

## PRODUÇÃO MICROFIBRAS MAGNÉTICAS DE POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) E HEXAFERRITA DE BÁRIO–(PVDF/BAFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>), OBTIDOS PELA TÉCNICA DE FIAÇÃO POR SOPRO DE SOLUÇÃO (FSS)

**Gabriel C. Dias<sup>1,2\*</sup>, Lincon Zadorosny<sup>2,3</sup>, Alex O. Sanchez<sup>2</sup>, Luiz F. Malmonge<sup>2</sup>**

1) Departamento de Ciências, Universidade Estadual de Maringá–Goioerê–PR, Brasil. Correo electrónico: gcdias2@uem.br

2) Departamento de Física e Química, Gpol, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira–SP, Brasil.

3) Fundação Municipal de Educação e Cultura – Santa Fé do Sul–SP, Brasil

*Enviado: Diciembre 2017; Aceptado: Diciembre 2017*

### RESUMO

No presente trabalho, filmes fibrosos de Poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF com partículas de hexaferrita de bário foram obtidos pela técnica Solution Blow Spinning (SBS). Nesta técnica, a solução polimérica é injetada através de um bocal interno até sofrer ação de um fluxo de gás acelerado que arrasta e estira o jato de solução formando as nanofibras. Os filmes foram obtidos a partir de soluções de PVDF dissolvido em DMF, ao qual foram incorporado as partículas em diferentes proporções. Os resultados das micrografias mostraram a formação de um filme fibroso com boa dispersão das partículas. As análises de raios X mostraram a formação predominante da fase cristalina  $\beta$  do PVDF, com o aumento da quantidade de partículas um pico relativo a este material se tornou mais evidente, confirmado através do EDX. A incorporação das mesmas não alterou a matriz polimérica como verificado nas análises térmicas e o levantamento magnético mostrou se dependente da incorporação.

**Palavras-chave:** Nanofibras, SBS, PVDF, Hexaferrita de bário, Ferromagnetismo.

### ABSTRACT

In the present paper, polyvinylidene fluoride (PVDF) fibrous films with barium hexaferrite particles were obtained by Solution Blow Spin technique (SBS). In this technique, the polymer solution is injected through an inner nozzle to be impacted by an accelerated gas flow, which drags and stretches the solution stream, forming the nanofibers. The films were obtained from PVDF solutions dissolved in DMF, which particles were incorporated in different proportions. The SEM micrographs results showed the formation of fibrous films with good dispersion of particles. The X-ray diffraction analysis exhibited predominant formation of crystalline  $\beta$  phase of PVDF. The increased amount of particles incorporated highlighted the peak relative to this material, confirmed by EDX analysis. Particles incorporation has not altered the polymer matrix, as observed in thermal analysis. Magnetic survey presented dependent of merger.

**Keywords:** Nanofibers, SBS, PVDF, Barium hexaferrite, Ferromagnetism.

### INTRODUÇÃO

A produção de fibras poliméricas em escala nanométrica vem ganhando grande destaque frente à comunidade científica, devido apresentar uma gama de propriedades e característica como elevada área superficial, isolamento térmico e acústico, capacidade de absorção de líquidos, porosidade e ainda a possibilidade de inserção de cargas na obtenção de compósitos, além de um ótimo desempenho mecânico [1]. Tais propriedades as levam a aplicações como filtros,

componentes de reforço em nanocompósitos, sensores óticos eletrônicos, matriz para a imobilização de catalisadores e muitas outras [1–5].

Uma técnica promissora, para produção dos filmes poliméricas nanofibrosos, foi desenvolvida por Medeiros e colaboradores [3–5] denominada fiação por sopro em solução (FSS) ou do inglês *solution blow spinning* (SBS), que tem se demonstrado eficaz na produção dos filmes sem necessidade do uso de um campo elétrico, baixo custo e com alta taxa de produtividade, sendo muito mais rápida que a eletrofiação, fatores que viabilizam a produção de nanofibras em escala comercial. A SBS utiliza os conceitos já conhecidos de eletrofiação e fiação convencional a partir do polímero fundido ou em solução [1].

Ela emprega uma matriz de fiação composta por canais concêntricos com uma geometria que permite a produção de nanofibras de polímeros de modo análogo à eletrofiação. Porém a principal diferença entre as duas técnicas, se encontra na força motriz utilizada para produção das nanoestruturas. Na SBS a força motriz do processo é gerada pelo gás pressurizado, enquanto que na eletrofiação as responsáveis são forças elétricas [4–5].

O mecanismo empregado nesse processo utiliza uma fonte de gás pressurizado, um regulador de pressão para controlar a saída do ar pressurizado, uma bomba de seringa para monitorar a taxa de injeção da solução polimérica através de um bico concêntrico, e um coletor com velocidade de rotação controlável [4–5]

Dentre as vantagens da SBS quando comparada ao *electrospinning*, estão a não necessidade de uso de altas tensões possibilitando a coleta das fibras sobre qualquer coletor, baixo custo e alta taxa de produtividade, bem como uma maior velocidade em termos de produção, fatores estes, que viabilizam a produção de nanofibras em escala comercial.

Um dos polímeros usados com sucesso pela eletrofiação é o poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF, que apresenta ótimas propriedades mecânicas e resistência química. Outra característica importante deste material é seu polimorfismo, podendo ser cristalizado em quatro distintas fases,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , e  $\delta$ , sendo  $\beta$  a de maior destaque, por apresentar atividades piro, piezo e ferroelétricas [6].

Atualmente a dependência da aplicação de materiais magnéticos como o ferro, cobalto, níquel e suas ligas são de grande importância para a engenharia de materiais na produção de equipamentos eletrônicos. Aplicações que visam à redução das dimensões dos equipamentos e minimização de perdas e saturações magnéticas entre outros e ao tratar-se da física da matéria condensada, o magnetismo é uma das propriedades mais estudadas devido às suas diversas aplicações tecnológicas [7].

A obtenção de uma fase ferromagnética pode se dar pela inserção de cargas que apresentem tal comportamento, nestas destacam-se a incorporação de partículas de ferritas, mais especificamente a hexaferrita de bário ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ), por apresentar melhores propriedades magnéticas, estruturais, resistência ao calor, corrosão além de um baixo custo quando comparados a materiais que visam às mesmas aplicações [8].

No presente trabalho nanofibras de PVDF com a incorporação de partículas de hexaferrita de bário, foram produzidas a partir da solução em DMF pela técnica *solution blow spinning*.

## PARTE EXPERIMENTAL

**Materiais.** O polímero utilizado foi o poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF, adquiridos na empresa *Atofina do Brasil – SOLEF 1008* na forma de pó. Foi utilizado como solvente o N,N-dimetilformamida – DMF fabricado pela *LabSynth* produtos para laboratório Ltda, ambos usados como recebidos. As partículas magnéticas foram adquiridas da *Sigma-Aldrich* e também utilizadas conforme recebido.

**Obtenção das Fibras.** As nanofibras de PVDF foram obtidas utilizando-se a técnica de *blow spinning* a partir de soluções de PVDF/DMF com partículas de hexaferrita de bário incorporadas após dissolver o PVDF e levadas para agitação mecânica para melhor homogeneização.

O aparato experimental consistiu-se de uma fonte de ar comprimido, equipado com um regulador de pressão (P), e dois motores de passo, um para controlar a taxa de injeção das soluções e o outro para controlar a velocidade de rotação do coletor. O qual foi posicionado a uma distância de trabalho fixo a partir do bocal (Figura 1), sendo eles a distância de trabalho de 21 cm, concentração polimérica de 30%, m/v, taxa de alimentação 76  $\mu\text{L}/\text{min}$  e pressão do gás 140 kPa [9].

**Caracterizações.** Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro da marca *Shimadzu* modelo XRD-6000 com comprimento de onda característico do cobre  $K_{\alpha}$ -Cu igual a 1,54 Å.

As análises calorimétricas de DSC foram feitas em um sistema da *TA Instruments* modelo *MDSC 2920* na faixa de temperatura de 0 a 300°C com uma razão de aquecimento de 10° C/min em atmosfera dinâmica de nitrogênio.

As micrografias das nanofibras na forma de filme foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura computadorizado da marca *Zeiss* modelo EVO LS15, com feixe de elétron de 10 e 20 kV com o acoplamento de um *Oxford Instruments Incax-act* para análise de energia

dispersiva de raios X. O levantamento magnético foi realizado em um magnetômetro de amostra vibrante *VSM-ADE EV9*–Microsense com campo magnético aplicado na faixa de  $\pm 20$  kOe à temperatura ambiente.

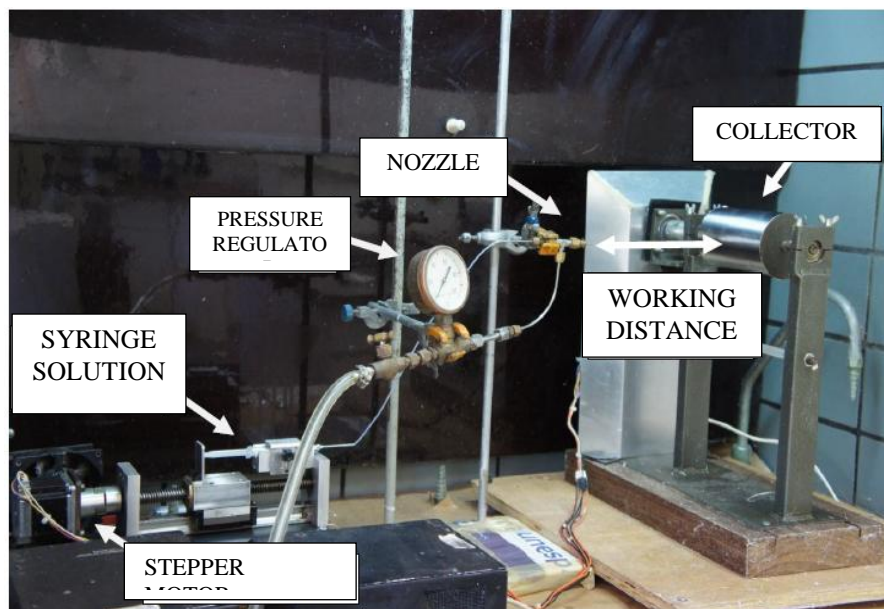


Figura 1. Aparato experimental para produção das fibras [9].

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2a apresenta a análise de difratometria de raios X das nanofibras de PVDF puro e com as partículas magnéticas, pode-se observar o pico característico da formação da fase  $\beta$  do PVDF em  $2\theta = 20,8^\circ$  [10]. Apenas para as amostras de 3 e 5% podemos observar alguns picos característicos da hexaferrita de bário em  $30,38; 32,23; 34,18; 56,72; 63,04^\circ$  (indicados por seta), muito provavelmente pela maior quantidade de partícula incorporada.

Através dos termograma das amostras (Figura 2b), um pico endotérmico próximos de  $100^\circ\text{C}$  ocorre devido à perda de umidade e posteriormente um pico endotérmico mais intenso entre  $175\text{--}180^\circ\text{C}$ , referente à fusão do PVDF [11]. Verifica-se ainda que a incorporação das partículas magnéticas na solução de PVDF dissolvido em DMF juntamente com os resultados de difratometria que não influenciou na alteração da estrutura da matriz polimérica e na formação das fibras em escalas nanométricas.

Nanofibras com diferentes diâmetros puderam ser fabricadas com sucesso, mesmo com a incorporação das partículas magnéticas, como pode ser observado nas micrografias obtidas por MEV apresentadas na Figura 3. Para uma visualização mais ampla dos filmes foi usado uma ampliação de 3.000 X, e um *in set* com uma maior ampliação (15 kX) foi adicionado onde pode-se

notar fibras lisas e pouco aglomeradas, o que indica que todo o solvente foi evaporado no caminho até o coletor.

Nos gráficos de distribuição de diâmetros observa-se que o aumento da quantidade de partículas de hexaferrita ocasionou um ligeiro aumento no diâmetro médio dos filmes (de 185 nm na Figura 4a para 209 nm na Figura 4c).

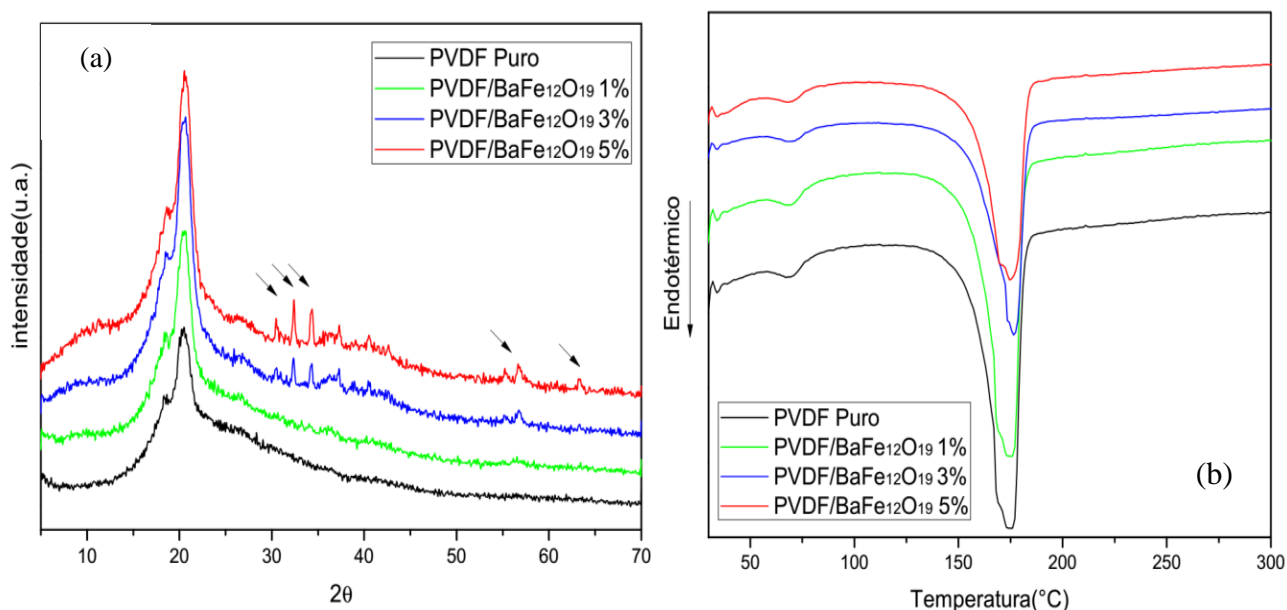
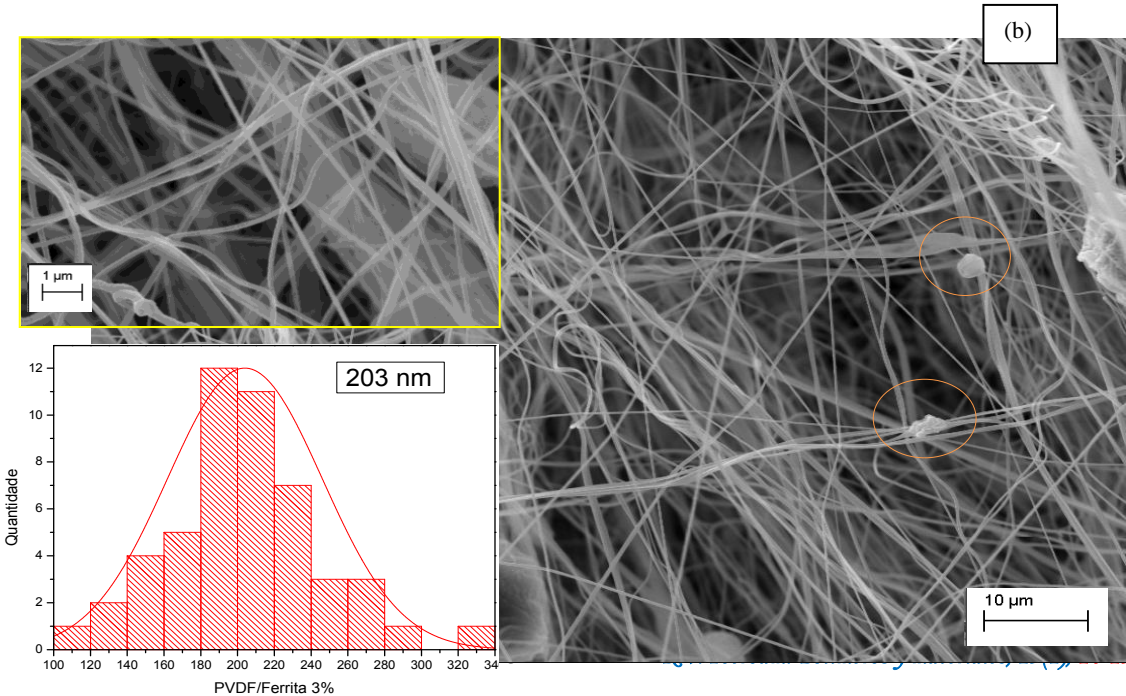
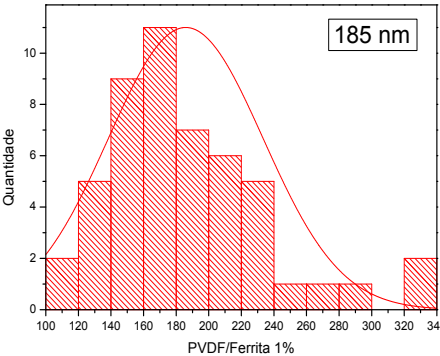
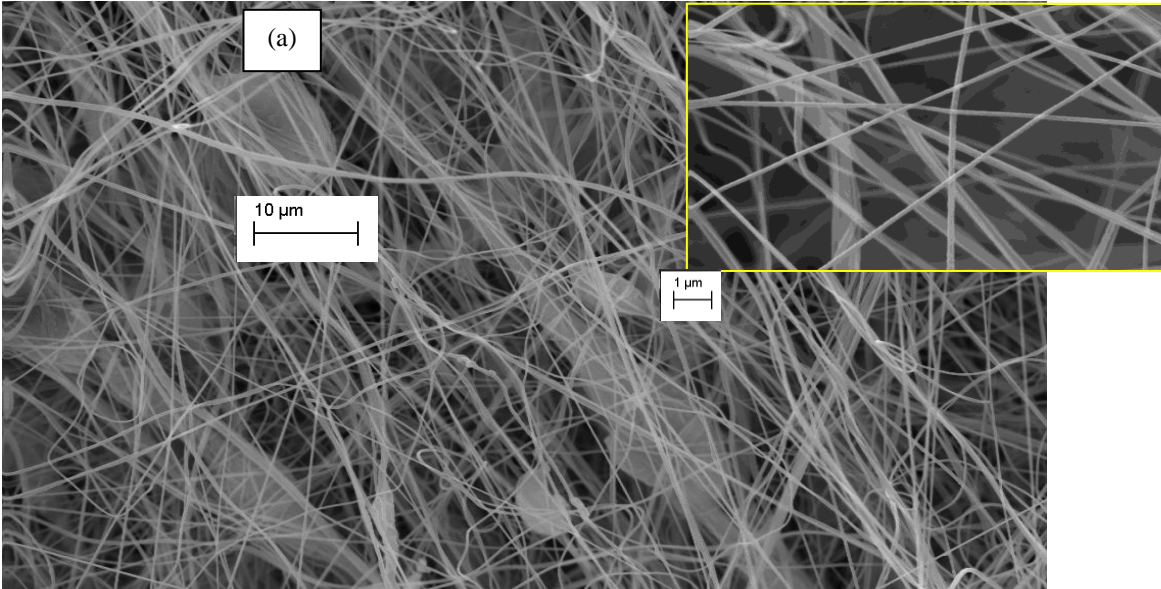


Figura 2. (a) difratometria de raio X e (b) termogramas das fibras de PVDF puro e PVDF com 1, 3 e 5% de partículas magnéticas incorporadas em solução obtidas por *blow spinning*.

Tal fato pode estar relacionado devido o aumento da viscosidade das soluções, visto que ao adicionar as partículas magnéticas estamos elevando a quantidade de soluto, mas mantendo a quantidade de solvente na solução.

As análises de energia dispersivas de raios-X (EDX) (mesmo não sendo facilmente visível nas micrografias realizadas—indicadas no círculo), para amostras com 1, 3 e 5% de partículas incorporadas confirmam a presença das partículas magnéticas ao longo das fibras, tal incorporação é evidenciada pela intensidade do espectro, além dos demais elementos constituintes do material, o elemento bário em menores quantidades, muito provavelmente pela própria proporção estequiométrica do material incorporado (Figura 4).





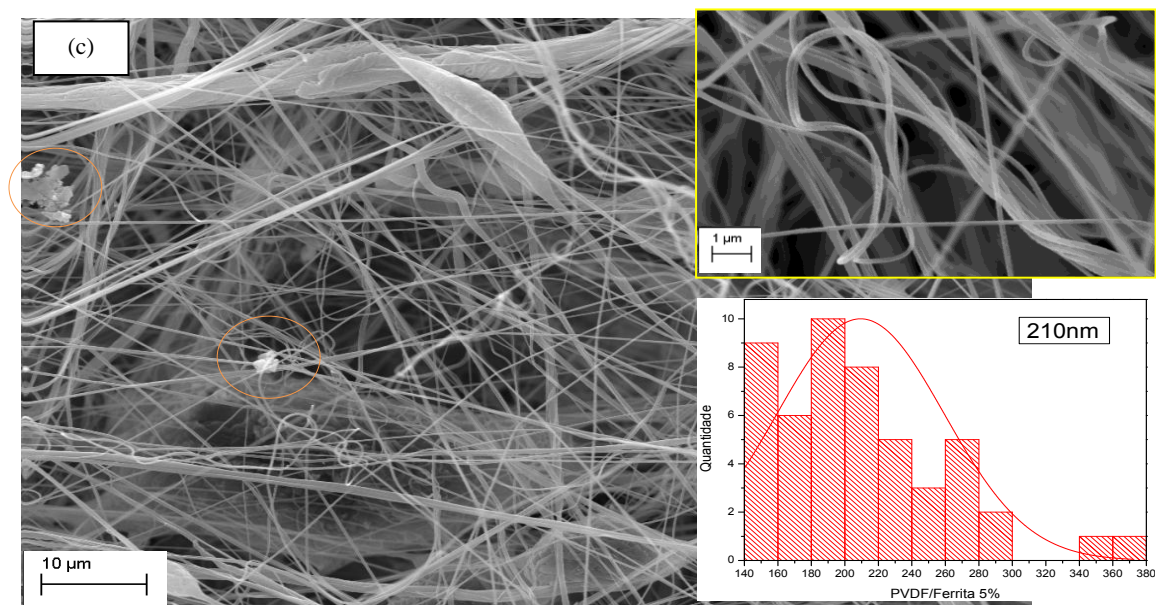


Figura 3. Micrografia das amostras com (a) 1, (b) 3, e (c) 5%, respectivamente com um aumento de 3.000 X e em destaque (amarelo) com o aumento de 15.000X.

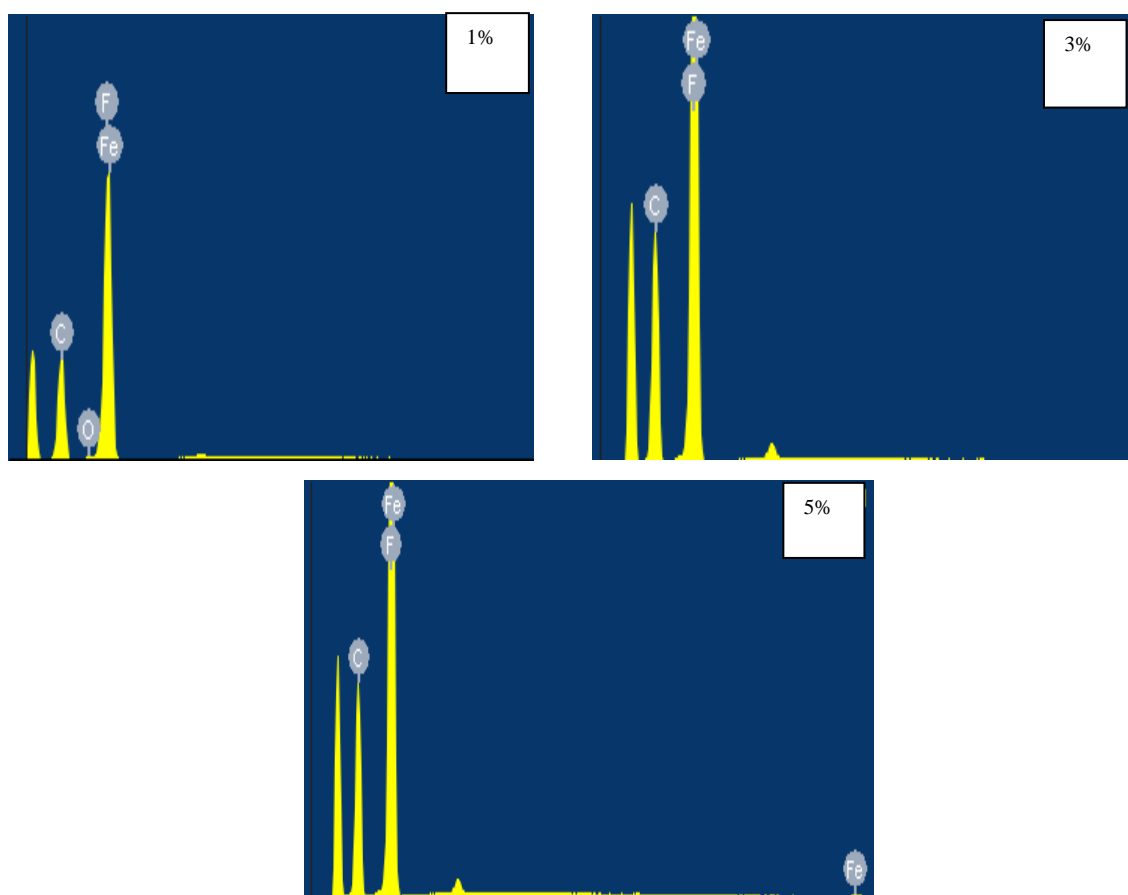


Figura 4. Análise dispersiva de raios-X das nanofibras com 1, 3, e 5 % de partículas incorporados em solução de PVDF/DMF 30%.

O levantamento magnético mostrou que as amostras, pura e com 1% de partículas incorporadas apresentam um comportamento típico de um material diamagnético com a magnetização caindo linearmente contrário ao sentido do campo externo aplicado (Figura 5a).

Com a incorporação de 3 e 5% de partículas o material passa apresentar um comportamento característico ferromagnético e por sua vez um comportamento exclusivamente das partículas de hexaferrita de bário (Figura 5b), tal comportamento é evidenciado pelo loop de histerese (Figura 5c), apresentando valores de magnetização remane M<sub>r</sub> = 1,29 emu/g, magnetização de saturação M<sub>s</sub> = 2,36 emu/g com 3% e para M<sub>r</sub> = 1,55 emu/g e M<sub>s</sub> = 2,84 emu/g para 5% de partículas, além de mesmo campos coercivos H<sub>c</sub> = 2,5 KOe uma vez que o mesmo é dependente do tamanho da partícula.

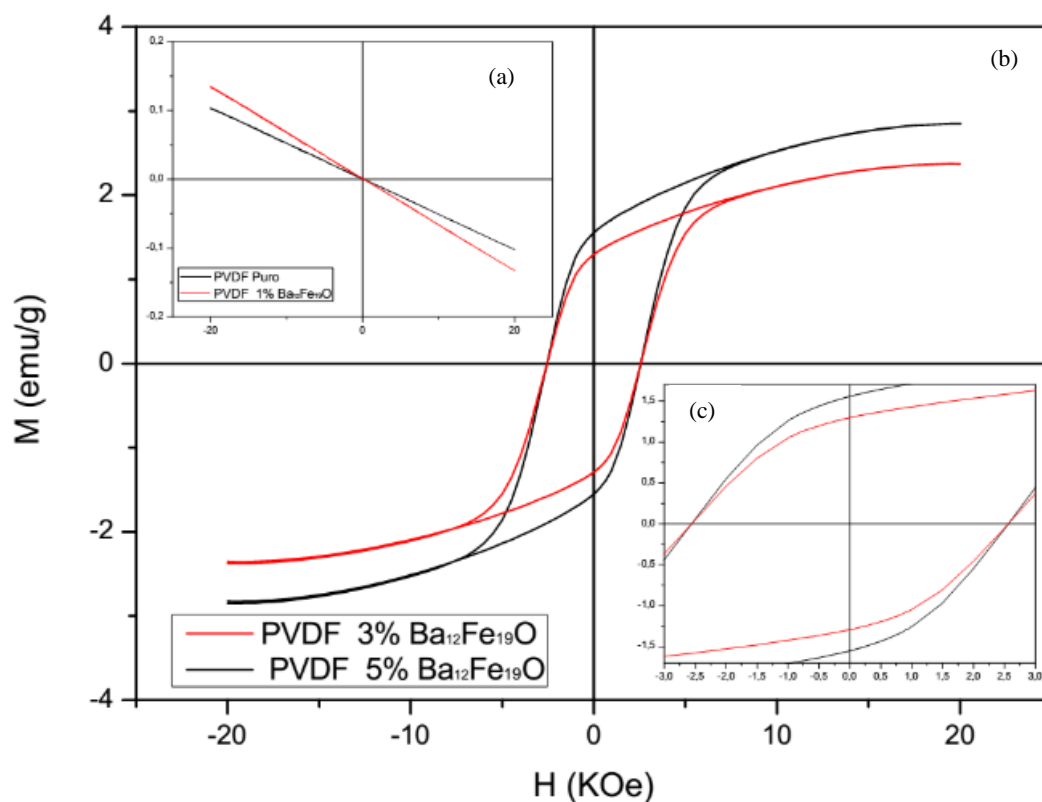


Figura 5. Levantamento magnético (MxH) das nanofibras de PVDF com partículas de hexaferrita de bário, em (a) pura e com 1% de partícula, (b) com 3 e 5% e (c) loop de histerese.

O aumento do conteúdo de partículas como esperado resulta, na mudança do comportamento diamagnético das fibras para um comportamento típico ferromagnético, devido o aumento de conteúdo apenas valores mais elevados da magnetização de saturação [12].



## CONCLUSÕES

O trabalho possibilitou a obtenção de fibras do compósito PVDF com partículas de hexaferrita de bário incorporado a partir de soluções de PVDF dissolvidos em DMF. Análises de DSC mostraram um pico característico de fusão do PVDF em 180°C e que o mesmo não sofreu alteração com a presença das partículas magnéticas juntamente com as análises de difratometria de raios-X confirmam em menor quantidade a presença das partículas, a mesma difratometria mostrou que o PVDF cristalizou-se na fase  $\beta$  e que esta foi preservada.

As micrografias confirmam a formação de nanofibras lisas e pouco aglomeradas. A incorporação de partículas acarretou em um pequeno aumento no diâmetro médio das mesmas. Os resultados obtidos através das análises dispersivas também confirmam a presença das mesmas, o que caracteriza o levantamento magnético das amostras, além de confirmar, como previsto que a mesma apresenta um comportamento dependente desta incorporação e da concentração da quantidade de partículas que por sua vez potencializam sua utilização e fabricação através da técnica de *blow spinning*.

**Agradecimentos.** Os Autores Agradecem ao *CNPQ* e ao *CAPES* pelo apoio financeiro, além dos demais parceiros.

## REFERÊNCIAS

- [1] Huang ZM, Zhang ZY, Kotaki M, Ramakrishna S “A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites”, *Composites Science and Technology*, **63(15)**, 2223 (2003)
- [2] Gibson P, Schreuder-Gibson H, Rivin D “Transport properties of porous membranes based on electrospun nanofibers”, *Colloids and Surfaces A: Physic chemical and Engineering Aspects*. **187(1)**, 469 (2001)
- [3] Costa RGF, Oliveira JE, Paula GF, Picciani PHS, Medeiros ES, Mattoso LHC “Eletrofiação de polímeros em solução. Parte II: Aplicações e perspectivas”, *Polímeros*, **2**, 178 (2012)”
- [4] Costa RGF, Oliveira JE, Paula GF, Picciani PHS, Medeiros ES, Mattoso LHC “Eletrofiação de polímeros em solução. Parte I: Fundamentação teórica”, *Polímeros*, **22(2)**, 170 (2012)
- [5] Medeiros ES, Glenn GM, Klamczynski AP, Orts WJ, Mattoso LHC “Solution blow spinning: a new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions”, *Journal of Applied Polymer Science*, **113(4)**, 2322 (2009)
- [6] Gregório Jr R, Notoci NCPS “Effect of PMMA addiction on the solution crystallization of the alpha-phase and beta-phase of poly (vinylidene fluoride) (PVDF)”, *Journal. Physics. D: Applied. Physics*, **28**, 432 (1995)
- [7] Buchanan RC “*Ceramic Materials for Electronics; Processing, Properties, and Applications*” en *Advanced Materials* (4) 311 (1991)
- [8] Gheno SM, Corrêa Filho RR “Domínios magnéticos em hexaferrita de bário magnetizada progressivamente”, *Cerâmica*, **51**, 139 (2005)

- [9] Zaradosny L “Produção e caracterização de micro e nanofibras de Poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF obtidos pela técnica de Fiação por Sopros em Solução”. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2013.
- [10] Costa LMM, Bretas RES, Gregorio Jr R “Caracterização de filmes de PVDF- $\beta$  obtidos por diferentes técnicas”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **19(3)**, 1 (2009)
- [11] Liu Z, Maréchal P, Jérôme R ”D.M.A and D.S.C Investigations of the  $\beta$  transition of poly(vinylidene fluoride)”, *Polymer*, **38 (19)**, 4925 (1997)
- [12] Suwanwatana W, Yarlaga S, Gillespie Jr JW “Influence of particle size on hysteresis heating behavior of nickel particulate polymer films”, *Composites Science and Technology*, **(66)**, 2825 (2006)