

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M

**Fibras Nanoestruturadas de Titanato de Bário e Estrôncio:
Síntese por *Electrospinning* e Caracterização Microestrutural**

Biana Souza Faraco

Porto Alegre - RS

2013

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M

**Fibras Nanoestruturadas de Titanato de Bário e Estrôncio:
Síntese por *Electrospinning* e Caracterização Microestrutural**

Biana Souza Faraco

Mestre em Engenharia

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre – RS

2013

Esta tese foi julgada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, na área de concentração Ciências e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Co-orientadora: Dra. Annelise Kopp Alves

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Alice Gonçalves Osório

Prof. Dr. Neftalí Lenin Villarreal Carreño

Prof. Dr. Pedro Juarez Melo

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohraecker

Coordenador do PPGEM

*Dedico este trabalho ao meu
bebê que nascerá em breve.*

*" A educação é a arma mais poderosa que
você pode usar para mudar o mundo"*

Nelson Mandela

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização desse trabalho, em especial:

Ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann, pela oportunidade, por sua excelente orientação e por seu exemplo de pesquisador.

À minha co-orientadora Profa. Dra. Annelise Kopp Alves, mais que uma orientadora, uma amiga, sem a qual este trabalho não teria sido possível, não existem palavras suficientes para exprimir a minha gratidão.

Aos Colegas do Lacer, em especial às amigas, Andrea Pokorny, Juliane Vicenzi, Adriana Engel e Alice Osório.

Aos colegas de Laboratório de Cerâmicas de Alta Performance do EMPA - Dübendorf, em especial aos amigos, Frank Clemens e Marina Ismael Michen.

À minha família, que sabe compreender meu afastamento e pela confiança que sempre depositaram em mim.

Ao meu amor e amigo Eduardo Rovaris Gomes, por sempre me motivar nos momentos difíceis, acreditar no meu potencial e por dividir sua vida comigo.

Aos professores componentes da banca examinadora.

Aos funcionários e professores do PPGEM.

Ao CNPq pelo apoio financeiro como a bolsa de doutorado e doutorado-sanduiche no exterior.

MUITO OBRIGADA!

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS.....	16
2.1	Objetivos Específicos	16
3	LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA.....	17
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
4.1	MATERIAIS FUNCIONAIS	18
4.2	PIEZOELETRICIDADE	18
4.2.1	FERROELETRICIDADE	20
4.2.2	TITANATO DE BÁRIO ESTRÔNCIO	21
4.2.3	POLARIZAÇÃO.....	23
4.3	<i>ELECTROSPINNING</i>	26
4.3.1	Parâmetros que influenciam no processamento por <i>electrospinning</i>	29
5	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	37
5.1	MATERIAIS.....	38
5.2	METODOLOGIA	39
5.2.1	Preparação do Gel	39
5.2.2	<i>Electrospinning</i>	40
5.2.3	Tratamento Térmico.....	41
5.3	Métodos de caracterização.....	42
5.3.1	Condutividade elétrica do gel ($\mu\text{S}/\text{cm}$);	42
5.3.2	Viscosidade(cP).....	42
5.3.3	Análises térmicas.....	42
5.3.4	Difração de raios X	42
5.3.5	Caracterização morfológica.....	43
5.3.6	Correntes Termoestimuladas.....	43
6	RESULTADOS E DISCUSÃO	46
6.1	CARACTERÍSTICAS DAS SOLUÇÕES POLIMÉRICAS.....	46
6.2	CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO	48
7	CONCLUSÕES.....	65
8	TRABALHOS FUTUROS.....	67
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	68

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 4.1 - Representação esquemática de um material piezoelétrico com distribuição assimétrica de cargas, ocasionando momento dipolar. (b)quando em deformação, (c)quando em imposição de um campo elétrico (Bengisu, 2001).....	19
Figura 4.2 – Deslocamento do centro elétrico em um cristal piezoelétrico (De Souza, 2006).	19
Figura 4.3 – Representação esquemática da célula unitária do BaTiO ₃ . (a) e (b) apresentando o centro deslocado, (c) acima da temperatura Curie (Bengisu, 2001).....	21
Figura 4.4 - Estrutura perovskita (A= Ba ou Sr, B=Ti) (Rommel, et al., 1999).....	22
Figura 4.5 - Variação da temperatura Curie em função da estequiometria do BST. (Rommel, et al., 1999).....	22
Figura 4.6 - Curva típica de histerese ferroelétrica (Callister, 2002).	24
Figura 4.7 - Figura esquemática de um sistema de <i>electrospinning</i> . (A) Seringa plástica. (B) Agulha metálica conectada ao equipamento de alta voltagem. (C) Equipamento de geração alta voltagem. (D) Formação das fibras. (E) Coletor. (Retirado de http://www.neotherix.com/technology.php em 15/06/2010).....	27
Figura 4.8 - Cone de Taylor retirado de [wikipedia, http://en.wikipedia.org/wiki/File:Taylor_cone.jpg] em 10/06/2010.	28
Figura 4.9 - Mudanças na forma dos jatos emitidos pela ponta de uma agulha contendo um líquido frente a um potencial elétrico crescente. (Azad, et al., 2005)	28
Figura 4.10 a) Diagrama esquemático de um cisalhamento em um cubo; (b) taxa de cisalhamento em função da tensão de cisalhamento; (c) gráfico da taxa de cisalhamento em função da viscosidade.....	31
Figura 5.1- Fluxograma do trabalho experimental adotado neste trabalho para a preparação e caracterização de fibras de BST produzidas via <i>electrospinning</i>	37
Figura 5.2– Representação esquemática do sistema para produção de fibras por <i>electrospinning</i> . (Rim, et al., 2013).....	40
Figura 5.3 - Representação esquemática do tratamento térmico utilizado.....	41
Figura 5.4 - Representação esquemática de montagem do circuito para a realização das medidas de corrente termoestimulada. (Souza, et al., 2011).....	44
Figura 6.1- Relação entre a condutividade das soluções preparadas frente a diferentes composições e quantidade de veículo orgânico.....	46
Figura 6.2 - Evolução da viscosidade das soluções preparadas em relação ao tempo de envelhecimento.....	48
Figura 6.3- Relação entre a tensão aplicada e o diâmetro das fibras obtidas.	49
Figura 6.4- Análise termogravimétrica (ATG) das fibras de composição Ba _{0,75} Sr _{0,25} TiO ₃	51

Figura 6.5- Relação entre o diâmetro das fibras obtidas por <i>electrospinning</i> , a composição e a temperatura de tratamento térmico.	53
Figura 6.6 - Difratoograma das fibras de BaTiO ₃ obtidas por <i>electrospinning</i> após o tratamento térmico à diversas temperaturas.	55
Figura 6.7- Microscopia eletrônica das fibras de BaTiO ₃ obtidas por <i>electrospinning</i> após o tratamento térmico a 1100°C (a) e a 1200°C (b).	56
Figura 6.8- Difratoograma das fibras de Ba _{0,9} Sr _{0,1} TiO ₃ obtidas por <i>electrospinning</i> após o tratamento térmico a 800°C, 900°C e 1000°C (durante 4h de patamar).	57
Figura 6.9- Difratoograma das fibras de Ba _{0,8} Sr _{0,2} TiO ₃ obtidas por <i>electrospinning</i> após o tratamento térmico a 800°C, 900°C e 1000°C (durante 4h de patamar).	58
Figura 6.10 - Difratoograma das fibras de Ba _{0,75} Sr _{0,25} TiO ₃ obtidas por <i>electrospinning</i> após o tratamento térmico a 800°C, 900°C e 1000°C (durante 4h de patamar).	59
Figura 6.11 - Comparativo entre as composições BST tratadas termicamente à 900°C.	59
Figura 6.12 - Tamanho de cristalito determinados através de difração de raios X para as composições produzidas de Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃ , frente a diferentes temperaturas de tratamento térmico.	60
Figura 6.13 – Comparação entre o tamanho de cristalito calculado através de difração de raios e o medido por microscopia eletrônica de transmissão para a composição Ba _{0,9} Sr _{0,1} TiO ₃ em função da temperatura de tratamento térmico.	61
Figura 6.14 – Corrente medida durante o ensaio de polarização (TSP) para as amostras Ba _{0,9} Sr _{0,1} TiO ₃ e Ba _{0,75} Sr _{0,25} TiO ₃ e BaTiO ₃	63

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1 - Comportamento da condutividade de uma substância pura e em solução aquosa. (Reynolds, 2004)	34
Tabela 5.1- Substâncias a serem utilizadas e sua função principal.	38
Tabela 5.2 - Materiais utilizados para a produção dos compósitos e percentual volumétrico.	44
Tabela 6.1 - Relação entre o diâmetro médio das fibras de composição $Ba_{0,75}Sr_{0,25}TiO_3$ obtidas por <i>electrospinning</i> e a voltagem aplicada para a fiação.	50
Tabela 6.2 - Relação entre o diâmetro médio das fibras obtidas por <i>electrospinning</i> , a composição e a temperatura de tratamento térmico	54
Tabela 6.3 – Imagens de MET evidenciando o tamanho médio de cristalito das fibras de composição $Ba_{0,9}Sr_{0,1}TiO_3$ em relação à temperatura de tratamento térmico.	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BST	Titanato de bário estrôncio
Ec	Campo Coercivo
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PVP	Polivinilpirrolidona
PZT	Zirconato titanato de chumbo
Sr	Deformação Remanescente
Tc	Temperatura Curie
TiP	Propóxido de titânio

RESUMO

Este trabalho investigou a obtenção e caracterização de micro e nanofibras de titanato de bário estrôncio pela técnica de fiação eletrostática, também conhecida como *electrospinning*. Foram utilizados como precursores o acetato de bário, o acetato de estrôncio e o propóxido de titânio. As soluções foram preparadas com o veículo orgânico polivinilpirrolidona (PVP). Foram investigadas soluções com diferentes composições de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ com x variando entre: $0 \leq x \leq 0,25$. As soluções produzidas foram avaliadas quanto à sua viscosidade, condutividade, sendo estes parâmetros da solução precursora. Quanto aos parâmetros de processamento, a capacidade e qualidade da fiação foram avaliadas frente a voltagem aplicada para a produção das fibras, sendo observados indícios como: diâmetro das fibras produzidas, presença de jatos secundários e quantidade de fibras produzidas. As fibras produzidas foram submetidas à análises termogravimétrica, para definição da temperatura de do tratamento térmico. Este foi realizado com taxa de aquecimento de $5^\circ C/min$ e dois patamares distintos, o primeiro à $350^\circ C$ de temperatura durante 30 minutos e o segundo à $800^\circ C$, $900^\circ C$, $1000^\circ C$, $1100^\circ C$ e $1200^\circ C$ durante 60 minutos e $1000^\circ C$ por 4 horas. As fibras tratadas termicamente foram caracterizadas morfológicamente por microscopia eletrônica de varredura, analisadas quanto a fases cristalinas por difração de raios X, os tamanhos de cristalito foram avaliados por duas técnicas: difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão. A caracterização piezoelétrica, foi realizada pela técnica de correntes termoestimuladas. Para esta caracterização foram produzidas amostras de compósito com matriz polimérica. O compósito foi preparado com Nylon e as fibras produzidas via *electrospinning* tratadas termicamente. A solução contendo 4,5 mL de PVP foi a que apresentou melhores resultados para a fiação. Entre as voltagens de fiação testadas, a de 4 kV apresentou melhor rendimento e distribuição de tamanho homogênea. Após o tratamento térmico, as fibras apresentaram diâmetros médios de 0,4 a 0,65 μm dependendo da composição analisada. Foram estudados sistemas de composição de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ com x variando entre: $0 \leq x \leq 0,25$. Onde foi observada a estrutura tetragonal pretendida, entretanto a fase $BaCO_3$ foi identificada. Os cristalitos identificados medem por volta de 16,4 nm e 60,4 nm variado com a composição analisada e com a temperatura de tratamento térmico.

ABSTRACT

This work objective was to produce and characterize Barium Strontium Titanate micro and nanofibers obtained by electrospinning. Barium Acetate, Strontinum Acetate and Titanium Propoxyde were used as precursors to obtain the fibers. Mixtures where prepared using polyvinylpyrrolidone (PVP) as polymeric vehicle. Solutions with different compositions where prepared varying the Barium/Strontium relationship ($Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ with $0 \leq x \leq 0.25$). Viscosity and conductivity of the mixtures where tested to evaluate the potential of the solution to produce fibers. The applied voltage was tested to establish the optimum parameters for fiber production, considering the fibers diameters, the secondary jets and the amount of fibers produced. TGA analysis was done to establish a better heat treatment cycle. The heat treatment was executed in two steps: initially a temperature increase of $5^\circ C/min$ to reach $350^\circ C$ remaining on this temperature for 30 minutes (first step) was completed. Then the sample was heated up to 800, 900, 1000, 1100 or $1200^\circ C$ for 60 minutes or, $1000^\circ C$ for 4 hours (second step). The heat treated fibers where characterized by their morphology using Scanning Electronic Mycroscopy (SEM), the crystalline phases were identified by X-Ray Diffraction, the crystallite diameter was measured by two techniques: X-ray Diffraction (XRD) and Transmition Electronic Microscopy (TEM). Piezoelectric properties where measured by Thermo Stimulated Current (TSC). To prepare the samples for this technique, the fibers where mixed with Nylon to enable the test procedure. The solution containing 4.5 ml of PVP was the one who presented the best results. From the tested voltages, samples produced with 4kV presented a better productivity and homogeneous size distribution. After heat treatment, the mean diameter varies from 0.4 to $0.65 \mu m$, depending on the solution composition. Compositions of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ where tested with $0 \leq x \leq 0.25$. The objective tetragonal strustructure was observed however along with $BaCO_3$. The crystallites produced have diameters from 16.4nm to 60,4nm depending on the composition and the heat treatment temperature.

1 INTRODUÇÃO

O termo cerâmica deriva da palavra grega *keramikos*, que significa “matéria-prima queimada”, dando indicativos que as propriedades requeridas destes materiais são obtidas por meio de um tratamento térmico a alta temperatura. De forma mais ampla, materiais cerâmicos são compostos em grande parte por materiais inorgânicos, não metálicos ligados predominantemente por ligações interatômicas iônicas. (Callister, 2002)

Este grupo de materiais geralmente é associado às “cerâmicas tradicionais”, ou seja, aqueles nos quais a matéria prima básica é a argila e a produtos como louças, porcelanas, telhas, azulejos e refratários. Entretanto, em virtude de progressos significativos de compreensão dos fenômenos que definem as propriedades destes materiais, foram desenvolvidas novas gerações de produtos para aplicações mais sofisticadas, consequentemente, o termo “cerâmica” tem abrangido um significado mais amplo.

Após a década de 1940, as cerâmicas avançadas, em especial as cerâmicas elétricas e magnéticas, alcançaram intenso desenvolvimento quando foram utilizadas na indústria de componentes elétricos. Este desenvolvimento se deve a estabilidade apresentada pelos cerâmicos quando expostos a condições extremas de serviço, além de suas propriedades eletromagnéticas, como sua elevada resistividade elétrica.

Entre os materiais elétricos, as cerâmicas piezoelétricas apresentam diversas aplicações, podendo-se destacar sua aplicação fundamental como sensores e atuadores. Entre as cerâmicas piezoelétricas, destacam-se os titanatos zirconatos de chumbo (ou PZT), devido a sua elevada piezoeletricidade. Entretanto, devido à alta volatilização do óxido de chumbo durante a sinterização, que além de promover poluição ambiental, proporciona dificuldades na manutenção das proporções estequiométricas na composição do material. Desta forma, torna-se necessário o desenvolvimento de alternativas com a utilização de cerâmicas piezoelétricas livres de chumbo.

Uma alternativa promissora, livre de chumbo, ao PZT é o titanato de bário estrôncio ou BST. Que se trata de um material ferroelétrico bastante conhecido por apresentar uma combinação excelente de propriedades.

As cerâmicas piezoelétricas na forma de fibras vêm despertando grande interesse da comunidade científica, por seu potencial de utilização como fibras cerâmicas funcionais no

reforço de cerâmicas e metais. Assim como, para aplicação em sensores e atuadores. Pois, em um só material, podem ser apresentadas as funções sensoriais e de atuação.

Para a produção de fibras cerâmicas, uma técnica que vem apresentando bons resultados é a síntese de fibras pelo processo de electrospinning. Que se trata de uma tecnologia onde são utilizados campos elétricos de alta tensão (5-30KV) e baixa corrente (0,5-1 μ A) para obtenção de fibras. Neste tipo de processamento, um jato de material fluido é acelerado e estirado através de um campo elétrico produzindo fibras de diâmetro reduzido.

Neste contexto é apresentada esta proposta para tese de doutorado: a síntese de nanofibras de BST, através de *electrospinning*, onde se estudará os parâmetros críticos na obtenção das fibras, bem como, avaliação das propriedades das fibras formadas, tanto do ponto de vista morfológico quanto do ponto de vista funcional.

2 OBJETIVOS

Como objetivo geral este trabalho de tese se propõe a obtenção de nano e microfibras de BST (titanato de bário estrôncio) pelo processamento via *electrospinning* e sua posterior caracterização, tanto do ponto de vista morfológico quanto do ponto de vista funcional.

2.1 Objetivos Específicos

Para o êxito desta investigação, devem ser atingidos os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar os parâmetros relevantes referentes à produção das fibras via *electrospinning* e a sua influência nas características das fibras formadas;
- Caracterizar as fibras obtidas com respeito à morfologia quanto a características funcionais;
- Avaliar a capacidade de polarização das fibras sintetizadas através da técnica de medida de corrente termo estimulada.

3 LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

Para a correta avaliação dos resultados obtidos por meio deste trabalho de pesquisa, devem ser consideradas as seguintes limitações experimentais:

Quanto ao processamento por *electrospinning*, somente foram consideradas variáveis de processo a tensão aplicada, a distância entre o sistema coletor e a agulha e, a vazão. Variações como temperatura e umidade ambiente foram desconsideradas;

Tendo em vista que os ensaios realizados para a caracterização possuem erros inerentes às próprias técnicas utilizadas, deve-se considerar os valores obtidos preferencialmente de forma comparativa, e não em termos absolutos.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 MATERIAIS FUNCIONAIS

Os materiais funcionais também chamados de materiais inteligentes, são caracterizados pela capacidade de modificar apropriadamente suas características de acordo com estímulos externos. Ou seja, estes materiais apresentam capacidade de responder a alterações de temperatura, pressão, pH, deformação, tensão, umidade, radiação ou campos elétricos e magnéticos.

De maneira mais ampla, materiais funcionais são definidos como materiais que recebem, transmitem ou processam um estímulo de forma que a resposta produzida possa ser aproveitada. Sendo que, o recebimento do estímulo e a resposta produzida devem ser reversíveis. Normalmente, estes materiais possuem natureza assimétrica, característica que é especialmente crítica em materiais piezoelétricos (De Souza, 2006).

Algumas das propriedades encontradas nos sólidos cristalinos apresentam forte dependência com a estrutura cristalina do material (Callister, 2002). Neste contexto, a célula unitária e sua simetria é fator determinante para que seja possível ocorrer a piezoelectricidade. Assim, para que a piezoelectricidade possa ser observada, a célula unitária deve apresentar ausência de um centro de simetria.

Entre as 32 classes cristalográficas em que os materiais cristalinos podem ser divididos, 21 são de cristais que não apresentam centro de simetria. Destas, 20 classes apresentam piezoelectricidade. Dentre estas 20 classes, 10 são de cristais que no estado não-deformado possuem um eixo polar (um momento dipolo elétrico) (Moulson & Hebert, 2003).

4.2 PIEZOELETRICIDADE

O efeito piezoelétrico foi descoberto em 1880 em cristais de quartzo e sal de Rochelle pelos irmãos Curie. A denominação do efeito vem do grego (piezo → pressão) (Curie & P., 1880).

A piezoelectricidade é a propriedade, presente em alguns materiais, pela qual uma polarização é induzida e um campo elétrico é estabelecido em resposta à aplicação de força externa (Callister, 2002) (Ashby, et al., 2007) (Bengisu, 2001).

Como exemplos de materiais que possuem piezoeletrocidade pode-se citar: PZT, ZnO, CdS, AlN, PbTiO₃, SiO₂ (quartzo), BaTiO₃, LiNbO₃, SrTiO₃ e LiTaO₃ (Ashby, et al., 2007).

Como discutido anteriormente, sabe-se que a existência ou não da piezoeletricidade em um material depende da simetria estrutural deste material, sendo necessária a ausência de centro de simetria no cristal. Ou seja, o comportamento piezoeletrico é encontrado em cristais onde os íons são distribuídos assimetricamente, então cada molécula carrega um momento dipolo permanente, apresentado na Figura 4.1 (a).

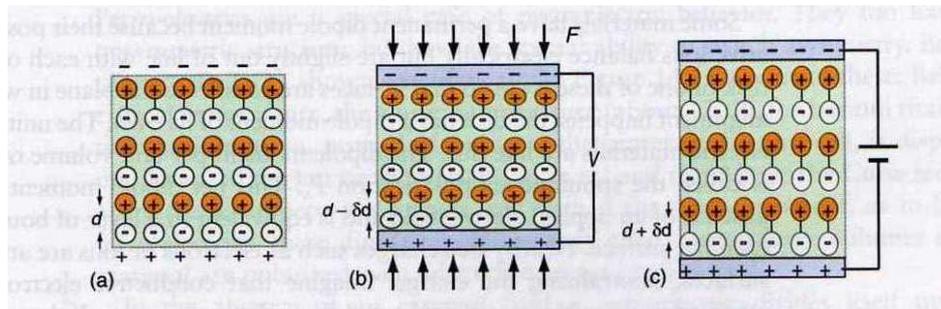


Figura 4.1 - Representação esquemática de um material piezoeletrico com distribuição assimétrica de cargas, ocasionando momento dipolar. (b) quando em deformação, (c) quando em imposição de um campo elétrico (Bengisu, 2001).

Para que o momento dipolar se forme em materiais piezoeletricos deverá ocorrer um deslocamento do centro elétrico de carga quando o cristal for submetido a esforços que resultará na geração de cargas sobre a superfície do cristal, como exemplificado na Figura 4.2 (a) (Bengisu, 2001).

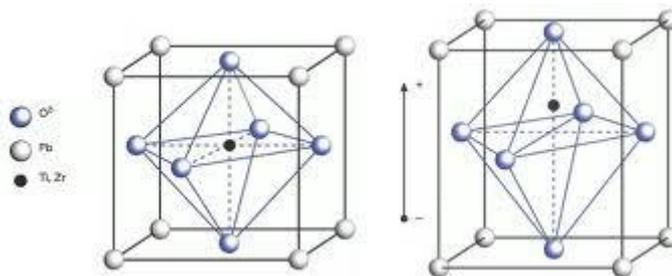


Figura 4.2 – Deslocamento do centro elétrico em um cristal piezoeletrico (De Souza, 2006).

O deslocamento de cargas iônicas dentro da estrutura cristalina é a origem microscópica do efeito piezoeletrico. Quando em ausência de uma tensão mecânica externa, a distribuição de cargas dentro do cristal é simétrica e o momento de dipolo resultante é nulo.

Quando aplicada uma tensão externa, as cargas serão deslocadas e sua distribuição no interior do cristal não será simétrica, como exemplificado na Figura 4.1(b) (Bengisu, 2001).

De forma inversa ao efeito piezoelétrico, a imposição de um campo elétrico, pode originar uma deformação mecânica no material. Este efeito é chamado de efeito piezoelétrico inverso indicado na Figura 4.1(c).

Uma das propriedades mais importantes, que define os limites de uso dos materiais piezoelétricos e devem ser observadas é o ponto Curie, T_c , que é a temperatura acima da qual um material piezoelétrico se comporta como um material paraelétrico. Os cristais de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, possuem o mais alto ponto Curie datado ($T_c = 1500^\circ\text{C}$) (Ashby, et al., 2007).

4.2.1 FERROELETRICIDADE

O termo ferroeletricidade foi utilizado pela primeira vez por Vaselek para acentuar a analogia entre as propriedades dielétricas do Sal de Rochelle e o comportamento ferromagnético do ferro (Valasek, 1921). Entretanto, o termo ferroeletricidade foi adotado em virtude dos materiais ferroelétricos possuírem um ciclo de histerese similar ao ciclo de histerese ferromagnética. Nos dias de hoje o conceito de ferroeletricidade é amplo e o termo “ferro” se aplica a materiais que submetidos a um campo, seja de natureza magnética, elétrica ou a combinação desses, sofram alterações em seus domínios apresentando propriedades ferromagnéticas e ferroelétricas, respectivamente.

Entretanto, o fenômeno por mais parecido que seja, tem origens distintas, o ferromagnetismo tem origem na resultante de spin dentro de uma célula unitária, já a ferroeletricidade tem origem na assimetria de cargas elétricas dentro da célula.

Materiais ferroelétricos exibem um comportamento especial em piezoelétricos. Pois, este grupo de materiais dielétricos conhecidos por ferroelétricos exibe polarização espontânea, isto é, polarização na ausência de um campo elétrico. Apesar de essa condição ser necessária, outros fatores relacionados à simetria do material são de fundamental importância para a ferroeletricidade, pois estes materiais tem uma habilidade especial de modificar a sua assimetria. Um dos exemplos é o titanato de bário (BaTiO_3) mostrado esquematicamente na Figura 4.3. Neste material, abaixo da temperatura Curie (por volta de 120°C para o BaTiO_3) o átomo de titânio, ao invés de ocupar o centro da célula unitária se apresenta deslocado como

apresentado na Figura 4.3(a) e (b). Acima desta temperatura, a assimetria desaparece e juntamente com ela o momento dipolar, como apresentado na Figura 4.3(c).

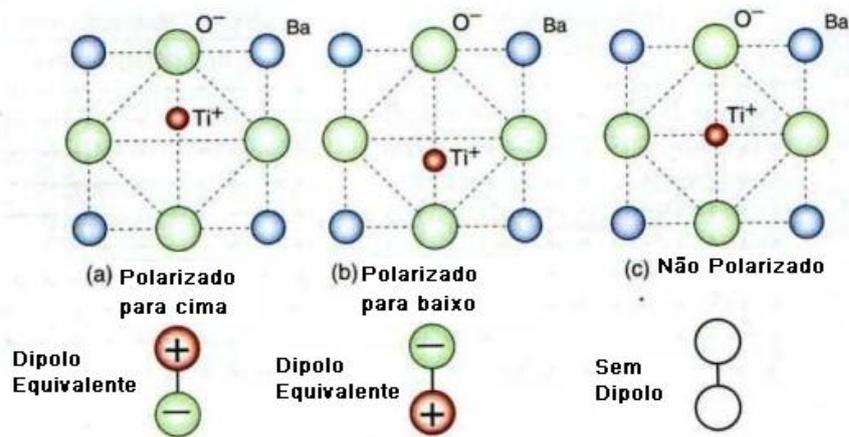


Figura 4.3 – Representação esquemática da célula unitária do BaTiO₃. (a) e (b) apresentando o centro deslocado, (c) acima da temperatura Curie (Bengisu, 2001).

Ferroelétricos apresentam alta constante dielétrica e são utilizados como capacitores cerâmicos. Entre importantes materiais ferroelétricos estão PZT, PbTa₂O₆, SrBi₂Ta₂O₉, LiNbO₃ e ABO₃ perovskita como o BaTiO₃ e PbTiO₃.

4.2.2 TITANATO DE BÁRIO ESTRÔNCIO

O titanato de bário estrôncio (ou BST), no formato "*bulk*" é um material que vem sendo largamente utilizado na confecção de capacitores e em memórias DRAM (*Dynamic Access Random Memory*) em virtude de sua elevada constante dielétrica que pode chegar a valores de 20000 no material *bulk* (Black & Welser, 2004) (Rommel, et al., 1999).

O Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ apresenta estrutura de perovskita ABX₃, que é exibida na Figura 4.4. Sua alta constante dielétrica é resultante da substituição do íon Ti no centro do octaedro de oxigênio. Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ exibe completa solubilidade sólida em todas as composições, com a estrutura cúbica a temperatura ambiente para 0,3 ≤ x ≤ 1, se tornando tetragonal quando 0 ≤ x ≤ 0,3.

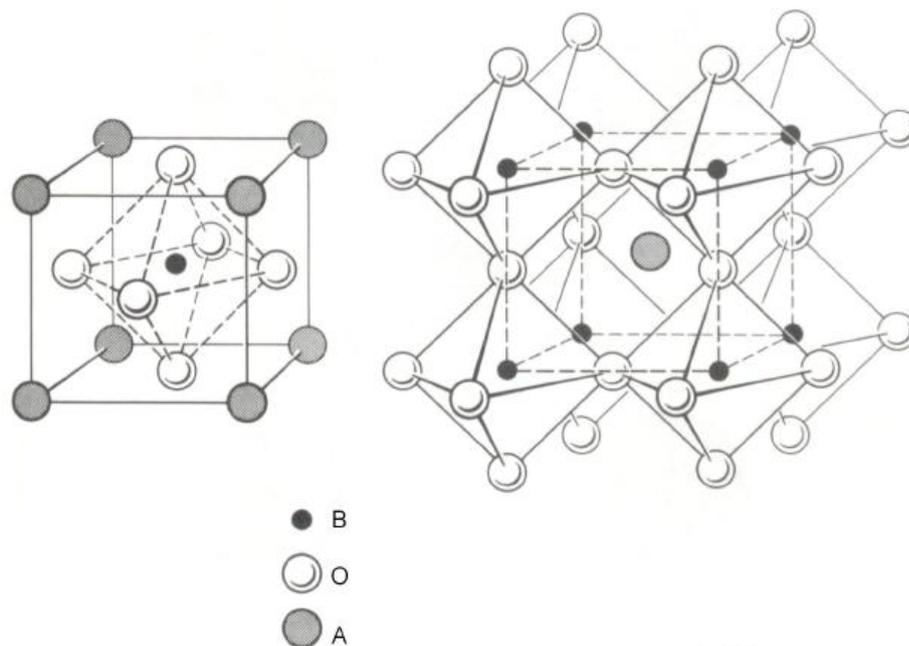


Figura 4.4 - Estrutura perovskita (A= Ba ou Sr, B=Ti) (Remmel, et al., 1999).

O BST torna-se um material ferroelétrico bem conhecido por apresentar temperatura de transição ferroelétrica que pode ser ajustada pela variação da razão entre Ba/Sr. A alteração, redução, do ponto Curie, ou seja, a temperatura na qual a célula unitária torna-se simétrica e o comportamento ferroelétrico deixa de existir, pode ser conseguida com a substituição de estrôncio por bário (Cheng, et al., 2000). A variação do ponto Curie em função da estequiometria do BST pode ser melhor observada na Figura 4.5.

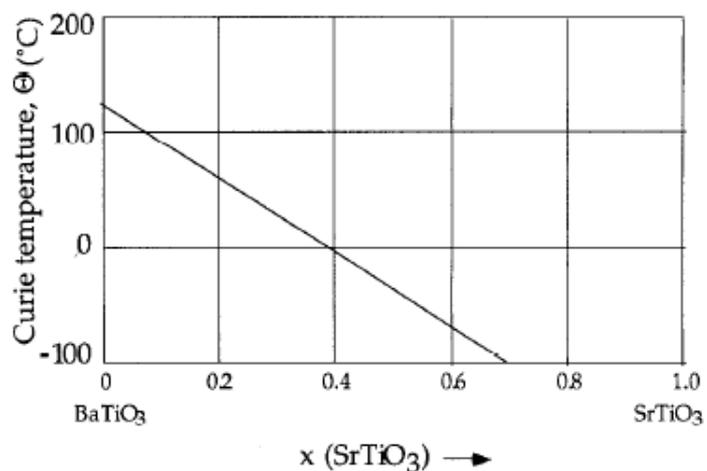


Figura 4.5 - Variação da temperatura Curie em função da estequiometria do BST. (Remmel, et al., 1999)

Este material apresenta combinação única de propriedades como alta constante dielétrica, baixa corrente de fuga, baixo fator de dispersão e operação estável a altas temperaturas (Wei & Yao, 2003).

Devido à combinação de propriedades interessantes, como alta orientação cristalográfica dos grãos e alta estabilidade térmica, fibras ferroelétricas vêm despertando interesse considerável por seu potencial de utilização como fibras cerâmicas funcionais no reforço de cerâmicas e metais.

4.2.3 POLARIZAÇÃO

A piezoeletricidade não é observada em cerâmicas policristalinas devido à orientação randômica dos domínios. Entretanto, a polarização pode ser utilizada para proporcionar o alinhamento dos domínios em uma direção. Este processo é chamado de *poling* (Ashby, et al., 2007).

O processo é realizado colocando-se a cerâmica em um alto campo elétrico e direcionando assim os dipolos em uma só direção. De forma que, quando o campo é removido, grande parte da polarização se mantém e é chamada de polarização remanescente. Esta polarização remanescente só é removida pela reversão do campo. A Figura 4.6, apresenta o círculo completo de polarização (Bengisu, 2001).

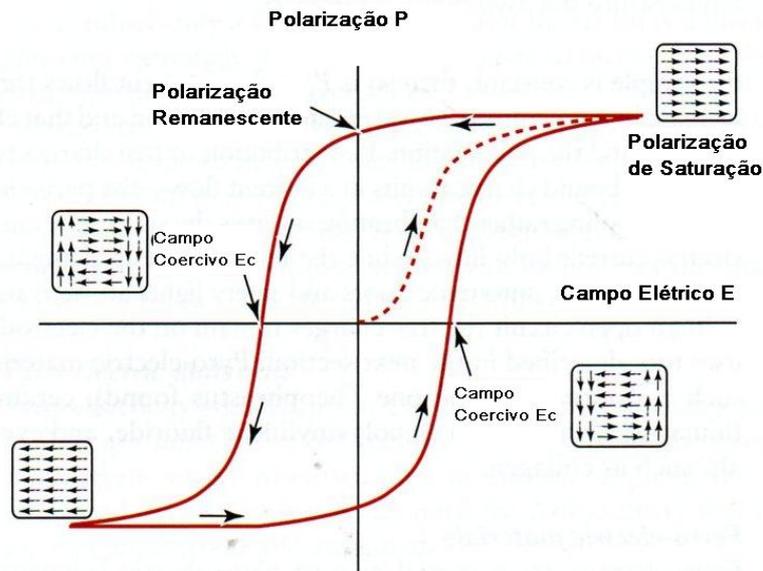


Figura 4.6 - Curva típica de histerese ferroelétrica (Callister, 2002).

A polarização pode ser devida a vários processos microscópicos diferentes:

- Deslocamento de elétrons dentro dos átomos (ou íons) e pequenos descolamentos de íons dentro das moléculas ou células unitárias (polarização de dipolos induzidos)
- Alinhamento de dipolos (polarização dipolar)
- Migração de íons ou vacâncias iônicas sobre distâncias macroscópicas, que causam acúmulo de carga iônica nas vizinhanças dos eletrodos (polarização de carga iônica espacial)
- Movimento de elétrons ou buracos em direção aos eletrodos, podendo ficar presos em armadilhas superficiais
- Injeção de excesso de cargas (elétrons ou buracos) pelo eletrodos para o volume da amostra
- Acúmulo de cargas elétricas nas interfaces entre as regiões cristalinas e amorfas no volume do material

Em processos termicamente estimulados (TSP) a amostra é aquecida de maneira controlada e propriedades físicas como corrente elétrica, carga elétrica, luminescência, etc,

são continuamente monitoradas. Esta técnica pode ser realizada com ou sem campo aplicado, sendo que no primeiro caso, tem-se além da polarização, uma forte variação da condutividade do material com a temperatura (TSP) e, no segundo caso, tem-se apenas o processo de despolarização estimulada pela temperatura (TSD).

O estudo das causas da polarização dielétrica em cristais iônicos recebeu muitas contribuições a partir dos resultados obtidos pela técnica de Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas (TSD) proposta por Bucci e Fieschi. Essa técnica consiste na medida da corrente de despolarização causada pelo movimento iônico provocado pela relaxação térmica dos defeitos responsáveis pela polarização previamente induzida por um campo elétrico externo. (Lavergne & Lacabanne, 1993)

Como vantagens desta técnica destacam-se: a simplicidade do aparato experimental, a grande sensibilidade na determinação da concentração de complexos com características dipolares, a relaxação de um tipo de defeito está relacionada a um único máximo de corrente, não há condutividade iônica ou eletrônica interferindo, uma superposição de picos relacionados com diferentes tipos de defeitos pode ser resolvida por uma destruição parcial da polarização permitindo que se estude cada mecanismo separadamente, a posição e a forma do espectro TSD fornecem informações sobre as energias de ativação térmica e tempos de relaxação de defeitos e, a técnica pode ser utilizada em substâncias ferromagnéticas e semicondutores possibilitando a determinação do tipo de portador de carga responsável pela despolarização.

A técnica de Corrente de Polarização termicamente Estimulada (TSP) é utilizada no estudo da ativação térmica dos defeitos responsáveis pela polarização dielétrica quando um material é submetido a um campo elétrico estacionário. Ao contrário das Correntes de Despolarização, as Correntes de Polarização termicamente Estimuladas são detectadas durante a polarização da amostra, o que pode ocasionar uma detecção simultânea das correntes de condução responsáveis pela condutividade elétrica. O processo de medida se torna eficaz quando a condutividade é desprezível, o que nem sempre é possível, e a corrente é atribuída à orientação de complexos ou à migração de portadores de carga com posterior armadilhamento no interior do dielétrico.

Ambas técnicas (TSP e TSD) se complementam no sentido que possibilitam a distinção entre a polarização/despolarização devido à orientação de defeitos e à formação de carga espacial.

4.3 ELECTROSPINNING

A combinação única de área específica superficial, flexibilidade e tensão direcional superior faz com que as fibras sejam o material preferido por muitas aplicações desde roupas a reforços estruturais para aeronaves (Gogotsi, 2006). Embora o efeito do diâmetro da fibra no desempenho e a processabilidade da estrutura fibrosa terem sido reconhecidas, a geração de fibras em nanoescala alcançou seu desenvolvimento somente na década de 90, entretanto, ainda apresenta uma série de desafios em termos de tecnologia dos materiais (Gogotsi, 2006).

Embora existam vários métodos alternativos para a geração de fibras em escala nanométrica (De Souza, 2006) (Gogotsi, 2006) (Lu, et al., 2003), a produção de fibras cerâmicas, via técnica de *electrospinning* vem mostrando bons resultados e simplicidade na síntese de fibras cerâmicas.

O termo *electrospinning* ou tecelagem eletrostática é utilizado para descrever uma classe de fibras onde nos processos de produção são empregadas forças eletrostáticas. A utilização de campo eletrostático, partindo-se de polímero fundido ou de solução polimérica para a produção de fibras, foi iniciada de forma experimental por Formahals em 1934 (Ramakrishna, et al., 2005). Desde então, devido à evolução dos equipamentos e ferramentas de análise das estruturas em dimensões nanométricas, o processamento de fibras via *electrospinning* vem recebendo atenção de vários pesquisadores e o aumento de sua aparição em artigos relacionados confirma isto.

A técnica de *electrospinning* representa um método simples e eficaz para a produção de nano fibras poliméricas e cerâmicas maciças ou tubulares, excepcionalmente longas, com diâmetro uniforme variando de nanômetros a micrometros e com composições diversas (Maensiri, et al., 2006). Neste tipo de processamento, um polímero em solução é transformado em fibras pela aplicação de uma diferença de potencial bastante elevada, onde a tensão utilizada para a produção das fibras geralmente é de 5kV a 30kV.

Um sistema de *electrospinning* tradicionalmente é constituído de duas partes entre as quais será criada uma diferença de potencial. As duas partes consistem de um sistema de formação do jato e um sistema de coleta. O sistema de formação do jato consiste de um tubo capilar onde é alocada a solução polimérica. Um dos eletrodos de alta voltagem é conectado a ele, o qual funciona como o terminal positivo do conjunto. Ao sistema de coleta é acoplado outro eletrodo, o qual serve como terminal negativo ou terra do sistema. A Figura 4.7

apresenta de forma esquemática a montagem de um sistema para produção de fibras por electrospinnig.

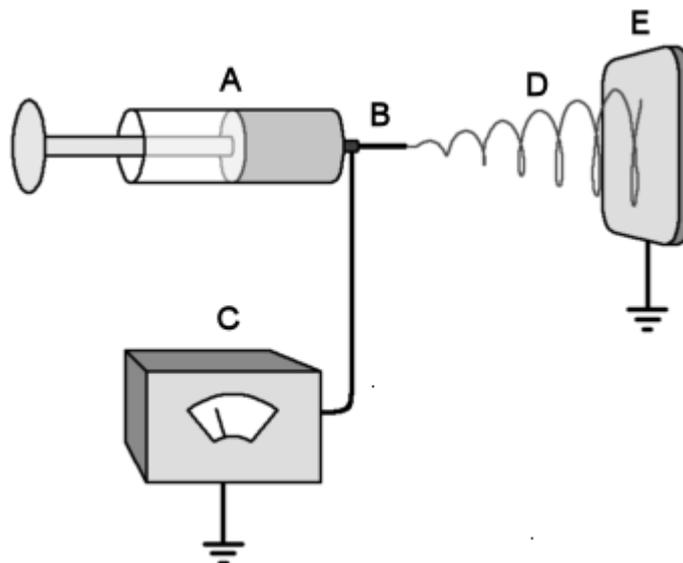


Figura 4.7 - Figura esquemática de um sistema de *electrospinning*. (A) Seringa plástica. (B) Agulha metálica conectada ao equipamento de alta voltagem. (C) Equipamento de geração alta voltagem. (D) Formação das fibras. (E) Coletor. (Retirado de <http://www.neotherix.com/technology.php> em 15/06/2010).

A solução polimérica é introduzida em uma seringa e conduzida para a agulha através de uma bomba, assim formando uma gota em sua ponta. Esta gota é submetida a um campo elétrico e cargas são induzidas na superfície do líquido. À medida que o campo elétrico é aumentado, a superfície da gota adquire a forma cônica, formando a estrutura denominada como cone de Taylor apresentado na Figura 4.8. Com um acréscimo ainda maior do campo elétrico é atingido o ponto crítico, onde a força repulsiva de cargas ultrapassa a tensão superficial. Então, um jato carregado da solução é ejetado da ponta do cone de Taylor em direção ao coletor. À medida que o jato instável é carregado, e movimenta-se em direção ao coletor, as moléculas poliméricas sofrem estiramento e parte do solvente presente na solução evapora, formando fibras que serão recolhidas pelo sistema coletor (Veleirinho, 2007).

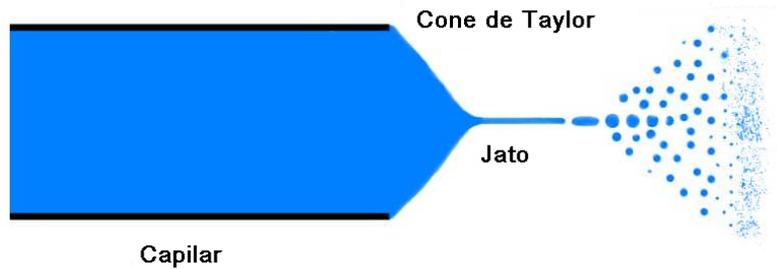


Figura 4.8 - Cone de Taylor retirado de [wikipedia, http://en.wikipedia.org/wiki/File:Taylor_cone.jpg] em 10/06/2010.

Cloupeau e Prunet-Foch (Cloupeau, 1990)descreveram os diferentes modos de jatos que podem surgir quando uma diferença de potencial é aplicada à ponta de um capilar contendo um líquido. Os diferentes modos dependem de fatores geométricos (como a distância entre a agulha e o anteparo), do fluxo do material, de propriedades do líquido (como tensão superficial e condutividade elétrica) e do potencial aplicado. A Figura 4.9 exemplifica cada tipo de jato frente ao aumento gradual do potencial elétrico.

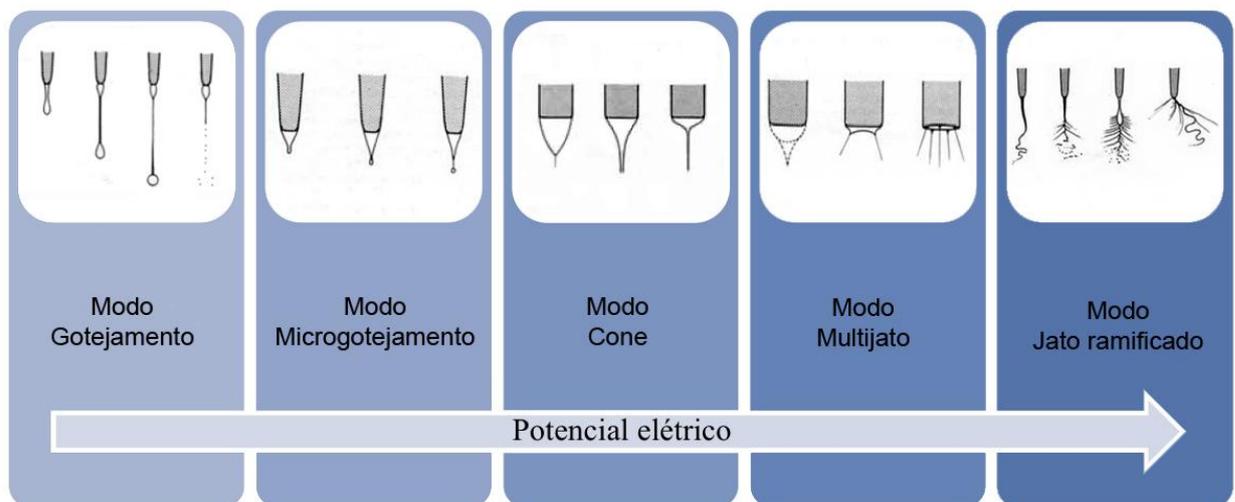


Figura 4.9 - Mudanças na forma dos jatos emitidos pela ponta de uma agulha contendo um líquido frente a um potencial elétrico crescente. (Azad, et al., 2005)

No modo gotejamento há ausência de um campo elétrico e o líquido flui gota a gota.

Aumentando o potencial a partir de zero inicia-se o modo chamado microgotejamento. Há um aumento na velocidade de gotejamento e a diminuição do tamanho da gota. Este

comportamento tem dois motivos principais: o líquido é atraído ao coletor aterrado devido à ação do campo elétrico externo, e a tensão superficial é reduzida devido à acumulação de cargas na superfície da gota pendente. (Azad, et al., 2005) (Cloupeau, 1990)

Em maiores potenciais inicia-se o modo cone de Taylor, ou apenas modo cone, quando a gota é deformada pelo campo elétrico e assume a forma de um cone. (Azad, et al., 2005) (Cloupeau, 1990). Variações do modo cone aparecem em potenciais menores ou maiores que o potencial em que se observa um cone estável. Se o potencial for levemente menor que o potencial necessário para formar um jato permanente, um modo cone intermitente é observado.

Em potenciais ainda maiores, o modo cone se torna instável e mais jatos emergem da superfície do líquido: é o início do modo multijato. O número de jatos aumenta com o aumento do potencial, podendo ocorrer ramificações devido à elevada quantidade de cargas elétricas instáveis no fluido.

O modo jato ramificado ocorre em potenciais elétricos bastante altos ou com fluxos intensos, na ordem de centenas de mm^3/s . (Cloupeau, 1990). O jato não possui uma espessura uniforme e um ou mais jatos emergem da superfície do fluido, sendo emitidos em várias direções.

Procura-se a condição do modo cone para ocorrer a formação de fibras por *electrospinning*.

4.3.1 Parâmetros que influenciam no processamento por *electrospinning*

Alguns parâmetros utilizados podem influenciar na morfologia e nas propriedades das fibras obtidas por *electrospinning*. Esses parâmetros podem ser divididos em três grupos: propriedades intrínsecas da solução (massa molecular do polímero, concentração do polímero, viscosidade, condutividade, constante dielétrica, elasticidade e tensão superficial), condições ambientais (temperatura, umidade, pressão atmosférica) e condições operacionais (voltagem aplicada, distância entre a agulha e o coletor, velocidade do fluxo e diâmetro da agulha) (Gogotsi, 2006) (Ramakrishna, et al., 2005) (Bhardwaj, 2010).

Existem alguns estudos (Veleirinho, 2007) (Hossain & Kmi, 2009) (Alves, 2008) (Tan, et al., 2005) (Therona, et al., 2004) desenvolvidos que visam avaliar a influência destes parâmetros no processo via *electrospinning* e nas características das nanofibras. Em virtude

destes estudos foi alcançada uma nova etapa na compreensão a partir das conclusões geradas por eles. Entretanto, o efeito de determinado parâmetro está intimamente ligado ao sistema polímero/solvente utilizado de forma que torna arriscado extrapolar as conclusões para outros sistemas diferentes. Desta forma, a otimização de parâmetros para um novo sistema polímero/solvente do sistema de *electrospinning* torna-se etapa obrigatória para a obtenção de nanofibras com características pretendidas. Tendo em vista o grande número de parâmetros envolvidos e a interdependência entre eles, o processo de otimização pode se tornar difícil e demorado. O entendimento de como estes parâmetros interferem no processo pode facilitar sua otimização.

4.3.1.1 Efeito da tensão superficial

Em um fluido, as moléculas estão sujeitas às forças de atração provenientes das moléculas vizinhas que são anuladas por serem exercidas em todas as direções. Entretanto, para as moléculas que se encontram na superfície do líquido, a atração ocorre somente no sentido do interior do líquido, originando um excesso de energia associado às moléculas superficiais, no qual se traduz na existência de tensão superficial. Desta forma, existe uma tendência de contração da superfície do líquido com a intenção de reduzir ao máximo a sua superfície de contato com a outra fase, por exemplo, o ar.

O início do processamento por *electrospinning* requer que a solução carregada supere a sua tensão superficial. Soluções com tensão superficial elevada promovem redução da superfície de contato da solução com o ar, originando assim, um aumento do diâmetro das fibras ou mesmo a formação de aglomerados esféricos (Ramakrishna, et al., 2005).

4.3.1.2 Efeito da viscosidade

A viscosidade pode ser considerada a principal propriedade reológica de um fluido, pois indica a facilidade de escoar continuamente sob a ação de uma tensão de cisalhamento externa e, do ponto de vista físico, é um indicativo da coesão entre as moléculas que constituem as lâminas adjacentes do fluido. (Montante, et al., 2005)

O modelo de Newton para a viscosidade de um fluido pode ser ilustrado pela Figura 4.10, onde um corpo na forma de um cubo, representado por camadas (ou lâminas) sobrepostas, sofre a ação de uma força (F) aplicada no topo, produzindo uma deformação na

superfície. Essa deformação diminui gradativamente nas camadas inferiores do corpo. (Alves, 2008)

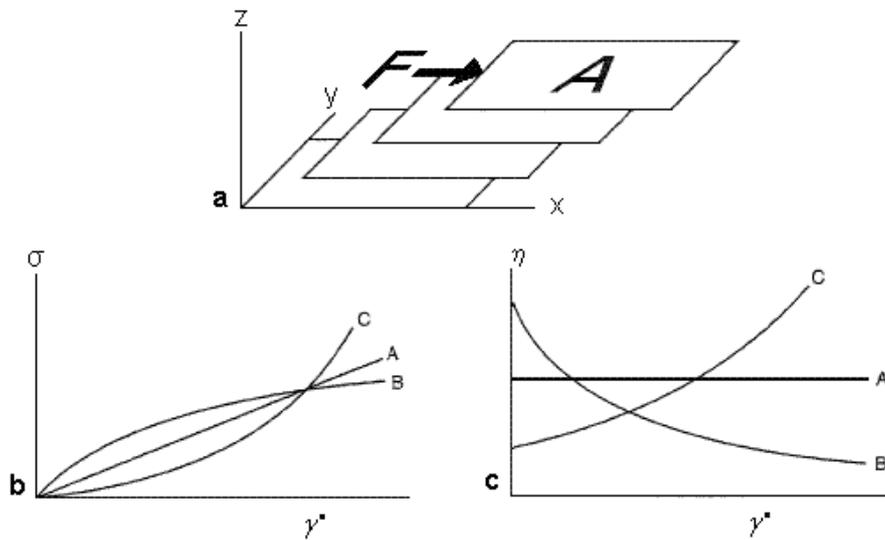


Figura 4.10 a) Diagrama esquemático de um cisalhamento em um cubo; (b) taxa de cisalhamento em função da tensão de cisalhamento; (c) gráfico da taxa de cisalhamento em função da viscosidade.

A força (F) por unidade de área (A) é determinada como a tensão de cisalhamento (σ), cuja deformação é caracterizada pelo ângulo γ , chamado de ângulo de cisalhamento. Então, se σ for mantida por um determinado tempo, o ângulo γ mudará com o tempo, porém a taxa de mudança do ângulo será constante, o que é conhecido como taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$).

A viscosidade (η) do material é definida como a relação da tensão aplicada pela taxa de cisalhamento (Equação 4.1).

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad \text{Equação 4.1}$$

A tensão de cisalhamento é expressa em Pa (N/m^2) e a taxa de cisalhamento em s^{-1} , o que define a viscosidade sendo Pa.s.

Todos os fluidos que obedecem à Equação 4.1 são denominados fluidos newtonianos, sendo então a viscosidade uma característica intrínseca que depende da temperatura e da pressão. A Figura 4.9 b mostra a linha de inclinação constante (A) passando pela origem no gráfico $\dot{\gamma}$ em função da σ . A Figura 4.10 c indica com uma linha horizontal (A) a

viscosidade constante com a taxa de cisalhamento. Deve-se observar que fluidos quando aquecidos são menos resistentes à deformação que quando resfriados. (Alves, 2008)

Nas soluções conhecidas como não-newtonianas, a viscosidade é variável com a taxa de cisalhamento ou com a tensão de cisalhamento. Conforme ilustra a Figura 4.10 b e a Figura 4.10 c, os fluidos não-newtonianos não apresentam uma relação linear da viscosidade. Neste caso, a viscosidade deixa de ser uma característica intrínseca do fluido e passa a depender da taxa de cisalhamento e de outros fatores tais como: características físicas das partículas na suspensão (distribuição granulométrica, densidade, forma) e tipo de interação entre as partículas na suspensão (repulsão, atração). (Alves, 2008)

As Figura 4.10 b e c mostram que os fluidos podem apresentar, além de newtoniano, comportamento pseudoplástico ou dilatante. A pseudoplasticidade é observada quando a viscosidade aparente diminui pelo aumento da taxa de cisalhamento – linha B na Figura 4.10 c. Se o sistema é coloidal, então, um aumento na taxa de cisalhamento irá reduzir a agregação das partículas, e isso resultará na redução da viscosidade aparente do sistema.

A dilatância é caracterizada por um aumento na viscosidade aparente da solução com o aumento na taxa de cisalhamento – linha C na Figura 4.10 b e na Figura 4.10 c. Neste caso, pode-se considerar que agregados de partículas estão muito próximo um dos outros. Por esta razão, existe maior dificuldade no movimento relativo dos agregados para maiores taxas de cisalhamento. Em conseqüência, a viscosidade aumenta.

Os comportamentos variáveis com o tempo são fortemente influenciados pela história do cisalhamento da suspensão (seqüência e duração das taxas aplicadas anteriormente à avaliação reológica). O fenômeno da tixotropia é a redução da viscosidade aparente em função do tempo em suspensões submetidas a uma taxa de cisalhamento constante. Este fenômeno se manifesta em suspensões onde o processo de formação e destruição dos aglomerados fracos é relativamente lento, o que o torna dependente não só da condição de cisalhamento como também do tempo a uma determinada taxa de solitação fixa.

O fenômeno da reopexia ou anti-tixotropia é o aumento da viscosidade aparente em soluções durante um cisalhamento constante em função do tempo. É o inverso da tixotropia e por isso, é observado em suspensões contendo aglomerados fracos ou partículas assimétricas. Os dois comportamentos se distinguem com relação à história de cisalhamento da suspensão.

Desta maneira, um dos fatores que apresenta significativa influência no processamento por *electrospinning* é a viscosidade, a qual é afetada pelo peso molecular do polímero e pela

concentração utilizada. A viscosidade da solução aumenta com o aumento da concentração do polímero e com o aumento da sua massa molecular (Ramakrishna, et al., 2005).

Assim que o jato sai da agulha, a solução polimérica é estirada enquanto é conduzida para o coletor. Durante o alongamento da solução o entrelaçamento de cadeias impede que o jato seja quebrado, mantendo assim, um jato contínuo de solução. Este “entrelaçamento” de cadeias está intimamente correlacionado com a viscosidade da solução. Desta forma, à medida que a viscosidade aumenta, a forma obtida pelo jato da solução se modifica, passa de pequenas gotas esféricas para gotas mais esticadas até que se atinja o estiramento contínuo sem a quebra do filamento, originando assim um filamento uniforme. Aumentando-se ainda mais a viscosidade ocorrerá o aumento do diâmetro das fibras devido ao aumento do número de moléculas que passam simultaneamente pela agulha e sofrem estiramento durante a aplicação da diferença de potencial. Viscosidades muito elevadas podem dificultar a saída de solução da agulha e a sua trajetória até o coletor (Bhardwaj, 2010).

4.3.1.3 Efeito do tempo de envelhecimento

Chama-se de envelhecimento a etapa de repouso de um sistema coloidal (sol/gel) antes da etapa de secagem. Nesta etapa, ocorre uma lenta evaporação de solvente do interior dos poros. Este é um processo no qual as propriedades físicas do sistema podem ser alteradas como resultado dos seguintes mecanismos: polimerização, espessamento e transformações de fase.

Durante a formação e o envelhecimento destes sistemas, ocorre a hidrólise, que leva à quebra das cadeias e diminuição do seu tamanho médio. Amostras envelhecidas em ambientes com alta umidade relativa tendem a absorver água e isso contribui para que as reações de hidrólise ocorram de forma pronunciada, tornando-se líquidos viscosos. Por outro lado, as amostras expostas a umidades relativas da ordem de 20% tornam-se sólidos quebradiços em que as cadeias maiores tendem a se manter estáveis.

4.3.1.4 Efeito da condutividade e da constante dielétrica do solvente

O modo como a solução se comporta por ação da diferença de potencial durante o processo de *electrospinning* pode ser influenciado pela condutividade iônica e a constante dielétrica do sistema fluido.

A condutividade iônica é definida como a habilidade de uma substância de conduzir corrente elétrica, com íons como os principais agentes condutores. Resulta da soma das contribuições de todos os íons presentes, da concentração destes íons e da facilidade com que se movimentam na solução.

Segundo a teoria da dissociação eletrolítica de Arrhenius, quando uma substância se dissolve em água, ela vai se dividindo em partículas cada vez menores. Em alguns casos, essa divisão para nas moléculas e a solução não conduz corrente elétrica. Em outros casos, a divisão vai além de moléculas; estas se dividem em partículas ainda menores, com carga elétrica (íons). Nestes casos, a solução conduz corrente elétrica.

A dissociação iônica é a separação dos íons de uma substância iônica, quando ela se dissolve. Ionização é a formação de íons na reação de uma substância molecular com a água, quando esta substância molecular nela se dissolve. A Tabela 4.1 apresenta o comportamento da condutividade elétrica para uma substância pura e diluída em água.

Tabela 4.1 - Comportamento da condutividade de uma substância pura e em solução aquosa. (Reynolds, 2004)

Condutividade elétrica de substâncias puras	Composto iônico: conduz somente quando fundido.
	Composto molecular: não conduz em nenhum estado físico.
Condutividade elétrica em solução aquosa	Composto iônico: conduz.
	Composto molecular: conduz ou não, dependendo do fato de haver ou não reação de ionização entre o composto dissolvido e a água.

Segundo a Lei de diluição de Ostwald, Equação 4.22, quanto mais diluído for um eletrólito, maior será seu grau de ionização e, portanto a condutividade da solução. (Reynolds, 2004)

$$K_i = \frac{[C^+] \cdot [A^-]}{[CA]} = \frac{M\alpha^2}{1 - \alpha} \quad \text{Equação 4.22}$$

Onde:

K_i = constante de ionização

$[C^+]$ = concentração dos cátions

$[A^-]$ = concentração dos ânions

$[CA]$ = concentração do composto não ionizado ou não dissociado

M = concentração molar em mol/L

α = grau de ionização

Se $\alpha \leq 5\%$ admite-se que $K_i = M\alpha^2$, pois o resultado de $(1 - \alpha)$ é aproximadamente igual a 1.

No processamento por *electrospinning*, a formação das fibras ocorre devido ao estiramento da solução polimérica causado pela aplicação de uma elevada diferença de potencial (Ramakrishna, 2005) (Veleirinho, 2007) (Alves, 2008). Quanto maior for a condutividade da solução, maior será a repulsão das cargas superficiais, ou seja, o estiramento será aumentado e ocorrerá uma redução no diâmetro das fibras e nos aglomerados esféricos (Ramakrishna, 2005) (Bhardwaj, 2010). A constante dielétrica e a condutividade parecem apresentar o mesmo tipo de influência sobre a solução. Ou seja, uma solução com maior constante dielétrica produzirá fibras com menor diâmetro e menor número de aglomerados.

4.3.1.5 Efeito da tensão aplicada

A aplicação de diferença de potencial à solução é princípio fundamental da técnica de *electrospinning*. Pois, é a diferença de potencial que induzirá as cargas necessárias na solução. O processamento por *electrospinning* será iniciado quando a força eletrostática na solução ultrapassar a tensão superficial do material, causando o estiramento do jato e o início da fiação. A voltagem aplicada ideal para o início do cone de Taylor é particularidade da solução utilizada, entretanto, para a maioria das soluções voltagens por volta de 6 kV são suficientes para a formação do jato (Wei & Yao, 2003).

Haverá um valor mínimo de diferença de potencial aplicada para que a formação da fibra ocorra para cada sistema polímero/solvente. Ultrapassado este valor, à medida que a voltagem aplicada aumenta, ocorrerá um maior estiramento do jato, levando assim à produção de fibras com menor diâmetro. O aumento da diferença de potencial pode ocasionar o alargamento da distribuição de diâmetro das fibras formadas em virtude da formação de jatos

secundários. Este fenômeno é mais bem observado em soluções menos viscosas (Bhardwaj, 2010) (Tan, et al., 2005).

Existem divergências entre os autores sobre o efeito da tensão aplicada. Na maioria dos casos à medida que a voltagem aplicada aumenta, ocorrerá maior estiramento do jato, levando assim à produção de fibras com menor diâmetro. (Ramakrishna, et al., 2005) (Bhardwaj, 2010) Entretanto, outros autores (Zhang, et al., 2005) (Demir, et al., 2002) sugeriram, que com o aumento da voltagem aplicada, maior quantidade de solução é ejetada favorecendo a formação de fibras com maior diâmetro. Existe ainda uma corrente de autores que observou que o diâmetro das fibras formadas por *electrospinnig* não sofre variação significativa com a alteração da voltagem aplicada. (Reneker & Chun, 1996) (Tan, et al., 2005). Desta forma, haverá um valor ideal de diferença de potencial aplicada para que a formação de fibras com menor diâmetro ocorra para cada sistema polímero/solvente.

O efeito da tensão aplicada não influencia somente aspectos físicos da fibra, ele também poderá afetar a cristalinidade da fibra formada. Com o aumento da voltagem a cristalinidade das fibras formadas é reduzida (Ramakrishna, et al., 2005).

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A Figura 5.1 apresenta, em forma de fluxograma, o procedimento experimental adotado neste trabalho.

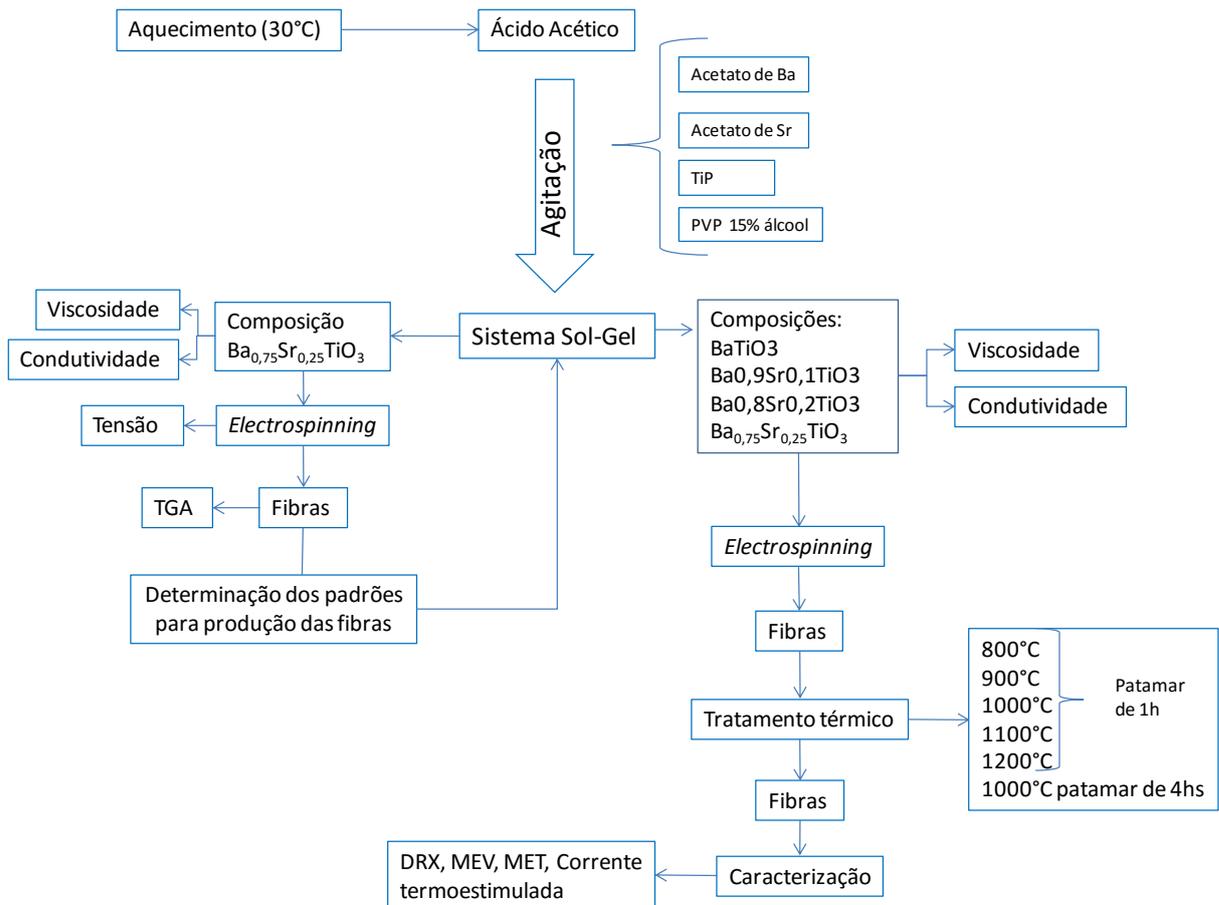


Figura 5.1- Fluxograma do trabalho experimental adotado neste trabalho para a preparação e caracterização de fibras de BST produzidas via *electrospinning*.

5.1 MATERIAIS

Para a preparação do titanato de bário estrôncio (BST) por *electrospinning* foram utilizados os compostos listados na tabela 5.1.

Tabela 5.1- Substâncias a serem utilizadas e sua função principal.

SUBSTÂNCIAS	FUNÇÃO
Acetato de estrôncio	Precursor
Acetato de bário	Precursor
Propóxido de titânio	Precursor
Ácido acético	Ajuste de pH
Álcool etílico	Diluição
Água deionizada	Diluição
Polivinilpirrolidona (PVP)	Ajuste de viscosidade

O acetato de bário, $((\text{CH}_3\text{COOH})_2\text{Ba})$ da marca Sigma-Aldrich com 99% de pureza e PM 255,42), o acetato de estrôncio $((\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Sr})$ - Aldrich - PM 205,71) e o propóxido de titânio (TiP) $(\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4)$ - Sigma-Aldrich - 98% - PM 284,22) foram utilizados para a síntese do titanato de bário estrôncio pois apresentam os íons de interesse. Estes precursores foram selecionados por seu custo relativamente baixo, alta pureza e alta concentração dos íons de interesse.

A solução aquosa de ácido acético 30% foi utilizada para ajustes de pH na faixa ácida. O ácido acético foi selecionado por não interferir no processo de síntese do BST, por propiciar a hidrólise do TiP e por ser facilmente eliminado após o tratamento térmico, não formando compostos estáveis com o precursor.

Os polímeros são os agentes formadores das fibras durante o processo de *electrospinning*. A polivinilpirrolidona (PVP - Sigma-Aldrich), de massa molecular média igual a 1.300.000 g/mol, foi utilizada em solução alcoólica, obtida pela adição do polímero em volume adequado de álcool etílico anidro, sem aquecimento e sob agitação magnética constante até dissolução completa do polímero, na concentrações de 15% em peso. O PVP foi selecionado usando-se como base trabalhos anteriores. (Alves, 2008) (Maensiri, et al., 2006) (Lee, et al., 2010) (Li, et al., 2012)

5.2 METODOLOGIA

A metodologia aplicada envolveu as seguintes etapas principais:

- i) Preparação de um gel com conteúdo de precursor inorgânico e polímero com reologia adequada ao *electrospinning*;
- ii) *Electrospinning* do gel obtido, a fim de se obter fibras de um compósito polímero/composto inorgânico;
- iii) Tratamento térmico do compósito obtido a fim de se obter fibras cerâmicas;
- iv) Caracterização das fibras obtidas.

Como se trata de um sistema ainda pouco estudado, foram investigadas algumas variáveis de processo e seus efeitos tanto no processamento via *electrospinning* quanto nas características finais das nanofibras.

5.2.1 Preparação do Gel

Inicialmente, foram utilizados conhecimentos adquiridos em trabalhos anteriores, (Maensiri, et al., 2006) (Alves, 2008) (Tan, et al., 2005) (Luoh & Thomas, 2006) (Yuh, et al., 2007) para a formulação de soluções apresentando diferentes pHs e viscosidades, variando-se também o tipo de solvente empregado e medindo-se a condutividade elétrica do gel formado a fim de se manter um registro desta propriedade.

A preparação do gel para a produção de fibras é um processo delicado, onde as etapas de preparação devem ser rigidamente seguidas, para que seja obtido sucesso na formação do gel. A preparação da solução utilizada no processo de *electrospinning* é realizada em etapas. A obtenção da solução é baseada na hidrólise dos sais orgânicos onde, inicialmente 2,5mL ácido acético é aquecido a 30°C em agitação constante. Assim que esta temperatura foi alcançada o ácido acético foi adicionado a uma solução, em temperatura ambiente, contendo uma quantidade adequada de acetato de bário previamente diluído em 1mL água deionizada. Após a adição do ácido acético segue-se a adição do acetato de estrôncio e do propóxido de titânio (TiP), agora sem a necessidade de aquecimento somente agitação constante, em quantidade determinada para alcançar a estequiometria desejada.

Após a completa solubilização dos compostos utilizados, um determinado volume de uma solução alcoólica contendo o percentual de 15% de polivinilpirrolidona (PVP) é adicionada a solução e mantida em agitação até a obtenção de uma solução límpida, transparente e de viscosidade adequada ao processamento via *electrospinning*.

5.2.2 *Electrospinning*

Para a execução da etapa de fiação via *electrospinning*, foi utilizado um equipamento, cuja representação esquemática pode ser visualizada na Figura 5.2.

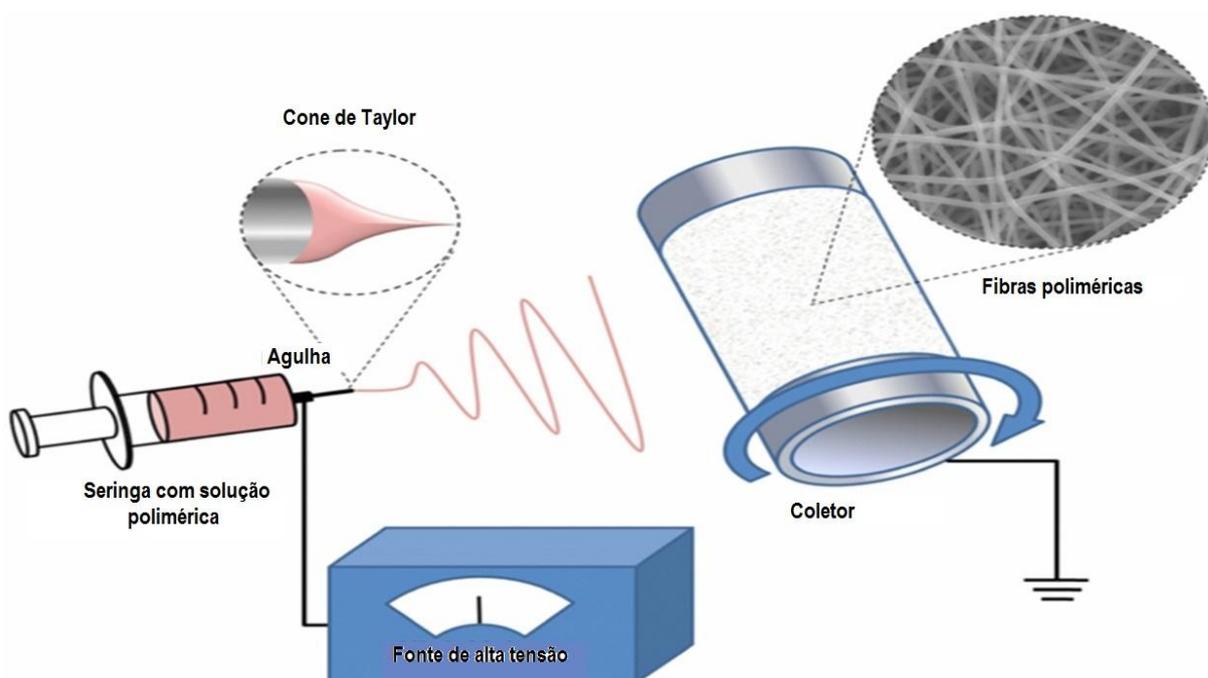


Figura 5.2– Representação esquemática do sistema para produção de fibras por *electrospinning*. (Rim, et al., 2013)

O equipamento é composto por:

i) Fonte de potencial: proporciona ajustes nos valores da tensão aplicada entre os dois pólos elétricos opostos. Foram aplicados valores de tensão entre 3 a 5 kV.

ii) Conjunto de seringa plástica e agulha hipodérmica: A solução é transferida à uma seringa plástica tipo hospitalar comum, com capacidade de 5 mL. A agulha hipodérmica de aço inox, com diâmetro entre 1,0 mm, é conectada ao pólo negativo da fonte de potencial.

iii) Coletor: O coletor, conectado ao pólo positivo (terra) do sistema, é constituído por um cilindro giratório de alumínio e, para maior praticidade na coleta do material formado, foi

revestido com papel alumínio. A velocidade de rotação é de 90 rpm. A distância de trabalho utilizada, ou seja, a distância entre o coletor e a ponta da agulha foi de 120 mm.

iv) Controlador de fluxo: Para que se possa controlar o fluxo de material ejetado pela seringa, foi utilizada uma bomba de infusão para seringa, 0,8 mL/h.

5.2.3 Tratamento Térmico

O processo de tratamento térmico se faz necessário, pois ele tem a finalidade de remover o conteúdo de material orgânico a fim de formar a fibra cerâmica na forma de óxido.

O tratamento térmico foi realizado em forno elétrico (Sanchis). A curva de tratamento térmico aplicada está representada na Figura 5.3. A taxa de aquecimento utilizada foi de 5°C/min, até a temperatura de 350°C onde foi realizado um patamar de 30 minutos, objetivando assegurar a completa degradação do veículo orgânico utilizado. Após o primeiro patamar, para alcançar a temperatura final, foi utilizada novamente a taxa de aquecimento de 5°C/min até que a temperatura desejada fosse alcançada (800, 900, 1000, 1100 ou 1200°C), mantendo-a constante por 60 minutos.

Também se realizou um tratamento térmico a 1000°C, nas mesmas condições descritas, mas empregando-se um tempo de patamar final de 4 horas.

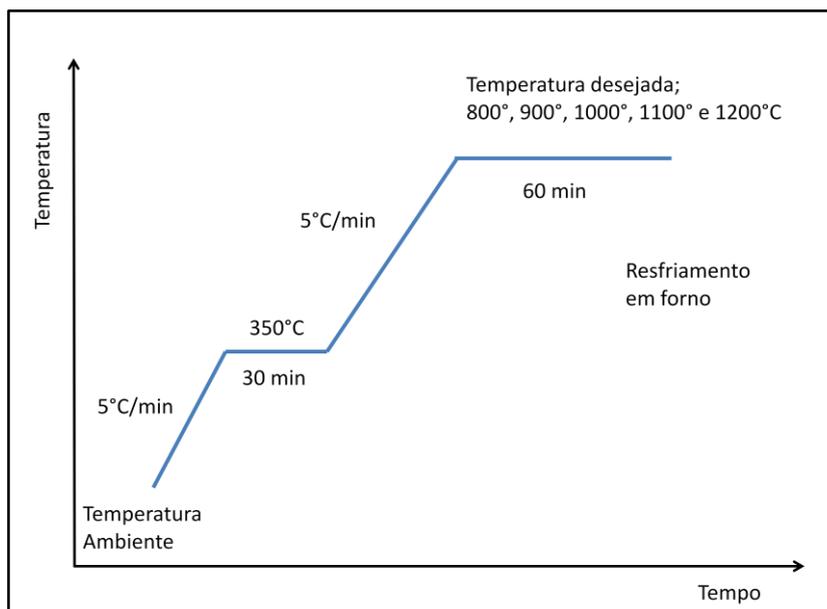


Figura 5.3 - Representação esquemática do tratamento térmico utilizado.

5.3 Métodos de caracterização

5.3.1 Condutividade elétrica do gel ($\mu\text{S}/\text{cm}$);

O comportamento da solução frente a diferença de potencial aplicada na produção das fibras por *electrospinning* pode ser influenciado, entre outros fatores, pela condutividade da solução. A condutividade iônica das soluções foi medida utilizando-se um condutivímetro Metrohm 712.

5.3.2 Viscosidade(cP).

Um dos fatores que apresenta influência elevada no processamento por *electrospinning* é a viscosidade, a qual é afetada pelo peso molecular do polímero utilizado, pela concentração e tempo de envelhecimento da solução. (Ramakrishna, 2005).

Para assegurar a produção das fibras o fator levado em conta foi o envelhecimento da solução em função do tempo. Para determinação da viscosidade foi utilizado um viscosímetro Brookfield modelo DVII+, com taxa de cisalhamento de 100 rpm.

5.3.3 Análises térmicas

As análises térmicas de TG e ATD foram realizadas em uma termobalança (Metler Toledo, modelo SDTA 851e) onde a amostra foi aquecida em correspondência com o programa de temperaturas ajustado previamente (até 1000°C), com taxa de aquecimento de 10 K/min. A atmosfera utilizada foi do tipo oxidante (ar sintético) com vazão de 10 mL/h. Para a realização destas análises, as amostras foram previamente secas em estufa a 100°C por 6 horas e, cominuídas em graal e pistilo de porcelana até 42 μm (mesh 350).

5.3.4 Difração de raios X

As análises de difração de raios X, a fim de determinar a estrutura cristalina formada, foram realizadas com auxílio de um difratômetro de raios X (Phillips, X'pert MPD) operando a 40 kV e 40 mA, com radiação $\text{CuK}\alpha$.

O tamanho do cristalito foi determinado utilizando a equação de Scherrer, demonstrada na Equação 5.1, a partir dos espectros de difração de raios X.

$$D_c = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Equação 5.1}$$

onde:

D_c = tamanho de cristalito (nm);

λ = comprimento de ondas dos raios X;

β = largura do pico de difração de maior intensidade, medida à meia altura;

θ = ângulo correspondente ao pico de maior intensidade.

5.3.5 Caracterização morfológica

A morfologia das fibras formadas foi analisada antes e após o tratamento térmico, através de microscopia eletrônica de varredura (MEV - JEOL, JSM 6060). As amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro para torná-las condutivas. O diâmetro das fibras foi avaliado com o aplicativo *Image Tools*®.

As fibras depois de tratadas termicamente também foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET - JEOL, JEM 1200Exll). As amostras foram preparadas através da dispersão das fibras em acetona e em seguida foram depositadas em um grid de cobre recoberto com filme de carbono vazado. O diâmetro dos cristalitos foi avaliado com o aplicativo *Image Tools*®.

5.3.6 Correntes Termoestimuladas

Para a realização das medidas, primeiramente as amostras foram preparadas sob forma de um compósito de matriz polimérica. Este compósito é composto de Nylon 11 (Sigma-Aldrich - $d=1,02 \text{ g/cm}^3$) e as fibras produzidas. Os materiais utilizados para a produção do compósito estão listados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Materiais utilizados para a produção dos compósitos e percentual volumétrico.

Material	Densidade (g/cm ³)	% volumétrico
Nylon 11	1,02	70
Ácido Fórmico	1,176	20
Fibras	6,02 (material <i>bulk</i>)	10

Para a produção do compósito, foi necessário dissolver o Nylon em ácido fórmico. O polímero foi adicionado em volume adequado de ácido fórmico (85% de pureza), com aquecimento de 50°C e sob agitação magnética constante até dissolução completa do polímero, na concentração de 20% em volume. Após a dissolução do polímero, foram adicionadas as fibras e mantida a agitação por 5 minutos. O compósito foi vazado em molde de 1,5 cm de diâmetro e levado à estufa com temperatura de 120°C durante 30 minutos.

Para a realização das medidas elétricas, inicialmente, as amostras foram pintadas manualmente com tinta prata nas duas superfícies. Uma fonte de alimentação de 0 a 100V DC foi utilizada para a geração do campo elétrico. Foram utilizados ainda um voltímetro e um amperímetro. A Figura 5.4 mostra a representação esquemática da montagem do experimento.

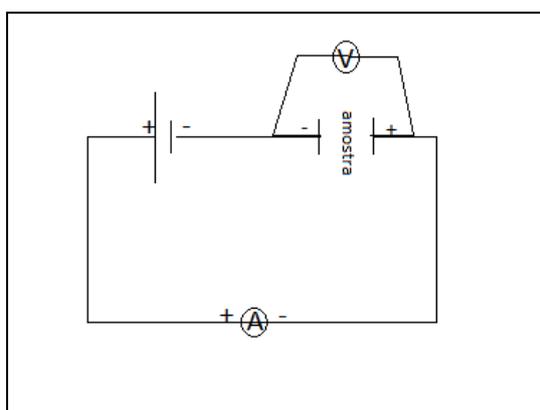


Figura 5.4 - Representação esquemática de montagem do circuito para a realização das medidas de corrente termoestimulada. (Souza, et al., 2011)

Para a realização das medidas, com a amostra dentro do forno, elevou-se a temperatura a uma taxa de 15°C/min até se atingir 100°C, sem aplicação de campo elétrico. A temperatura

foi mantida por 15 minutos e, durante este período, o circuito para realizar as medidas elétricas foi montado, ainda sem aplicação de campo.

Após este patamar, com campo elétrico aplicado entre os dois eletrodos da amostra (aproximadamente 500 V), iniciaram-se as medidas de voltagem e corrente, registrando-se estes valores durante o resfriamento do forno, a cada 10°C, até a temperatura de -2°C.

Quando a temperatura atingiu -2°C, retirou-se a alimentação do sistema e iniciou-se a elevação da temperatura a 10°C/min. Durante este aquecimento, a corrente e a voltagem foram então registrados.

Desta forma, o resfriamento de 100°C para -2°C pode mostrar informações sobre a polarização do material (TSPC) e o aquecimento de -2°C para 90°C sobre a despolarização do material (TSDC).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 CARACTERÍSTICAS DAS SOLUÇÕES POLIMÉRICAS

O comportamento da solução frente a diferença de potencial aplicada na produção das fibras por *electrospinning* pode ser influenciado, entre outros fatores, pela condutividade da solução. Na Figura 6.1 pode-se observar a relação entre a condutividade das soluções das diferentes composições de BST preparadas e a quantidade de veículo orgânico (solução PVP 15%) utilizada.

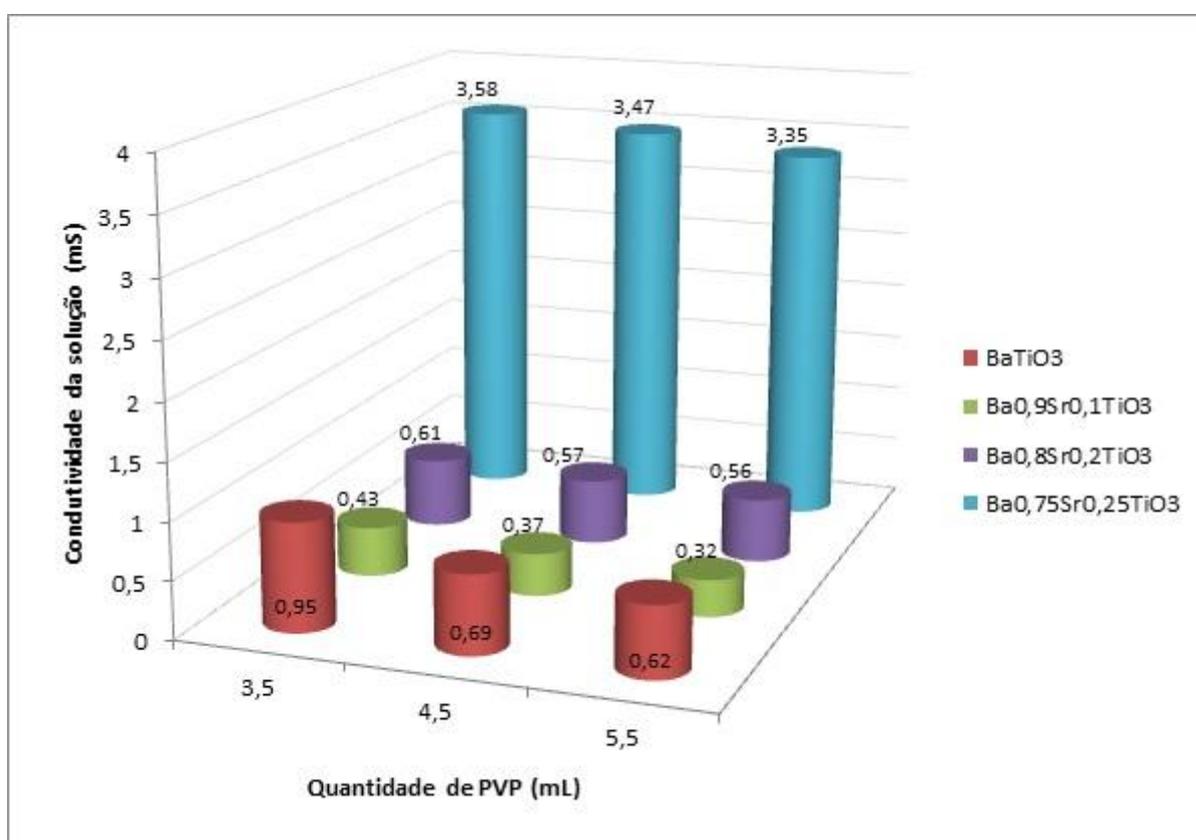


Figura 6.1- Relação entre a condutividade das soluções preparadas frente a diferentes composições e quantidade de veículo orgânico.

As amostras apresentam diminuição da sua condutividade quando utiliza-se maior quantidade de veículo orgânico (PVP). Com o aumento da concentração de polímero, formam-se soluções mais viscosas e, diminui-se a mobilidade das cargas, o que acarreta em uma menor condutividade do sistema.

Por outro lado, quando se consideram as composições contendo estrôncio, observa-se um aumento na condutividade com o aumento de sua quantidade. Isso pode ser explicado pela substituição do íon bário pelo íon estrôncio, que possui um raio iônico menor e, logo, uma molécula menor que possui mais mobilidade.

Geralmente a condutividade da solução reflete a densidade de cargas do jato, e por conseguinte, o nível de estiramento e morfologia das fibras. De fato, considerando a aplicação de uma tensão e vazão constantes, foi observado que as membranas formadas utilizando-se 3,5 mL de solução polimérica foram depositadas no coletor, mas de maneira extremamente fina, impossibilitando sua remoção do substrato e posterior utilização. Por outro lado, as membranas produzidas contendo 5,5 mL de polímero continham grande quantidade de gotas aderidas às fibras, o que é uma característica indesejável considerando a homogeneidade necessária à continuidade das fibras.

Por sua vez, as membranas obtidas utilizando-se 4,5 mL de solução polimérica apresentaram-se aparentemente homogêneas e se destacaram da superfície do suporte com facilidade, permitindo seu manuseio. Assim, tomou-se esta condição, o uso de 4,5 mL de solução de PVP 15%, como ideal para continuação dos trabalhos envolvidos neste tese.

Outro dos fatores que apresenta influência no processamento por *electrospinning* é a viscosidade, a qual é afetada pelo peso molecular do polímero utilizado, pela concentração e tempo de envelhecimento da solução. (Ramakrishna, 2005). Mantendo-se constante o tipo e massa molecular do polímero e sua concentração em solução, o fator levado em consideração para assegurar a produção das fibras foi o envelhecimento da solução em função do tempo.

A Figura 6.2 apresenta a relação entre o tempo de envelhecimento da solução preparada para a produção de fibras via *electrospinning* e a viscosidade do sistema. Observa-se que a viscosidade da solução aumenta consideravelmente após 24h de envelhecimento, chegando a valores acima de 250 Cp, que impossibilitam a obtenção das fibras por esta técnica. A composição $Ba_{0,75}Sr_{0,25}TiO_3$ apresentou a formação de um gel sólido que impossibilitou a realização do ensaio de viscosidade após 24 horas de envelhecimento. Entre os sistemas estudados, não se observou influência significativa da composição, do teor de estrôncio, nos valores de viscosidade.

Definiu-se, então, que a solução produzida deveria ser utilizada durante a primeira hora de preparação e, após este período, deveria ser descartada.

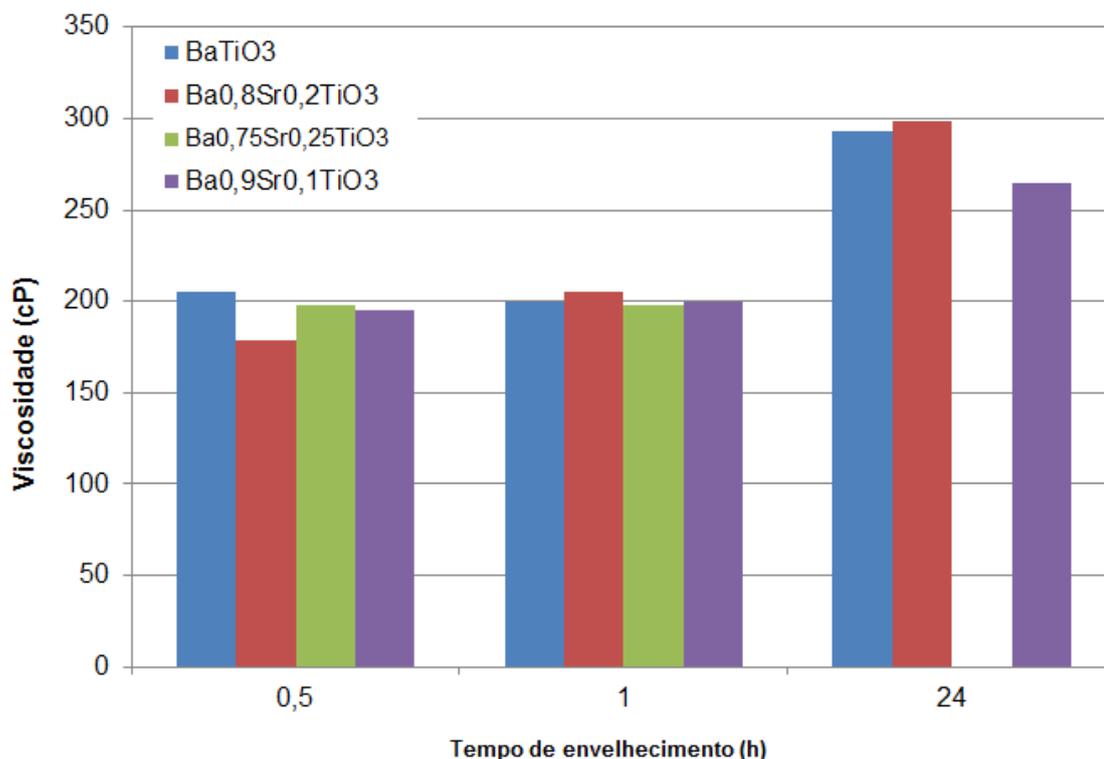


Figura 6.2 - Evolução da viscosidade das soluções preparadas em relação ao tempo de envelhecimento.

6.2 CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO

A Figura 6.3 apresenta a relação encontrada entre o diâmetro das fibras de Ba_{0,75}Sr_{0,25}TiO₃ produzidas e a voltagem aplicada entre a agulha e o contraeletrodo coletor. A voltagem inicial de 3 kV é a mínima tensão para o início da produção de fibras para este sistema e, de forma análoga, acima de 5 kV o jato torna-se instável e as fibras não são mais produzidas.

Analisando-se os resultados apresentados na Figura 6.3 pode ser verificado que, de forma geral, há uma relação entre a tensão aplicada e o diâmetro das fibras produzidas. Até 4,5 kV há um aumento dos diâmetros das fibras com o aumento da voltagem aplicada e, a partir desta voltagem o diâmetro das fibras é reduzido. As imagens das fibras produzidas com

variação de voltagem podem ser vistas na Tabela 6.1. Este comportamento ocorre pois aumentando-se o campo elétrico ocorrerá aumento da força de repulsão eletrostática no jato favorecendo a formação de fibras mais finas. Entretanto, a solução será ejetada da ponta do capilar mais rapidamente e maior quantidade de solução. Resultando no aumento do diâmetro da fibra. (Zhang, et al., 2005)

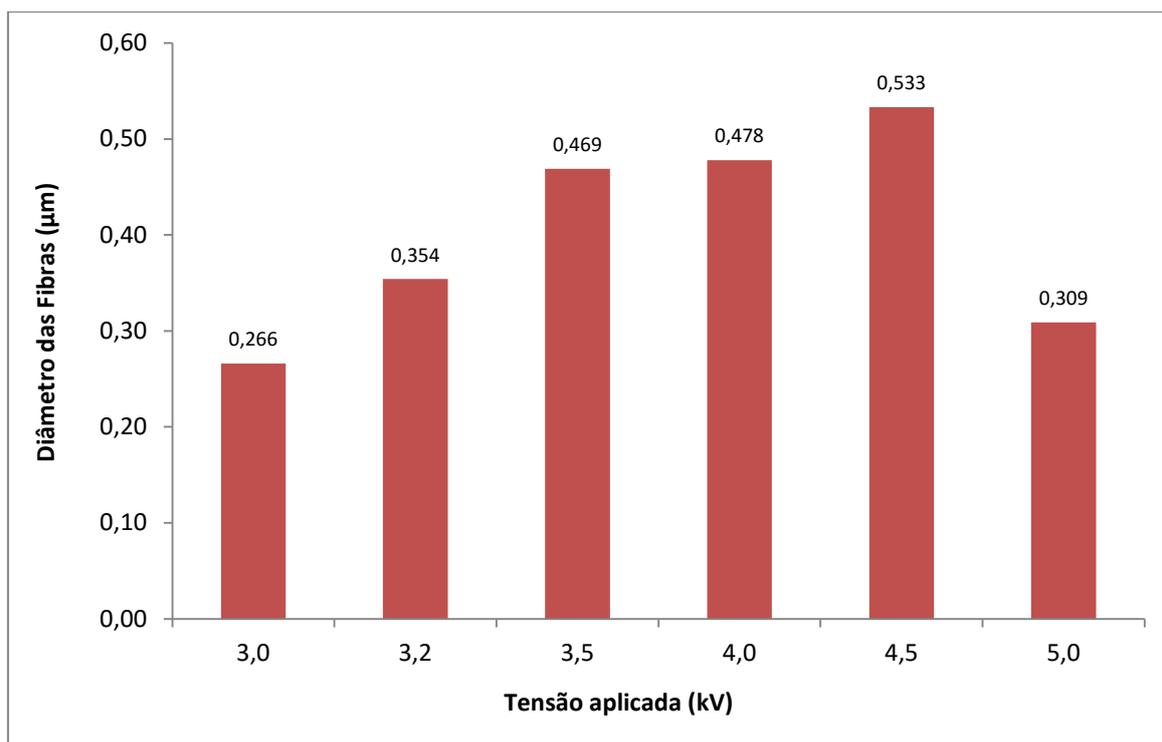
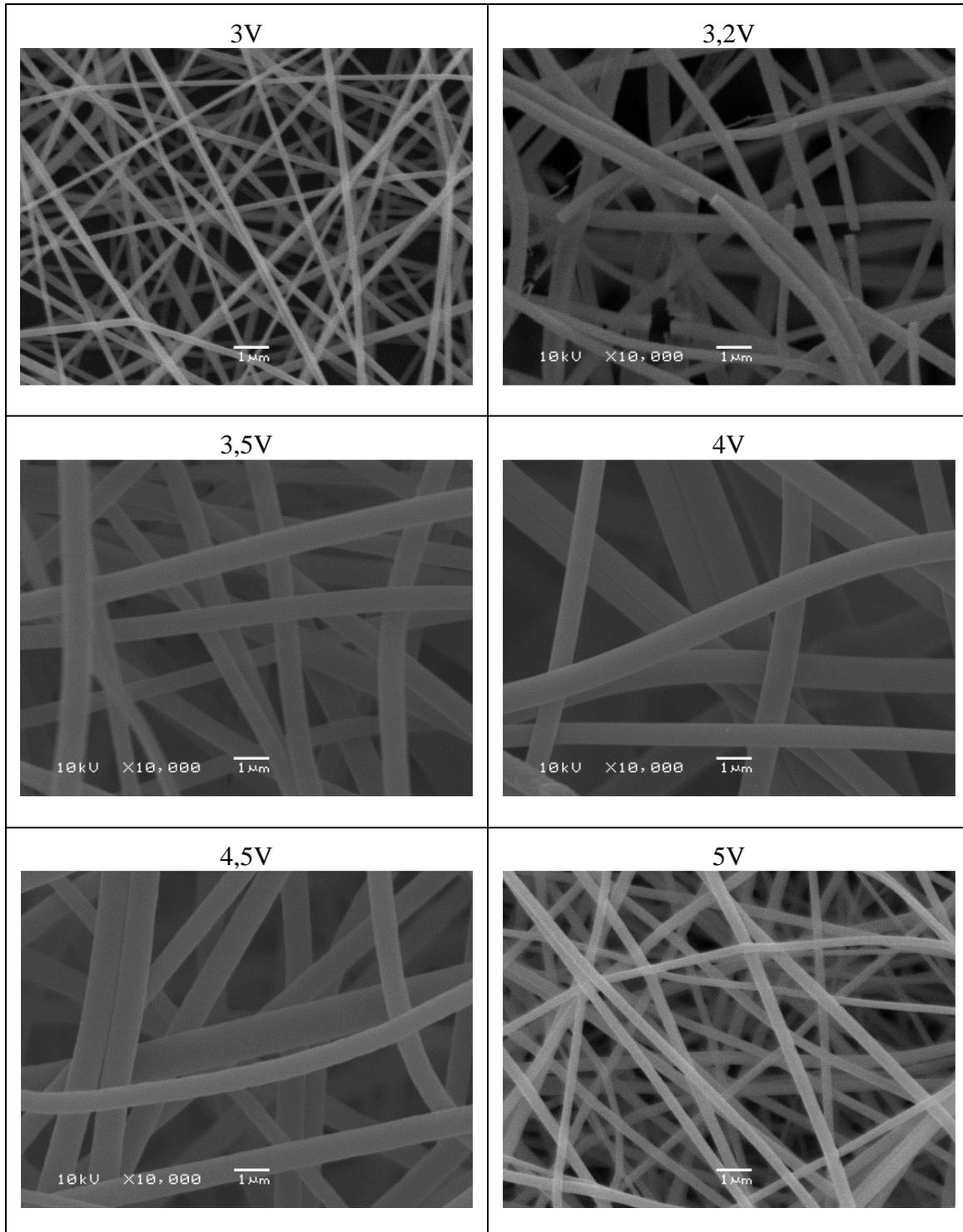


Figura 6.3- Relação entre a tensão aplicada e o diâmetro das fibras obtidas.

As menores fibras são produzidas utilizando as voltagem 3 kV e 5 kV. Entretanto, como a produção de fibras inicia com valores muito próximos a 3 kV, este valor de tensão apresenta baixíssimo rendimento. Quando a tensão aplicada é 5 kV a distribuição dos diâmetros sofre aumento significativo. Este comportamento ocorre devido a alta voltagem aplicada, o que ocasiona o aumento do estiramento sofrido pelas fibras, entretanto, favorece a formação de jatos secundários proporcionando aumento na distribuição do tamanho das fibras. (Tan, et al., 2005).

Assim, para a produção das fibras subsequentes foi escolhida a voltagem de 4 kV, pois nesta voltagem as fibras obtidas se apresentaram com uma distribuição de tamanho mais homogênea em um processo de maior rendimento.

Tabela 6.1 - Relação entre o diâmetro médio das fibras de composição $\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{TiO}_3$ obtidas por *electrospinning* e a voltagem aplicada para a fiação.



Com o intuito de avaliar o comportamento térmico do material e definir as temperaturas ideais para o tratamento térmico amostra de fibras de composição $\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{TiO}_3$ foi submetida à análise termogravimétrica. O comportamento térmico

proveniente das fibras de BST/PVP está apresentado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

Pode-se verificar uma perda de massa inicial em torno de 100°C resultante provavelmente da evaporação da água adsorvida e do ácido acético utilizado (Lu, et al., 2003). Em aproximadamente 300°C a perda de massa se torna mais expressiva, relacionada provavelmente à decomposição do PVP (Maensiri, et al., 2006). Por este motivo, para assegurar a degradação completa do veículo orgânico utilizado, durante o tratamento térmico das fibras foi realizado um patamar de temperatura a 350°C pelo período de 30 minutos. A partir de 510°C até 650°C podem se observar perdas de massa provenientes, possivelmente, da degradação da cadeia principal do PVP ou da decomposição de uma fase de carbonato intermediária. Em 880°C é observado uma perda de massa que pode ser atribuído a temperatura de cristalização com a formação da perovskita (Tian, et al., 2000) (Chen, et al., 2003).

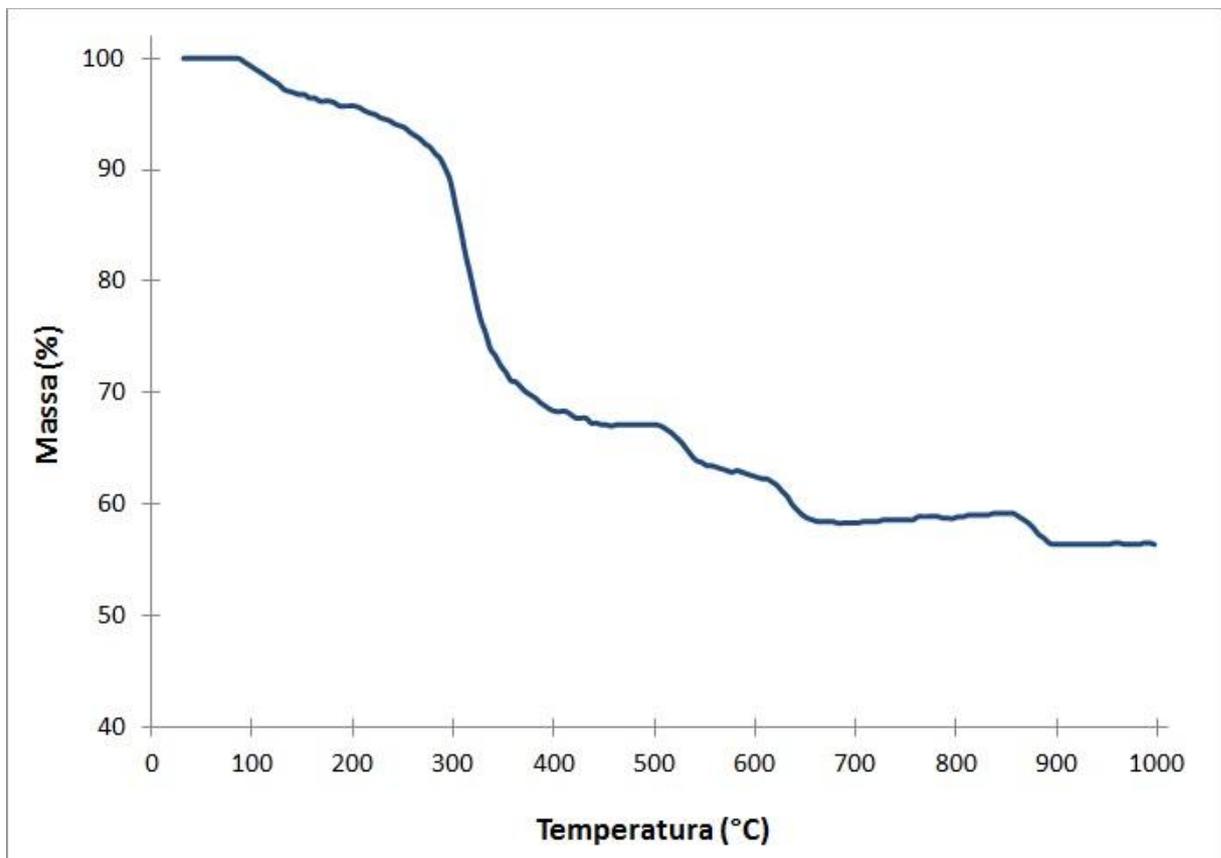


Figura 6.4- Análise termogravimétrica (ATG) das fibras de composição $Ba_{0,75}Sr_{0,25}TiO_3$.

A morfologia das fibras de BST, antes e depois do tratamento térmico foi observada com auxílio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), Tabela 6.2 Antes do tratamento térmico as fibras são flexíveis e apresentam superfície lisa e homogênea, em virtude de seu alto conteúdo de material orgânico. Após o tratamento térmico observa-se que as fibras apresentam maior rugosidade, causada pela decomposição dos compostos orgânicos.

Os tratamentos térmicos que as fibras foram submetidas, podem ser vistos na Figura 5.3. Com exceção das fibras indicadas com a temperatura 1000(4h), significando que o tratamento térmico foi realizado a temperatura de 1000°C com patamar de 4 horas.

Os diâmetros médios das fibras sintetizadas variam conforme a composição e a temperatura de tratamento térmico a que foram submetidas (Figura 6.5 e Tabela 6.2). Os tamanhos médios de fibra encontrado na composição BaTiO₃ antes do tratamento térmico são de aproximadamente 0,7µm e após o tratamento térmico as fibras tiveram uma redução aproximada de 25% em seu diâmetro à temperatura de 1000°C apresentando diâmetro de 0,5 µm.

Nas outras composições, onde há presença de estrôncio, observam-se fibras com menores diâmetros antes do tratamento térmico. As fibras apresentam diâmetros médios de 0,65 µm para a composição Ba_{0,9}Sr_{0,1}TiO₃, 0,62 µm para a composição Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO₃ e 0,61 µm para a composição Ba_{0,75}Sr_{0,25}TiO₃. Este comportamento pode estar correlacionado à condutividade destas composições. Observou-se na Figura 6.1 que a presença de estrôncio elevou a condutividade das soluções precursoras o que leva a um aumento no estiramento do jato durante a produção das fibras via *electrospinning*, o que por sua vez, promove a formação de fibras de menores diâmetros.

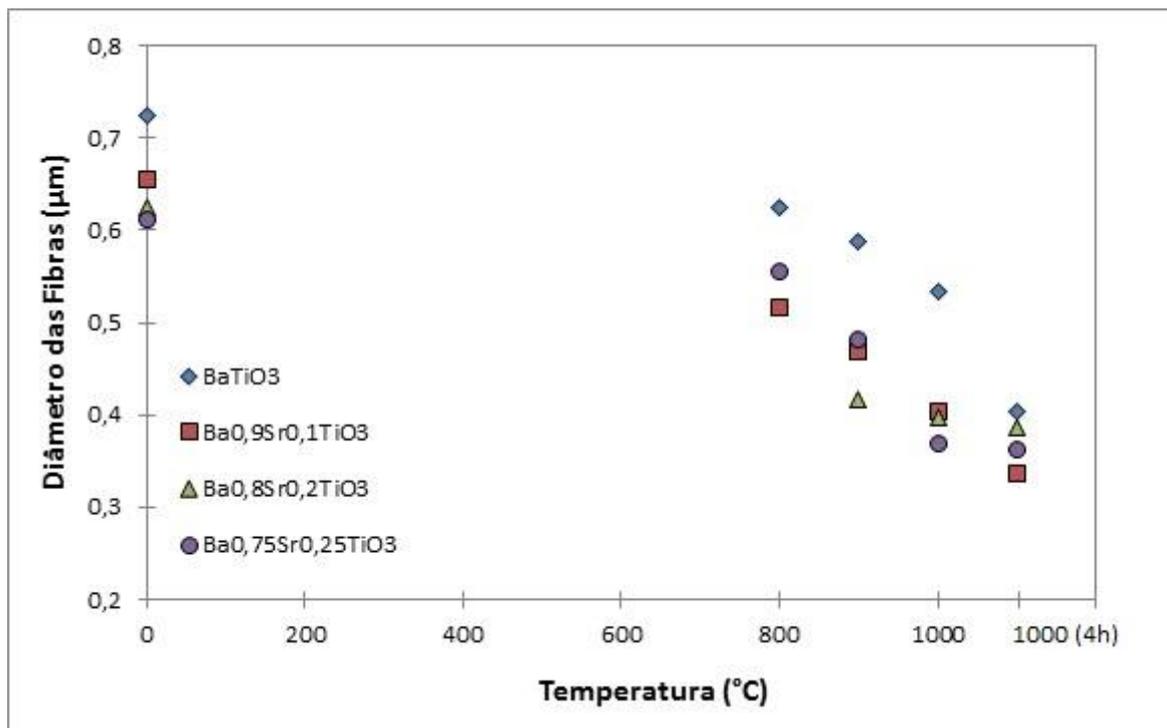
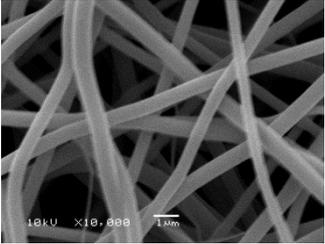
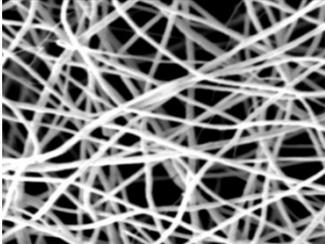
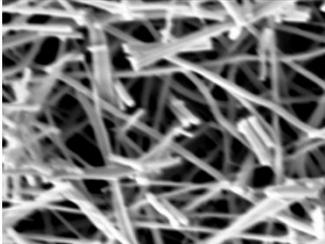
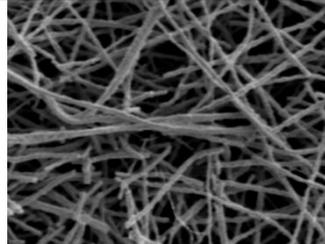
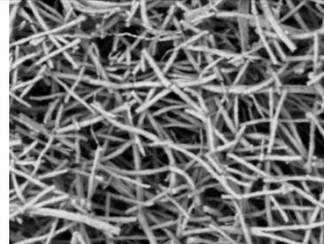
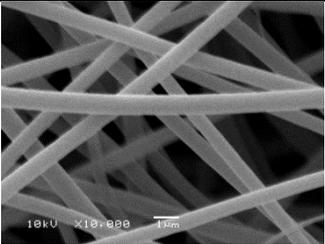
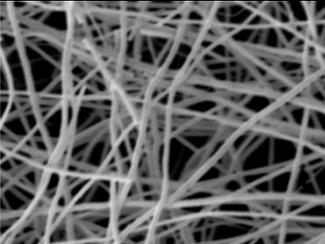
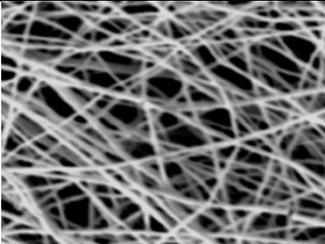
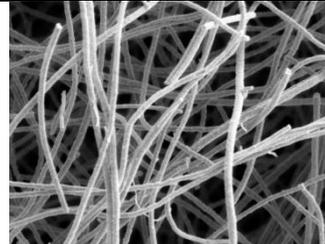
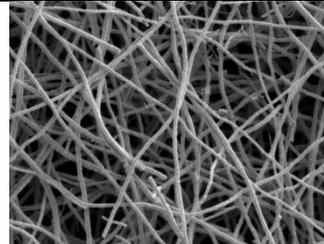
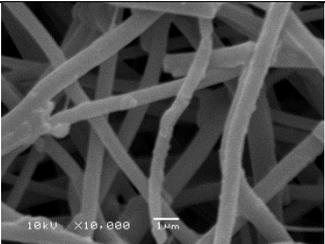
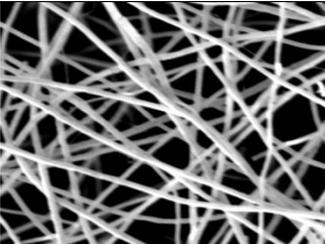
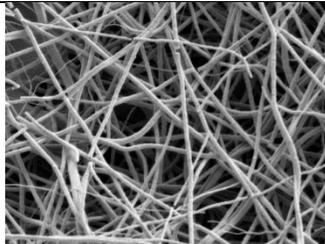
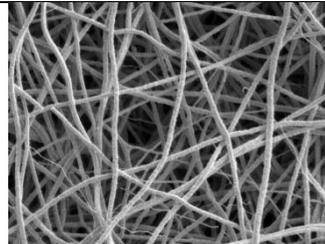
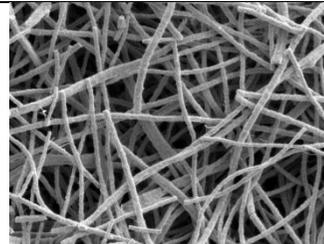
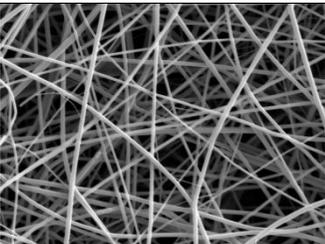
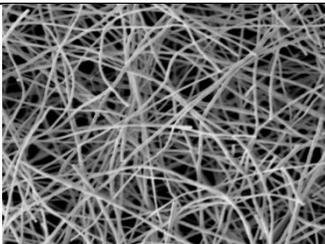
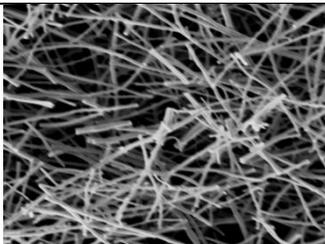
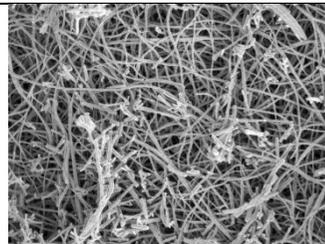
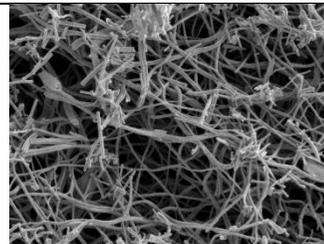


Figura 6.5- Relação entre o diâmetro das fibras obtidas por *electrospinning*, a composição e a temperatura de tratamento térmico.

Tabela 6.2 - Relação entre o diâmetro médio das fibras obtidas por *electrospinning*, a composição e a temperatura de tratamento térmico

	Como Sintetizada	800°C	900°C	1000°C	1000°C (4h)
BaTiO_3	 Diâmetro (μm)	 0,724	 0,624	 0,533	 0,404
$\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{TiO}_3$	 Diâmetro (μm)	 0,655	 0,517	 0,469	 0,404
$\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$	 Diâmetro (μm)	 0,624	 0,565	 0,416	 0,397
$\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{TiO}_3$	 Diâmetro (μm)	 0,612	 0,555	 0,481	 0,369

A solução sólida formada pelo BST apresenta alta importância tecnológica. O BST apresenta naturalmente três transições, entre quatro estados ferroelétricos estáveis: (C) cúbico, (T) tetragonal, (O) ortorrômbico e (R) romboédrico (Alexandru, et al., 2006). Sabe-se que a temperatura na qual ocorre o efeito piezelétrico dos compostos de BST apresenta relação direta com a concentração de estrôncio na composição. Deste modo, foram estudados sistemas de composição de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ com x variando entre: $0 \leq x \leq 0,25$.

As transformações de fase ocorridas em função da temperatura de tratamento térmico podem ser observadas através da difração de raios X (Figura 6.6). Nesta figura são apresentados os difratogramas das amostras de composição $BaTiO_3$ tratadas termicamente à 800, 900, 1000, 1100 e 1200 °C, além de um tratamento mais prolongado a 1000°C, por 4 horas.

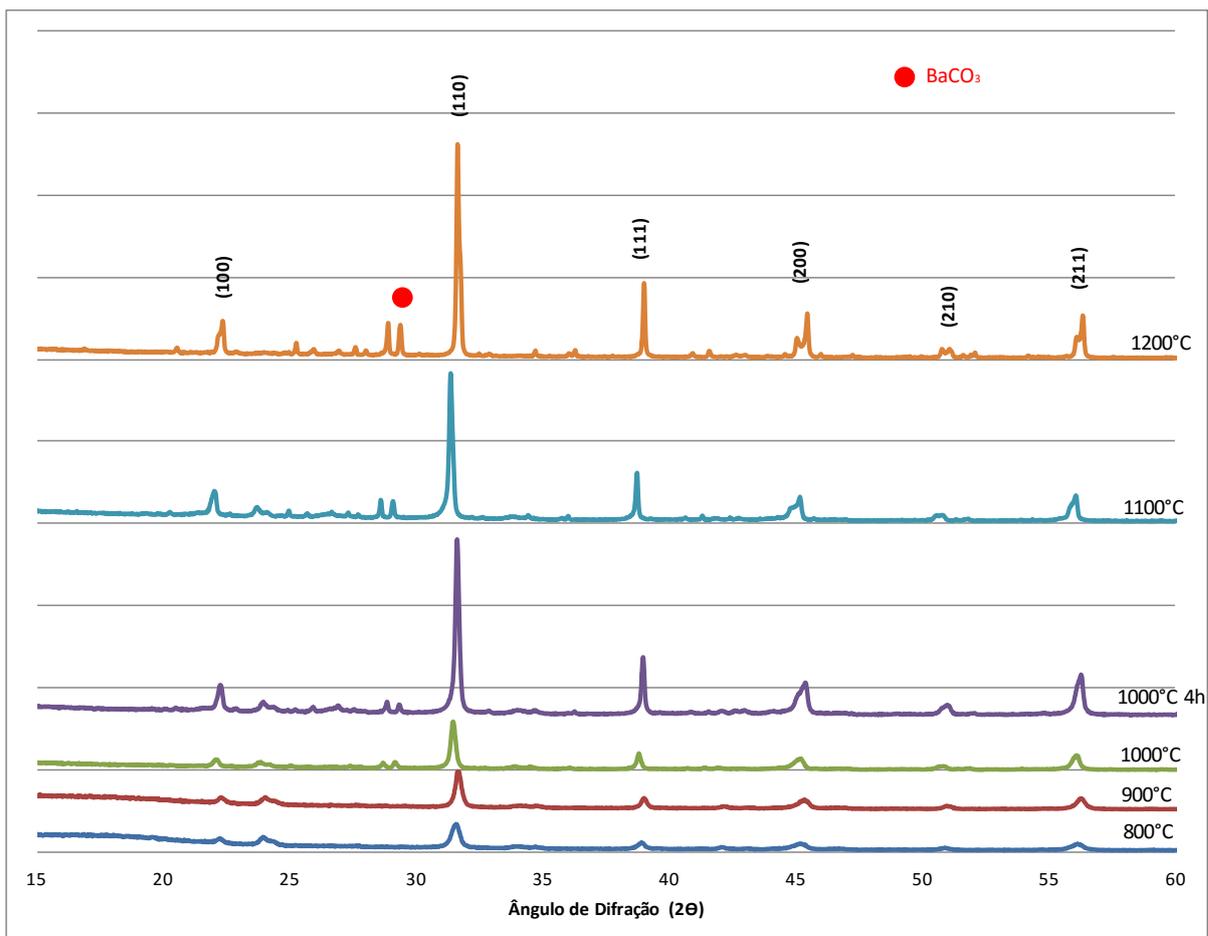


Figura 6.6 - Difratograma das fibras de $BaTiO_3$ obtidas por *electrospinning* após o tratamento térmico à diversas temperaturas.

As fibras produzidas à 800°C apresentam a formação da fase Oxido de Bário, BaTiO₃, tetragonal (JCPDS 01-079-2264) onde os parâmetros cristalográficos de tetragonalidade são a=3,9998 Å e c=4,0180 Å. Entretanto, a fase de carbonato bário, BaCO₃, (JCPDS 005-0378) também foi identificada. A formação dos carbonatos se deve provavelmente à presença de compostos derivados da decomposição parcial de acetato, o que é considerado normal quando a síntese é realizada utilizando-se estes sais (Lu, et al., 2003) (Maensiri, et al., 2006).

Com a intenção de avaliar a influência da temperatura na formação do carbonato, as fibras de BaTiO₃ foram submetidas a tratamentos térmicos a diferentes temperaturas, 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C com permanência em patamar durante uma hora e 1000°C durante 4 horas. Todas as amostras apresentaram carbonato de bário como fase secundária. Podemos perceber pelos espectros apresentados na Figura 6.6, que a quantidade de carbonato é reduzida com o aumento da temperatura frente a formação da fase BaTiO₃.

Segundo alguns autores (Lu, et al., 2003), a fase carbonato desaparece a 1100°C. Entretanto, o tratamento térmico na temperatura proposta torna-se inviável, pois a medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta, é propiciado o aumento do coalescimento entre as fibras reduzindo sua área superficial e, logo, reatividade. Esse efeito pode ser observado pela comparação entre as micrografia de fibras calcinadas a 1100°C e 1200°C (Figura 6.7).

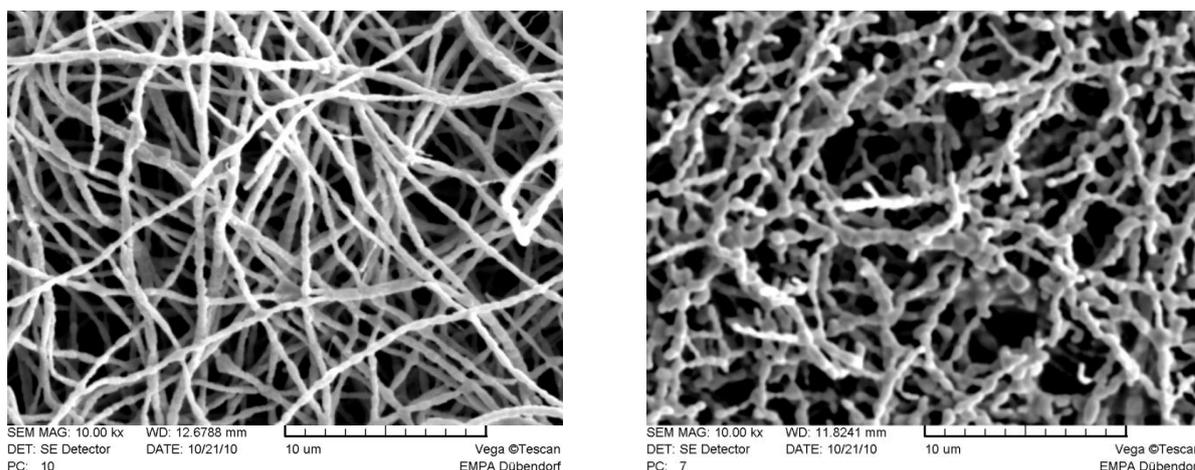


Figura 6.7– Microscopia eletrônica das fibras de BaTiO₃ obtidas por *electrospinning* após o tratamento térmico a 1100°C (a) e a 1200°C (b).

A Figura 6.8, Figura 6.9 e Figura 6.10 apresentam os difratogramas das fibras de composição Ba_{0,9}Sr_{0,1}TiO₃, Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO₃ e Ba_{0,75}Sr_{0,25}TiO₃, respectivamente, produzidas via

electrospinning, com tratamento térmico a 800 e 900°C por uma hora e, 1000°C com patamar de 4 horas.

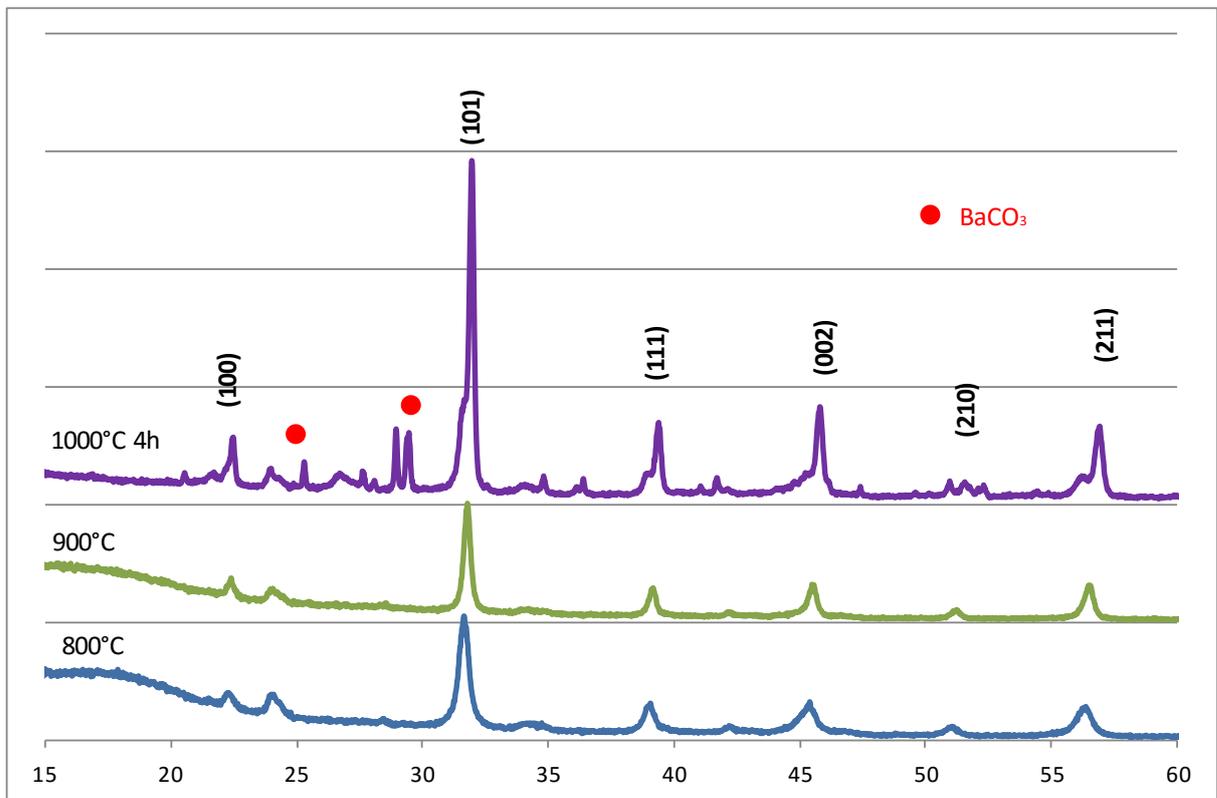


Figura 6.8– Difratoograma das fibras de Ba_{0,9}Sr_{0,1}TiO₃ obtidas por *electrospinning* após o tratamento térmico a 800°C, 900°C e 1000°C (durante 4h de patamar).

Comparando os difratogramas das amostras de BaTiO₃ (JCPDS 01-079-2264) obtidas e cartas do SrTiO₃ (JCPDS 00-35-0734) presentes no trabalho de (Klaytae, et al., 2013) pode-se perceber que o pico da perovskita é deslocado para a direita. Nas amostras de BaTiO₃ o pico de maior intensidade é observado em 31,6° já no SrTiO₃ o pico de maior intensidade é observado em 32,424°. Analogamente, podemos perceber que os picos indicativos de formação da perovskita na composição Ba_{0,9}Sr_{0,1}TiO₃ podem ser vistos deslocados para a direita na posição 31,7°, em concordância com outros autores (Garcia, et al., 2000) e (Farquelle, et al., 2012). É observado também indicações da formação de BaCO₃ em todas as temperaturas de tratamento térmico.

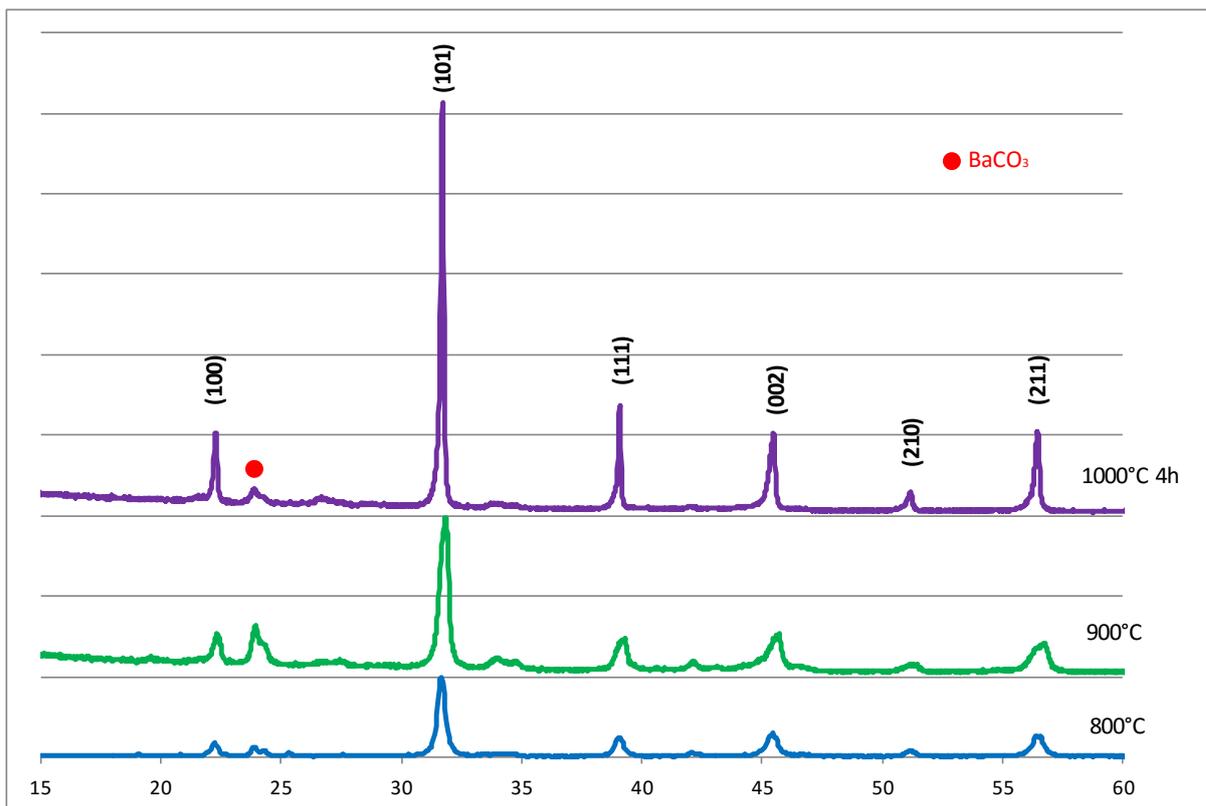


Figura 6.9- Difratoograma das fibras de Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO₃ obtidas por *electrospinning* após o tratamento térmico a 800°C, 900°C e 1000°C (durante 4h de patamar).

As fibras de composição Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO₃ (Figura 6.9) apresentam aparentemente maior proporção de BaCO₃ (JCPDS 00-044-1487) com tratamento térmico realizado à 900°C. Podem ser observados os picos indicativos de Perovskita tetragonal (JCPDS 00-044-0093) com composição Ba_{0,77}Sr_{0,23}TiO₃. Alguns autores (Xia, et al., 2012), identificaram esta mesma composição, mas consideraram como Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO₃.

O difratograma da amostra preparada com composição Ba_{0,75}Sr_{0,25}TiO₃ apresenta grande semelhança com os difratogramas da amostra Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO₃, podendo ser indexada como Ba_{0,77}Sr_{0,23}TiO₃ (JCPDS 00-044-0093). A fase BaCO₃ se faz presente também nesta composição, para qualquer temperatura de tratamento térmico.

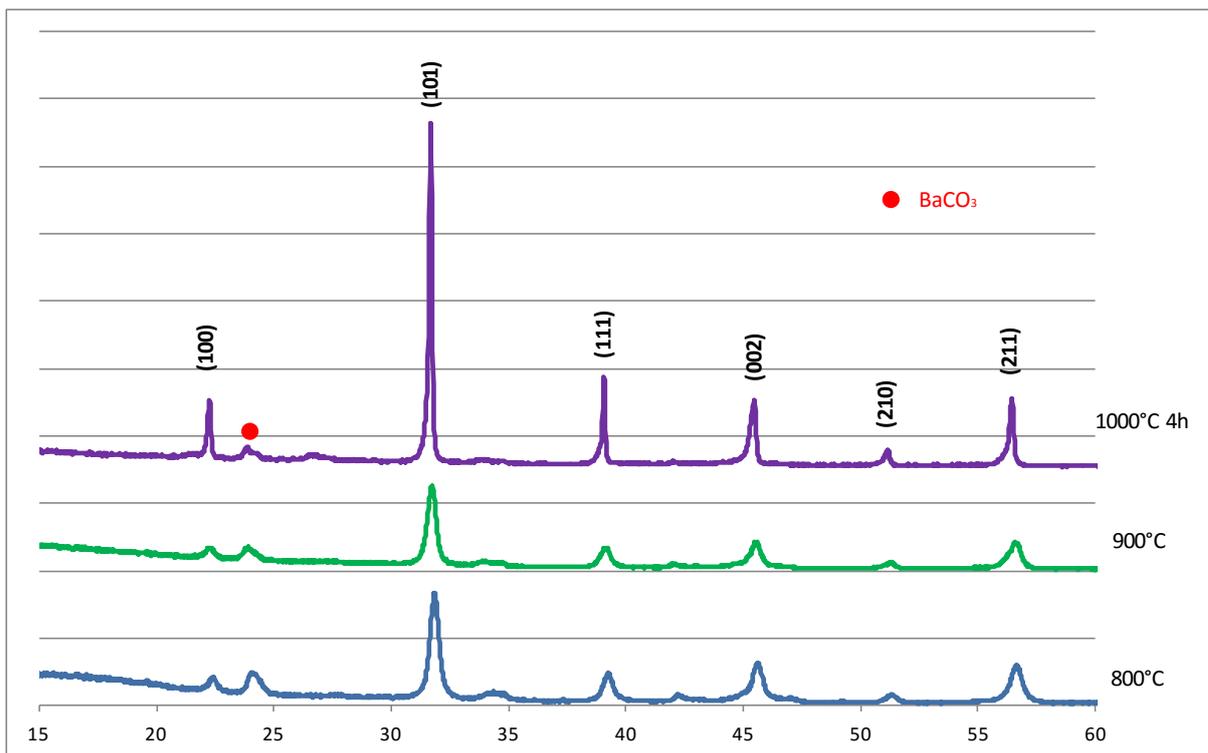


Figura 6.10 - Difratoograma das fibras de $\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{TiO}_3$ obtidas por *electrospinning* após o tratamento térmico a 800°C, 900°C e 1000°C (durante 4h de patamar).

A Figura 6.11, apresenta um comparativo entre as composições preparadas, (BaTiO_3 , $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$, $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ e $\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{TiO}_3$) frente ao tratamento térmico a 900°C.

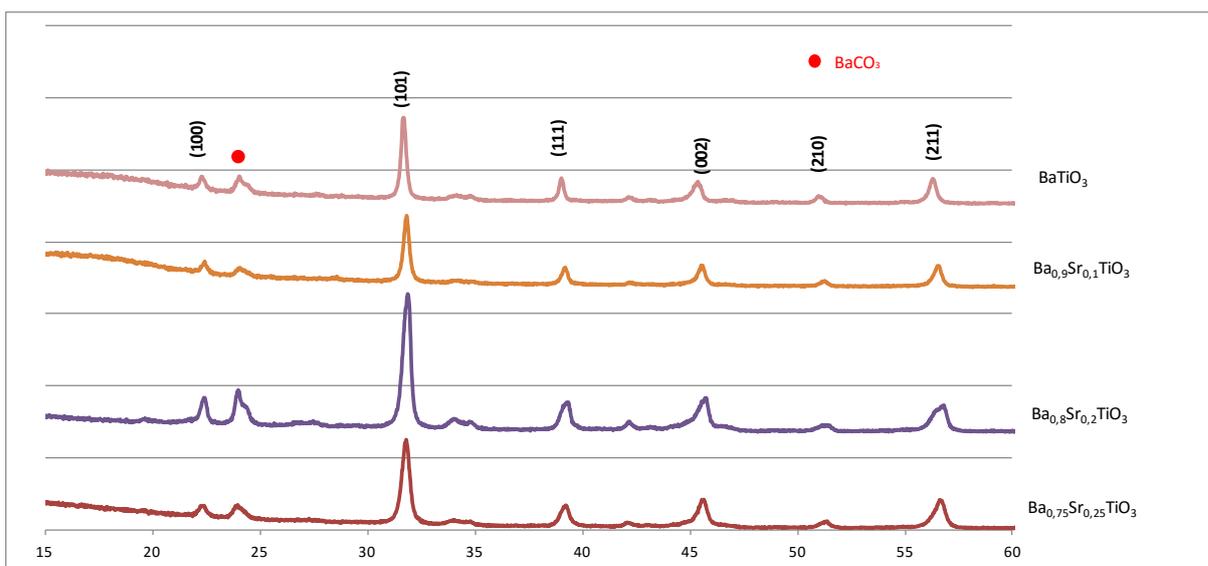


Figura 6.11 - Comparativo entre as composições BST tratadas termicamente à 900°C.

O Titanato de Bário Estrôncio, apresenta temperatura de transição ferroelétrica que pode ser ajustada pela variação da razão entre Ba/Sr. Esta substituição acarreta alguns outros pontos pertinentes, como a redução da tetragonalidade do composto, sendo que a razão c/a é reduzida com o aumento da quantidade de estrôncio utilizada.

Nas composições analisadas pode-se visualizar essa diferença, para as amostras de BaTiO_3 ($c/a= 1,0045$) e para a amostra $\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{TiO}_3$ ($c/a= 1,002$). Quando a quantidade de estrôncio é maior, como por exemplo no composto $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$, de estrutura cúbica, a tetragonalidade é perdida ($c/a= 0$) e juntamente com ela a polarização espontânea.

A Figura 6.12 apresenta os valores de tamanho de cristalito para cada composição investigada, determinados através da equação de Scherrer, em função das diferentes temperaturas de tratamento térmico.

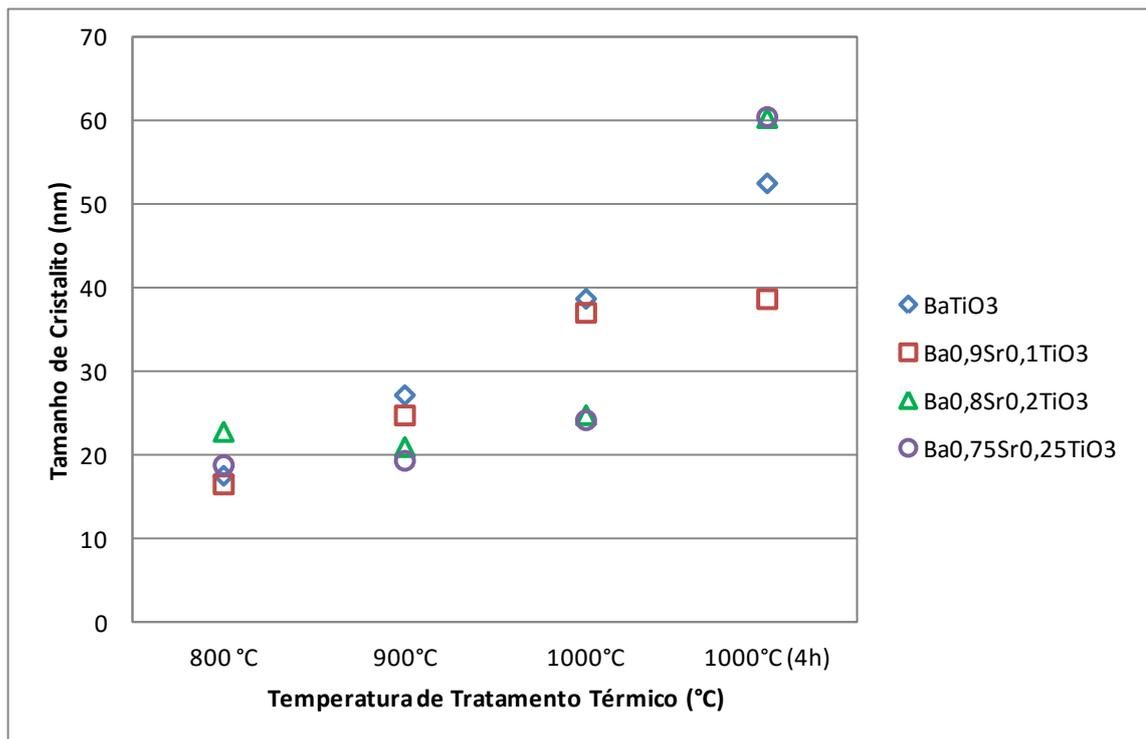


Figura 6.12 - Tamanho de cristalito determinados através de difração de raios X para as composições produzidas de $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, frente a diferentes temperaturas de tratamento térmico.

O tamanho de cristalito cresce com o aumento da temperatura para cada grupo de formulações. O menor tamanho de cristalito (16,4 nm) foi obtido para a formulação $\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{TiO}_3$ com tratamento térmico à 800°C, enquanto que o maior tamanho de cristalito

(60,4 nm) foi obtido para a maior temperatura utilizada, 1000°C durante 4 horas na composição $\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{TiO}_3$.

Apesar de existirem relatos (Lu, et al., 2003) relacionando o aumento da concentração de estrôncio ao aumento do tamanho de cristalito, pela facilitação da difusão pelos íons de Sr^+ em virtude do seu menor raio iônico frente ao Ba^+ , esta correlação só é claramente observada para as amostras que sofreram tratamento térmico prolongado (1000 °C por 4h).

O tamanho de cristalito também foi determinado pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET). A Figura 6.13, apresenta a comparação entre as duas técnicas de medição de tamanho de cristalito para a composição $\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{TiO}_3$ frente a diferentes temperaturas de tratamento térmico.

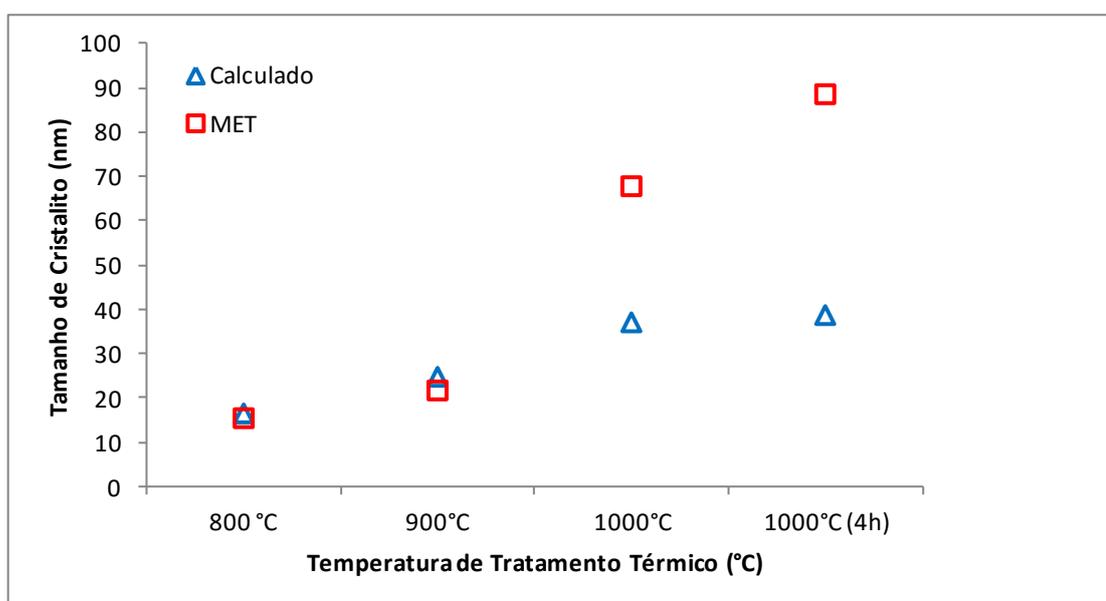
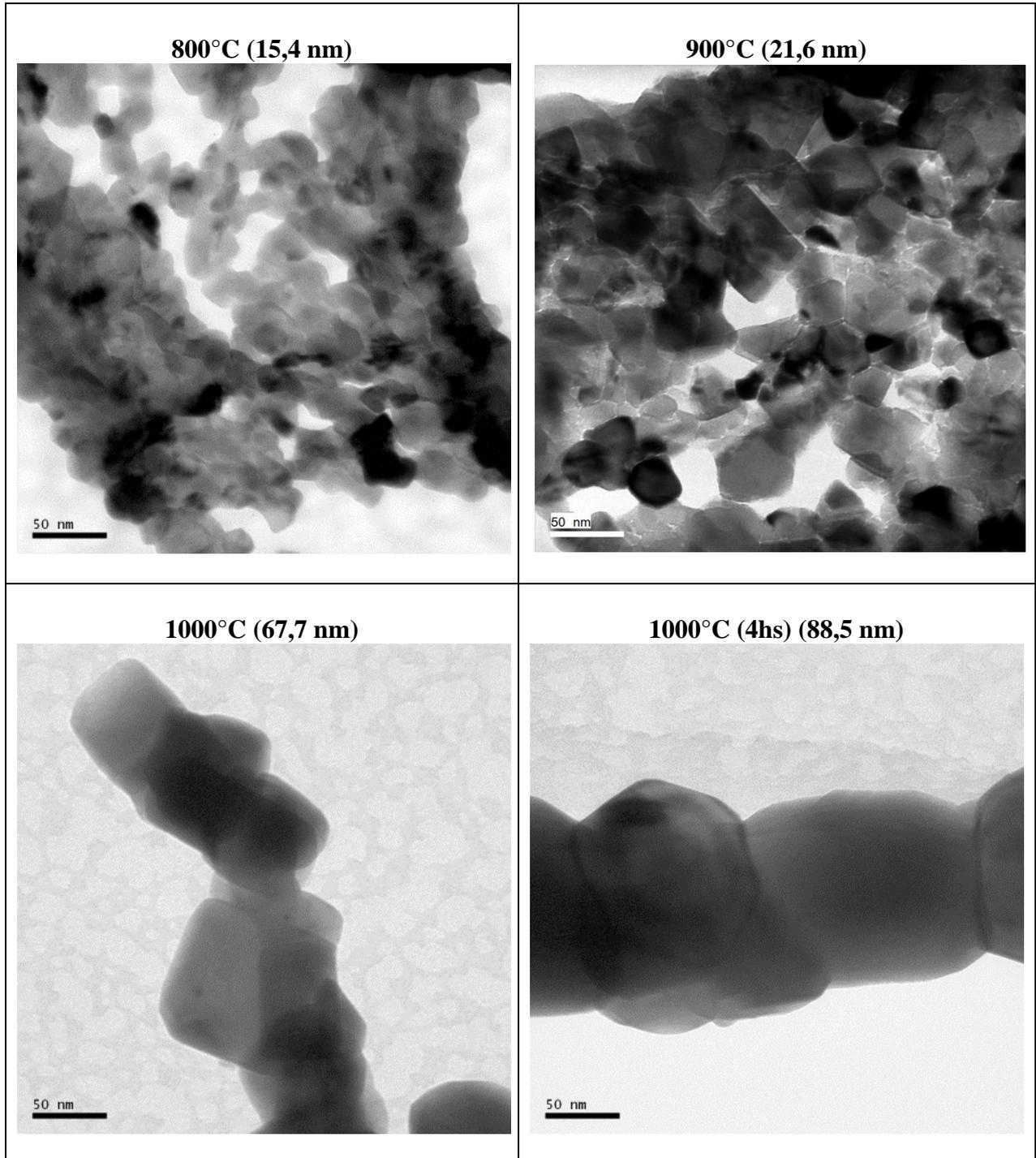


Figura 6.13 – Comparação entre o tamanho de cristalito calculado através de difração de raios e o medido por microscopia eletrônica de transmissão para a composição $\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{TiO}_3$ em função da temperatura de tratamento térmico.

A Tabela 6.3 apresenta a relação entre o tamanho médio de cristalito e a sua dependência com a temperatura de tratamento térmico, para a composição $\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{TiO}_3$.

Tabela 6.3 – Imagens de MET evidenciando o tamanho médio de cristalito das fibras de composição $Ba_{0,9}Sr_{0,1}TiO_3$ em relação à temperatura de tratamento térmico.



Os resultados obtidos por MET para as amostras tratadas termicamente a 800 e 900°C apresentam resultados muito próximos aos calculados pela técnica de difração de raios X. Contudo, as análises realizadas para as amostras tratadas termicamente a 1000°C e a 1000°C durante 4 horas, apresentam discrepância entre os valores determinados por estas diferentes técnicas.

A equação de Scherrer, descreve o alargamento dos picos de difração de raios X devido ao tamanho reduzido dos cristalitos do material. Entretanto, existem outros atributos que podem contribuir para o alargamento do pico, um deles, diz respeito ao tamanho de cristalito. Segundo (Takimi, 2004), tipicamente, um alargamento apreciável dos picos devido ao tamanho de cristalitos, só ocorre quando estes são menores do que 100 nm.

Esta pode ser uma justificativa para a discrepância entre os valores encontrados entre os valores de cristalitos das amostras tratadas termicamente a 1000°C, uma vez que visualmente por MET, o tamanho de cristalito se aproxima de 100 nm o que pode levar a um alargamento não tão significativo dos picos no espectro de DRX. Desta maneira, considera-se que os valores medidos via MET, apesar das limitações relativas à quantidade de amostra utilizada na análise, são mais adequados no caso dos materiais aqui estudados.

A Figura 6.14 apresenta o comportamento das amostras $Ba_{0,9}Sr_{0,1}TiO_3$, $Ba_{0,75}Sr_{0,25}TiO_3$ e $BaTiO_3$ durante a etapa de resfriamento, ou polarização (TSPC).

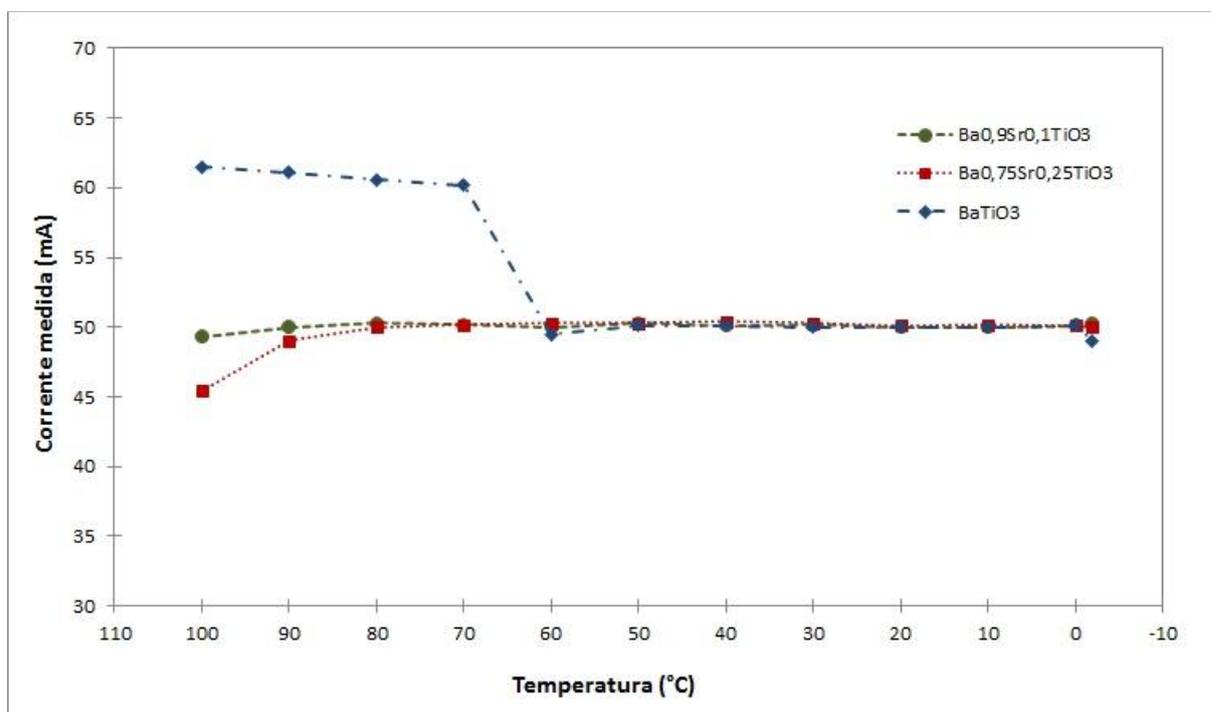


Figura 6.14 – Corrente medida durante o ensaio de polarização (TSP) para as amostras $Ba_{0,9}Sr_{0,1}TiO_3$ e $Ba_{0,75}Sr_{0,25}TiO_3$ e $BaTiO_3$.

Observa-se pela análise destes resultados um comportamento muito semelhante entre as composições contendo 0,1 e 0,25 mol% de estrôncio. Praticamente não houve qualquer variação na corrente medida durante a polarização destas amostras. Isso pode ser um indicativo de que a temperatura máxima a que foi submetido o material (100 °C) não foi suficiente para polarizar completamente o material.

Por outro lado, o BaTiO₃ (sem estrôncio) apresentou uma inflexão na curva entre 70 e 60°C. Isso indica que este material estava polarizado e, esta mudança abrupta de corrente indica que os dipolos são ativados neste material nesta faixa de temperatura. Geralmente variações nesta faixa de temperatura correspondem à movimentos de portadores de cargas elétricas presos a armadilhas, em bandas de valência ou condução.

7 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho experimental, pode-se inferir as seguintes conclusões:

Quanto as características das soluções poliméricas:

- O aumento da concentração de veículo orgânico, torna as soluções mais viscosas e ocasiona uma menor condutividade do sistema.
- De maneira geral, a mudança na estequiometria, o aumento na quantidade de Sr em solução, provoca um aumento na condutividade da solução.
- As membranas produzidas, utilizando-se 4,5 mL de veículo orgânico apresentavam as melhores características do ponto de vista de produtividade e manuseio.
- O envelhecimento se mostrou fator determinante para a utilização das soluções estudadas, de forma que ele se faz tão evidente que as soluções devem ser utilizadas durante a primeira hora de preparação e após esse período serem descartadas.

Quanto às condições de processamento:

- A tensão elétrica aplicada entre o capilar e o coletor é de vital importância para que ocorra o processamento por *electrospinning*. Para a composição estudada, a relação entre aumento da tensão aplicada e o diâmetro das fibras pode ser observada. No sistema estudado, a produção de menores fibras pode ser obtida nos limiares de tensão máxima (5 kV) e mínima (3 kV). Entretanto, nestas condições as fibras apresentam baixo rendimento ou a formação de jatos secundários. Os resultados mostram que a voltagem de 4 kV é a mais indicada uma vez que gera fibras com distribuição de tamanho mais homogênea e em maior quantidade.
- O tratamento térmico, definido conforme a resposta das fibras à termogravimetria, foi composto por dois patamares de temperatura. O primeiro, a 350°C, para ser assegurada a completa remoção do veículo orgânico e o segundo, acima de 800°C, para a cristalização do BST.

Caracterização das fibras:

- As fibras após o tratamento térmico apresentam redução de aproximadamente 25% em seu diâmetro médio, atingindo em média 0,35 μm de diâmetro.
- A mudança estequiométrica realizada nas fibras, apresentou influência sobre o diâmetro. As fibras com maior concentração de estrôncio, por conseguinte maior condutividade das soluções, apresentam menores diâmetros médios.
- A fase cristalográfica perovskita pretendida, foi alcançada para todas as composições planejadas, entretanto, a fase indesejada de carbonato de bário também se faz presente em todas as amostras a todas as temperaturas estudadas.
- O tratamento térmico afeta o tamanho de cristalito formado nas composições estudadas. O aumento da temperatura de tratamento térmico, provoca aumento no tamanho de cristalito de aproximadamente 16nm para temperatura de 800°C para 88nm para temperatura de 1000°C com patamar de 4h.
- Para a avaliação dos tamanhos de cristalito, nas temperaturas estudadas, a técnica de medição por MET se mostrou mais confiável que a técnica de alargamento de picos no DRX para as temperaturas de tratamento térmico de 1000°C e 1000°C com patamar de 4 hs.
- A polarização por corrente termoestimulada, somente pode ser observada para as composição contendo BaTiO_3 .

8 TRABALHOS FUTUROS

Recomenda-se que um estudo sistemático da remoção do carbonato seja realizado. Alguns passos podem ser modificados na tentativa de eliminação completa do carbonato formado. Segundo (Ries, et al., 2003), a eliminação pode ser obtida com tempos longos de pré-tratamento térmico a temperaturas próximas as temperaturas de decomposição do material orgânico.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alexandru, H. V. et al., 2006. BST solid solutions, temperature evolution of the ferroelectric transitions. *Applied Surface Science*, pp. 354 - 357.
- Alves, A. K., 2008. *Obtenção de Nanofibras de TiO₂ por Electrospinnig: Caracterização de Propriedades e Atividade Fotocatalítica*, Porto Alegre: UFRGS.
- Ashby, M., Shercliff, H. & Cebon, D., 2007. *Materials: engineering, science, processing and design*. s.l.:Elsevier Ltd..
- Azad, A. M., Matthews, T. & Swary, J., 2005. Processing and Characterization of electrospun Y₂O₃-stabilized ZrO₂ (YSZ) and Gd₂O₃-doped CeO₂ (GDC) nanofibers.. *Materials Science and Engineering B*, Volume 123, pp. 252 - 258.
- Bangisu, M., 2001. *Engineering Ceramics*. Germany: Springer.
- Bellilo, A., Heiber, J., Clemens, F. & Ernanni, P., 2009. Novel Characterization Procedure for Single Piezoelectric Fibers. *Journal of Intelligent Material System and Structures*, Volume 20, p.355-363.
- Bengisu, M., 2001. *Engineering Ceramics*. Germany: Springer.
- Bhardwaj, N. K. S. C., 2010. Electrospinning: A fascinating Fiber Fabrication Technique. *Biotechnology Advances* 28, pp. 325 - 347.
- Black, C. T. & Welser, J. J., 2004. *Capacitor with high charge storage capacity*. USA.
- Callister, W. D., 2002. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. Rio de Janeiro(RJ): LTC.
- Cheng, J. G. et al., 2000. Fabrication and Electrical Properties of Sol-Gel-derived Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO₂ Ferroelectric films from a 0,005-M Spin-on Solution. *Applied Physics*, Volume A.70, p.411-414 .
- Chen, X. et al., 2003. Structural and thermal analyses on phase evolution of sol-gel (Ba, Sr)TiO₃ thin films. *Surface and Coatings Technology*, pp. 203-206.
- Cloupeau, M. a. P.-F. B., 1990. Eletrostatic spraying of liquids: main functioning modes. *Journal of Eletrostatic*, pp. 25, 165 -184.

- Curie, P. & P., C., 1880. Développement, par pression, de l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées. Volume T.91 g.
- De Souza, F. N., 2006. *Correlação entre processos térmico microestrutura e propriedades piezoelétricas de microfibras cerâmicas*, Porto Alegre: UFRGS.
- Demir, M. M., Yilgor, E. & Erman, B., 2002. Electrospinning of Polyurethane fibers. *Polymer*, Issue 43, pp. 3303 - 3309.
- Farquelle, D., Mascot, M. & Carru, J., 2012. On the research of lead-free material challenges for PZT replacement. *Solid-State Electronics*, Issue 75, pp. 6 -12.
- Garcia, D., Guo, R. & Bhalla, A. S., 2000. Growth and properties of Ba_{0,9}Sr_{0,1}TiO₃ single cristal fibers. *Materials Letters*, pp. 136 - 141.
- Gogotsi, Y., 2006. *Nanotubes and Nanofibers*. USA: Taylor and Francis Group..
- Hossain, M. & Kmi, A., 2009. The effect of acetic acid on morphology of PZT nanofibers fabricated by electrospinning. *Materials Letters*, Volume 63, p.789-792.
- Klaytae, T., Panthong, P. & Thoutom, S., 2013. Preparation of nanocrystalline SrTiO₃ powder by sol-gel combustion method. *Ceramics International*, pp. S404 - S408.
- Lavergne, C. & Lacabanne, C., 1993. A Review of Thermo-Stimulated Current. *IEEE Eletrical Insulation Magazine*, 9(2), pp. 5-21.
- Lee, D. Y., Lee, K. H. & Lee, M. H., 2010. Synthesis of electospun BaSrTiO₃/PVP nanofibers. *Sol-Gel Sci Technol*, Volume 53, pp. 43 - 49.
- Li, B. et al., 2012. Synthesis of Co-doped barium strontium titanate nanofibers by sol-gel/electrospinning process. *Materials Letters*, Volume 75, pp. 207 - 210.
- Luoh, R. & Thomas, H. H., 2006. Electrospun nanocomposite fiber mats as gas sensors. *Composites Sciende and Technology*, Volume 66, p.2436-2441.
- Lu, Q., Chen, D. & Jiao, X., 2003. Preparation and characterization of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ (x=0.1, 0.2) fibers by sol-gel process using catechol-complexed titanium isopropoxide. *Journal of Alloys and Compounds* , pp. 76-81.
- Maensiri, S. et al., 2006. Nanofibers of barium strontium titanate (BST) by sol-gel processing and electrospinning. *Journal of Colloid and Interface Science*, pp. 578-583.

- Montante, G., Mostek, M., Jahoda, M. & Magelli, F., 2005. CFD Simulations and experimental validation of homogenisation curves and mixing time in stirred newtonian and pseudoplastic liquids. *International Symposium on Mixing in Industrial Processes*, Volume 60, p. 437.
- Moulson, A. J. & Hebert, J. M., 2003. *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*. In: England: John Wiley & Sons.
- Ramakrishna, S., 2005. *An Introduction to electrospinning and Nanofibers*. s.l.:Word Scientific Publishing Co. Pte. Ltd..
- Ramakrishna, S. et al., 2005. *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*. s.l.:World Scientific Publishing Co..
- Rommel, T., Gregory, R. & Baumert, B., 1999. Characterization of Barium Strontium Titanate films using XRD. *JCPDS-International Centre for Diffraction Data*.
- Reneker, D. H. & Chun, L., 1996. Nanometre diameters of polymer, produced by electrospinning. *Nanotechnology*, Issue 7, pp. 216 - 226.
- Reynolds, P. A., 2004. The Rheology of Coatings. In: Marrion, A. *The Chemistry and Physics of Coatings*. *The Royal Society of Chemistry*, Issue 2^a ed, pp. 26 - 36.
- Ries, A. et al., 2003. Barium Strontium Titanate powder obtained by polymeric precursor method. *Materials Characterization*, pp. 217 - 221.
- Rim, N. G., S., S. C. & Shin, H., 2013. Current approaches to electrospun nanofibers for tissue engineering. *Biomedical Materials*, Volume 8.
- Souza, R., Sousa, V. & Jurado, J., 2011. *Estudo da mobilidade de cargas em diferentes amostras de titanato de bário submetidas a ensaio por correntes termoestimuladas*. Porto Alegre: Notas de Aula.
- Takimi, A. S., 2004. *Obtenção de superligas NiCrAlY nanoestruturadas por moagem de alta energia e sua aplicação por asperção térmica hipersônica (HVOF)*, Porto Alegre: s.n.
- Tan, S. H., Inai, R., Kotaki, M. & Ramakrishna, S., 2005. Systematic parameter study for ultra-fine fabrication via electrospinning process. *Polymer*, pp. 6128-6134.
- Therona, S. A., Zussmana, E. & Yarin, A. L., 2004. Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polymer solutions. *Polymer*, Volume 45, p.2017-2030.

- Tian, H. et al., 2000. Synthesis and analyses of thermal decomposition and mthin filmsmicrostructure of Sr-doped barium titanate alkoide derived precipitates and. *Thermochimica Acta*, pp. 57-62.
- Valasek, J., 1921. Piezoelectric and allied phenomena in rochelle salt. Volume V.17, n.3, p.475-481 .
- Veleirinho, M. B. R., 2007. *Desenvolvimento de Membranas Nanofibrosas Por Electrospinning - Potencial Aplicação na Clarificação de Sumos*, s.l.: Universidade de Aveiro.
- Wei, X. & Yao, X., 2003. Nonlinear dielectric properties of Barium Strontium Titanate ceramics. *Materials Science and Engineering*, Volume B99, p.74-78.
- Xia, Y. et al., 2012. Preparation and humidity sensing properties of Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO₃ nanofibers via electrospinning. *Materials Letters*, pp. 19 -21.
- Yuh, J., Perez, L., Wolfgang, M. S. & Nino, J. C., 2007. Electrospinning of complex oxide nanofibers. *Physica*, Volume E37, p.254-259.
- Zhang, C., Yuan, X., Han, Y. & Sheng, J., 2005. Study on morphology of lectrospun poly(vinyl alcohol) mats. *European Polymer Journal*, Issue 41, pp. 423 - 232.