacionadas à nanofibras poliméricas.....	17
Figura 3- Processo de Eletrofiação.....	20
Figura 4- Variações do jato polimérico à medida que se aumenta o potencial elétrico do sistema.....	21
Figura 5- Aparato experimental do processo da técnica FSS.....	24
Figura 6- Funcionamento do bico concêntrico para técnica de FSS.....	25
Figura 7- (a) Técnica de fiação por sopro em solução. (b) Técnica de eletrofiação	28
Figura 8- Monômero VDF e a unidade repetitiva do PVDF.....	29
Figura 9- Estrutura semicristalina do PVDF.....	31
Figura 10- (a) Representação da célula unitária e (b) Representação esquemática das cadeias do PVDF – α	32
Figura 11- (a) Representa a célula unitária da fase unitária β e (b) Configuração das cadeias do PVDF na fase β	33
Figura 12- (a) Conformação $T_3CT_3C^-$ da fase γ . (b) Representação esquemática da fase γ – PVDF. (c) Célula unitária da fase γ	34
Figura 13- (a) Conformação $TCTC^-$ da fase δ . (b) Representação esquemática da célula unitária da fase δ	35
Figura 14- Estrutura cristalina da fase Bruquita do TiO_2	36

Figura 15- Estrutura cristalina da fase anatase do TiO_2	37
Figura 16- Estrutura cristalina da fase rutilo do TiO_2	38
Figura 17- Esquema representativo da partícula de um semicondutor. BV: Banda de valência; BC: Banda de condução.....	39
Figura 18- Reflexão de um feixe de raios X por dois planos paralelos, separados por uma distância d.....	46
Figura 19- Micrografia da manta obtida pela técnica de FSS, contendo a concentração em massa de 10,0% de PVDF, mantendo fixo os demais parâmetros. Ampliações: (a) 15000 vezes e (b) 3000 vezes.....	50
Figura 20- Micrografias da manta obtida pela técnica de FSS, contendo a concentração em massa de 12,5% de PVDF, mantendo fixo os demais parâmetros. Ampliações: (a) 15000 vezes e (b) 3000 vezes.....	51
Figura 21- Micrografias da manta obtida pela técnica de FSS, contendo a concentração em massa de 15,0% de PVDF, mantendo fixo os demais parâmetros. Ampliações: (a) 15000 vezes e (b) 3000 vezes.....	51
Figura 22- Micrografias da manta obtida pela técnica de FSS, contendo a concentração em massa de 17,5% de PVDF, mantendo fixo os demais parâmetros. Ampliações: (a) 15000 vezes e (b) 3000 vezes.....	52
Figura 23- Micrografias da manta obtida pela técnica de FSS, contendo a concentração em massa de 20,0% de PVDF, mantendo fixo os demais parâmetros. Ampliações: (a) 15000 vezes e (b) 3000 vezes.....	52

Figura 24- Micrografias da manta obtida pela técnica de FSS, contendo a concentração em massa de 25,0% de PVDF, mantendo fixo os demais parâmetros. Ampliações: (a) 15000 vezes e (b) 3000 vezes.....	53
Figura 25- Micrografias da manta obtida pela técnica de FSS, contendo a concentração em massa de 30,0% de PVDF, mantendo fixo os demais parâmetros. Ampliações: (a) 15000 vezes e (b) 3000 vezes.....	54
Figura 26- (a) Micrografia da manta obtida pela técnica de FSS, contendo a incorporação de 0,1 g de TiO ₂ , mantendo fixo os demais parâmetros, com uma ampliações de 15000 vezes. (b) Distribuição das fibras e seus valores médios.....	56
Figura 27- (a) Micrografia da manta obtida pela técnica de FSS, contendo a incorporação de 0,2 g de TiO ₂ , mantendo fixo os demais parâmetros, com uma ampliações de 15000 vezes. (b) Distribuição das fibras e seus valores médios.....	56
Figura 28- (a) Micrografia da manta obtida pela técnica de FSS, contendo a incorporação de 0,3 g de TiO ₂ , mantendo-se fixo os demais parâmetros, com uma ampliações de 15000 vezes. (b) Distribuição das fibras e seus valores médios.....	57
Figura 29- (a) Micrografia da manta obtida pela técnica de FSS, contendo a incorporação de 0,4 g de TiO ₂ , mantendo-se fixo os demais parâmetros, com uma ampliações de 15000 vezes. (b) Distribuição das fibras e seus valores médios.....	57

Figura 30- (a) Micrografia da manta obtida pela técnica de FSS, contendo a incorporação de 0,5 g de TiO ₂ , mantendo-se fixo os demais parâmetros, com uma ampliações de 15000 vezes. (b) Ao lado encontra-se a distribuição das fibras e seus valores médios.....	58
Figura 31- (a) Micrografia da manta obtida pela técnica de FSS, contendo a incorporação de 0,6 g de TiO ₂ , mantendo-se fixo os demais parâmetros, com uma ampliações de 15000 vezes. (b) Ao lado encontra-se a distribuição das fibras e seus valores médios.....	59
Figura 32- (a) Micrografia da manta obtida pela técnica de FSS, contendo a incorporação de 0,7 g de TiO ₂ , mantendo-se fixo os demais parâmetros, com uma ampliações de 15000 vezes. (b) Ao lado encontra-se a distribuição das fibras e seus valores médios.....	59
Figura 33- Micrografias das fibras obtidas pela técnica de FSS. Ampliações: (a) 70000 vezes, (b) 15000 vezes.....	61
Figura 34- Nanofibras puras de TiO ₂ obtidas após o tratamento de 400 °C.....	62
Figura 35- Nanofibras puras de TiO ₂ obtidas após o tratamento de 600 °C.....	62
Figura 36- Nanofibras puras de TiO ₂ obtidas após o tratamento de 800 °C.....	63
Figura 37- Nanofibras puras de TiO ₂ obtidas após o tratamento de 1000 °C.....	63
Figura 38- Difratoograma da manta nanofibrosa contendo a solução de 20,0% de PVDF.....	65
Figura 39- Difratoograma de raios X do pó de TiO ₂ utilizado nas incorporações das nanofibras poliméricas.....	66

Figura 40- Difractometria de Raios X das mantas nanofibrosas de PVDF/TiO ₂ 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.....	67
Figura 41- Difractometria de Raios X da manta pura de Tip, obtida após tratamento térmico: (a) 400 °C, (b) 600 °C, (c) 800 °C e 1000 °C.....	68
Figura 42- Análises termogravimétrica da manta contendo 20% de PVDF	69
Figura 43- Análises térmicas (gravimétrica e diferencial) das nanofibras de PVDF/TiO ₂	70
Figura 44- Análises térmicas (gravimétrica e diferencial) das nanofibras de PVDF/TiP.....	71
Figura 45- Curvas da degradação fotocatalítica das nanofibras de PVDF contendo diferentes incorporações de TiO ₂ : (a) Corante: Rodamina B; (b) 0,3 g; (c) 0,5 g; (d) 0,6g; (e) 0,7 gde TiO ₂	73
Figura 46- Curvas da degradação fotocatalítica das nanofibras de TiO ₂ : (a) Corante: Rodamina B; (b) Nanofibra de TiO ₂ (Anatase).....	74

LISTA DE ABREVIações

PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
DMF	N, N, Dimetilformamida
TiO ₂	Dióxido de Titânio
TiP	Isopropóxido de Titânio
VDF	Fluoreto de Vinilideno
PE	Polietileno
PTFE	Politetrafluoretileno
THF	Tetrahidrofurano
TiSO ₅	Oxisulfato de Titânio
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio
P	Pressão
ω	Velocidade de rotação do coletor
D	Distância de trabalho
β	Taxa de injeção da solução polimérica
TGA	Análise termogravimétrica

SUMÁRIO

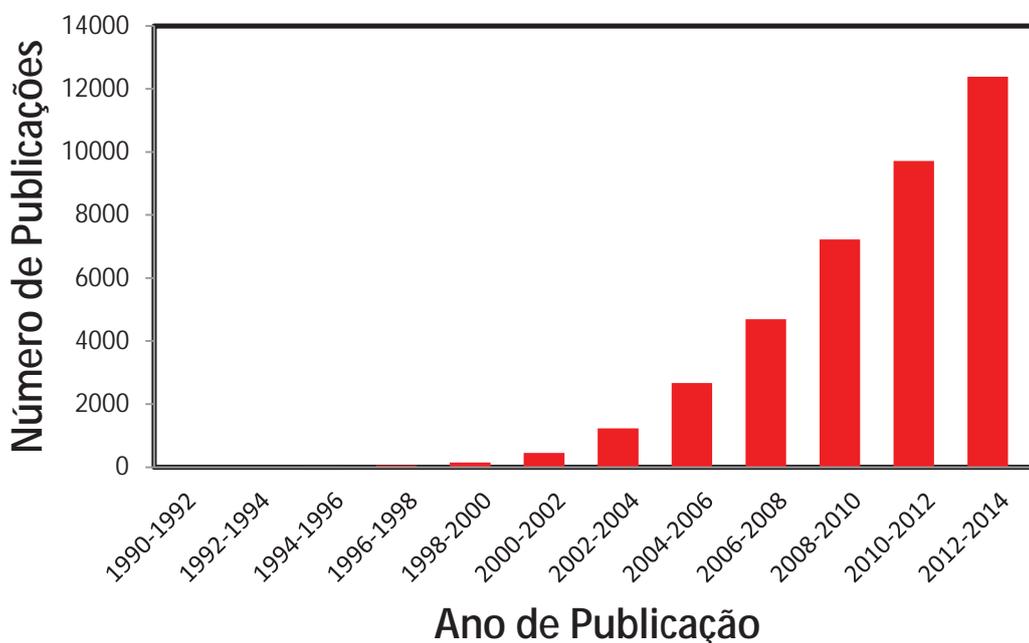
1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	ELETROFIAÇÃO	19
2.1.1	Parâmetros da solução	22
2.1.2	Parâmetros de processamento	23
2.1.3	Parâmetros ambientais	23
2.2	FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO (FSS)	24
2.3	FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO Vs ELETROFIAÇÃO	27
2.4	POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) (PVDF)	29
2.4.1	Fase α	31
2.4.2-	Fase β	32
2.4.3	Fase γ	34
2.4.4	Fase δ	35
2.5	DIÓXIDO DE TIÂNIO	36
2.6	FOTOCATÁLISE	38
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	42
3.1	MATERIAIS	42
3.2	MÉTODOS	42
3.2.1	Obtenção de nanofibras puras de PVDF	42
3.2.2	Preparação de TiO_2 pó	43
3.2.3	Obtenção de nanofibras PVDF/ TiO_2	43
3.2.4	Obtenção de nanofibras puras de TiO_2	44
4	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	45
4.1	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	45
4.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	46
4.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	47
4.4	ENSAIO FOTOCATALITICO	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	49
5.1.1	Microscopia eletrônica de varredura das mantas de PVDF	49

5.1.2	Microscopia eletrônica de varredura das mantas de PVDF/TiO₂	54
5.1.3	Microscopia eletrônica de varredura das mantas de PVDF/TiP e TiO₂	60
5.2	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	64
5.2.1	Difratometria de raios X da manta contendo 20% de PVDF	64
5.2.2	Difratometria de raios X das mantas de PVDF/TiO₂	65
5.2.2	Difratometria de raios X das mantas de TiP	67
5.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	69
5.3.1	Análise termogravimétrica da manta contendo 20% de PVDF	69
5.3.2	Análise termogravimétrica da manta de PVDF/TiO₂	70
5.3.3	Análise termogravimétrica da manta de PVDF/TiP	71
5.4	ANÁLISES FOTOCATALÍTICAS	72
5.4.1	Análise fotocatalítica das nanofibras de PVDF/TiO₂	72
5.4.2	Análise fotocatalítica das nanofibras de TiO₂	73
6	CONCLUSÃO	75
	REFERÊNCIAS	78

1 INTRODUÇÃO

Controlar a estrutura e o comportamento da matéria no que concerne a átomos e moléculas é um dos principais motivos dos estudos realizados para o desenvolvimento da nanotecnologia. Este domínio oferece a possibilidade de compreender novos fenômenos e de criar novas propriedades que podem ser utilizadas em escalas microscópicas e macroscópicas com funcionalidades excepcionais nunca antes obtidas. O desenvolvimento da nanotecnologia tem e continuará tendo, impactos na vida de todos nós. As inúmeras aplicações existentes neste ramo estão relacionadas com o desenvolvimento de nanomateriais, tais como as nanofibras poliméricas, que vêm se destacando nas últimas décadas. Este destaque se deve as suas propriedades, como um alto desempenho mecânico, porosidade, uma elevada área superficial, isolamento térmico e acústico¹. Estas propriedades são responsáveis pelo crescimento das publicações realizadas nesta área, como pode ser visto na Figura 1.

Figura 1- Publicações relacionadas à nanofibras nos últimos anos.

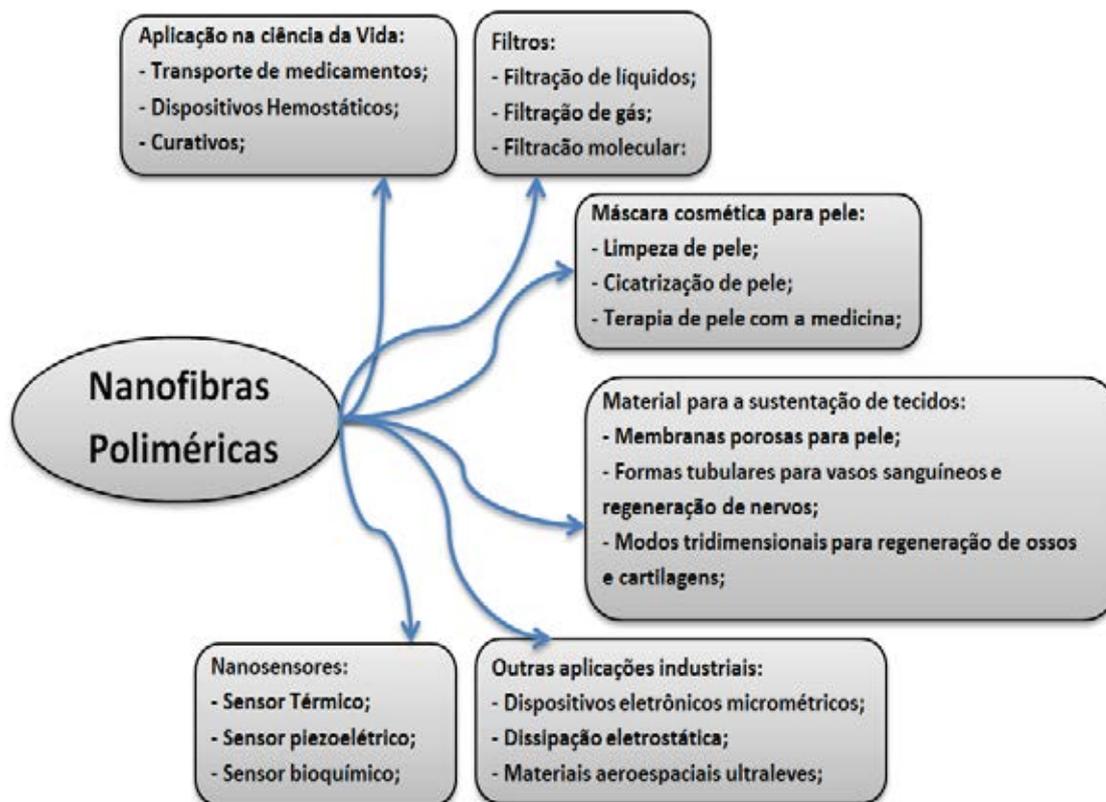


Fonte: Próprio autor.

Outro motivo pelo interesse em nanofibras poliméricas está no aumento das áreas de suas aplicações, como em filtros, ciência da vida, máscara

cosmética para a pele, material para a sustentação de tecidos, nanosensores e aplicações industriais¹ (Figura 2).

Figura 2- Algumas aplicações relacionadas à nanofibras poliméricas.



Fonte: Huang¹ (2003).

Atualmente o mercado comercial trabalha com inúmeras técnicas para a obtenção de nanofibras poliméricas, como a automontagem, síntese de molde, separação de fases entre outras. Dentre as técnicas mais utilizadas, a eletrofiação se destaca. A ideia chave deste processo é a utilização de altos campos elétricos para a produção de fibras a partir de um polímero fundido ou solução polimérica^{2,3}.

Recentemente outra técnica de obtenção de nanofibras, denominada de fiação por sopro em solução (FSS), foi desenvolvido⁴. Empregando conceitos de eletrofiação e fiação convencional, fibras são obtidas a partir de polímero no estado fundido ou em solução. Quando comparada com a técnica de eletrofiação, esta nova técnica processa de forma mais eficiente, micro e nanofibras com igual qualidade, no entanto, sem o uso de altas voltagens, além de apresentar um

período de processamento mais rápido, cerca de 100 vezes, dependendo do material a ser utilizado⁵.

No processo de fiação um dos polímeros mais utilizados como matriz polimérica é o Poli(fluoreto de Vinilideno) (PVDF). Este polímero é semicristalino, possui alto peso molecular, resistente a vários ácidos agressivos e solventes. Também possui resistência a radiação nuclear e ultravioleta. Além do mais, apresenta estabilidade térmica, constante dielétrica alta e propriedade piezoelétrica^{6,7}. Devido a essas propriedades o PVDF se tornou presente 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}.

A utilização de matrizes poliméricas, como o PVDF, possibilita a incorporação de vários tipos de materiais em nanofibras, tais como nanopartículas de metais e óxidos¹⁰. Neste trabalho foi incorporado na matriz polimérica nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2). O TiO_2 é um semicondutor e apresenta três formas cristalinas principais, rutilo, anatase e broquita. 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 e cosméticos^{11,12}. Outra aplicação de grande importância para o TiO_2 é em fotocatalise^{13,14}. Em especial esta propriedade tem grande interesse ambiental pelo fato de oxidar um amplo espectro de compostos orgânicos, além de ser ativada por radiação solar, o que o torna uma alternativa menos agressiva ao meio ambiente e de custo mais acessível.

Dada à importância das nanofibras, este trabalho teve como proposta inicial estudar os parâmetros de obtenção de nanofibras poliméricas de PVDF e PVDF/ TiO_2 , obtidas pela técnica de FSS. Também foi estudado os parâmetros de obtenção de nanofibras de PVDF/TiP e pós-queima nanofibras de TiO_2 puro.

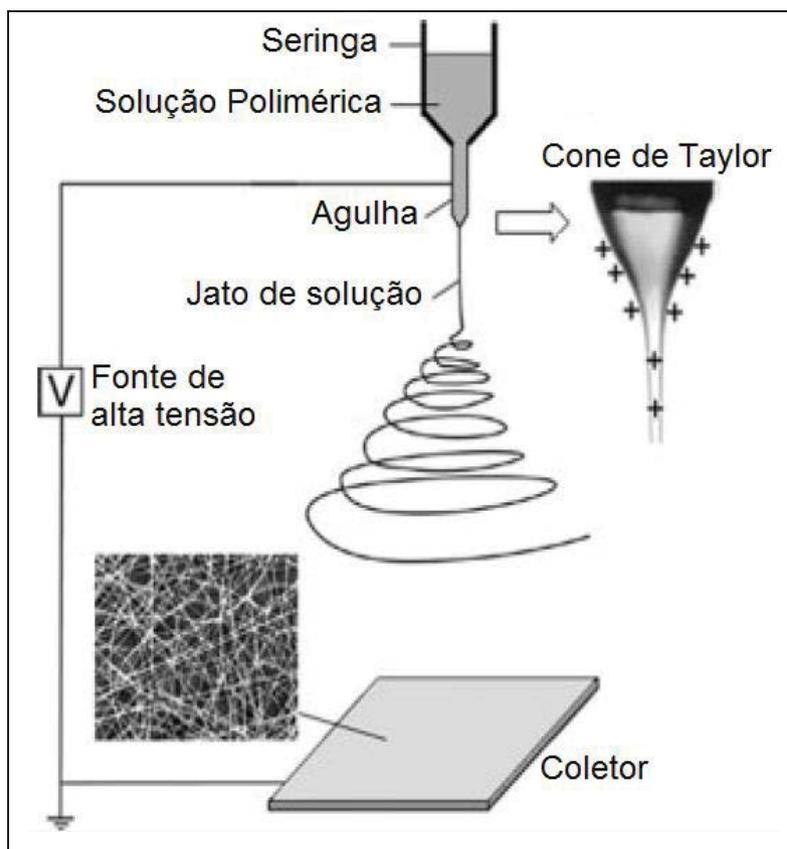
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ELETROFIAÇÃO

A primeira descrição reconhecida como processo de eletrofiação ou electrospinning, foi realizada em 1902 por J.F Cooley nos Estados Unidos e sua patente foi intitulada como “Aparelho para dispersar eletricamente as fibras”. No desenvolvimento de seu processo, Cooley detectou três pontos importantes: (i) o líquido deve ser suficientemente viscoso, (ii) o solvente deve ser volátil para evaporar, permitindo assim a regeneração do sólido e (iii) a intensidade do campo elétrico afeta o processo de obtenção de fibras. Doze anos após as contribuições de J.F Cooley, John Zeleny publicou um trabalho sobre o comportamento de gotas nas extremidades de capilares metálicos, sendo o primeiro modelo matemático sobre o assunto¹⁵. Outro desenvolvimento matemático de grande importância sobre a base teórica de eletrofiação ocorreu na década de 1960 quando Sir Geoffrey Ingram Taylor, modelou matematicamente o cone formado pela gota do fluido sobre efeito da ação de um campo elétrico, conhecido hoje por cone de Taylor¹⁵.

O processo de eletrofiação passou a ser utilizado com a finalidade de se obter materiais nanoestruturados somente na década de 90, quando Doshi e Reneker em 1995, conseguiram obter fibras com diâmetros em escalas nanométricas³. Um aparato experimental típico do processo de eletrofiação é composto por uma fonte de alta tensão, um coletor e uma seringa com bico metálico (Figura 3). Para o processamento da técnica de eletrofiação, utiliza-se altas tensões de 5 a 50 kV para criar um campo elétrico entre a gota do polímero localizada na ponta do tubo capilar e a placa coletora. Para que essa diferença de potencial aconteça, conecta-se um eletrodo ao tubo capilar e outro ao coletor. Aumentando a tensão elétrica, o campo se intensifica causando a formação de uma gota que pende na ponta do capilar, forçando o seu alongamento^{2,3}.

Figura 3- Processo de Eletrofiação.

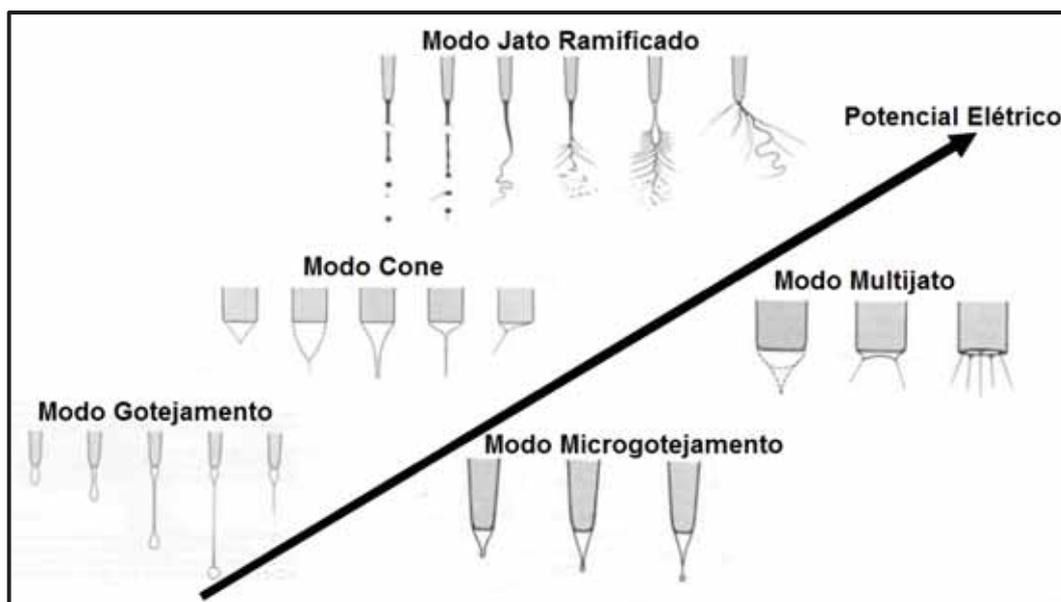


Fonte: Sigmund³ (2006).

Aumentando a diferença de potencial, a tensão elétrica do sistema torna-se muito maior que a tensão superficial da solução, assim, a carga elétrica que surge na superfície livre do fluido interage com o campo elétrico externo resultando na emissão de um jato de solução, este por sua vez assume um perfil cônico, conhecido por Cone de Taylor¹⁶. Durante o percurso da ponta do capilar até a placa coletora, denominado de distância de trabalho, o fluido é acelerado pela diferença de potencial e se torna cada vez mais fino até começar a se alongar. No processo, à medida que o jato se torna instável, ele começa a adotar movimentos circulares, que aumentam de diâmetro à medida que se aumenta a instabilidade^{17,18}. Durante o trajeto, cargas de repulsão radiais são aplicadas sobre o fluido ocasionando divisões em pequenos filamentos. Estes múltiplos e minúsculos filamentos dão origem, após a evaporação do solvente, as nanofibras².

A eficácia do processo de eletrofiação está intimamente ligada com o desempenho do jato polimérico¹². Diferentes jatos poliméricos são produzidos com o aumento da voltagem (Figura 4). O primeiro é modo gotejamento, este se dá na ausência de um campo elétrico no qual a solução flui gota a gota. No segundo modo, já na presença do campo elétrico, ocorre o aumento da frequência de gotejamento e o tamanho da gota passa a diminuir, este modo é denominado de microgotejamento. O próximo jato é o modo cone, a gota ao sair do capilar é deformada pelo campo elétrico assumindo um formato cônico. O modo multijato e modo ramificado ocorrem em potenciais maiores, causando maiores instabilidades nos jatos¹⁹.

Figura 4- Variações do jato polimérico à medida que se aumenta o potencial elétrico do sistema.



Fonte: Wilhelm¹⁹ (2004).

Vários parâmetros de processamento são considerados e analisados para que se tenha um bom desempenho no processo de eletrofiação. De maneira geral, esses parâmetros são classificados em três categorias: (i) Parâmetros da solução, neste tópico se estudam as propriedades das soluções utilizadas como matéria prima para o processo de eletrofiação. (ii) Parâmetros de processamento, esses parâmetros estão associados com o desing, a geometria e o funcionamento do aparelho de eletrofiação. (iii) Parâmetros ambientais, como o meio atmosférico

no qual o aparato está inserido e outras condições de processamentos locais¹⁵. Todos os parâmetros apresentados anteriormente serão discutidos a seguir.

2.1.1 Parâmetros da solução

As soluções selecionadas para o processo de eletrofiação são analisadas de acordo com as suas propriedades, como a concentração, condutividade, volatilidade, constante dielétrica e a tensão superficial. A volatilidade é uma propriedade importante para materiais que serão utilizados como solventes. Quando o solvente apresenta uma volatilidade muito baixa, obtêm-se fibras úmidas e com elevados diâmetros. Porém, solventes que apresentam uma volatilidade alta, afetam diretamente o processamento de eletrofiação causando a solidificação da solução na ponta do tubo capilar, impedindo a formação do jato polimérico e acarretando na má formação de fibras¹⁵.

Outro parâmetro de solução para o processo de eletrofiação que deve ser analisado é a tensão superficial. Este por sua vez quase não apresenta um efeito significativo sobre as propriedades finais das fibras produzidas. Entretanto é possível a sua modificação por meio de aditivos, favorecendo a formação de fibras lisas¹⁵.

A condutividade também é um parâmetro, que assim como a tensão superficial, pode ser modificada por meio de aditivos. Para soluções que apresentam baixas condutividades adicionam-se sais iônicos, obtendo uma melhor formação do jato polimérico¹⁵.

Um dos parâmetros mais importante para o desenvolvimento do processo de eletrofiação é a concentração do polímero, devido à interação soluto-solvente, essas interações viabilizam diminuir as instabilidades do fluído e os rompimentos das fibras. Para concentrações muito baixas, ocorre o risco de não haver formação de fibras e para concentrações muito altas, aumenta-se a probabilidade de se obter fibras com um maior percentual de contos. À medida que se aumenta a concentração polimérica em uma solução, aumenta-se a viscosidade. A viscosidade é um parâmetro importante tanto para a iniciação do jato polimérico, quanto para as propriedades finais das fibras. A viscosidade também apresenta

uma influência significativa sobre o diâmetro das fibras, pois à medida que a viscosidade das soluções aumenta, aumenta-se também o diâmetro da fibra¹⁵.

2.1.2 Parâmetros de processamento

As variáveis típicas dos parâmetros de processamento para o processo de eletrofiação são: o potencial eletrostático, a distância de trabalho e a taxa de injeção da solução. O potencial eletrostático tem influência sobre a morfologia final da fibra obtida, sendo que, quando há um aumento do potencial eletrostático, pode resultar na obtenção de fibras mais finas. Quando se altera o potencial eletrostático e a distância de trabalho, altera-se de forma direta a força do campo elétrico, uma vez que estas alterações resultam na mudança da intensidade do campo aplicado¹⁵.

Ao alterar somente a distância de trabalho, altera-se também o tempo de voo da fibra, em alguns casos, quando se aumenta a distância de trabalho, resulta-se em fibras mais finas, devido a um tempo de voo maior, neste caso, as fibras sofrem um processo de estiramento mais longo. Em outros casos, o aumento da distância de trabalho resulta em fibras mais grossas devido à redução do campo elétrico. No entanto, distâncias muito longas ou curtas alteram a intensidade do campo elétrico, dificultando a estabilidade do jato¹⁵.

Outro parâmetro importante que apresenta influências significativas nas morfologias das fibras obtidas é a taxa de injeção de solução. Para uma taxa de injeção muito baixa, as morfologias finais resultam em fibras com diâmetros menores e umidade baixa, para uma taxa de injeção muito alta, obtêm-se fibras mais espessas, porém com um número maior de contas¹⁵.

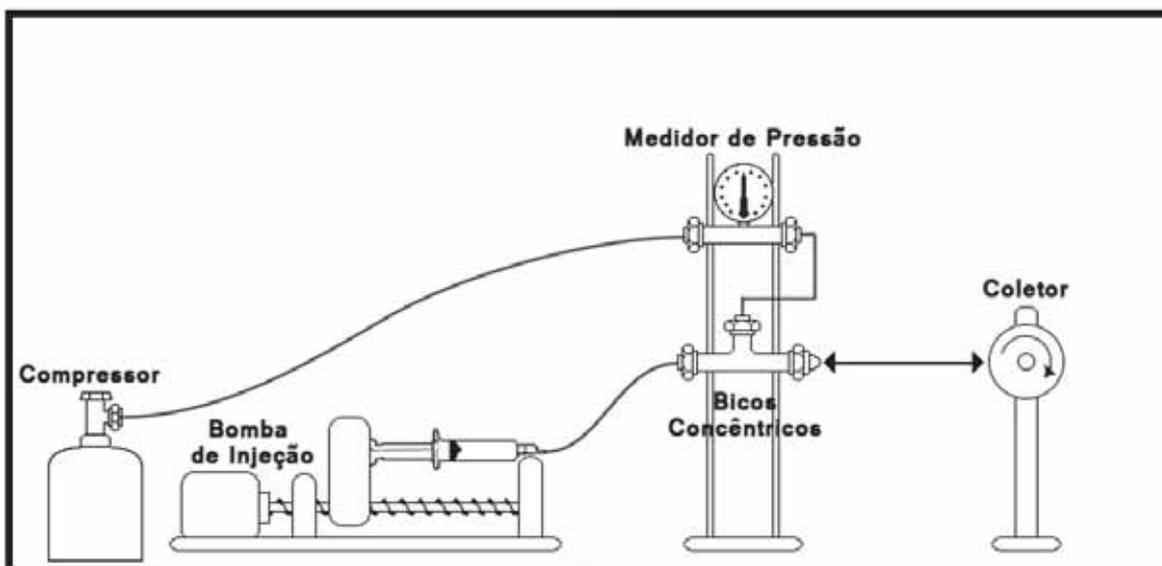
2.1.3 Parâmetros ambientais

Os parâmetros ambientais podem ser divididos entre as condições de processamento locais e o meio atmosférico no qual o aparato está inserido. O aumento da temperatura no ambiente de trabalho resulta em uma evaporação mais rápida do solvente, para estas condições, não há a necessidade da utilização de solventes que possuem volatilidade alta¹⁵.

2.2 FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO (FSS)

A técnica de fiação por sopro em solução (FSS) ou “solution blow spinning”, surgiu com o intuito de descrever um novo processo de extrusão por sopro, com a capacidade de produzir micro e nanofibras com diâmetros semelhantes as fibras produzidas por processos de eletrofiação, no entanto sem o uso de altas tensões. Inicialmente reportada por Medeiros et.al.⁴ em 2008, seu aparato experimental é constituído por bocal, fonte de gás comprimido (nitrogênio, argônio ou ar), medidor de pressão, seringa hipodérmica, sistema de injeção automatizada, aparelho de pulverização, que consiste de dois bicos concêntricos e coletor com velocidade de rotação controlável^{4,5}, como demonstrado na Figura 5.

Figura 5- Aparato experimental do processo da técnica de FSS.



Fonte: Medeiros⁴ (2009).

No processo de FSS, a solução polimérica é injetada através do bico interno a uma taxa de injeção constante. A geometria do bico concêntrico cria uma região de baixa pressão ao redor do bico interno, favorecendo que a solução adote um formato cônico. As diferenças de pressão causada pelo fluxo de ar entre o canal interno e o canal externo dão origem às forças de arraste, fazendo com que a gota presente no bico injetor, sofra deformação, sendo em seguida estirada, formando um jato de solução polimérica. O jato de solução polimérica estirado

pela força de arraste percorre a distância de trabalho até atingir o coletor, neste percurso, o solvente é evaporado e o polímero estirado, gerando as fibras^{4,20}.

O funcionamento do bico utilizado na técnica de FSS, pode ser explicado com base no princípio de Bernoulli para escoamentos de fluidos (Equação 1), na qual mudanças na pressão do sistema resultam em mudanças na energia cinética do fluido em escoamento²¹, ver Figura 6. Matematicamente temos:

$$P + \rho gh + \frac{1}{2} \rho v^2 = \text{cte} \quad (1)$$

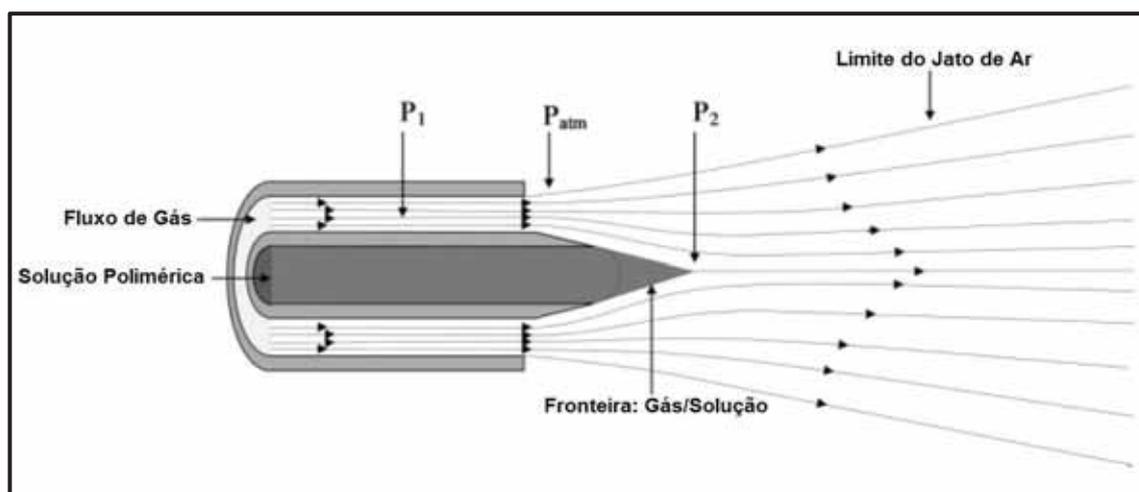
Na Equação 1, P corresponde à pressão, ρ a densidade do fluido, g a aceleração da gravidade, h altura e v a velocidade do fluido. Aplicando a equação de Bernoulli, temos a pressão (P_1) para região interna do bico externo e a pressão (P_2) para a região externa do bico externo, no qual (P_2) representa a pressão atmosférica do sistema. Adotando esses parâmetros a Equação 1 pode ser reescrita de forma aproximada, como:

$$P_1 + \rho gh + \frac{1}{2} \rho v_1^2 = P_2 + \rho gh + \frac{1}{2} \rho v_2^2 \quad (2)$$

Uma vez que a altura do sistema é fixa, podemos reescrever a Equação (2) como:

$$P_1 + \frac{1}{2} \rho v_1^2 = P_2 + \frac{1}{2} \rho v_2^2 \quad (3)$$

Figura 6- Funcionamento do bico concêntrico da técnica de FSS.



Fonte: Medeiros⁴ (2009).

A Figura 6 descreve o funcionamento do bico injetor e como visto na Equação 3, observa-se que quando o gás a alta pressão P_1 deixa o bico externo, o mesmo sofre uma queda de pressão caindo para P_{atm} , essa queda resulta em um aumento na velocidade do gás pressurizado. Este aumento na velocidade do gás resulta em uma queda na pressão no centro do jato P_2 , dando origem a força de arraste. A força de arraste é a responsável por transportar e aumentar a velocidade da solução polimérica da ponta do capilar até o coletor. Durante este percurso, denominado de distância trabalho, a solução é acelerada e o solvente é evaporado, dando origem às nanofibras poliméricas⁴.

Assim como ocorre para a técnica de eletrofiação, o desempenho adequado do processo de fiação é resultado de um conjunto de parâmetros experimentais, como a pressão do gás, taxa de injeção da solução polimérica, distância de trabalho, velocidade do coletor, concentração da solução e o tipo de polímero. A taxa de injeção da solução polimérica, quando em valores ideais tendem a reduzir o diâmetro da fibra, em valores muito alto pode ocasionar a solidificação do polímero na ponta do bico e para taxa de injeção muito baixa, ocorre a instabilidade do jato^{4,22}.

A distância de trabalho não apresenta um efeito significativo no diâmetro da fibra, entretanto, apresenta efeito sobre a morfologia final. Para uma distância de trabalho curta, o solvente apresenta um tempo de voo relativamente baixo, não evaporando totalmente e assim as fibras acabam se aderindo umas as outras²². Para distâncias maiores tem-se a possibilidade do jato polimérico não atingir o coletor.

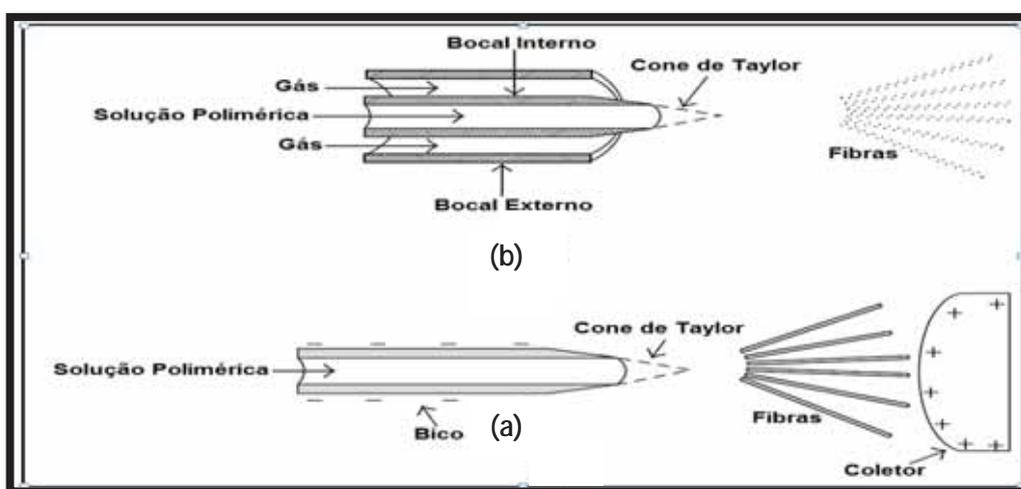
A concentração do polímero na solução é um parâmetro importante no processo de fiação. A interação do soluto-solvente, afeta diretamente a morfologia final da fibra. Concentrações altas geram fibras mais espessas e concentrações mais baixas geram fibras mais finas e não homogêneas. Outro fator importante é a pressão do sistema, pressões baixas originam forças de arraste baixas levando a aumento na espessura da fibra. Pressões altas resultam em forças de arraste maiores, acarretando uma maior evaporação do solvente durante o percurso da distância de trabalho. Este aumento na evaporação do solvente leva a obtenção de fibras com diâmetros menores²².

2.3 FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO Vs ELETROFIAÇÃO

A técnica de eletrofiação (Figura 7a) tem como característica principal a utilização de força eletrostática para gerar fibras com diâmetros manométricos. Suas nanofibras apresentam uma variedade de aplicações como, em mantas refratárias, fibras supercondutoras, materiais compósitos, sensores e purificadores de água²⁰. Devido a esta variedade de aplicação a utilização desta técnica abrange várias áreas, como em engenharia de tecidos, área biomédica, área de filtrações e na absorção de óleo para a higienização de regiões contaminadas²³. No entanto a técnica de eletrofiação possui algumas desvantagens, como o uso da alta voltagem, o que limita seu uso para materiais poliméricos que apresentam uma constante dielétrica elevada e materiais sensíveis a calor e a tensão. Outra desvantagem apresentada pela técnica é a dificuldade em se controlar o diâmetro das fibras devido à instabilidade do jato. Esta instabilidade também pode levar a uma deposição aleatória das fibras no coletor²⁴.

As desvantagens apresentadas pela técnica de eletrofiação (Figura 7a) não estão presentes na técnica de FSS (Figura 7b). Esta técnica tem apresentado resultados excelentes na obtenção de nanofibras com diâmetros que variam de nanômetros até micrômetros^{5,4,8}.

Figura 7- (a) Técnica de fiação por sopro em solução. (b) Técnica de eletrofiação.



Fonte: Oliveira²⁴ (2013).

Como em todas as técnicas de fiação, o conhecimento das propriedades da solução é extremamente importante para que se possa ter um entendimento melhor das variações ocorridas na morfologia das nanofibras processadas. Para a técnica de FSS um dos parâmetros que mais influencia na morfologia das fibras é a viscosidade. Para viscosidades baixas, tem-se a formação de pequenas fibras e o aparecimento significativo de contas. À medida que a viscosidade aumenta, aumenta-se o diâmetro das fibras, diminui o aparecimento de contas e favorece a formação de fibras com maior número de ramificações^{4,22}. Por outro lado, na eletrofiação o diâmetro das fibras é mais dependente da tensão superficial da solução²⁴ já que o alongamento do jato polimérico se dá por forças elétricas.

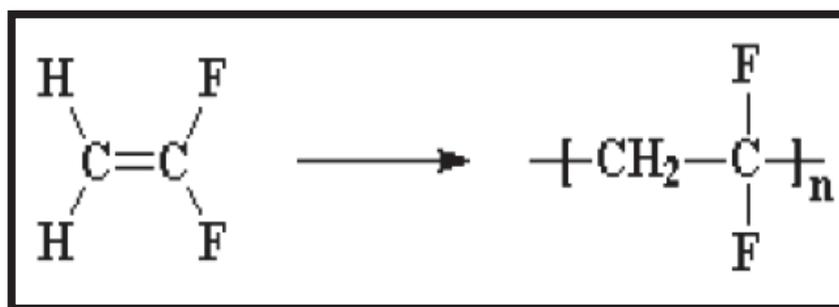
As nanofibras produzidas pela técnica de FSS possuem maior cristalinidade quando comparada com as nanofibras produzidas pela técnica de eletrofiação. Os fatores responsáveis por essa diferença estão na natureza das forças envolvidas e na escala de tempo do processamento. Uma vez que a técnica de fiação injeta maior quantidade de solução no processo, cerca de 10 vezes mais rápido que a eletrofiação, essa taxa de injeção maior, favorece a orientação da cadeia conduzindo há maiores cristalinidade²⁴. Outra vantagem importante devido a maior taxa de injeção é a produção em escala comercial. Dependendo da solução polimérica a ser utilizada, a técnica de FSS apresenta uma produção de no mínimo 100 vezes mais rápida que a técnica de eletrofiação^{5,8}.

A técnica de FSS tem demonstrado excelentes resultados para a produção de micro e nanofibras poliméricas^{19,23,24}, suas nanofibras são obtidas sem a necessidade de aplicações de tensões eletrostáticas, não se limita a solvente com constante dielétrica elevada e nem afeta os polímeros sensíveis ao calor e a tensão. Uma característica bastante peculiar deste processo é o fato de se depositar fibras em qualquer superfície, como a mão de um ser humano, além de ser uma técnica de fácil implementação⁴.

2.4 POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) (PVDF)

O PVDF é um polímero semicristalino, com o peso molecular na ordem de 10^5 g/mol, correspondendo a 2000 unidades repetitivas. Apresenta uma estrutura química formada por dois átomos de hidrogênio (H), ligados ao carbono (C) e dois átomos de flúor (F), ligados ao carbono seguinte, originário do monômero “Fluoreto de Vinilideno” (VDF). O monômero VDF e a unidade repetitiva PVDF estão representados na Figura 8. O PVDF é uma estrutura intermediária entre o Polietileno (PE) e o Politetrafluoretileno (PTFE), assim, algumas de suas propriedades giram em torno destes dois polímeros, como a alta flexibilidade herdada do PE e a restrição estereoquímica do PTFE²⁵.

Figura 8- Monômero VDF e a unidade repetitiva do PVDF.



Fonte: Canevarolo Junior²⁶ (2002).

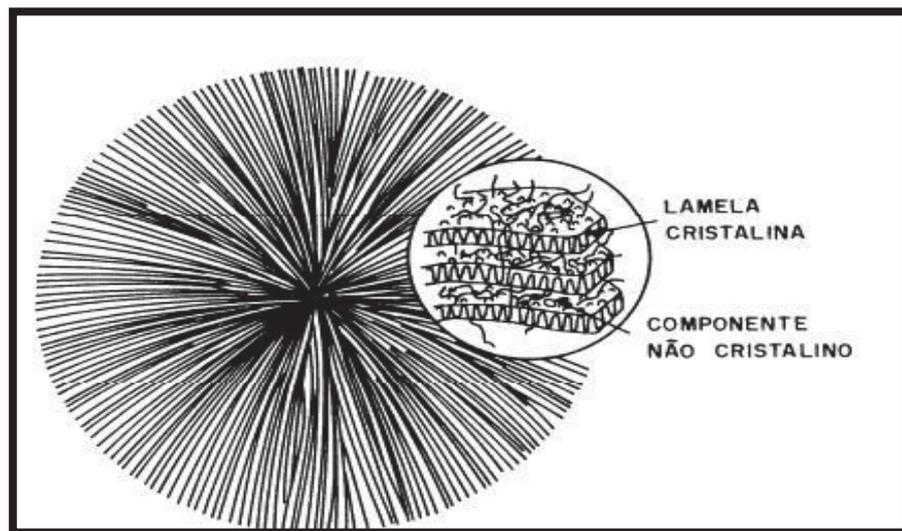
Os átomos de hidrogênio e flúor são responsáveis pela formação da cadeia polimérica do PVDF e possuem uma disposição simétrica que fornece ao polímero uma polaridade com o potencial de influenciar a sua solubilidade, suas propriedades dielétricas e sua morfologia. O dipolo formado pelos grupos CH_2 e CF_2 do mero, fornece ao polímero uma solubilidade em solventes polares, tais como dimetilformamida (DMF), tetrahidrofurano (THF) e ésteres. Os átomos de flúor adjacentes aos grupos CH_2 conferem ao polímero alta resistência química e alta estabilidade térmica. Os principais fatores que influenciam as propriedades do PVDF são a massa molar, a distribuição da massa molar e a extensão de irregularidades ao longo da cadeia polimérica²⁵.

O PVDF passou a ser pesquisado extensivamente após o ano de 1969, quando Kawai identificou propriedades piezoelétricas neste material⁹. Geralmente a piezoeletricidade vem da alta polarização residual, localizadas com maior frequência em regiões cristalinas. O efeito piezoelétrico é definido como a capacidade que alguns materiais possuem de transformar energia mecânica em energia elétrica quando sofrem algum tipo de compressão ou tração em certas direções^{6,9}. Outra propriedade importante do PVDF é o efeito piroelétrico, caracterizado como a propriedade que certos materiais têm de gerar corrente elétrica quando submetidos a uma variação de temperatura. Para que este efeito seja verificado, o material deve apresentar polarização espontânea. A polarização espontânea é caracterizada como uma polarização na ausência de um campo elétrico externo^{6,8}.

O PVDF pode-se cristalizar a partir de fusão ou solução, em estruturas denominadas de esferulitos (Figura 9). Essas estruturas consistem de um conjunto de lamelas que crescem paralelas ao eixo do núcleo, podendo se divergir e ramificar, dando uma forma radialmente simétrica ao esferulito. Os esferulitos são constituídos de “n” conjuntos de lamelas, entre as quais existe material amorfo. O material amorfo cresce radialmente a partir de um centro comum durante a cristalização, apresentando uma temperatura de transição vítrea (T_g) aproximadamente de $-35\text{ }^\circ\text{C}$ ^{9,27}.

Na fase cristalina do PVDF, algumas conformações moleculares são energeticamente mais favoráveis para o empacotamento do cristal. Nesta fase é possível a existência de regiões em que os dipolos permanecem com uma orientação preferencial, os denominados domínios ferroelétricos. A cristalinidade do PVDF pode variar de 45 a 60%, dependendo de sua processabilidade, sendo considerado um polímero semicristalino⁹.

Figura 9- Estrutura semicristalina do PVDF.



Fonte: secandas²⁸ (2005).

As moléculas do PVDF apresenta-se em diferentes conformações, que estão relacionadas com o arranjo espacial dos átomos de carbono da cadeia polimérica. As possíveis conformações para as ligações carbono-carbono são a conformação trans (T), conformação cis⁺ (C) e conformação cis⁻ (C⁻)^{9,25}.

Uma característica bastante peculiar do PVDF é o polimorfismo, ou seja, diferentes tipos de conformações estruturais. Esta característica se deve ao fato do flúor possuir um raio atômico pequeno, favorecendo os rearranjos conformacionais das macromoléculas. O PVDF apresenta quatro fases experimentalmente encontradas, sendo elas alfa (α), beta (β), gama (γ) e delta (δ)²³. As fases encontradas experimentalmente são diferenciadas pela conformação da ligação C – C ao longo da cadeia principal do polímero. Essas fases podem ser determinadas pela aplicação de energia mecânica, térmica ou elétrica²⁵.

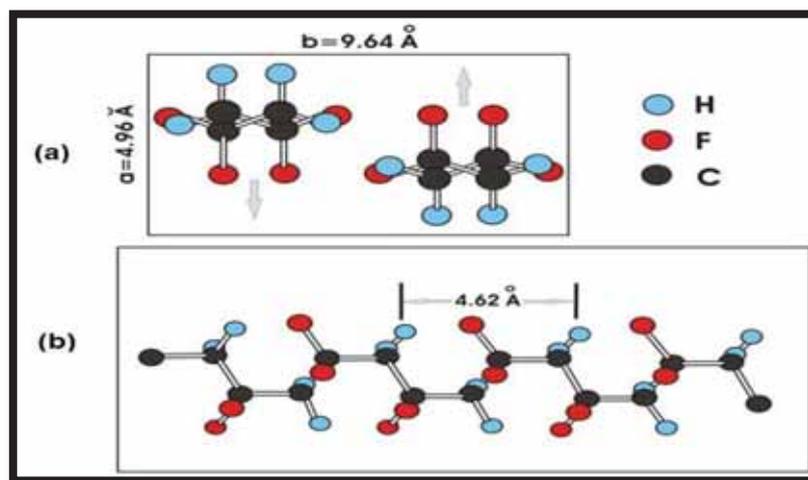
2.4.1 Fase α

A fase α é considerada a fase mais comum do PVDF, normalmente obtida pelo resfriamento a partir do fundido, mas pode ser obtida também pela cristalização a partir de soluções com (DMF) ou dimetilacetamida (DMA), em temperaturas superiores a 120 °C. Esta fase possui menor energia potencial em

relação às outras, devido as cadeias adotarem uma estrutura conformacional do tipo trans-cis (TCTC). Nesta estrutura as moléculas adotam uma forma helicoidal, permitindo um maior distanciamento entre os átomos de flúor, posicionados ao longo da cadeia⁹.

A Figura 10 representa a célula unitária da fase α e a configuração da cadeia do PVDF nesta fase, no qual o momento dipolar é representado por setas. A fase α é considerada uma fase apolar, devido as duas macromoléculas que constitui sua célula unitária. A célula unitária apresentada pela fase α contém uma estrutura cristalina ortorrômbica com dimensões dos eixos ao longo da cadeia de $a = 4,96 \text{ \AA}$, $b = 9,64 \text{ \AA}$ e $c = 4,62 \text{ \AA}$ ²⁹.

Figura 10- (a) Representação da célula unitária e (b) Representação esquemática da cadeia do PVDF (fase α).



Fonte: Secandas²⁸ (2005).

2.4.2- Fase β

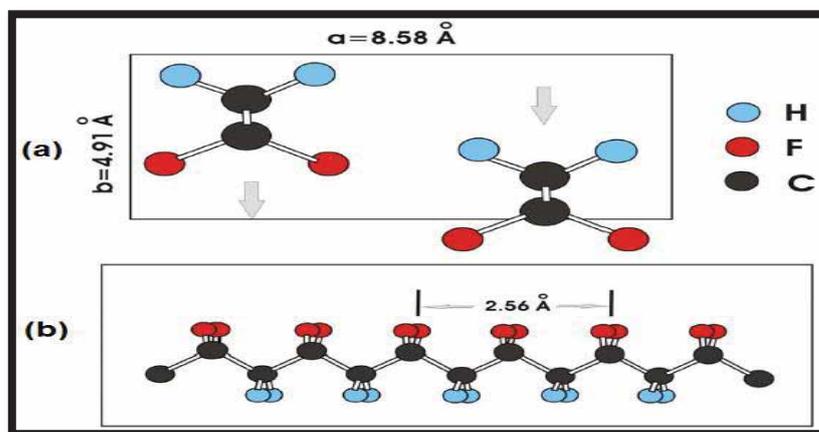
A fase β ganha destaque dentre as demais fases por apresentar atividades piro e piezelétricas mais intensas. Partindo do ponto de vista tecnológico, esta é considerada a fase mais importante. Sendo uma fase polar, pode ser obtida por estiramento mecânico uni ou biaxial de filmes originalmente na fase α . Outra forma de se obter esta fase é por meio da cristalização a partir da solução com

DMF ou DMA a temperaturas inferiores a 70 °C³⁰. As cadeias poliméricas desta fase apresenta uma conformação “all-trans” planar do tipo zig-zag (TT).

A Figura 11 representa a célula unitária da fase β e a configuração da cadeia do PVDF nesta fase, no qual o momento dipolar é representado por setas. A fase β é polar devido a sua célula unitária ser constituída de duas macromoléculas em uma estrutura ortorrômbica com dimensões aproximadas de $\mathbf{a} = 8,85 \text{ \AA}$, $\mathbf{b} = 4,91 \text{ \AA}$ e $\mathbf{c} = 2,56 \text{ \AA}$, apresentando densidade de 1,97 g/cm³ e um valor de entalpia de fusão de 103,4 J/g²⁹.

A configuração das cadeias do PVDF nesta fase apresenta uma estrutura na qual todos os átomos de flúor e todos os átomos hidrogênio estão posicionados em lados diferentes da cadeia polimérica. Está estrutura é a responsável pelas propriedades piro e piezoelétricas do PVDF, contendo elevado momento dipolar por monômero de $7,0 \times 10^{-28} \text{ C cm}$ e é essencialmente normal à direção das cadeias poliméricas⁹.

Figura 11- (a) Representação da célula unitária da fase unitária β e (b) Configuração da cadeia do PVDF na fase β .



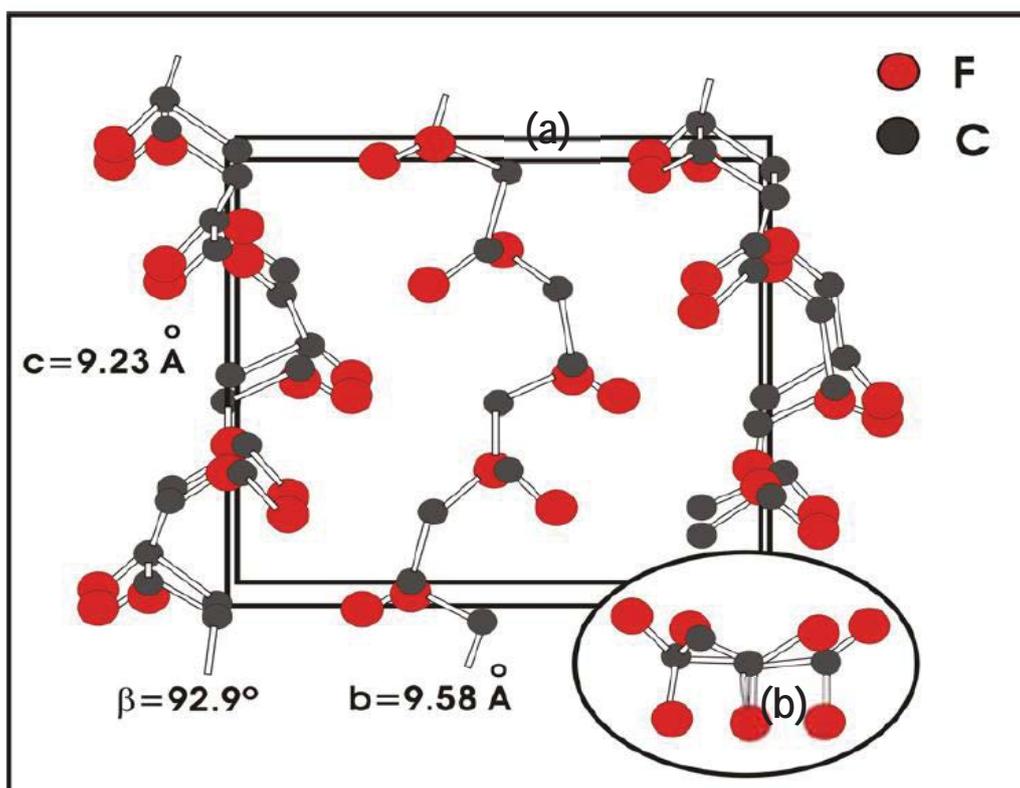
Fonte: Secandas²⁹ (2006).

2.4.3 Fase γ

A fase γ é considerada uma fase polar, obtida através da cristalização a partir de soluções com DMF ou DMA, ou a partir do material fundido a elevada temperatura ($T > 160\text{ °C}$) por um longo período de tempo ($t > 6\text{ h}$)³³. A fase γ pode ser classificada em dois tipos: o primeiro é quando o material é cristalizado a partir do fundido com temperaturas superiores a 160 °C , formando esferulitos não anelados. O segundo tipo de fase γ é formado a partir de transições da fase α para fase γ . Essas transições ocorrem nos esferulitos anelados e suas transformações aumentam com o aumento da temperatura²⁸.

As cadeias poliméricas da fase γ se apresentam dispostas em um arranjo conformacional de $T_3CT_3C^-$. As configurações da cadeia nesta fase estão empacotadas em uma estrutura monoclinica com dimensões de $a = 4,96\text{ Å}$, $b = 9,58\text{ Å}$, $c = 9,23$ (Figura 12a), contendo uma célula unitária polar (Figura 12b)²⁸.

Figura 12- (a) Conformação $T_3CT_3C^-$ da fase γ . (b) Representação esquemática da fase γ – PVDF. (c) Célula unitária da fase γ .

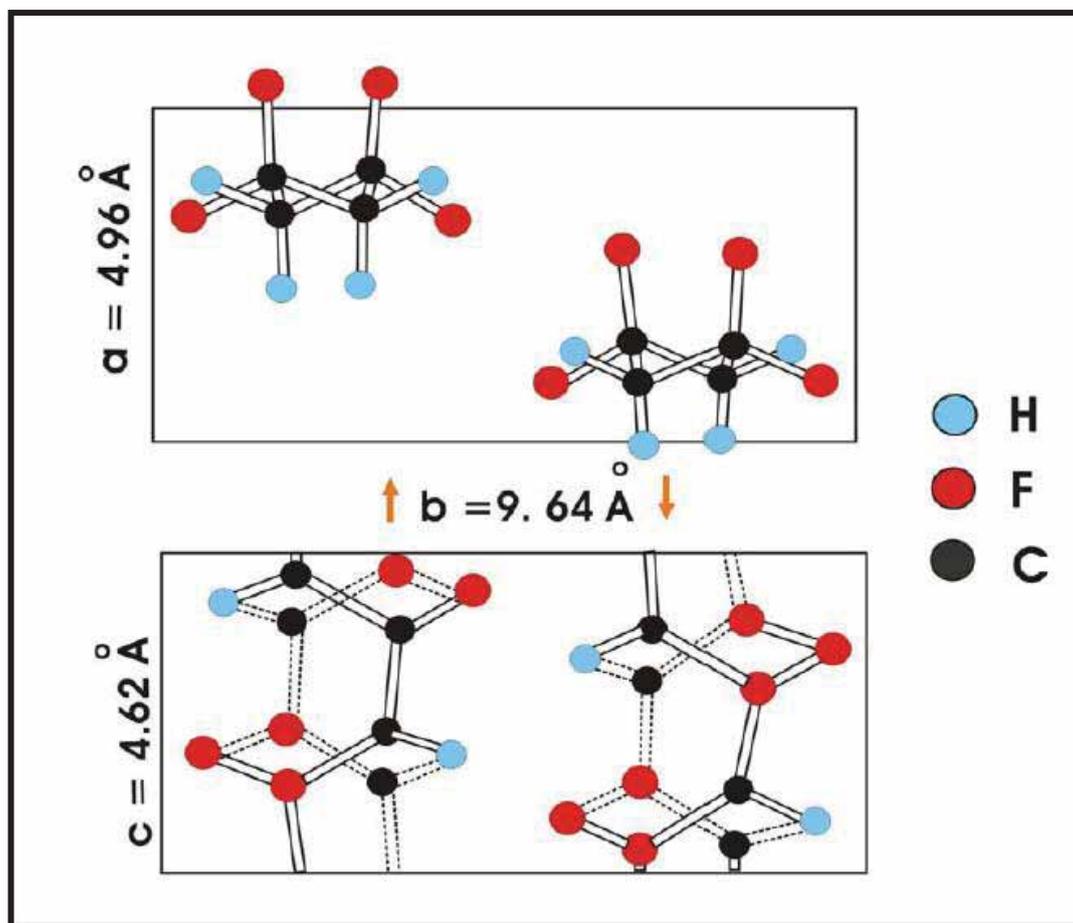


Fonte: Secandas²⁸ (2005).

2.4.4 Fase δ

A fase δ apresenta cadeias com estruturas conformacionais do tipo Trans-cis (TCTC⁻) e com o molde de empacotamento do momento dipolar não nulo. Mesmo tendo a conformação das cadeias e as dimensões da célula unitária da fase α , os dipolos das células unitárias na fase δ tornam-se alinhados na mesma direção, como representado na Figura 13. A fase δ é considerada uma versão polar da fase α e obtida a partir da mesma, aplicando um intenso campo elétrico (≥ 150 MV/m), induzindo assim uma inversão dos dipolos elétricos das cadeias, obtendo uma versão polar da fase α ⁹.

Figura 13- Representação esquemática da célula unitária da fase δ .



Fonte: Secandas²⁸ (2005).

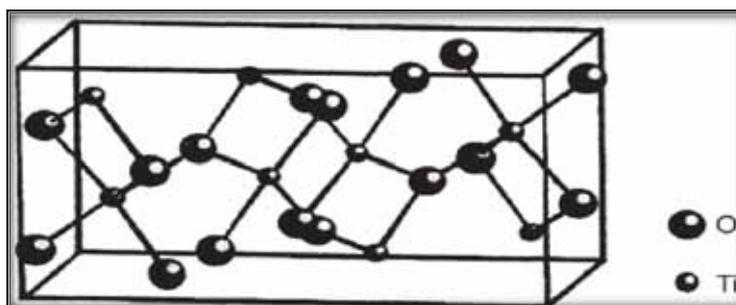
2.5 DIÓXIDO DE TITÂNIO

O dióxido de titânio (TiO_2), é um material resistente à corrosão luminosa e química. Apresenta inúmeras aplicações, comoceptor de elétrons em células solares híbridas, pigmentos para tintas de cor branca, pasta de dente, corantes alimentícios, cosméticos, sensores de gases, guias de onda, células solares e outras aplicações que estejam intrinsecamente ligadas à cor branca⁶. Porém, devido as suas propriedades fotocatalíticas, uma de suas aplicações mais relevantes é a fotocatalise, considerado altamente eficiente para a remoção de poluentes da água, do ar e sólidos^{13,28}.

O TiO_2 é considerado um semiconductor investigado tanto puro quanto dopado. Este material apresenta propriedades como tenacidade, opacidade, baixa toxicidade e alto índice de refração³². Outra propriedade deste material é o polimorfismo e dependendo das técnicas empregadas em sua síntese, pode ser monofásico ou bifásico, com predominância de uma das fases. O TiO_2 em sua fase cristalina apresenta três fases conhecida experimentalmente: anatase (tetragonal), bruquita (ortorrômbica) e rutilo (tetragonal). O que diferencia esses polimorfos são os comprimentos e os ângulos das ligações de Ti-O e como os diferentes arranjos dos octaedros de TiO_6 se arranjam na formação da rede cristalográfica^{33,34}.

A fase bruquita possui uma estrutura cristalina ortorrômbica, contendo 8 átomos por célula unitária (Figura 14). Em relação às demais fases, esta apresenta um volume maior de células e uma densidade menor. É considerada a fase mais difícil de ser sintetizada, sendo a menos investigada experimentalmente^{33,34}.

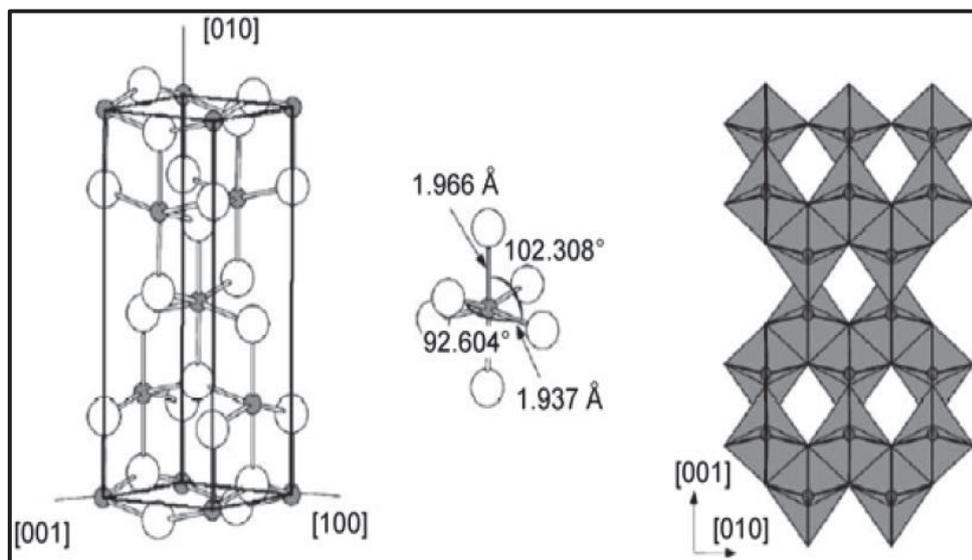
Figura 14: Estrutura cristalina da fase Bruquita do TiO_2 .



Fonte: Gupta³⁴ (2011).

A fase anatase apresenta uma estrutura tetragonal (Figura 15). Esta fase é a mais utilizada para aplicações em células solares, contendo uma maior mobilidade dos elétrons, constante dielétrica baixa e baixa densidade³⁴.

Figura 15- Estrutura cristalina da fase anatase do TiO₂.

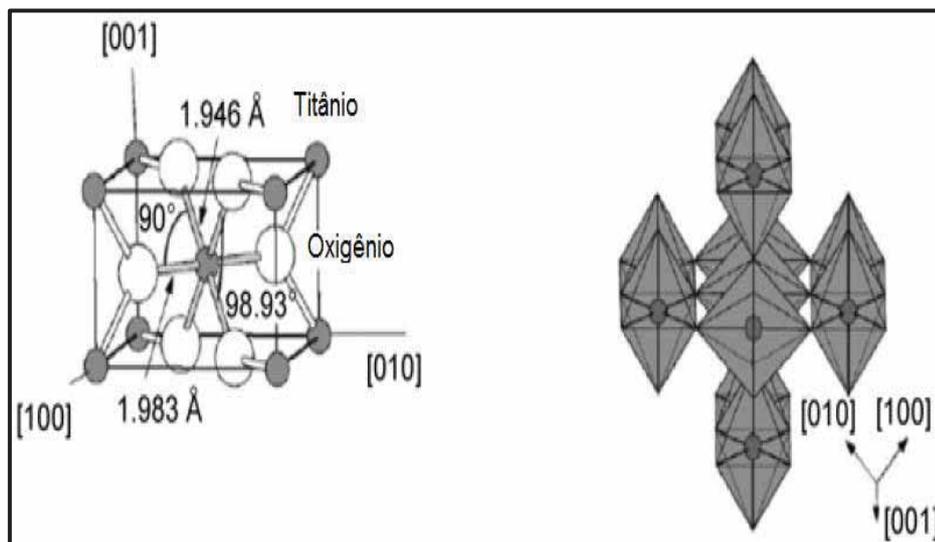


Fonte: Gupta³⁴ (2011).

A fase rutilo possui uma estrutura tetragonal contendo seis átomos por células unitárias (Figura 16). Nesta fase a estrutura do octaedro TiO₆ é levemente distorcida. A transformação das fases anatase e bruquita para a fase rutilo está intimamente ligada com o tamanho dos cristalitos, uma vez que se tenha a fase rutilo, os cristalitos crescem muito mais rápido do que as da fase anatase. A fase rutilo é considerada uma fase com baixa eficiência fotocatalítica, no entanto, esta fase pode ser ativa ou inativa, dependendo de suas condições de preparação³⁴.

As três fases apresentadas, bruquita, anatase e rutilo, podem apresentar fases intermediárias. A fase bruquita quando exposta a um tratamento térmico pode-se transformar na fase anatase e rutilo. A fase anatase quando exposta a tratamentos térmicos com temperaturas mais elevadas que a fase anterior, transforma-se na fase rutilo. A fase rutilo por sua vez não sofre processo inverso, uma vez que este processo é irreversível^{34,35}.

Figura 16: Estrutura cristalina da fase rutilo do TiO_2 .



Fonte: Gupta³⁴ (2011).

A mudança da fase anatase, termodinamicamente instável, para a fase rutilo, estável, ocorre através de um processo envolvendo duas etapas: nucleação e crescimento. Nas transições da fase o tamanho do cristalito interfere nas transformações, quando se diminui o tamanho do cristalito, aumentam-se os sítios de nucleação aumentando assim a área superficial e conseqüentemente a taxa de transformação irá aumentar^{33,34,35,36}.

2.6 FOTOCATÁLISE

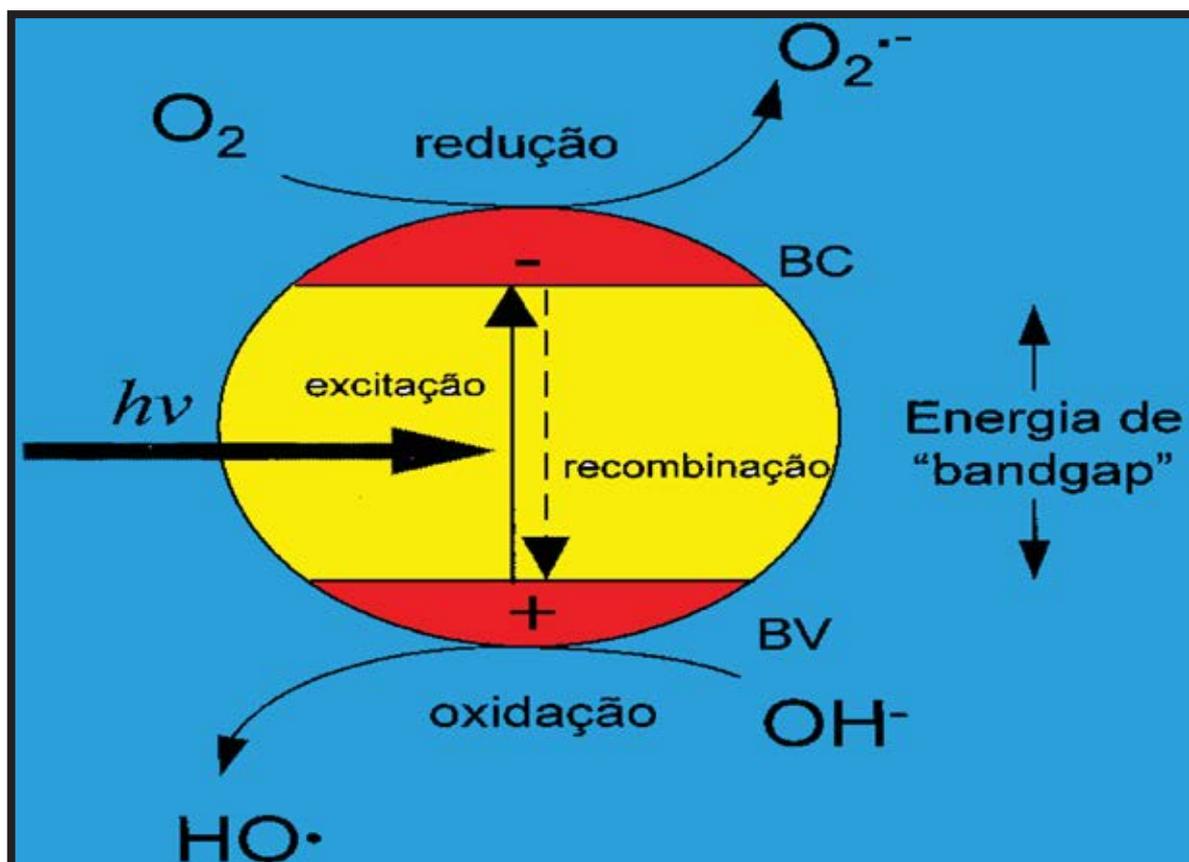
A fotocatalise é definida como a aceleração de uma fotorreação pela presença de um catalisador. O catalisador por sua vez é caracterizado por acelerar uma reação química, mas sem ser consumido por ela. A fotocatalise tem como princípio a ativação de um semicondutor por luz ultravioleta natural ou artificial. Materiais semicondutores que sofrem reações fotocatalíticas são denominados de fotocatalisadores. Estes materiais possuem duas zonas energéticas denominadas de bandas de valência e bandas de condução. Entre as bandas existe o gap, na qual não possui níveis de energia passíveis para serem ocupados por elétrons³⁵. Nestes materiais, um elétron, sobre radiação adequada, é excitado e salta da banda de valência, deixando-a com um buraco de carga

positiva (h^+), para a banda de condução, deixando-a com excesso de elétrons (e^-). Este processo resulta em um par de elétrons/lacunas (Figura 17). Neste processo formam-se sítios oxidantes e redutores que podem oxidar compostos orgânicos ou mesmo reduzir metais dissolvidos ou outras espécies presentes³⁷ (Equação 4).

Dentre os semicondutores utilizados para o processo de fotocatalise, o TiO_2 é um dos materiais que se destaca devido apresentar propriedades como, fotoestabilidade, insolubilidade em água, não tóxico, baixo custo, estabilidade química em uma ampla faixa de pH e possibilidade de ativação pela luz solar^{13,10,14,34}.

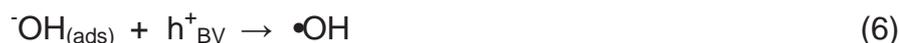
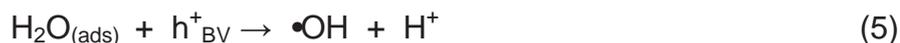


Figura 17- Esquema representativo da partícula de um semicondutor. BV: Banda de valência; BC: Banda de condução.

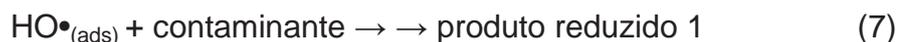


Fonte: Nogueira³² (1998).

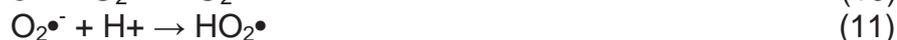
As lacunas geradas pelos elétrons que saltam da banda de valência para banda de condução apresentam potenciais positivos (+2,0 a +3,5 V). Os potenciais positivos podem gerar a partir de íons hidroxila ou moléculas de água absorvidas na superfície do semicondutor, os radicais $\bullet\text{OH}$, que são responsáveis por oxidar o contaminante orgânico (Equação 5-6)^{32,38}.



O radical hidroxila, apresenta um tempo de vida curto, considerado um agente oxidante forte ataca o contaminante em contato ou próximo da superfície do semicondutor (Equações 7-9)^{32,38}.



Existem outros mecanismos de degradação além do radical hidroxila, como radicais derivados de oxigênio ($\text{O}_2\bullet^-$, $\text{HO}_2\bullet$, etc.). Esses radicais são formados pela captura de elétrons fotogerados (Equação 10-11)^{32,38}.



A eficácia da fotocatalise depende da “concorrência” entre o processo em que o elétron é removido da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual resulta na liberação de calor (Equação 12). Por esta razão, o formato das estruturas tanto dos catalisadores como dos fotocatalisadores são de suma importância na efetividade da fotocatalise. Materiais semicondutores eficientes possuem a recombinação baixa do par elétron/buraco, esta recombinação pode ser melhorada através da presença de doadores ou receptores de elétrons pré-adsorvidos ao catalisador. Outros fatores importantes para o desempenho da fotocatalise estão associados

com a massa do catalisador, temperatura, comprimento de onda, concentração inicial dos poluentes orgânicos e a radiação ultravioleta^{32,39,40}.



Uma característica bastante peculiar do TiO_2 dentre os materiais utilizados como catalisadores, é o fato de absorver energia em diferentes comprimentos de ondas, apresentando assim valores de gap diferentes. Para a fase anatase a energia de gap é de aproximadamente 3,2 eV, para a fase rutilo de 3,02 eV e para fase bruquita de 2,96 eV³⁴.

As fases anatase e rutilo podem absorver luz ultravioleta, no entanto a fase rutilo apresenta um espectro mais amplo, podendo também absorver comprimentos de onda próximos ao visível. Como a fase rutilo absorve espectros mais amplos, entende-se que esta fase seria mais ativa como fotocatalisador, porém, a fase anatase exibe uma atividade fotocatalítica maior. Uma das razões para que a fase anatase apresente uma atividade fotocatalítica maior que a da fase rutilo está na estrutura das bandas de energia. Em ambas as fases, a posição da banda de valência é bastante positiva e os buracos positivos formados pela radiação ultravioleta apresentam propriedades oxidativas. Porém a banda de condução se encontra próxima ao potencial de oxirredução do hidrogênio, indicando que as duas fases são relativamente fracas em termos de potencial de redução. Contudo, a banda de condução da fase anatase se apresenta mais negativa que a fase rutilo e devido a esta diferença a fase anatase apresenta uma atividade fotocatalítica maior^{34,35,39}.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

Neste trabalho foram utilizados os seguintes materiais: Poli(fluoreto de vinilideno) na forma granulada, dimetilformamida, fabricado pela LabSynth produtos para laboratório Ltda, isopropóxido de titânio (TiP), na forma líquida e na síntese do TiO_2 pó: óxisulfato de titânio (TiSO_5), peróxido de hidrogênio – (H_2O_2) e água deionizada – (H_2O), todos adquiridos da Sigma-Aldrich.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Obtenção de nanofibras puras de PVDF

As soluções de PVDF/DMF foram preparadas pela dissolução em diferentes concentrações de PVDF em DMF a uma temperatura de 70 °C sobre agitação constante durante duas horas. Após este processo a solução foi resfriada à temperatura ambiente, aproximadamente 25 °C. Para a obtenção das nanofibras de PVDF, variou-se somente a concentração polimérica do PVDF na solução de PVDF/DMF, mantendo-se fixo os demais parâmetros como a pressão do sistema ($P = 140 \text{ kPa}$), rotação do coletor ($\omega = 400 \text{ rpm}$), distância de trabalho ($D = 21 \text{ cm}$) e taxa da injeção da solução polimérica ($\beta = 76 \text{ }\mu\text{L/min}$). De acordo com Zadorosny (2013), esses parâmetros foram escolhidos por apresentarem filmes com a distribuição de fibras mais homogêneas⁴¹.

3.2.2 Preparação de TiO₂ pó

Para o preparo da solução, as concentrações utilizadas foram 250 mL de H₂O, para 0,8 g de TiSO₅ e 400 µL de H₂O₂. Na síntese 250 mL de H₂O foi resfriada a uma temperatura de 10 °C, em seguida, foram adicionados ao solvente o TiSO₅ e H₂O₂. Logo após, a solução foi agitada em um agitador mecânico 10 min.

Após a agitação a solução foi mantida em repouso por 48 horas em um refrigerador a 5 °C. Em seguida a solução foi filtrada com o auxílio de uma bomba á vácuo. Após ser filtrado, o precipitado foi colocado em uma estufa a uma temperatura de 60 °C e aquecido por 24 horas.

O próximo passo foi o tratamento térmico, o precipitado foi levado ao forno (modelo: FORNO MUFLA 1800 3P INOX da empresa EDG equipamentos) em atmosfera de ar. Partindo da temperatura ambiente, foi realizada uma rampa de subida de 3 °C/mim até uma temperatura de 600 °C, permanecendo nesta temperatura por 4 horas⁴². Finalizando este tempo o resfriamento da amostra ocorreu pela inércia do forno. Após este processo obteve-se TiO₂ em forma de pó na fase cristalográfica anatase.

3.2.3 Obtenção de nanofibras PVDF/TiO₂

Os materiais utilizados para a produção de micro e nanofibras de PVDF/TiO₂ foram: PVDF, DMF e TiO₂.

Após a obtenção da solução PVDF/DMF, foi adicionado à solução diferentes quantidades de nanopartículas de TiO₂ na fase anatase. As soluções resultantes foram processadas pela técnica de FSS. O aparato experimental para o preparo das nanofibras contém ar comprimido como força motriz, um regulador de pressão (P), uma seringa hipodérmica de 5,0 mL e dois motores de passo, responsáveis por controlar a taxa de injeção da solução polimérica (β) e a velocidade do coletor (ω). Os motores de passo foram conectados a um computador, no qual eram controlados pelo programa Mach 2[®]. O coletor foi posicionado a uma distância de trabalho (D) fixa em relação ao bocal.

3.2.4 Obtenção de nanofibras puras de TiO₂

Esta etapa consistiu-se na obtenção de nanofibras pura de TiO₂ pela técnica de FSS. Os materiais utilizados foram: propóxido de titânio (TiP), PVDF e DMF.

Inicialmente foi dissolvido 1,0 g de PVDF em 5,0 mL de DMF, a uma temperatura de 70 °C sobre agitação constante durante duas horas. Após este processo a solução foi resfriada à temperatura ambiente, aproximadamente 25 °C (procedimento 3.2.1). Em seguida foi incorporado 1,0 mL de TiP e a solução resultante, foi agitada por 20 min com o auxílio de um agitador magnético.

As nanofibras de PVDF/TiP foram processadas pela técnica de FSS mantendo-se fixo os parâmetros $D = 21\text{cm}$, $\beta = 76 \mu\text{L}/\text{min}$, $P = 140 \text{kPa}$ e $\omega = 400 \text{rpm}$. As nanofibras obtidas foram tratadas termicamente a uma temperatura de 600 °C por 4 horas. Neste processo foi utilizada uma rampa de aquecimento de 3 °C/mim.

4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

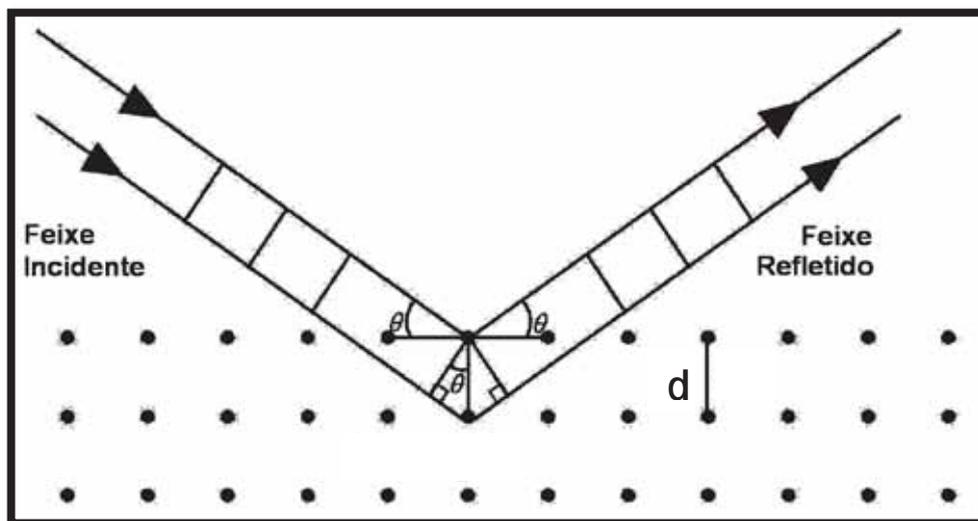
4.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A difratometria de raios X tem como objetivo obter características a nível atômico da estrutura de um material. Os raios X são caracterizados como uma forma de radiação eletromagnética que possuem altas energias e curtos comprimentos de onda. Assim, ao incidir um feixe de raios X sobre um material sólido, uma grande fração desse feixe irá se dispersar em todas as direções, devido aos elétrons associados a cada átomo ou íon que se encontra na trajetória do feixe. Estes feixes espalhados podem interferir destrutivamente com feixes espalhados por outros átomos ou íons, no entanto os raios X que atingem certos planos cristalográficos em ângulos específicos interferem construtivamente em vez de se anularem, este fenômeno recebe o nome de difração e leva ao aparecimento dos picos de Bragg. Quando o feixe incidente forma um ângulo θ com plano cristalino, ele poderá ser difratado tanto pelo plano superior quanto pelo plano inferior (Figura 18), porém o feixe difratado pelo plano superior percorre uma distância de $2d\text{sen}\theta$ menor que o feixe refletido pelo plano inferior. A interferência construtiva entre os feixes só ocorre quando o caminho refletido é múltiplo inteiro do comprimento de onda, conforme a lei de Bragg (Equação 4). Esta equação permite calcular as distâncias interatômicas d conhecendo λ ⁴³.

$$n\lambda = d\text{sen}\theta + d\text{sen}\theta = 2d\text{sen}\theta \quad (4)$$

As análises de difração de raios X foram realizadas visando detectar as estruturas presentes nas nanofibras obtidas. O equipamento utilizado foi um Shimadzu, modelo XRD-6000, do grupo de polímeros da UNESP campus de Ilha Solteira, com radiação $K\alpha$ ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) a uma faixa de varredura de $1^\circ/\text{min}$ na faixa de angular 2θ de 10 a 70° .

Figura 18- Reflexão de um feixe de raios X por dois planos paralelos, separados por uma distância d .



Fonte: Callister⁴³ (2000).

A análise de raios X nos permite identificar além das estruturas das nanofibras obtidas, o tamanho do seu cristalito. O cálculo do tamanho do cristalito para cada amostra é fornecido pela equação Scherrer, ver Equação 5, utilizando o padrão de difração de raios X respectivo de cada amostra⁴⁴.

$$t = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (5)$$

Sendo t o tamanho médio dos cristalitos, k a constante que depende da forma das partículas (esfera = 0,94), λ o comprimento de onda da radiação eletromagnética, θ o ângulo de difração e B (2θ) a largura na meia altura do pico de difração.

4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura é caracterizada pela interação da matéria com os feixes incidentes e os feixes refletidos, permitindo a obtenção de informações sobre a morfologia do material analisado. Assim, a superfície da amostra é varrida por um feixe de elétrons e os feixes refletidos são

coletados e exibidos na mesma taxa de varredura. A imagem obtida representa as características da superfície da amostra. Independente da superfície da amostra polida ou atacada quimicamente, para a realização do procedimento do MEV esta superfície deve ser condutora. Materiais não condutores podem ficar carregados por meio de eletrostática, o que atrapalha a obtenção das imagens por causa das distorções ou áreas brilhantes detectadas. Sendo assim, materiais que não apresentam propriedades condutoras, recebem a aplicação de um revestimento metálico⁴³.

As morfologias das nanofibras foram analisadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura, da marca Zeiss, modelo EVO LS15. Operado com voltagem de 5,00 kV a 20,00 kV. As metalizações das amostras foram realizadas pela deposição de ouro sobre as mesmas, com o auxílio de um *Sputter Coater*.

O diâmetro médio das nanofibras foram calculados com o auxílio de um programa gratuito para análises de imagens, denominado "ImageJ 1.45".

4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

O termo Análise Termogravimétrica (TGA) é empregado quando se trata de materiais poliméricos, para minimizar possíveis confusões verbais com T_g, temperatura de transição vítrea. A técnica de termogravimetria é caracterizada como variação da massa de uma substância em função da temperatura, submetida a uma programação controlada, ou seja, a técnica acompanha a perda ou ganho da massa da amostra em função do tempo ou temperatura⁴⁵.

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento da TA Instruments TGA, modelo SDT Q600, da Universidade Estadual "Julio de Mesquita Filho", departamento de Física e Química, campus de Ilha Solteira. Para a realização desta análise foi utilizado uma rampa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio, partindo da temperatura de 30 °C até atingir a temperatura de 1000 °C.

4.4 ENSAIO FOTOCATALÍTICO

As amostras para decomposição contendo o corante Rodamina-B foram tratadas em um reator de vidro equipado com seis lâmpadas Philips ultravioleta, de 15 W cada e com comprimento de onda máximo de 254 nm. No processo fotocatalítico utilizou-se o TiO_2 como agente fotocatalisador e o processo de degradação do corante foi monitorado em intervalos de tempo pré-determinados. As análises foram realizadas com a utilização de cubetas de quartzo em um espectrofotômetro UV/VIS.

As concentrações do corante foram utilizadas em proporções de 2,5 mg/L. Para este trabalho utilizou-se como referência 0,05 mg do corante Rodamina B em 20 ml de H_2O , analisando somente a sua degradação sem a presença de agentes catalisadores. Em um segundo momento foi realizados os ensaios fotocatalíticos do corante com nanofibras de PVDF contendo diferentes incorporações de TiO_2 . Por fim, foi realizado a decomposição do corante somente com a presença das nanofibras puras TiO_2 utilizado nas incorporações das nanofibras PVDF/ TiO_2 .

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

5.1.1 Microscopia eletrônica de varredura das mantas de PVDF

A primeira etapa do trabalho teve como objetivo analisar a influência da concentração do PVDF em DMF na obtenção de nanofibras. Os demais parâmetros como $D = 21$ cm, $\beta = 76$ $\mu\text{L}/\text{min}$, $P = 140$ kPa e $\omega = 400$ rpm foram mantidos fixos. Em trabalhos anteriores⁴¹ esses parâmetros foram os que permitiram a obtenção de mantas com distribuição de fibras mais homogêneas.

Tabela 1- Experimentos realizados para estudar a influência da concentração de PVDF na formação das fibras pela técnica de FSS.

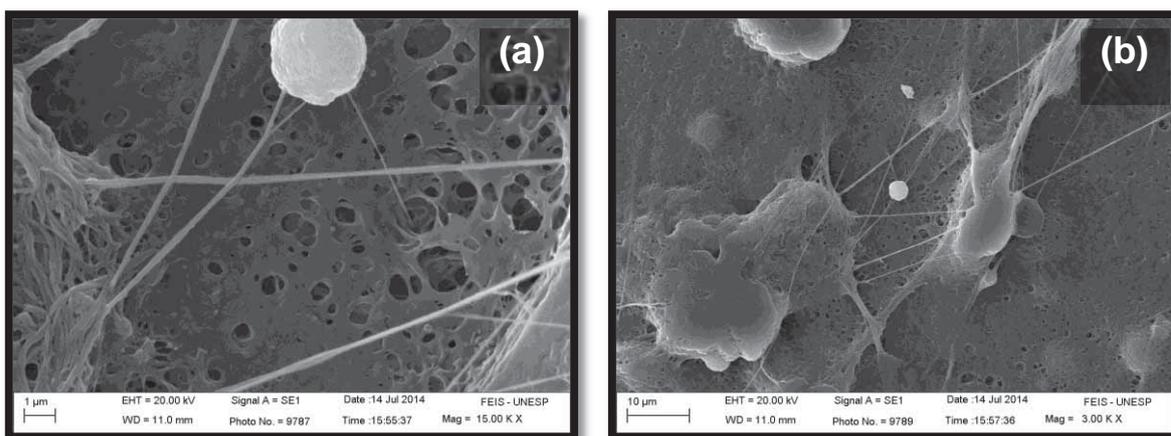
PARÂMETROS EXPERIMENTAIS					
Experimento	D (cm)	C (%)	$\beta(\mu\text{L}/\text{min})$	P(KPa)	ω (rpm)
1	21	10,0	76	140	400
2	21	12,5	76	140	400
3	21	15,0	76	140	400
4	21	17,5	76	140	400
5	21	20,0	76	140	400
6	21	25,0	76	140	400
7	21	30,0	76	140	400

Fonte: Próprio autor.

As nanofibras obtidas com diferentes concentrações de PVDF em DMF, mantendo constantes os demais parâmetros, foram analisadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (Figuras 19 a 25).

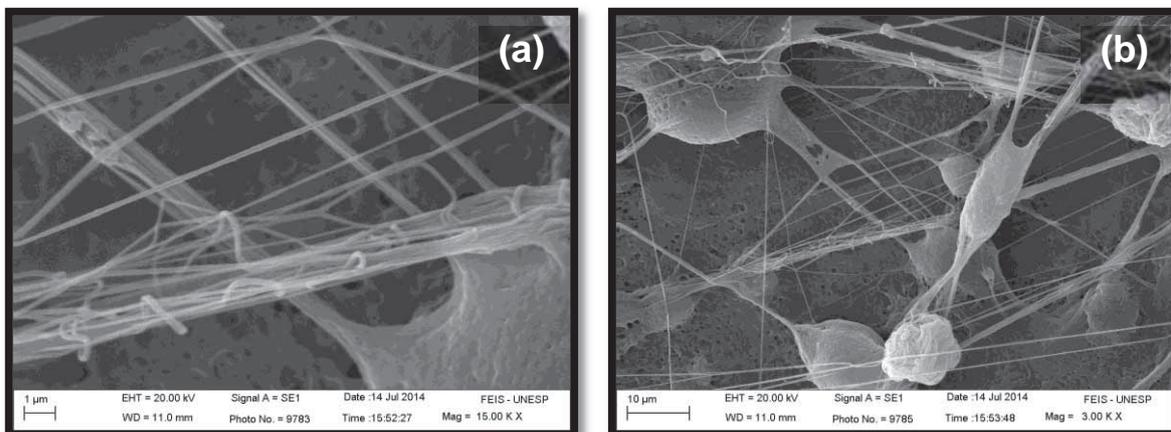
As Figuras 19 e 20 ilustram as micrografias das amostras obtidas, contendo 10,0 e 12,5% em massa do PVDF, não apresentaram formação de fibras contínuas. As imagens mostram uma estrutura de fibras contendo inúmeros defeitos como contatos e má formação de fibras. A principal razão desta morfologia é a baixa concentração de PVDF na solução e conseqüentemente uma maior quantidade de solvente, assim, a solução não apresenta viscosidade suficiente para a formação das fibras.

Figura 19- Micrografias da manta obtida pela técnica de FSS, contendo a concentração em massa de 10,0% de PVDF, mantendo fixos os demais parâmetros. Ampliações: (a) 15000 vezes e (b) 3000 vezes.



Fonte: Próprio autor.

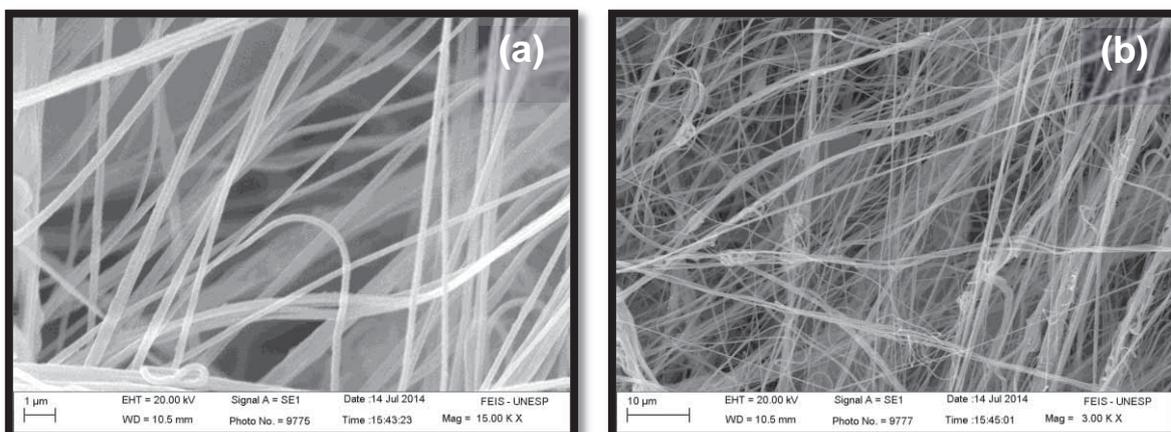
Figura 20- Micrografias da manta obtida pela técnica de FSS, contendo a concentração em massa de 12,5% de PVDF, mantendo fixos os demais parâmetros. Ampliações: (a) 15000 vezes e (b) 3000 vezes.



Fonte: Próprio autor.

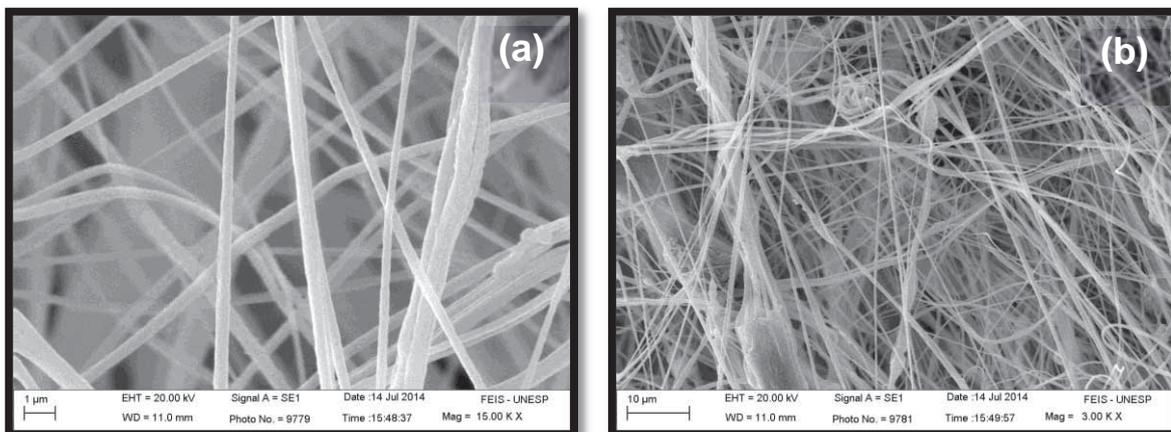
Aumentando a concentração em massa do PVDF para 15,0 e 17,5%, torna-se evidente a formação de filmes nanofibrosos (Figuras 21 e 22). É possível observar um aglomerado de fibras de estrutura porosa que se encontram aleatoriamente dispersas, sem orientação preferencial. No entanto, é possível verificar o aparecimento de contas, causadas pelas instabilidades do jato de solução durante o processo de fiação. Esta instabilidade apresentada pelo jato polimérico se deve novamente a grande quantidade de solvente presente na solução.

Figura 21- Micrografias da manta obtida pela técnica de FSS, contendo a concentração em massa de 15,0 % de PVDF, mantendo fixos os demais parâmetros. Ampliações: (a) 15000 vezes e (b) 3000 vezes.



Fonte: Próprio autor.

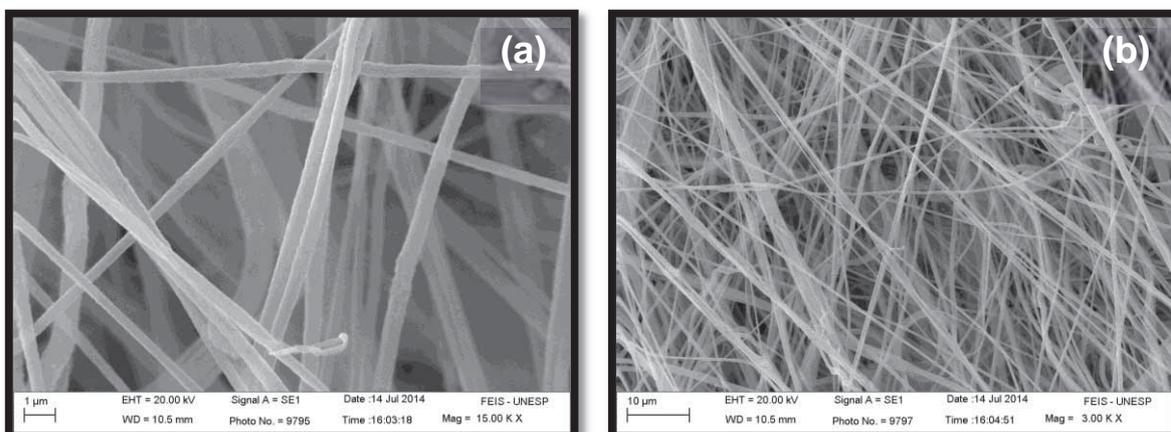
Figura 22- Micrografias da manta obtida pela técnica de FSS, contendo a concentração em massa de 17,5% de PVDF, mantendo fixos os demais parâmetros. Ampliações: (a) 15000 vezes e (b) 3000 vezes.



Fonte: Próprio autor.

Para inibir o aparecimento de contas e a instabilidade apresentada pelo jato polimérico, foi utilizada uma concentração maior de PVDF em relação às concentrações utilizadas anteriormente, a nova concentração utilizada foi de 20%. Com o aumento da concentração de PVDF foi observado uma maior estabilidade do jato polimérico durante o processo de fiação e como pode ser visto na Figura 23, uma maior produção de fibras lisas, sem o surgimento de contas.

Figura 23- Micrografias da manta obtida pela técnica de FSS, contendo a concentração em massa de 20,0 % de PVDF, mantendo fixos os demais parâmetros. Ampliações: (a) 15000 vezes e (b) 3000 vezes.

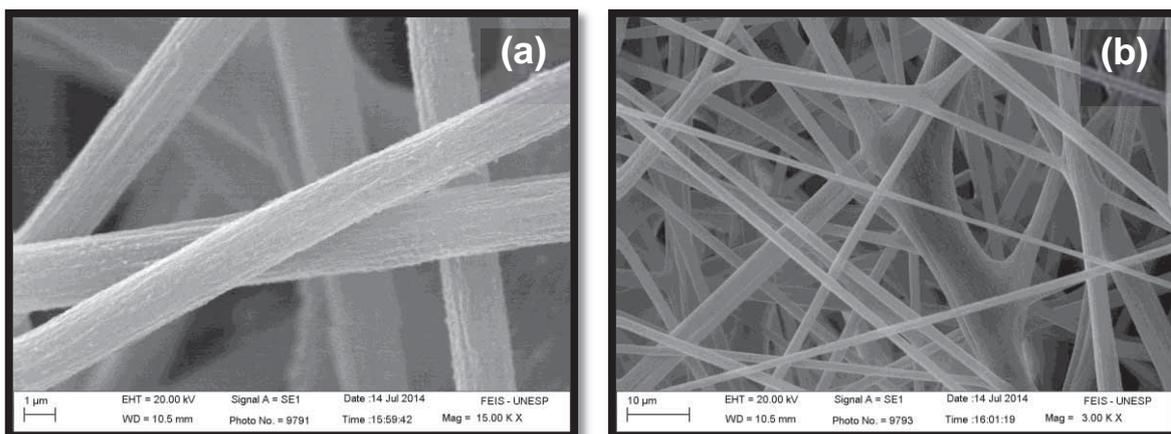


Fonte: Próprio autor.

As Figuras 24 e 25 mostram as morfologias das nanofibras obtidas com as soluções contendo as concentrações de 25,0 e 30,0% de PVDF. Nota-se que com o aumento da concentração não houve o aparecimento de contos, porém as fibras estão mais interconectadas. Outra característica na morfologia das fibras destacada é o fato do diâmetro da fibra aumentar com o aumento da concentração. O aumento do diâmetro é causado pelo fato da quantidade do solvente ser menor quando comparada com as soluções preparadas com concentrações menores de PVDF. Assim, o fato de se ter uma maior concentração de soluto, faz com que a solução contenha uma maior viscosidade, fornecendo uma maior resistência para o estiramento do polímero. Como a pressão do sistema é mantida fixa e a solução apresenta uma maior resistência de estiramento, obtêm-se nanofibras com diâmetros maiores.

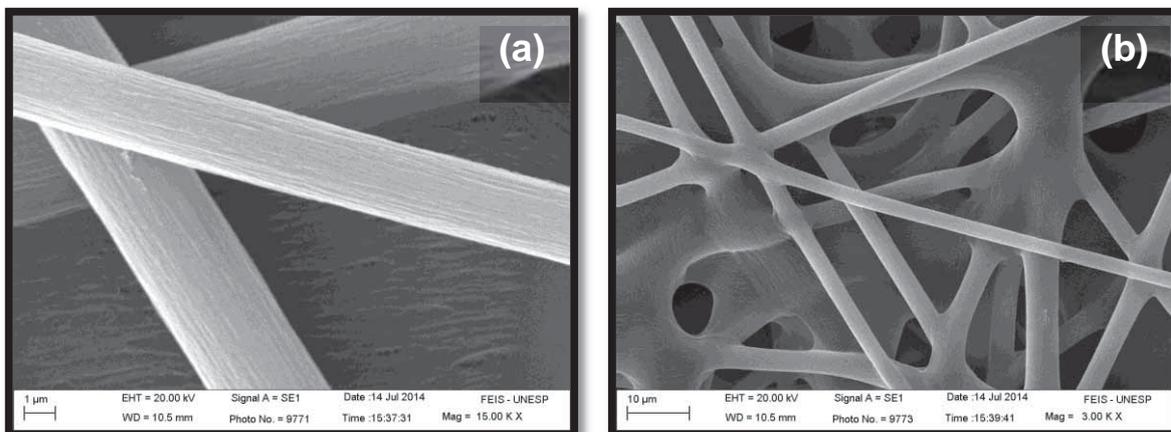
Os resultados obtidos mostram que a melhor solução para obtenção de nanofibras puras de PVDF neste trabalho foi à concentração de 20,0 % em massa de PVDF e, portanto, esta concentração, será utilizada para as demais incorporações de TiO₂ e TiP.

Figura 24- Micrografias da manta obtida pela técnica de FSS, contendo a concentração em massa de 25,0 % de PVDF, mantendo fixos os demais parâmetros. Ampliações: (a) 15000 vezes e (b) 3000 vezes.



Fonte: Próprio autor.

Figura 25- Micrografias da manta obtida pela técnica de FSS, contendo a concentração em massa de 30,0 % de PVDF, mantendo fixos os demais parâmetros. Ampliações: (a) 15000 vezes e (b) 3000 vezes.



Fonte: Próprio autor.

5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura das mantas de PVDF/TiO₂

Após identificar a melhor concentração de PVDF para a produção de nanofibras, o próximo passo foi incorporar nanopartículas de dióxido de titânio na solução de PVDF/DMF. As concentrações de TiO₂ variaram de 0,1 a 0,7 g (Tabela 2). Para o processo de fiação utilizou-se uma distância trabalho de 21 cm (distância entre o bico de fiação e o coletor), uma vazão de solução de 76 µL/min, pressão de gás de 140 kPa e rotação do coletor de 400 rpm.

Para avaliar as alterações nas nanofibras de PVDF devido a incorporação de nanopartículas de TiO₂, as morfologias das nanofibras de PVDF/TiO₂ foram avaliadas pela técnica de MEV. As Figuras de 26 a 32 exibem as morfologias, as distribuições e valores médios das nanofibras obtidas com incorporações de 0,1 a 0,7 g de nanopartículas de TiO₂ (Tabela 2).

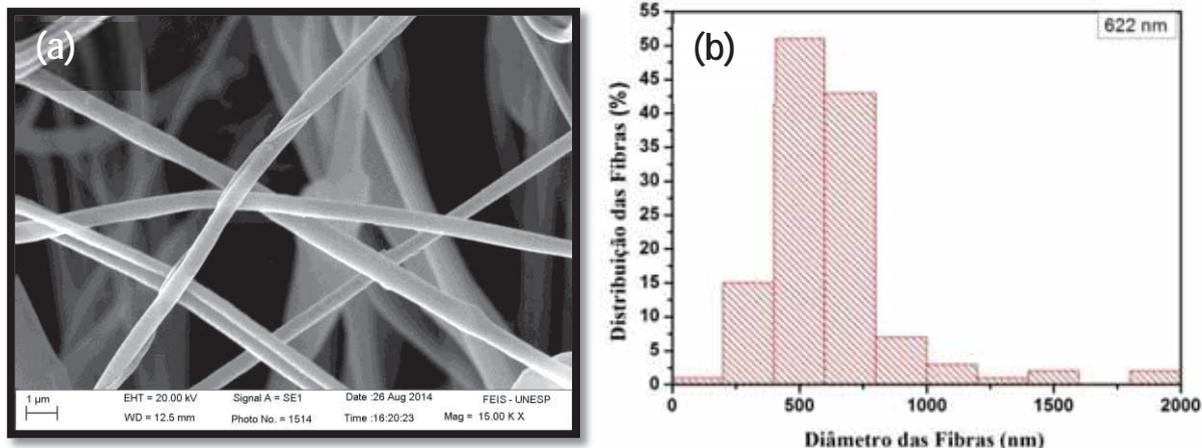
Tabela 2- Incorporações de nanopartículas de TiO₂ na solução de PVDF/DMF.

PARÂMETROS EXPERIMENTAIS						
Experimento	In(g)	Razão PVDF/TiO₂	β(μL/min)	P(KPa)	ω(rpm)	D(cm)
8	0,1	10/1	76	140	400	21
9	0,2	10/2	76	140	400	21
10	0,3	10/3	76	140	400	21
11	0,4	10/4	76	140	400	21
12	0,5	10/5	76	140	400	21
13	0,6	10/6	76	140	400	21
14	0,7	10/7	76	140	400	21

Fonte: Próprio autor.

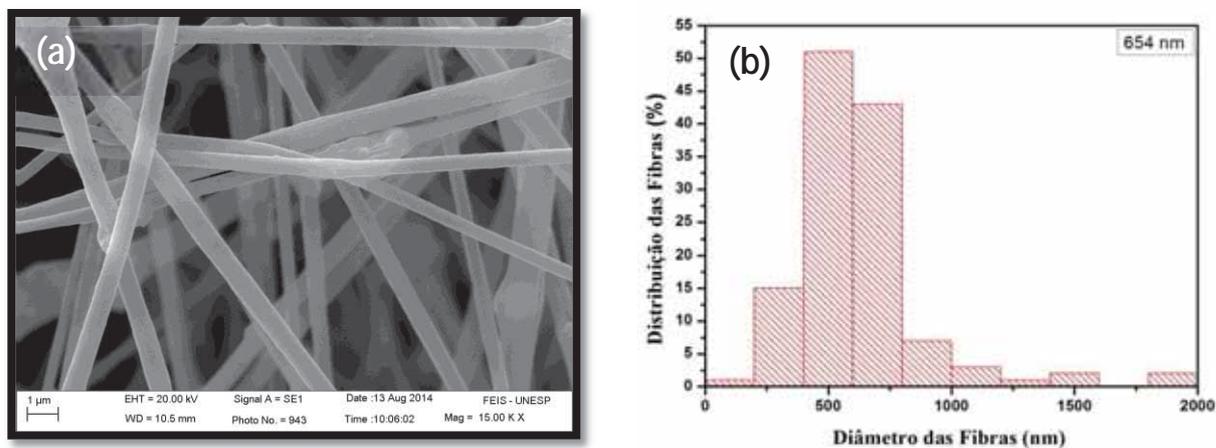
As figuras 26a e 27a exibem as micrografias das nanofibras com incorporações de 0,1 e 0,2 g de nanopartículas de TiO₂, respectivamente. Observa-se que as nanofibras são homogêneas e lisas, sem a presença de contos. Nota-se também que as nanofibras estão aleatoriamente dispersas, sem uma orientação preferencial e sem influências significativas na morfologia devido as incorporações das nanopartículas de TiO₂. Para ambas incorporações, Figuras 26b e 27b, a distribuição gráfica das fibras mostram uma maior quantidade de nanofibras com diâmetros entre 500 e 750 nm. As nanofibras obtidas com adição de 0,1 g de TiO₂ apresentou um diâmetro médio de 622 nm e as contendo 0,2 g de TiO₂ apresentou um diâmetro médio de 654 nm.

Figura 26- (a) Micrografia da manta obtida pela técnica de FSS, contendo a incorporação de 0,1 g de TiO_2 , mantendo fixo os demais parâmetros, com uma ampliação de 15000 vezes. (b) Distribuição das fibras e seus valores médios.



Fonte: Próprio autor.

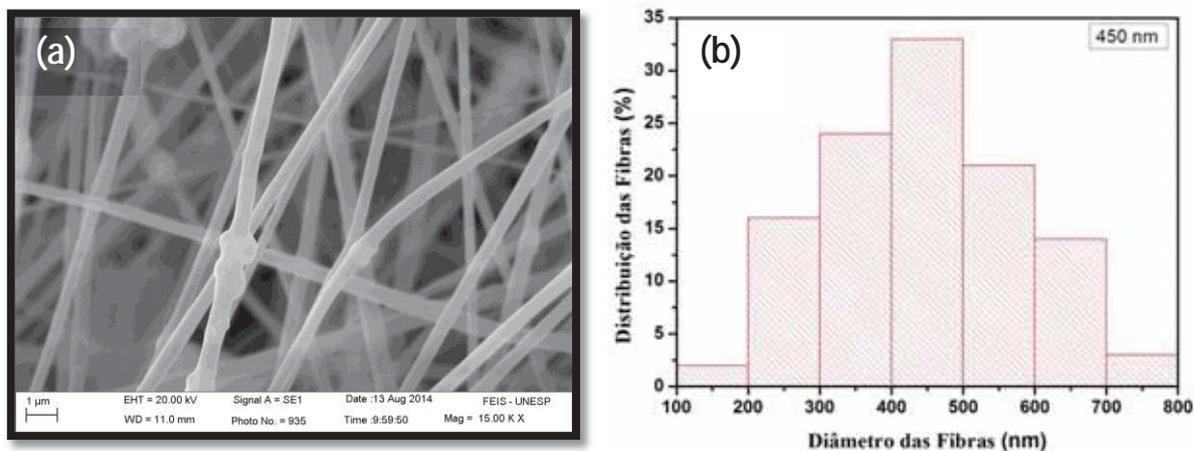
Figura 27- (a) Micrografia da manta obtida pela técnica de FSS, contendo a incorporação de 0,2 g de TiO_2 , mantendo fixo os demais parâmetros, com uma ampliação de 15000 vezes. (b) Distribuição das fibras e seus valores médios.



Fonte: Próprio autor.

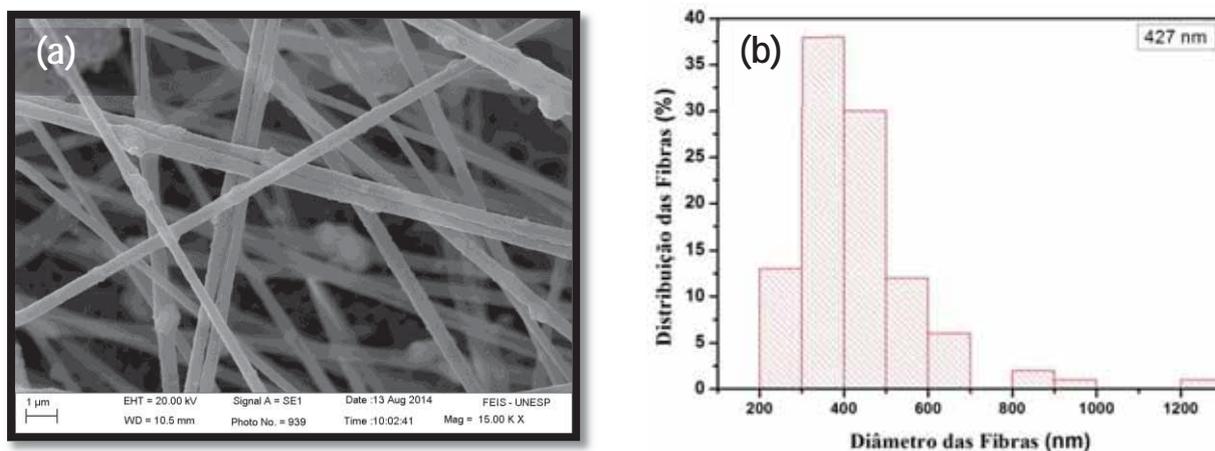
Com o aumento da quantidade de TiO_2 para 0,3 e 0,4 g, verificamos que as nanofibras não apresentaram alterações significativas em suas morfologias, Figuras 38a e 29a, quando comparadas com as anteriores de menores concentrações. As nanofibras continuaram aleatoriamente dispersas e sem uma orientação preferencial, apresentando novamente uma morfologia homogênea, lisa e sem a presença de contos.

Figura 28- (a) Micrografia da manta obtida pela técnica de FSS, contendo a incorporação de 0,3 g de TiO_2 , mantendo fixo os demais parâmetros, com uma ampliação de 15000 vezes. (b) Distribuição das fibras e seus valores médios.



Fonte: Próprio autor.

Figura 29- (a) Micrografia da manta obtida pela técnica de FSS, contendo a incorporação de 0,4 g de TiO_2 , mantendo fixo os demais parâmetros, com uma ampliação de 15000 vezes. (b) Distribuição das fibras e seus valores médios.



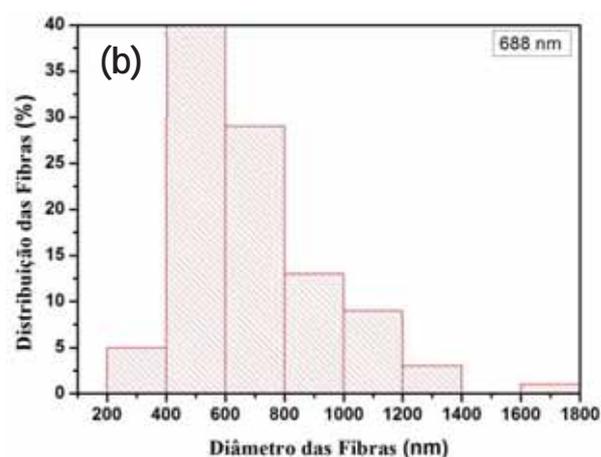
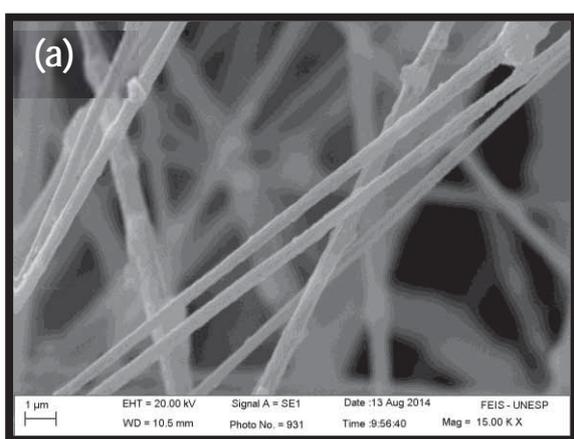
Fonte: Próprio autor.

As nanofibras contendo 0,3 g de TiO_2 (Figura 28b), contém uma porcentagem maior de nanofibras com diâmetros entre 400 a 500 nm, apresentando um diâmetro médio de 450 nm. A incorporação de 0,4 g de TiO_2 (Figura 29b), apresentou uma quantidade maior de nanofibras com diâmetros na ordem de 300 a 400 nm, mas resultou em um diâmetro médio de 427 nm.

As Figuras 30a, 31a e 32a ilustram as micrografias das mantas contendo incorporações de 0,5; 0,6 e 0,7 g de TiO_2 . É observado nas micrografias um aumento na quantidade de nanopartículas de TiO_2 dispersas nas nanofibras de PVDF/ TiO_2 , principalmente na incorporação de 0,7 g (Figura 32a). Entretanto, nota-se que mesmo em incorporações maiores de nanopartículas, as nanofibras não apresentaram alterações significativas em suas morfologias.

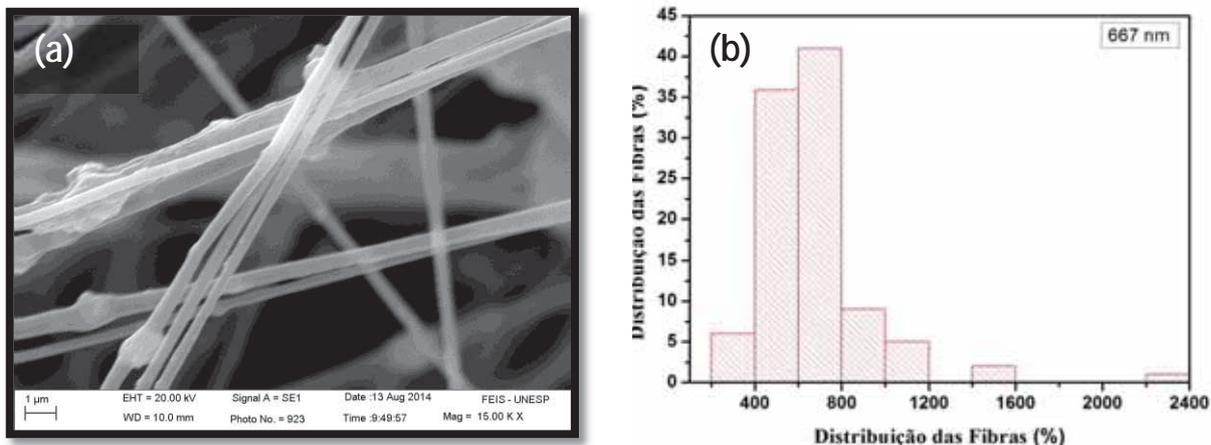
Os diâmetros médios das nanofibras obtidas com as diferentes porcentagens de TiO_2 estão representados nas Figuras 30b, 31b e 32b. A incorporação de 0,5 g contém uma porcentagem maior de fibras com diâmetros na ordem de 400 a 600 nm, resultando em um diâmetro médio de 688 nm. Aumentando a incorporação para 0,6 g, a porcentagem maior das nanofibras encontra-se na faixa de 600 a 800 nm, apresentando um diâmetro médio de 667 nm. Já para a maior incorporação realizada neste trabalho, 0,7 g de TiO_2 , obteve-se uma concentração maior de nanofibras com diâmetros na ordem de 400 a 500 nm, mas contendo um diâmetro médio de 512 nm.

Figura 30- (a) Micrografia da manta obtida pela técnica de FSS, contendo a incorporação de 0,5 g de TiO_2 , mantendo fixo os demais parâmetros, com uma ampliação de 15000 vezes. (b) Distribuição das fibras e seus valores médios.



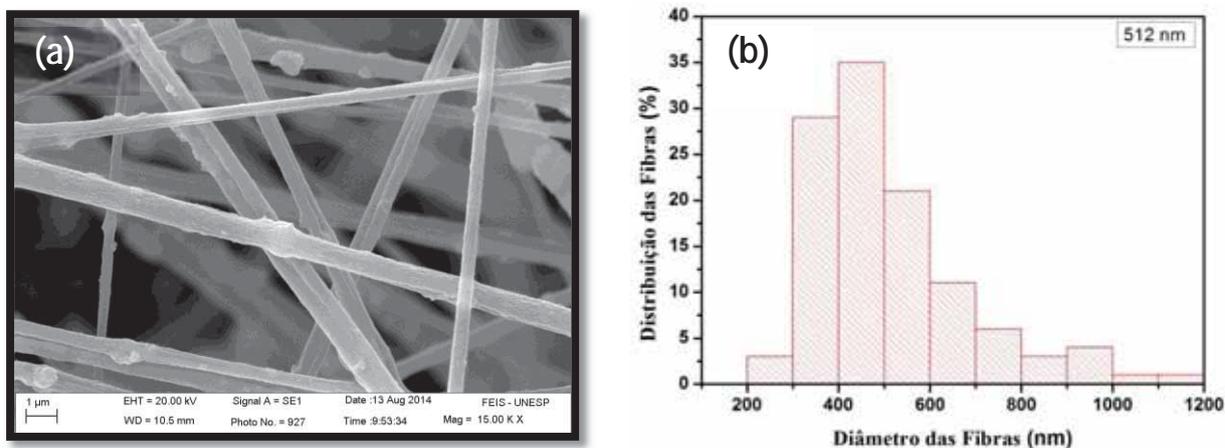
Fonte: Próprio autor.

Figura 31- (a) Micrografia da manta obtida pela técnica de FSS, contendo a incorporação de 0,6 g de TiO_2 , mantendo fixo os demais parâmetros, com uma ampliação de 15000 vezes. (b) Distribuição das fibras e seus valores médios.



Fonte: Próprio autor.

Figura 32- (a) Micrografia da manta obtida pela técnica de FSS, contendo a incorporação de 0,7 g de TiO_2 , mantendo fixo os demais parâmetros, com uma ampliação de 15000 vezes. (b) Distribuição das fibras e seus valores médios.



Fonte: Próprio autor.

Em resumo, todas as micrografias, Figura 26a a 32a, das nanofibras de PVDF/ TiO_2 analisadas apresentaram morfologias homogêneas e sem aparecimentos significativos de contas. Observou-se também que as nanofibras estão aleatoriamente dispersas, sem uma orientação preferencial. Nota-se também que as incorporações não alteraram, de forma significativa, a morfologia das nanofibras obtidas.

Com relação ao diâmetro médio das nanofibras (Tabela 3), não se observou uma variação linear com o aumento das incorporações de nanopartículas de TiO_2 . Este resultado indica que as incorporações não influenciaram significativamente a interação soluto-solvente da solução de PVDF/DMF, pois concentrações altas geram fibras mais espessas e concentrações baixas geram fibras mais finas, como visto nas Figuras 19 a 25.

Os resultados obtidos com as incorporações de TiO_2 , mostram que a metodologia de preparação das soluções foram eficiente para a dispersão das nanopartículas na matriz polimérica, comprovando assim a eficácia da técnica FSS na produção de nanofibras poliméricas de PVDF/ TiO_2 .

Como as nanofibras apresentaram uma estrutura entrelaçada, esta conformação faz com que essas nanofibras possam ser aplicadas como filtros, como por exemplo, para a obtenção de água potável. Esta aplicação está relacionada ao fato de que o PVDF é um material hidrofóbico⁸. A presença do TiO_2 nas nanofibras pode otimizar o processo de descontaminação da água, pois se trata de um material com propriedades fotocatalíticas¹⁴.

Tabela 3- Diâmetro médio das nanofibras em função da concentração de TiO_2 .

Micrografias (TiO_2 /PVDF)	Incorporação de TiO_2 (g)	Diâmetro Médio (nm)
29	0,1	622
30	0,2	654
31	0,3	450
32	0,4	427
33	0,5	688
34	0,6	667
35	0,7	512

5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura das mantas de PVDF/TiP e TiO_2

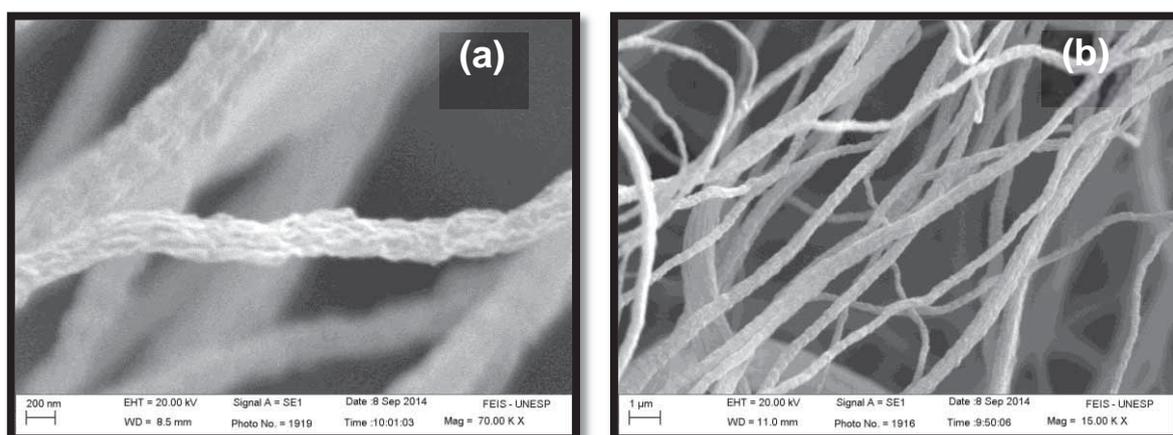
No processo de obtenção de nanofibras pura de TiO_2 pela técnica de fiação por sopro em solução foram utilizados os seguintes materiais: TiP, PVDF e DMF. Inicialmente foi preparada uma solução de PVDF/DMF, como descrito no item 3.1.

Em seguida foi adicionada à solução 1,0 mL de TiP. A solução resultante foi agitada por 20 minutos com o auxílio de um agitador magnético.

As nanofibras de PVDF/TiP foram processadas mantendo-se fixo os parâmetros $D = 21$ cm, $\beta = 76$ $\mu\text{L}/\text{min}$, $P = 140$ kPa e $\omega = 400$ rpm.

A morfologia das nanofibras de PVDF/TiP obtidas pela técnica de FSS são ilustradas pelas Figuras 33a e 33b. Observa-se que as nanofibras apresentaram uma morfologia homogênea sem a presença de contos, com nanofibras aleatoriamente dispersas e sem uma orientação preferencial. Porém, diferente das demais fibras apresentadas neste trabalho, as nanofibras de PVDF/TiP apresentaram superfícies porosas.

Figura 33- Micrografias das nanofibras de PVDF/TiP obtidas pela técnica de FSS. Ampliações: (a) 70.000 vezes e (b) 15.000 vezes.



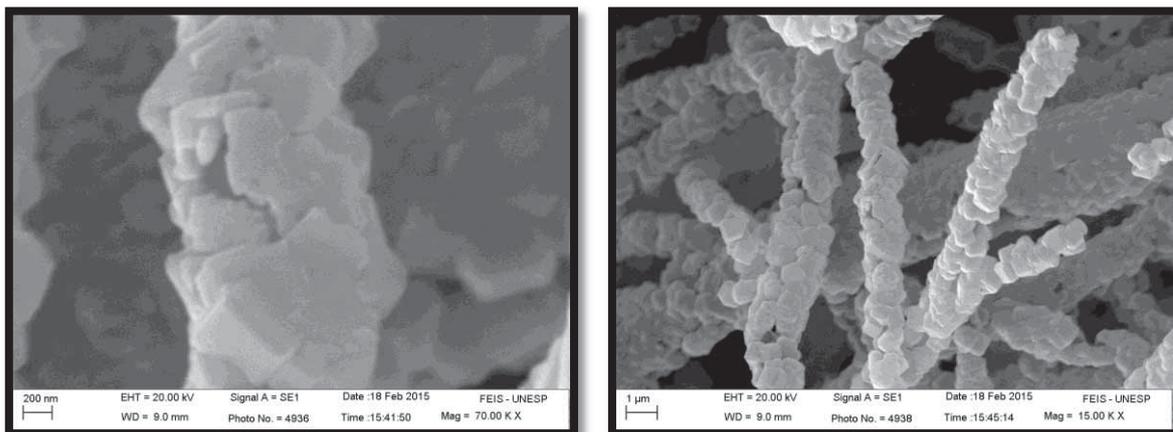
Fonte: Próprio autor.

Após o processo de fiação as nanofibras de PVDF/TiP foram calcinadas para a eliminação da parte orgânica e obtenção de nanofibras puras de TiO_2 . Neste trabalho, para a obtenção das nanofibras de TiO_2 , foi utilizado uma rampa de aquecimento de 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. As temperaturas de tratamento térmico foram de 400, 600, 800 e 1000 $^{\circ}\text{C}$, com uma permanência de 4 horas. O resfriamento ocorreu pela inércia do forno até a temperatura ambiente, aproximadamente 25 $^{\circ}\text{C}$.

As micrografias das nanofibras tratadas a 400 $^{\circ}\text{C}$ e a 600 $^{\circ}\text{C}$ são ilustradas em diferentes ampliações nas Figuras 34a, 34b, 35a e 35b. Observa-se que

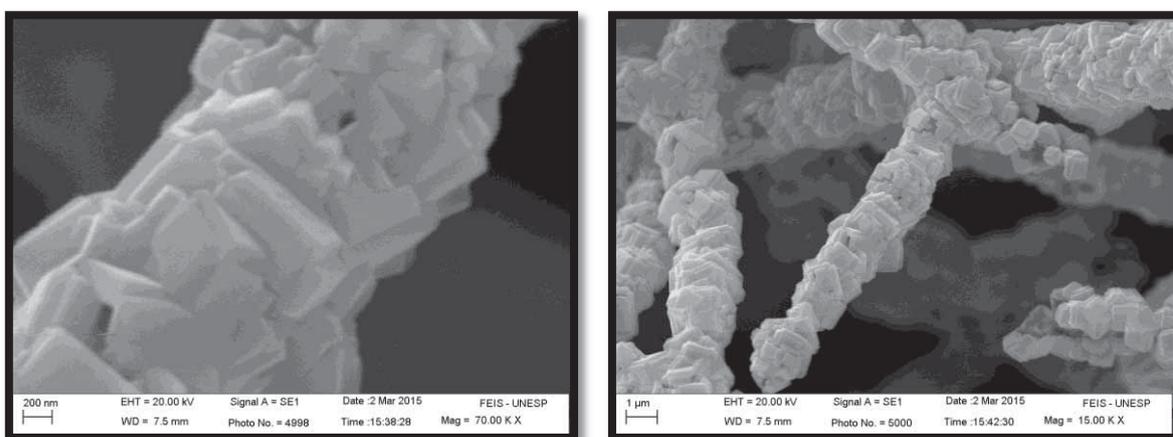
mesmo após o tratamento térmico as nanofibras continuam apresentando a forma fibrosa. Porém, a morfologia das nanofibras tratadas termicamente sofreram alterações significativas, deixando o perfil rugoso, Figura 33, passando a ser constituído de grãos interligados. Esta mudança na morfologia, pode ser explicada pelo crescimento dos grãos do TiO_2 com o tratamento térmico^{46,47}.

Figura 34- Nanofibras puras de TiO_2 obtidas após o tratamento de 400 °C.



Fonte: Próprio autor.

Figura 35- Nanofibras puras de TiO_2 obtidas após o tratamento de 600 °C.



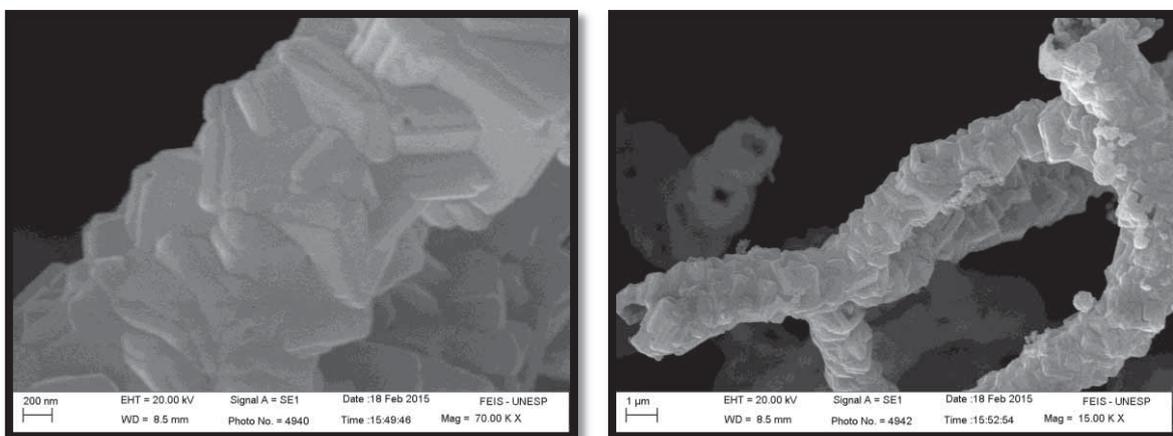
Fonte: Próprio autor.

As micrografias 36a e 36b ilustram a morfologia das nanofibras tratadas termicamente a 800 °C. Observa-se que as nanofibras continuam apresentando uma característica fibrosa. Porém, devido ao tratamento térmico à temperatura mais elevada, as nanofibras calcinadas contêm grãos maiores e mais interconectados, quando comparadas com as morfologias das nanofibras tratadas

termicamente em temperaturas menores, Figuras 34 e 35. Outra característica importante apresentada pelas nanofibras tratadas a 800 °C é a formação de nanofibras ocas de TiO₂.

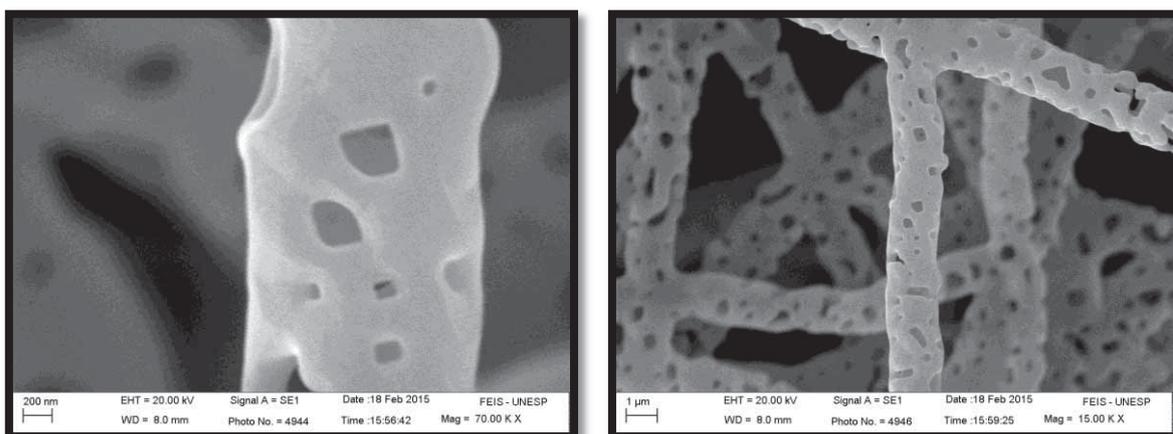
As nanofibras tratadas termicamente a 1000 °C, ver Figura 37, mantém o perfil fibroso, no entanto, não apresentam uma estrutura interconectada por grãos, como ocorreu com as nanofibras tratadas termicamente á temperaturas mais baixas. A alta temperatura do tratamento térmico fez com que os grãos se fundissem formando uma estrutura lisa e oca.

Figura 36- Nanofibras puras de TiO₂ obtidas após o tratamento de 800 °C.



Fonte: Próprio autor.

Figura 37- Nanofibras puras de TiO₂ obtidas após o tratamento de 1000 °C.



Fonte: próprio autor.

A obtenção de nanofibras ocas podem promover um aumento da área superficial, o que pode contribuir para o aumento da eficiência fotocatalítica das nanofibras de TiO_2 . Outro fator que pode levar ao aumento da atividade fotocatalítica se deve ao fato de que nanofibras ocas promove uma maior reflexão da luz incidente⁴⁷.

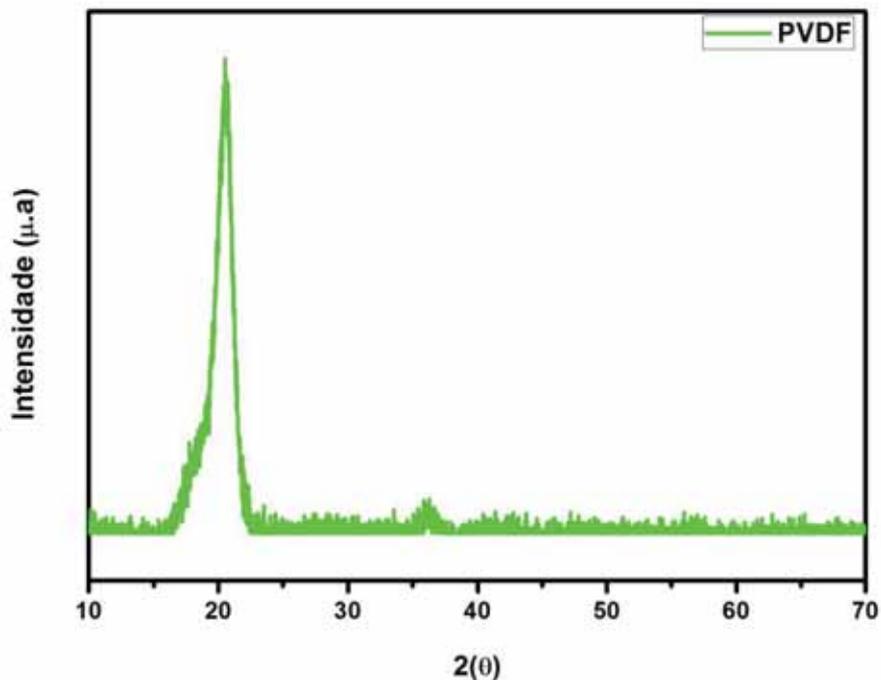
5.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

5.2.1 Difratometria de raios X da manta contendo 20% de PVDF

A Figura 38 ilustra o difratograma de raios X das nanofibras obtidas da solução contendo 20,0 % em massa de PVDF e mantendo-se fixos a distância de trabalho, pressão do gás, taxa de alimentação e rotação do coletor. O difratograma apresenta os picos em $2\theta = 20,5^\circ$ e $2\theta = 36,3^\circ$ relativo aos planos (110) e (200) corresponde a fase β polar do PVDF^{47,48,49}.

A formação das fases do PVDF depende da sua taxa de cristalização. Quando se trata de cristalização a partir de solução, as formações das fases estão intimamente ligadas com a taxa de evaporação do solvente. Taxas de evaporação altas induz a formação da fase α , considerada cineticamente favorável. Taxas de evaporação baixas induz a formação da fase β , termodinamicamente favorável. A fase cristalina α do PVDF pode ser obtida a partir de altas taxas de evaporação do solvente em soluções que contenham DMF. Como o processo de FSS apresenta taxas de evaporação rápida, durante a evaporação do solvente, têm-se a formação da fase α . Porém, o violento estiramento sofrido pelo polímero durante o percurso da distância trabalho induz a transição da fase α para a fase β à temperatura ambiente, resultando exclusivamente na fase β ⁵⁰.

Figura 38- Difratoograma de raios X da manta contendo 20,0% de PVDF.

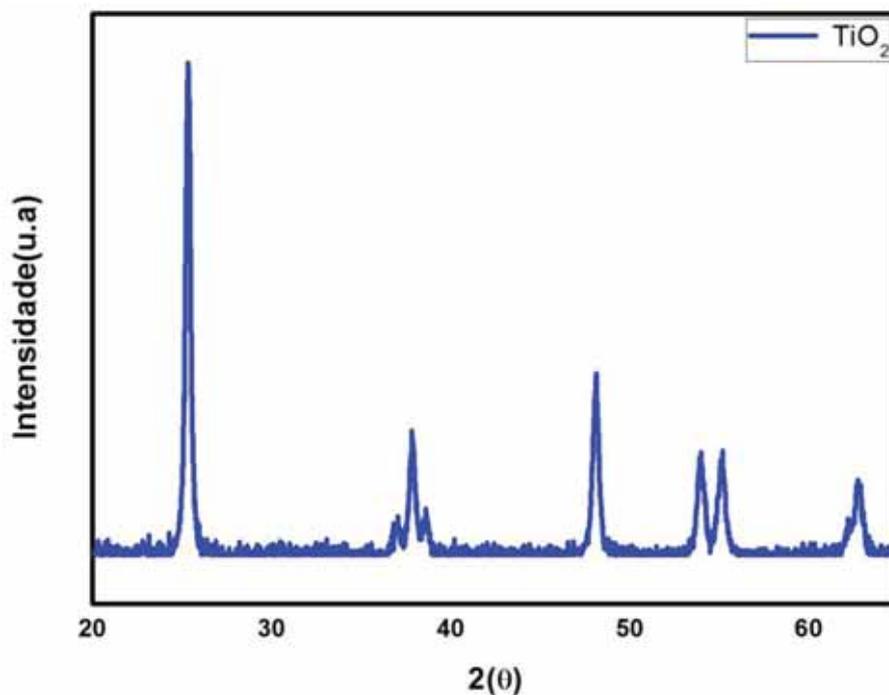


Fonte: Próprio autor.

5.2.2 Difratomia de raios X das mantas de PVDF/TiO₂

A Figura 39 ilustra o difratograma de Raios X do pó de TiO₂ sintetizado e utilizado nas incorporações para a obtenção das nanofibras poliméricas de PVDF/TiO₂. Neste difratograma identifica-se os picos característicos da fase anatase, tendo como pico principal, $2\theta = 25,3^\circ$. Este resultado é devido ao tratamento térmico realizado no TiO₂ amorfo, no qual consistiu em uma rampa de aquecimento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ até uma temperatura de 600°C por 4 horas⁴².

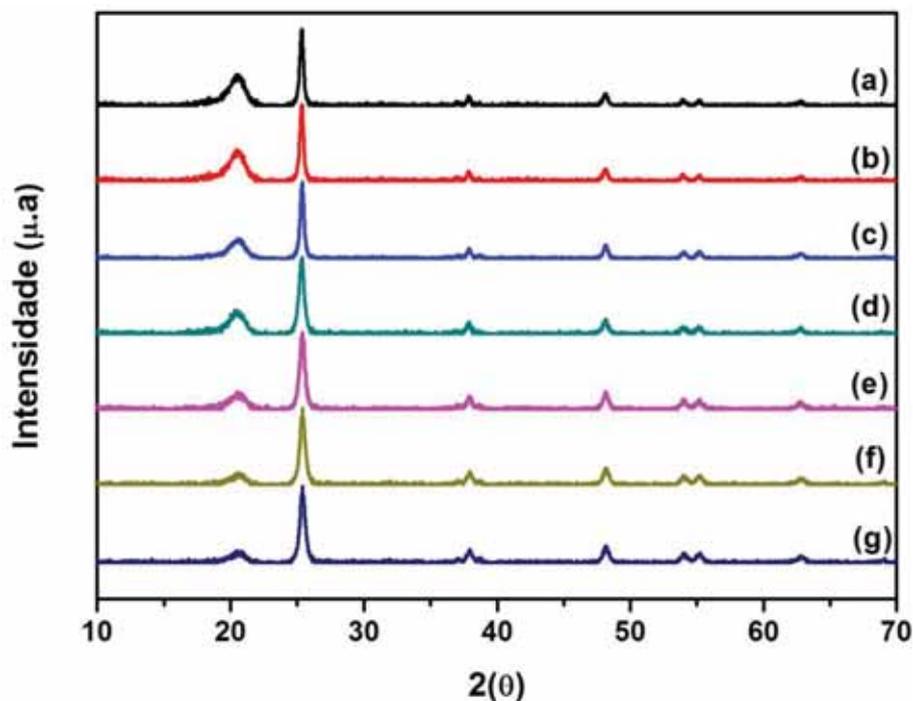
Figura 39- Difratoograma de Raios X do Pó de TiO_2 pó de TiO_2 utilizado nas incorporações das nanofibras poliméricas.



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 40 é mostrado o difratograma de Raios X das nanofibras de PVDF/ TiO_2 , processadas obedecendo os parâmetros descritos na Tabela 2. Nota-se a presença, para toda as concentrações, do pico $2\theta = 20,5^\circ$ relativo ao plano (110) e correspondente a fase β polar do PVDF. Este resultado demonstra que as nanopartículas de TiO_2 não tiveram influência significativa na formação de fase do PVDF. O difratograma também apresenta picos característicos da fase cristalográfica anatase do TiO_2 , tendo como principal pico característico $2\theta = 25,3^\circ$. Este resultado mostra a presença de TiO_2 nas nanofibras obtidas de PVDF e que o processo de fiação não alterou a fase inicial apresentada pela nanofibra de PVDF e pelo pó de TiO_2 .

Figura 40- Difratomia de Raios X das nanofibras de PVDF/TiO₂ com as incorporações de TiO₂: (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.



Fonte: Próprio autor.

5.2.2 Difratomia de raios X das mantas de TiP

A Figura 41 ilustra o difratograma de Raios X das nanofibras puras de TiO₂, obtidas após o tratamento térmico em diferentes temperaturas realizado sobre as mantas de PVDF/TiP.

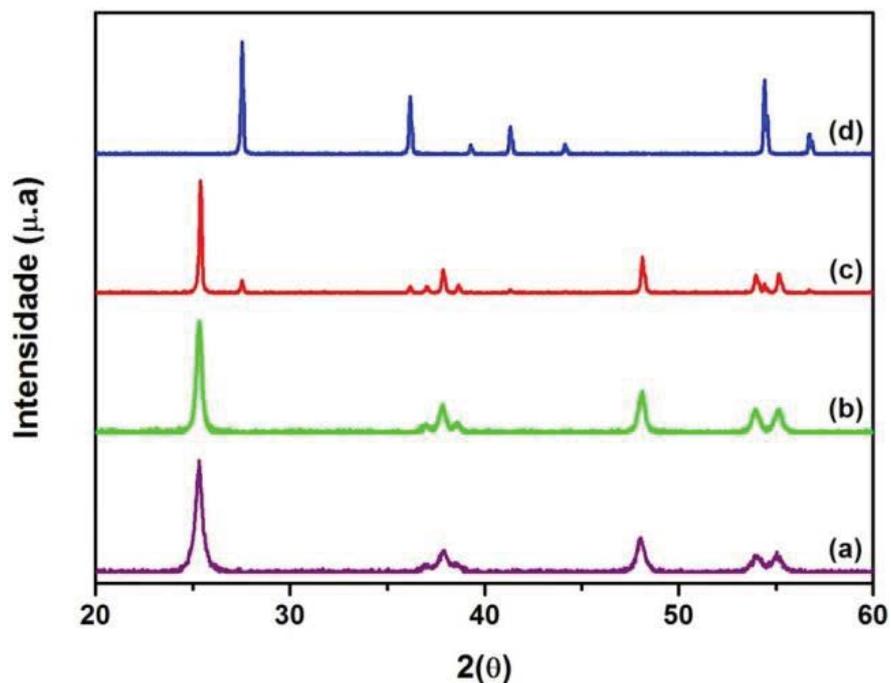
A Figura 41a mostra o difratograma da manta de PVDF/TiP tratada a 400 °C, pode-se observar que após tratamento térmico não há a presença do PVDF. Observa-se apenas a presença de nanofibras de TiO₂ puro na fase anatase, representada pelo pico característico de $2\theta = 25,3^\circ$. A Figura 41b representa as nanofibras de TiO₂ puro, obtidas após o tratamento térmico a 600 °C, novamente é obtido apenas a fase anatase. Comparando as nanofibras de TiO₂ obtidas, observa-se um aumento na cristalinidade com o aumento da temperatura de tratamento caracterizado pelo estreitamento do pico principal da

fase anatase. O aumento do tamanho médio do cristalito foi de 21,2 nm para o tratamento a 400 °C e 28,3 nm para a nanofibra tratada a 600 °C.

O difratograma apresentado pela Figura 41c, representa as nanofibras de TiO_2 obtidas após o tratamento térmico de 800 °C, é observado além da fase anatase a presença, em menor proporção, da fase rutilo, representada pelo pico característico em $2\theta = 27,0^\circ$. O tamanho médio do cristalito para as nanofibras obtidas a 800 °C é de 56,6 nm.

Para as nanofibras de TiO_2 obtidas pelo tratamento térmico a 1000 °C, Figura 41d, observa-se apenas a rutilo com o tamanho médio de cristalito de 61,0 nm.

Figura 41- Difratometria de Raios X da manta pura de TiP, obtida após tratamento térmico: (a) 400 °C, (b) 600 °C, (c) 800 °C e (d) 1000 °C.



Fonte: Próprio autor.

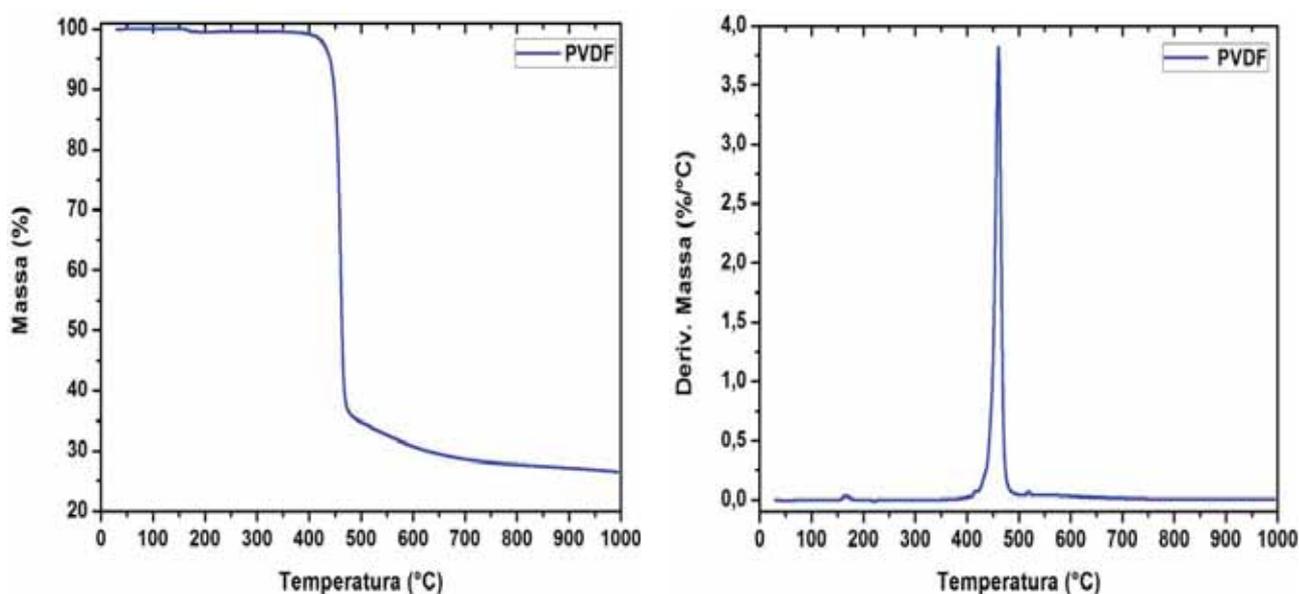
5.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

5.3.1 Análise termogravimétrica da manta contendo 20% de PVDF

A Figura 42 apresenta a curva de TGA para a perda de massa em função da temperatura da manta contendo 20% de PVDF. Observa-se uma pequena perda de massa com início a 160 °C, provavelmente associada com impurezas voláteis residuais do PVDF⁴⁴. Outra perda de massa (58,80%) é verificada para o estágio de degradação entre 420 a 480 °C, com o pico da primeira derivada em 460 °C. Esta perda de massa é atribuída à degradação térmica do PVDF⁵¹.

Durante o processo de degradação o PVDF libera tanto hidrogênio (H) como flúor (F), conduzindo como produto de degradação a formação de fluoreto de hidrogênio (HF). Os átomos de carbono (C) também se tornam livres durante o processo de degradação, podendo ocorrer ligações entre si, formando o monômero ($\text{CH}_2 = \text{CF}_2$). Assim, os principais produtos de degradação do PVDF, são o HF, o monômero e em uma pequena quantidade de resíduo ($\text{C}_4\text{H}_3\text{F}_3$)⁵¹. Para este trabalho, observou-se que o PVDF deixa cerca de 30% de resíduo a partir de 800 °C.

Figura 42 Análises termogravimétrica da manta contendo 20% de PVDF.



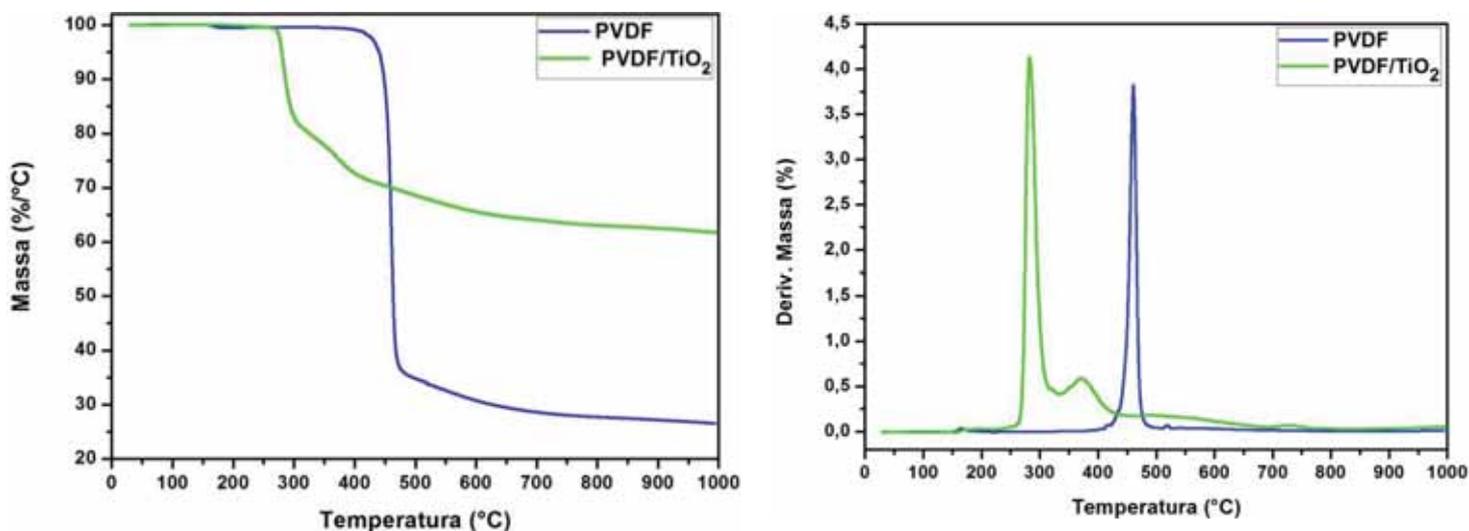
Fonte: Próprio autor.

5.3.2 Análise termogravimétrica da manta de PVDF/TiO₂

Para obter informações da decomposição e da estabilidade térmica, as mantas contendo 1,0 g de PVDF e a incorporação de 0,7 g de TiO₂ foi analisada termicamente. Como pode ser visto na Figura 43, identifica-se dois processos de degradação para o PVDF/TiO₂. O primeiro processo acontece entre 260 a 314 °C, tendo uma perda de massa de 18,41% e apresentando o pico da primeira derivada em 280 °C. O segundo processo de degradação ocorre entre 342 a 423 °C, apresentando uma perda de massa de 7,13%. O resíduo de degradação é de aproximadamente 62,82% a 850 °C.

O processo de degradação térmica das mantas de PVDF contendo TiO₂ inicia-se em uma temperatura menor quando comparada com a análise termogravimétrica das nanofibras de PVDF puro. Este resultado mostra que a incorporação de TiO₂ pode acelerar o processo de degradação do PVDF⁵².

Figura 43- Análises térmicas (gravimétrica e diferencial) das nanofibras de PVDF/TiO₂.



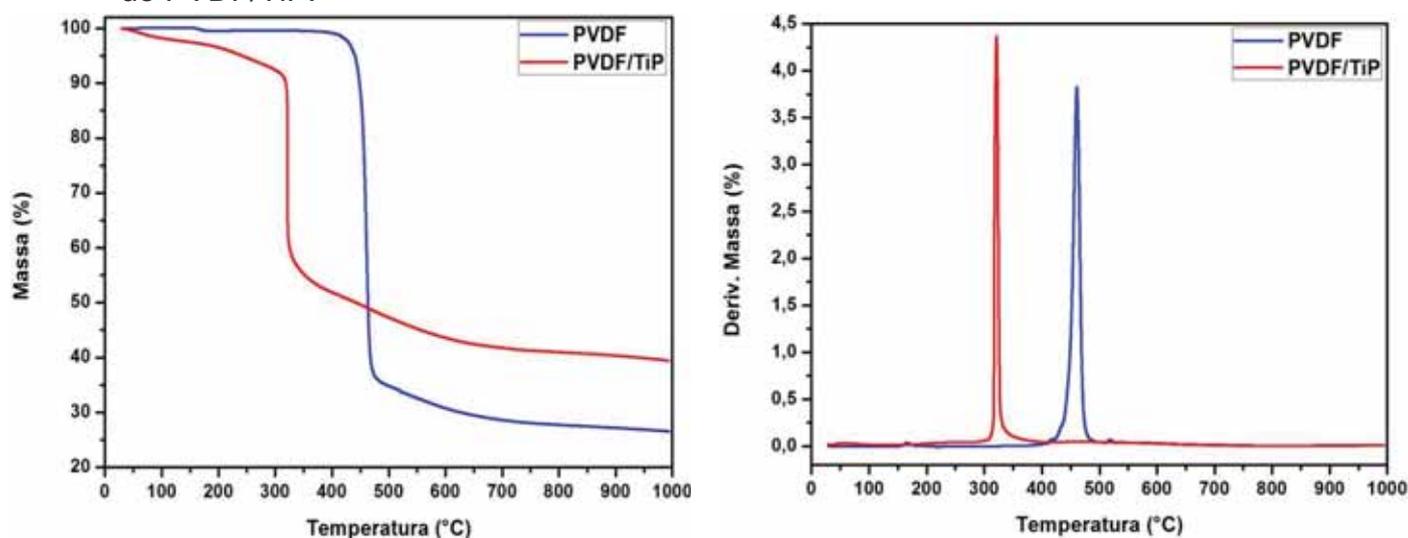
Fonte: Próprio autor.

5.3.3 Análise termogravimétrica da manta de PVDF/TiP

A Figura 44 apresenta a análise termogravimétrica das nanofibras de PVDF contendo a incorporação de 1mL de TiP. Observa-se uma pequena perda de massa até 200 °C, provavelmente associada com impurezas voláteis residuais do PVDF⁴⁵. A maior perda de massa, 38,52%, ocorre entre 308 a 373 °C, apresentando o pico da primeira derivada em 320 °C. A massa percentual do resíduo é de 63,46% a uma temperatura de 750 °C, quando se estabiliza o processo de perda de massa.

A análise térmica das nanofibras de PVDF/TiP demonstram que essas nanofibras degradam em temperaturas menores quando comparadas com a degradação de nanofibras puras de PVDF. O fato das nanofibras de PVDF/TiP se decomporem em temperaturas inferiores a 420 °C, temperatura de início de degradação do PVDF puro, é devido ao início de degradação do TiP, que acontece em temperaturas menores, aproximadamente entre 300 a 350 °C⁵³.

Figura 44- Análises térmicas (gravimétrica e térmica diferencial) das nanofibras de PVDF/TiP.



Fonte: Próprio autor.

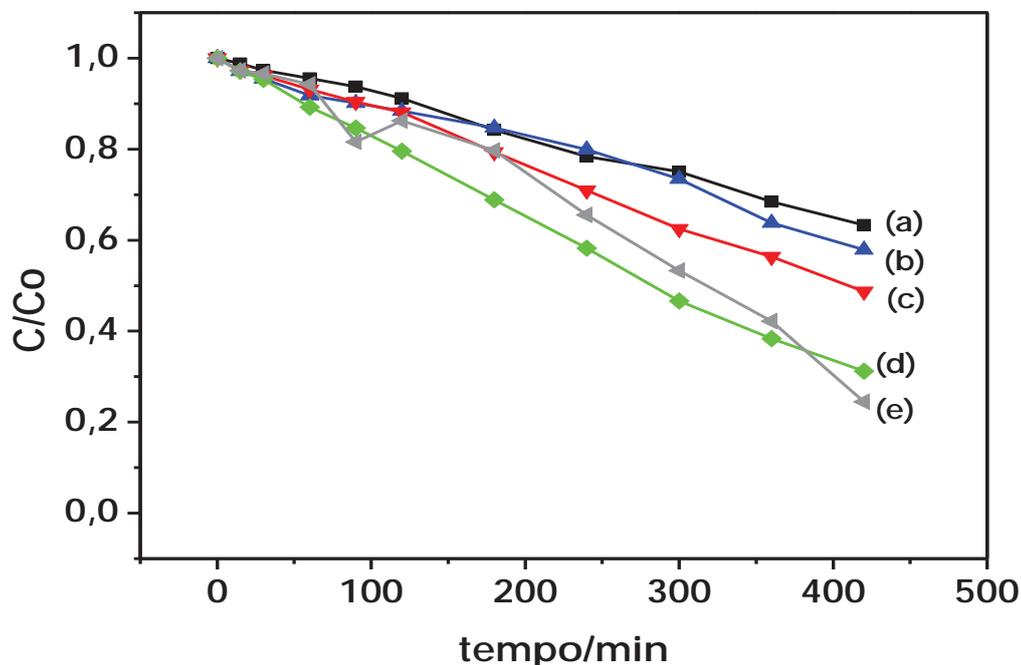
5.4 ANÁLISES FOTOCATALÍTICAS

5.4.1 Análise fotocatalítica das nanofibras de PVDF/TiO₂.

As propriedades fotocatalíticas das nanofibras de PVDF/TiO₂ esta ilustrada na Figura 45, 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 45e, foi a amostra que apresentou maior eficiência fotocatalítica, degradando aproximadamente 75% do corante. As nanofibras contendo 0,6 g de TiO₂, Figura 45d, degradaram aproximadamente 70% do corante. As nanofibras contendo 0,5 g de TiO₂ degradou aproximadamente 53% do material, Figura 45c. Dentre as amostras analisadas, a menor efetividade fotocatalítica foi apresentada pela nanofibra contendo 0,3 g de TiO₂, Figura 45b, degradando 42% da amostra inicial. Os resultados obtidos foram comparados com a degradação da Rodamina B, Figura 45a.

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^{10,13,14}.

Figura 45- Curvas da degradação do corante Rodamina B em função de diferentes concentrações de TiO_2 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 TiO_2 .

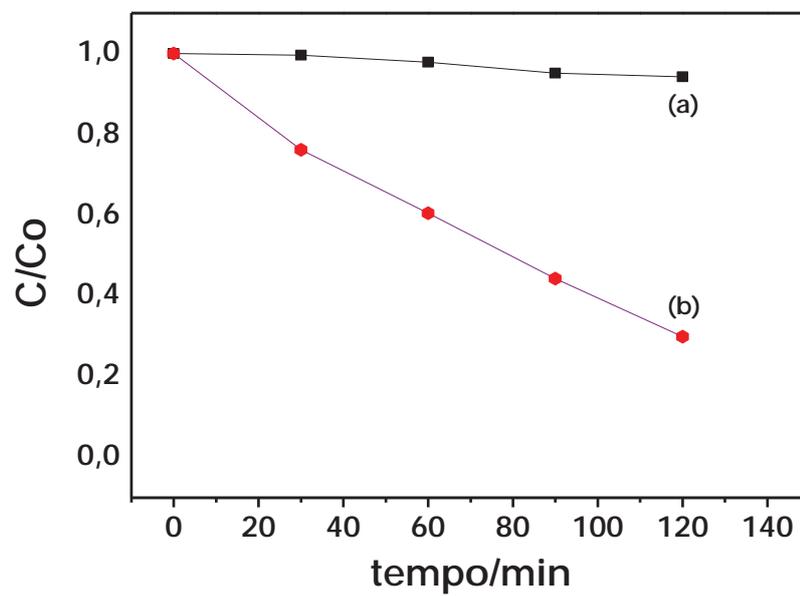


Fonte: Próprio Autor.

5.4.2 Análise fotocatalítica das nanofibras de TiO_2

A Figura 46 apresenta as propriedades fotocatalíticas das nanofibras puras de TiO_2 na fase anatase. Observa-se que a Rodamina B, representada pela Figura 46a, sofreu uma degradação de 72 % após 120 min em exposição UV, ver figura 46b. As nanofibras puras de TiO_2 apresentaram eficiência na degradação do Rodamina B, esse resultado se deve ao fato das nanofibras apresentarem a fase cristalográfica anatase, sendo esta, a fase que apresenta melhores resultados em aplicações fotocatalíticas^{10,13,14}.

Figura 46- Curvas da degradação fotocatalítica das nanofibras de TiO_2 : (a) Corante: Rodamina B; (b) Nanofibra de TiO_2 (Anatase).



Fonte: Próprio autor.

6 Conclusão

A técnica de FSS, utilizada neste trabalho, demonstrou eficácia na obtenção de nanofibras. Foram obtidas nanofibras de PVDF, a partir de soluções contendo diferentes concentrações de PVDF em DMF. Também foram obtidas nanofibras de PVDF com incorporações de nanopartículas de TiO_2 cristalino na fase anatase. As nanofibras de PVDF também foram utilizadas como suporte para a obtenção de nanofibras puras de TiO_2 .

As micrografias das nanofibras, contendo apenas PVDF, mostraram que as variações de 10,0 a 30,0% da concentração de PVDF na solução de DMF teve influência significativa no diâmetro das nanofibras. Para baixas concentrações, 10,0 e 12,5%, as micrografias das nanofibras apresentaram contos e a formação de nanofibras não contínuas. No entanto, para maiores concentrações 25 a 30%, foram obtidas nanofibras sem contos e com diâmetros maiores em relação às concentrações anteriores, 10 e 12,5%. O aumento do diâmetro decorre pelo fato da solução com concentrações maiores de PVDF apresentar maiores viscosidades quando comparada com as soluções preparadas com concentrações menores de PVDF, assim, o fato de se ter uma maior viscosidade, faz com que a solução tenha uma maior resistência durante o estiramento do polímero, apresentando nanofibras com diâmetros maiores. Das diferentes concentrações a de 20,0% foi a que apresentou as melhores nanofibras. Foi obtido nanofibras lisas, sem contos e com maior estabilidade do jato polimérico durante o processo de fiação.

As micrografias das nanofibras de PVDF contendo incorporações de 0,1 a 0,7 g de nanopartículas de TiO_2 , apresentaram morfologias homogêneas, lisas, aleatoriamente dispersas e sem uma orientação preferencial. As nanofibras também apresentaram diâmetros da ordem de 400 a 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 TiO_2 não influenciaram a interação soluto-solvente da solução de PVDF/DMF. As análises fotocatalíticas comprovaram a eficiência das nanofibras de PVDF/ TiO_2 em aplicações fotocatalíticas. A maior degradação do corante Rodamina B, foi apresentada pelas nanofibras de PVDF contendo 0,7 g de TiO_2 , 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.

A difratometria de raios X das nanofibras puras de PVDF confirmou a presença da fase β polar, tendo como principal pico $2\theta = 20,5^\circ$, relativo ao plano (110). Para as nanofibras de PVDF/TiO₂, a difratometria de raios X apresentou o pico característico da fase β do PVDF e o pico $2\theta = 25,3^\circ$ característico da fase anatase do TiO₂.

Neste trabalho também foi apresentado uma nova rota de síntese para a obtenção de nanofibras puras de TiO₂. A obtenção consiste de nanofibras de PVDF/TiP e posteriormente queima. As nanofibras de PVDF/TiP apresentaram morfologias homogêneas, sem contos e uma estrutura mais porosa quando comparadas com as nanofibras de PVDF e PVDF/TiO₂. As nanofibras de TiO₂ puro, obtidas após tratamento térmico das nanofibras de PVDF/TiP, continuaram apresentando uma morfologia fibrosa. Porém, devido ao tratamento térmico, as nanofibras apresentaram uma morfologia formada pela união dos grãos de TiO₂.

Os resultados obtidos com a difratometria de raios X mostrou que as nanofibras de TiO₂ puro obtido com o tratamento térmico a 400 °C e 600 °C apresentam a fase cristalográfica anatase, tendo como pico principal, $2\theta = 25,3^\circ$. A presença da fase anatase viabiliza a aplicação das nanofibras de TiO₂ em processos fotocatalíticos. Os resultados fotocatalíticos só foram analisados para as nanofibras puras de TiO₂ na fase anatase, obtidas após o tratamento térmico das nanofibras de PVDF/TiP a 600 °C. O resultado mostra uma degradação de 72 % do corante Rodamina B após 120 min exposta a radiação UV. A difratometria de raios X também demonstrou a presença da fase rutilo com o aumento da temperatura do tratamento térmico. A 1000 °C nanofibras de TiO₂ apresentam somente a fase cristalográfica rutilo, representada pelo pico característico em $2\theta = 27,5^\circ$.

As análises termogravimétricas das nanofibras demonstraram que, para as mantas puras de PVDF observam-se dois processo de degradação. O primeiro processo ocorre a 160 °C e está associado com impurezas voláteis residuais do PVDF. O segundo processo ocorre entre 420 a 480 °C, sendo atribuído à degradação térmica do PVDF. Também é identificado dois processo de

degradação para as nanofibras de PVDF contendo 0,7g de TiO_2 , o primeiro ocorre entre 260 a 314 °C e o segundo processo entre 342 a 423 °C. Para as nanofibras de PVDF/TiP a análise termogravimétrica identificou uma pequena perda de massa associada com impurezas residuais do PVDF até 200 °C e um segundo processo de degradação entre 308 a 373 °C, associado as perdas de massas do TiP e do PVDF.

As nanofibras de PVDF obtidas neste trabalho podem ser aplicadas na área de filtração e com a incorporação de TiO_2 podem agregar propriedades fotocatalíticas. As nanofibras de TiO_2 , obtidas após o tratamento térmico das nanofibras de PVDF/TiP, também podem ser utilizadas em aplicações associado a fotocatalise e também em células fotovoltaicas híbridas que utilizam o TiO_2 como acceptor de elétrons.

REFERÊNCIAS

- 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**, Amsterdam, n. 60, p. 67-72, 2006.
- 3 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.
- 4 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.
- 5 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. In WORKSHOP DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO, 7., 2013. São Carlos: Embrapa instrumentação, 2013. p 1-3.
- 6 EIRAS, J. A. **Materiais piezoelétricos sensores: teoria e aplicação**. São Paulo: Escola Politécnica da USP, 2006. p. 5-38.
- 7 NALWA, H. S. (Ed.). **Ferroelectric polymers: chemistry, physics, and applications**. New York: Marcel Dekker, 1995. p. 586.
- 8 BOTTINO, A.; CAPANNELLI, G.; MONTICELLI, O.; PIAGGIO, P.; Poly(vinylidene Fluoride) with improved functionalization for membrane production. **Journal of Membrane Science**, Genova, v. 166, p. 23-29, 2000.
- 9 OMAR, A. **Processing morphology and product parameters of PVDF filaments for biomedical applications**. Autex: Institut fur Textiltechnik, 2008. p. 12-19.
- 10 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.

- 11 WANG, J. J.; Sanderson, B. J. S. et al. Cyto – and genotoxicity of ultrafine TiO₂ particles in cultured human lymphoblastoid cells. **Mutation Research**, Australia, v. 628, p. 99-106. 2007.
- 12 CARP, O; HUSISMAN, C, L; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Prog in Solid State Chem**, Augsburg, n. 32, p. 33-117, 2004.
- 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 surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, Amsterdam n. 48, p. 53-229, 2003.
- 15 JON, S.; NICK, T.; MARK, S. **Electrospinning**. United Kingdom: Smithers Rapra Technology, 2005. v. 16, N.10, p. 1- 218.
- 16 COSTA, R. G. F.; OLIVEIRA, J. E.; PAULA, G. F.; PICCIANI, P. H. S.; MEDEIROS, E. S.; MATTOSO, L. H. C. Eletrofição de polímeros em solução. parte I: fundamentação teórica. **Polímeros**, São Carlos, v. 22, n. 2, p. 170-177, 2012.
- 17 SHAO, C.; GUAN, U.; LIU, Y.; GONG, J.; YU, N.; YANG, X. A Novel method for making ZrO₂ nanofibers via an electrospinning technique. **Journal of Chrystal Growth**, China, v. 267, n. 267, p. 380-384. 2004.
- 18 AZAD, A. M.; MATHEWS, T.; SWARY, J. Processing and characterization of electrospun Y₂O₃-stabilized ZrO₂ (YSZ) and Gd₂O₃-doped CeO₂ (GDC) nanofibers. **Journal Materials Science and Engineering B**, New York, v. 123, n. 89, p. 252-258, 2005.
- 19 WILHELM, O. **Electrohydrodynamic spraying- transport, mass and heat transfer of charged droplets and their application to the deposition of thin functional films**. 2004. 156 f. Dissertation (Doctor of Sciences)- Swiss Federal Institute of Technology Zurich, Esslingen, Germany, 2004.
- 20 LANDAU, O; ROTHSCHILD, A. Microstructure evolution of TiO₂ gas sensors produced by electrospinning. **Sensors and Actuators, Bulletin**, v. 171 – 172, p. 118 – 126, 2012.
- 21 EISBERG, R. M.; LERNER, L. S. **Física fundamentos e aplicações**. São Paulo: McGraw-Hill, 1982. v. 2, p. 23-35.
- 22 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**, Hoboken, v. 112, n. 5, p. 3396-3405, 2011.
- 23 HE, J. H; WU, Y.; ZUO, W. W. Critical length of straight jet in electrospinning. **Polymer**, London, v. 46, p.12637-2640, 2005.

- 24 OLIVEIRA, J. E.; MATTOSO, L. H. C.; ORTS, W. J.; MEDEIROS, E. S. Structural and morphological characterization of micro and nanofibers produced by electrospinning and solution blow spinning: a comparative study. **Advances in Materials Science and Engineering**, New York, v. 2013, p. 1-14, 2013.
- 25 NALWA, H. S. (Ed.). **Ferroelectric polymers: chemistry, physics, and applications**. New York: Marcel Dekker, 1995.
- 26 CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber, 2002. p. 282.
- 27 BROADHURST, M. G.; DAVIS, G. T.; MCKINNEY, J. E.; COLLINS, R. E. Piezoelectricity and pyroelectricity in polyvinylidene fluoride: a model. **Journal Applied Physics**, n. 49, p. 4992-4997, 1978.
- 28 SENCADAS, V. J. G. S. **Influência das condições de processamento na morfologia e fases cristalinas do PVDF e nas transições de fase do copolímero P(VDF-TrFE)**. 2005. 115 f. Dissertação (Mestrado)– Universidade de Moinho – Uminho, Gualtar, 2005.
- 29 GREGORIO FILHO, R. Determination of the α , β and γ crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) films prepared at different conditions. **Journal of Applied Polymer Science**, Chichester, v. 100, n. 4, p. 3272-3279, 2006.
- 30 SENCADAS, V.; GREGÓRIO FILHO, R.; LANCEROS-MENEZ, S. Processing and characterization of a novel non porous poly(vinylidene fluoride) films in the β phase. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 352, p. 2226-2229, 2006.
- 31 GREGORIO FILHO, R.; CAPITÃO, R. C. Morphology and phase transition of high melt temperature crystallized poly(vinylidene fluoride). **Journal of Material Science**, New York, n. 35, p. 299-306, 2000.
- 32 NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e a sua aplicação ambiental. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.
- 33 BENSABA, R.; BENSOUYAD, H. Synthesis, characterization and properties of zirconium oxide (ZrO_2)-doped titanium oxide (TiO_2) thin films obtained via sol-gel process. **Open Science**, v. 10, p. 208-233, 2012.
- 34 GUPTA, G. M.; TRIPATHI, M. A review of TiO_2 nanoparticles. **Chinese Science Bulletin**, Pequim, v. 56, n. 16, p. 1639-1657, 2011.

- 35 HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal Of Materials Science**, Australia, n. 46, p. 855-874, fev. 2011.
- 36 DING, X. Z.; LIU, X. H. Correlation between anatase-to-rutile transformation and grain growth in nanocrystalline titania powders. **Journal of Materials Research**, Shanghai, v. 13, n. 9, p. 2556–2559, 1998.
- 37 ZIOLLI, R. L.; JARDUM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, Campinas, v. 21, n. 3, p. 319-25, 1998.
- 38 OLIVERIA, J. S. S.; SILVEIRA, L. G. Utilização de dióxido de titânio em processos fotocatalíticos para degradação de halofenóis. **Vivências**, v. 7, n. 12, p. 91-104, maio 2011.
- 39 HERMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, France, v. 53, n. 4, p. 115-129, 1999.
- 40 SUWA, Y; INAGAKI, M; NAKA, S. Polymorphic transformation of titanium dioxide by mechanical grinding. **Journal of Materials Science**, New York, v.18, n. 19, p. 1397-1405, 1984.
- 41 ZADOROSNY, L. **Produção e caracterização de micro e nanofibras de Poli(fluoreto de vinilideno) – (PVDF) obtidos pela técnica de fiação por sopro em solução**. 2013. 86 f. Dissertação (Mestrado)– Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista- UNESP, Ilha Solteira, 2013.
- 42 PEREIRA, E, A. **Estudo do desempenho de filmes de TiO₂ como acceptor de elétrons e obtenção de fases puras de nanopartículas de TiO₂: anatase e rutila, sintetizado por uma nova rota química**. 2014. 84 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Ilha Solteira, 2014.
- 43 CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais**. Rio de Janeiro: LTC, 2000. p. 589.
- 44 JABOYEDOFF, M; KUBLER, B; THÉLIN, P. H. **An empirical scherrer equation for weakly swelling mixed-layer minerals, especially illite-smectite**. Lausanne: [s.n], 1999. p. 601-617.
- 45 RODRIGUES, G. V.; MARCHETO, O. **Análise térmica**. [S.l]: Departamento de engenharia mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, [200-]. p 47.

- 46 Ding, B; KIM, C. K; KIM, H. Y; SEO, M. K; PARK, S. J. Titanium dioxide nanofibers prepared by using electrospinning method. **Fibers and Polymer**, Korea, v. 5, n. 2, p. 2105-109, 2004.
- 47 VISWANATHAMURTHI, P; BHATTARAI, N; KIM, C. K; KIM, H. K; LEE, D. R. **Ruthenium doped TiO₂ fibers by electrospinning**. India: [s.n], 2004. p. 679-682.
- 48 NAKATA, K; OCHIAI, T; MURAKAMI, T; FUJISHIMA, A. **Photoenergy conversion with TiO₂ photocatalysis**: new materials and recent applications. Japan: [s.n.], 2012. p. 103-111.
- 49 MOHAMMADI, B; YOUSEFI, A. A., BELLAH, S. M. Effect of tensile strain rate and elongation on crystalline structure and piezoelectric properties of PVDF thin films. **Polymer Testing**, London, n. 26, p. 42-50, 2007.
- 50 DAVIS, G. T; MCKINNEY, J. E. BROADHURST, M. G; ROTH S. C. Electric-field-induced phase changes in poly(vinylidene fluoride). **Journal Applied Physics**, Washington, n. 49, p. 4998-5002, 1978.
- 51 COSTA, L. M. M.; BRETAS, R. E. S.; GREGORIO JUNIOR, R. Caracterização de filmes de PVDF-β obtidos por diferentes técnicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 19, n. 3, p. 1-7, 2009.
- 52 ZULFIQAR, S.; ZULFIQAR, M.; RIZVI, M.; MUNIR, A. Study of the thermal degradation of polychlorotrifluoroethylene, poly(vinylidene fluoride) and copolymers of chlorotrifluoroethylene and vinylidene fluoride. **Polymer Degradation and Stability**, London, v. 43, n. 3, p. 423-430, 1994.
- 53 Ye, Q; HU, H; YU, B; Wang, X; LI, S; ZHOU, F. **Fusion and alloying of (bi) metallic nanocrystals onto TiO₂ nanowires in the presence of surface grafted polymer brushes**. [S.l.: s.n.], 2010. p. 1-7.
- 54 Alves, A. K. **Obtenção de micro e nanofibras de TiO₂ por electrospinning: caracterização de propriedades e atividades fotocatalíticas**. 2008. 136 f. Dissertação (Doutorado) – Faculdade de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.