

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

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

Lucas Lemos da Silva

Porto Alegre - RS

2017

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

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

Lucas Lemos da Silva

Engenheiro Físico

Dissertação 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  
Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre – RS

2017

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

Orientadora: Profa. Dra. Annelise Kopp Alves

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Célia Malafatti, UFRGS

Dra. Marcieli Lubini, UFRGS

Prof. Dr. Andrés Cuña Suárez, UDELAR

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGEM

*Dedico este trabalho aos meus amados pais,  
Maria Rosetania Lemos da Silva e  
Nilson Oliveira da Silva.*

## **AGRADECIMENTOS**

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

A professora Annelise Kopp Alves pela excelente orientação, constante acompanhamento, dedicação e companheirismo.

Aos professores do LACER pelos conselhos, ensinamentos e sugestões.

Aos colegas e amigos do LACER pelo companheirismo durante o trabalho.

A Dra. Sabrina Arcaro pelos conselhos e incentivos para concluir este trabalho.

A Dra. Elen Almeida Leal da Silva por colaborar com as análises eletroquímicas no LAPEC.

Ao meu pai Nilson Oliveira da Silva, minha mãe Maria Rosetania Lemos da Silva e ao meu amigo Antonio Goes Ferreira que, através de exemplar humildade e sabedoria, foram grandes incentivadores para a realização deste mestrado.

Aos meus queridos irmãos: Bruno Lemos da Silva, Lucineide Lemos da Silva e Fernando Lemos da Silva.

Aos meus grandes amigos de longa data: Cristiano Maia Jaroszewski, André Luis Constantino Barbosa, Rui Oscar Muhlbach e Diego Cegóbia Ferreira.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq.

## SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS .....	VIII
ÍNDICE DE TABELAS .....	XI
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XII
RESUMO .....	XIII
ABSTRACT .....	XIV
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS .....	3
3 LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA .....	4
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
4.1 PEROVSKITAS .....	5
4.2 TITANATO DE BÁRIO E ESTRÔNCIO (BST) .....	6
4.3 FIBRAS CERÂMICAS NANOESTRUTURADAS .....	8
4.4 COLOIDES .....	8
4.5 PROCESSO SOL-GEL .....	9
4.6 ELECTROSPINNING .....	9
4.7 SUPERCAPACITORES .....	12
5 METODOLOGIA.....	15
5.1 MATERIAIS .....	15
5.2 MÉTODOS.....	15
5.2.1 Preparação do gel .....	17
5.2.2 Electrospinning.....	18
5.2.3 Tratamento térmico .....	19
5.3 CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICAS .....	20
5.4 CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS .....	22
5.4.1 Curvas Galvanostáticas de Carga e Descarga .....	22
5.4.2 Voltametria Cíclica.....	23
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	24
6.1 ÁREA SUPERFICIAL.....	43
6.2 CURVAS GALVANOSTÁTICAS DE CARGA E DESCARGA .....	45
6.3 VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	46
7 CONCLUSÕES .....	48
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	49
9 REFERÊNCIAS .....	50
10 ANEXOS .....	57

10.1	Anexo I.....	57
10.1.1	Propriedades texturais e químicas do carvão ativado de origem vegetal	
57		

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Número de publicações de artigos sobre o assuntos desta dissertação entre 2001 e 2016. <b>(a)</b> em escala logarítmica e <b>(b)</b> em escala decimal. ....	2
Figura 4.1: Estrutura perovskita do sistema cristalino cúbico <sup>[17]</sup> . O sítio do cátion ‘A’ é ocupado pelo Ba <sup>2+</sup> ou Sr <sup>2+</sup> e o cátion ‘B’ é ocupado pelo Ti <sup>4+</sup> .....	5
Figura 4.2: Diagrama de fases aproximado do BST <sup>[22, 23]</sup> destacando as composições estudadas neste trabalho. (a) titanato de bário, (b) 10% de estrôncio, (c) 20% de estrôncio e (d) 30% de estrôncio. ....	7
Figura 4.3: Figura esquemática de um sistema <i>electrospinning</i> . O formato do coletor e a disposição do sistema não são obrigatoriamente idênticos para todos os sistemas desta técnica. ....	10
Figura 4.4: Etapas da formação do cone de Taylor. (a) Ao aplicar a tensão as cargas são induzidas a superfície da gota; (b) a força elétrica começa a deformar a gota; (c) o cone de Taylor se forma devido o arrasto contínuo da solução viscosa. ....	11
Figura 4.5: Gráfico de Ragone <sup>[53]</sup> , potencia específica contra energia específica para diferentes tipos de dispositivos de armazenamento de energia, baterias, capacitores convencionais e supercapacitores ( <i>Electrochemical capacitors</i> ). ....	13
Figura 4.6: Esquema básico de um supercapacitor baseado no mecanismo de dupla camada, utilizando uma solução aquosa de ácido sulfúrico como eletrólito. Mostra-se o dispositivo na etapa de carga por meio de uma fonte de energia elétrica. Por razões de simplificações os íons mostram-se sem sua esfera de solvatação ....	14
Figura 5.1: Fluxograma do trabalho experimental. ....	16
Figura 5.2: Esquema do processo <i>electrospinning</i> . ....	19
Figura 5.3: Tratamento térmico das fibras obtidas. Todas as amostras passaram pelo estágio (a) patamar de 30 min a 350 °C. Após esta etapa cada amostra passou por seu respectivo tratamento: (b) 60 min a 500 °C, (c) 60 min a 600 °C, (d) 60 min 700 °C e (e) 60 min a 800 °C. ....	20
Figura 5.4: Exemplo de curvas galvanostáticas de carga e descarga, obtida para uma densidade de corrente constante. ....	23
Figura 6.1: Comportamento térmico (termogravimetria e calorimetria) das fibras sintetizadas por <i>electrospinning</i> de <b>(a)</b> BT, <b>(b)</b> BST10, <b>(c)</b> BST20 e <b>(d)</b> BST30. ....	24

Figura 6.2: Espectro de FTIR do BT em diferentes temperaturas de tratamento: STT, 350 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C e 800 °C. ....	26
Figura 6.3: Espectro de FTIR do BST10 em diferentes temperaturas de tratamento. STT, 350 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C e 800 °C. ....	27
Figura 6.4: Espectro de FTIR do BST20 em diferentes temperaturas de tratamento. STT, 350 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C e 800 °C. ....	28
Figura 6.5: Espectro de FTIR do BST30 em diferentes temperaturas de tratamento. STT, 350 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C e 800 °C. ....	29
Figura 6.6: DRX das fibras de BT, em diferentes temperaturas de tratamento térmico. STT, 350 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C e 800 °C. ....	30
Figura 6.7: DRX das fibras de BST10, em diferentes temperaturas de tratamento térmico. STT, 350 °C, 500 °C, 600 °C e 800 °C. ....	31
Figura 6.8: DRX das fibras de BST20, em diferentes temperaturas de tratamento térmico. STT, 350 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C e 800 °C. ....	32
Figura 6.9: DRX das fibras de BST0,30, em diferentes temperaturas de tratamento térmico. (a) STT, (b) 350 °C, (c) 500 °C, (d) 600 °C, (e) 700 °C e (f) 800 °C. ....	33
Figura 6.10: DRX das fibras obtidas com diferentes composições tratados termicamente a 800 °C. (a) BT, (b) BST10, (c) BST20 e (d) BST30. ....	34
Figura 6.11: Ajuste de curva Gaussiana no principal pico do DRX das fibras obtidas com diferentes composições tratados termicamente a 800 °C. ....	35
Figura 6.12: Correlação entre tamanho médio de cristalito e adição de estrôncio na estrutura do material. ....	36
Figura 6.13: MEV das fibras de BT (a) STT (3.000x), (b) tratadas a 500 °C por 60 min (5.000x) e (c) tratadas a 800 °C por 60 min (5.000x). ....	37
Figura 6.14: MEV das fibras de BST10 (a) STT (5.000x), (b) tratadas a 700 °C por 60 min (5.000x) e (c) tratadas a 800 °C por 60 min (7.500x). ....	37
Figura 6.15: MEV das fibras de BST20 (a) STT (5.000x), (b) tratadas a 700 °C por 60 min (5.000x) e (c) tratadas a 800 °C por 60 min (10.000x). ....	38
Figura 6.16: MEV das fibras de BST30 (a) STT (5.000x), (b) tratadas a 700 °C por 60 min (7.500x) e (c) tratadas a 800 °C por 60 min (7.500x). ....	38
Figura 6.17: Histogramas e distribuição normal das medidas do diâmetro das fibras de BT, com diferentes temperaturas de tratamento térmico. ....	39
Figura 6.18: Histogramas e distribuição normal das medidas do diâmetro das fibras do BST10, com diferentes temperaturas de tratamento térmico. ....	40

Figura 6.19: Histogramas e distribuição normal das medidas do diâmetro das fibras de BST20, com diferentes temperaturas de tratamento térmico. ....	41
Figura 6.20: Histogramas e distribuição normal das medidas do diâmetro das fibras de BST30, com diferentes temperaturas de tratamento térmico. ....	42
Figura 6.21: Curva comparativa de redução de diâmetro médio entre as amostras BT, BST10, BST20 e BST30. ....	43
Figura 6.22: Curva comparativa entre a área superficial e diâmetro médio aferidos para amostras tratadas a 800 °C.....	44
Figura 6.23: Capacidade elétrica específica vs. densidade de corrente para as diferentes amostras analisadas.....	46
Figura 6.24: Curvas de voltametria cíclica obtidas em solução 2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> para as amostras: a) BST10, b) CA e c) 20BST10CA.....	47
Figura 10.1: Isoterma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> a 77 K. Medidas realizadas com um equipamento Micromeritics ASAP 2010. ....	57

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1: Nomenclatura das dispersões coloidais.....	8
Tabela 5.1: Reagentes utilizados para a síntese do BST. ....	15
Tabela 5.2: Lotes de amostras sintetizadas, em destaque o maior número de amostras do mesmo lote, utilizados para cálculo e comparação do diâmetro médio das fibras. ....	21
Tabela 6.1: Tamanho de cristalito calculado pelo método de Scherrer das amostras tratadas termicamente a 800 °C. ....	35
Tabela 6.2: Diâmetro médio das fibras, em um grupo amostral de 300 medidas para cada amostra. Cada grupo amostral foi montado sobre 4 imagens de MEV, cada uma delas com 75 medidas aferidas. ....	42
Tabela 6.3: Área superficial das amostras tratadas termicamente a 800 °C.....	44
Tabela 10.1: Resultados da análise textural e química do carvão ativado. ....	57

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BT – Titanato de bário

BST – Titanato de bário estrôncio

BST10 – Titanato de bário estrôncio com 0,10 de teor de estrôncio

BST20 – Titanato de bário estrôncio com 0,20 de teor de estrôncio

BST30 – Titanato de bário estrôncio com 0,30 de teor de estrôncio

CA – Carvão ativado

pH – Potencial hidrogeniônico

PVP – Polivinilpirrolidona

PZT – Titanato zirconato de chumbo

AS – Acetato de estrôncio

AB – Acetato de Bário

AA – Ácido acético

TiP – Propóxido de titânio

TGA – Análise termogravimétrica

DSC – Calorimetria diferencial por varredura

MEV – Microscopia eletrônica por varredura

DRX – Difração de raios X

FTIR – Infra vermelho por transformada de Fourier

BET – Brummenauer, Emmet e Teller

## RESUMO

Este trabalho investigou a obtenção de microfibras de titanato de bário e estrôncio (BST) pela técnica de *electrospinning* e sua caracterização microestrutural. Foram utilizados como precursores o acetato de bário, o acetato de estrôncio e o propóxido de titânio, utilizando uma solução de polivinilpirrolidona (PVP) como veículo orgânico. A adição do íon estrôncio no BST altera a estrutura cristalina do material e conseqüentemente suas propriedades. Foram investigadas soluções com quatro formulações de  $Ba_{(1-x)}Sr_{(x)}TiO_3$ , sendo:  $x = 0,00$  (BT);  $x = 0,10$  (BST10);  $x = 0,20$  (BST20) e  $x = 0,30$  (BST30). As fibras obtidas foram submetidas a análises termogravimétricas para definição da temperatura de tratamento térmico. Em dois patamares distintos o tratamento térmico foi realizado, primeiramente a 350 °C por 30 min e, posteriormente, a 500, 600, 700 ou 800 °C por 60 min. As fibras sem tratamento térmico (STT) e as tratadas termicamente foram caracterizadas morfologicamente por microscopia eletrônica de varredura. As fases cristalinas foram analisadas por difração de raios X e os tamanhos de cristalito foram determinados através da equação de Scherrer. A área superficial específica foi determinada por adsorção de  $N_2$  e avaliou-se a presença de compostos orgânicos através de espectroscopia na região do infravermelho. A adição de estrôncio reduziu o diâmetro médio das fibras de ~1000 nm (BT) à ~300 nm (BST30), aumentou o tamanho de cristalito de ~13 nm (BT) à ~25 nm (BST30). Devido a redução do diâmetro médio da fibra, houve um aumento da área superficial de ~8 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> para ~100 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. A fase perovskita com sistema cristalino tetragonal foi observada para todas as amostras tratadas a 800 °C. Para avaliar a aplicação dos materiais em eletrodos de supercapacitores a caracterização eletroquímica foi realizada pelas técnicas de curva galvanostática de carga-descarga e voltametria cíclica. Para tanto, fibras de BST10 foram utilizadas em conjunto com carvão ativado para níveis de comparação. Em relação ao carvão ativado a adição das fibras acarretou efeito negativo na capacidade elétrica e propiciou a decomposição do eletrólito na voltametria. Trabalhos futuros podem investigar mais profundamente os efeitos das fibras de BST utilizadas em eletrodos de supercapacitores.

## ABSTRACT

This work investigated the obtaining of barium titanate and strontium (BST) microfibers by electrospinning technique and its microstructural characterization. Barium acetate, strontium acetate and titanium propoxide were used as precursors using a solution of polyvinylpyrrolidone (PVP) as the organic carrier. The addition of the strontium ion in BST alters the crystalline structure of the material and consequently its properties. We investigated solutions with four formulations of  $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_{(x)}\text{TiO}_3$ , being:  $x = 0,00$  (BT);  $x = 0,10$  (BST10);  $x = 0,20$  (BST20) and  $x = 0,30$  (BST30). The obtained fibers were submitted to thermogravimetric analysis to define the thermal treatment temperature. At two distinct levels the heat treatment was carried out, first at 350 °C for 30 min and then at 500, 600, 700 or 800 °C for 60 min. The fibers without heat treatment (STT) and those treated thermally were characterized morphologically by scanning electron microscopy. The crystalline phases were analyzed by X-ray diffraction and the crystallite sizes were determined by the Scherrer equation. The specific surface area was determined by adsorption of  $\text{N}_2$  and evaluated the presence of organic compounds by spectroscopy in the infrared region. The addition of strontium reduced the mean fiber diameter from ~1000 nm (BT) to ~300 nm (BST30), increased crystallite size from ~13 nm (BT) to ~25 nm (BST30). Due to the reduction of the mean diameter of the fiber, there was an increase of the surface area from ~8  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  to ~100  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ . The perovskite phase with tetragonal crystalline system was observed for all samples treated at 800 °C. In order to evaluate the application of the materials in supercapacitor electrodes the electrochemical characterization was performed by the galvanostatic curve of discharge load and cyclic voltammetry. For this purpose, BST10 fibers were used in conjunction with activated carbon for comparison levels. In relation to activated carbon, the addition of the fibers had a negative effect on the electric capacity and allowed the electrolyte decomposition in the voltammetry. Future work may further investigate the effects of BST fibers used on supercapacitor electrodes.

# 1 INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos são inorgânicos, não-metálicos e possuem predominantemente ligações interatômicas de natureza iônica. A denominação “cerâmica” é proveniente do termo grego *kerameikos* e significa “matéria queimada”. Assim, as propriedades desejadas deste tipo de material são alcançadas através de tratamento térmico, conhecido por sinterização<sup>[1, 2]</sup>.

As cerâmicas estão presentes no dia a dia dos seres humanos, direta e indiretamente, desde utensílios básicos até os mais sofisticados. Produtos como porcelana, tijolos, telhas, vidros e azulejos são classificados como cerâmicas tradicionais. Ainda que as cerâmicas tradicionais detenham a maior parte da produção dos materiais cerâmicos há um espaço garantido para o desenvolvimento de cerâmicas avançadas (por exemplo, semicondutores<sup>[3]</sup>, sensores<sup>[4]</sup>, capacitores<sup>[5]</sup>, próteses<sup>[6]</sup>, fibras óticas<sup>[7]</sup>, entre outros).

A partir de 1940 as cerâmicas elétricas foram estudadas e desenvolvidas, isto se deve ao fato destas apresentarem propriedades únicas nas quais grande parte de nossa atual tecnologia é fundamentada. Alta constante dielétrica, piezoeletricidade, piroeletricidade e ferroeletricidade são propriedades destes materiais. O titanato zirconato de chumbo (PZT) recebe um destaque especial devido sua propriedade piezoelétrica que o permite ser utilizado tanto como atuador quanto sensor. Entretanto, a alta volatilização do óxido de chumbo durante o tratamento térmico o torna um poluente. Desta forma, é necessário o desenvolvimento de materiais ou métodos alternativos a esta cerâmica tão útil. Uma cerâmica ferroelétrica bem conhecida é o titanato de bário estrôncio (BST) que, por sua vez, é uma promissora alternativa ao PZT por exibir uma combinação interessante de propriedades.

Cerâmicas piezoelétricas em forma de fibra tem despertado interesse da comunidade científica por seu potencial de aplicação como cerâmicas funcionais. Uma técnica que possibilita a obtenção de fibras cerâmicas, e que apresenta bons resultados é o processo de *electrospinning*. Que se trata de uma tecnologia onde são utilizados campos elétricos de alta tensão e baixa corrente para obtenção de fibras. Neste processo, um jato de material fluido é acelerado e estirado através de um campo elétrico produzindo fibras de diâmetro reduzido.

Neste contexto se insere esta proposta de dissertação: a síntese de fibras de BST, através de *electrospinning*, onde se estudará os efeitos da concentração do estrôncio na morfologia, estrutura das fibras e propriedades das fibras.

Utilizando a base de dados *Scopus* é possível realizar um levantamento da quantidade de artigos científicos publicados entre os anos de 2001 e 2016 que contém as palavras chaves

inseridas no título e/ou resumo (Figura 1.1). O levantamento está apresentado graficamente em duas escalas diferentes para melhor visualização: em escala decimal percebe-se que o número de artigos com o termo “*electrospinning*” a partir de 2008 ganha proporções muito maiores do que as outras palavras-chave, principalmente por esta técnica de obtenção de fibras não ser exclusiva para materiais cerâmicos.

A quantidade de publicações utilizando-se a palavra-chave “*electrospinning*” apresenta um crescimento exponencial, devido à popularização da técnica por sua simplicidade e baixo custo para obtenção de fibras e não-tecidos, chegando a quase 2700 artigos em 2016.

Com a descoberta dos materiais ferroelétricos no século XX materiais com esta propriedade foram muito pesquisados. Com a palavra-chave “*barium strontium titanate*” observa-se que há uma produção praticamente constante de aproximadamente 100 artigos por ano no período de 2001 a 2016.

O termo “*ceramic nanofiber*” começa a surgir em artigos a partir de 2001 e desde então, há um crescimento em publicações com esta palavra-chave indicando que muitas propriedades e aplicações estão sendo estudadas para este tipo de material.

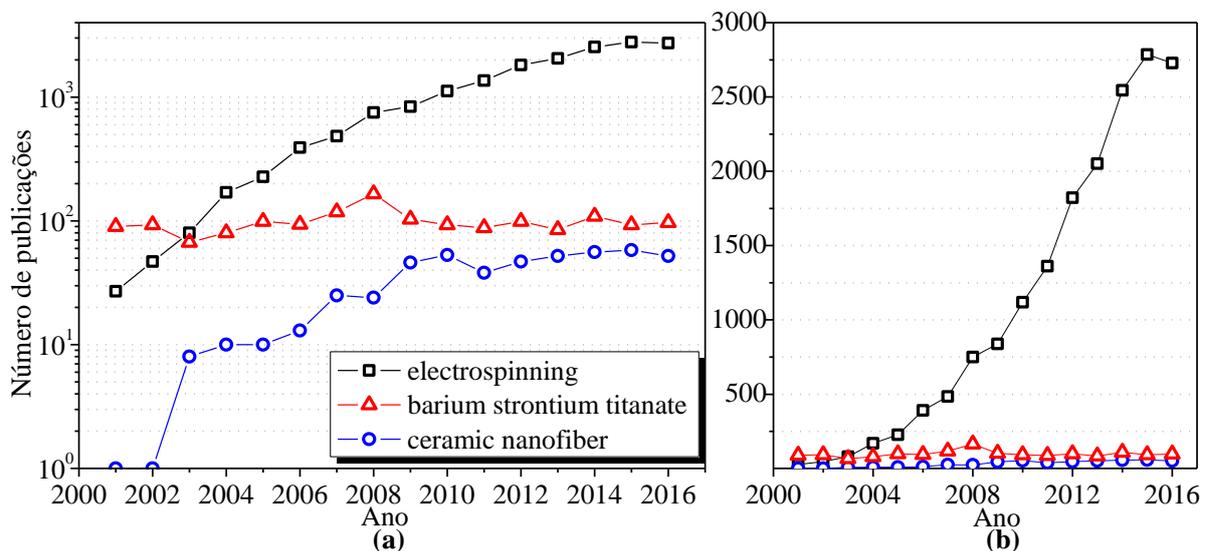


Figura 1.1: Número de publicações de artigos sobre o assuntos desta dissertação entre 2001 e 2016. (a) em escala logarítmica e (b) em escala decimal.

Nas mesmas condições de busca e base de dados, nos últimos dez anos, foram encontrados apenas seis artigos<sup>[8, 9, 10, 11, 12, 13]</sup> com as palavras chave: “*electrospinning*”, “*BST*” e “*ceramic nanofiber*” simultaneamente. Isto indica que ainda há espaço para produção de conteúdo científico deste trabalho.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo desta dissertação é a obtenção de microfibras de titanato de bário e estrôncio ( $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ) por *electrospinning* a partir de fluidos preparados por sol-gel polimérico e a avaliação de sua morfologia, estrutura e propriedades eletroquímicas com características promissoras para aplicação em supercapacitores.

Para o alcance do objetivo geral, fez-se necessário atingir os seguintes objetivos específicos:

- i) Adaptação da metodologia para obtenção das microfibras de BST para a obtenção desta fase isenta de carbonatos em temperaturas menores<sup>[1]</sup>;
- ii) Estudar a influência da adição do estrôncio na estrutura do  $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ , com  $x = 0; 0,1; 0,2$  e  $0,3$ ;
- iii) Caracterizar as fibras obtidas do ponto de vista morfológico e estrutural (aspecto da superfície, diâmetro médio, área superficial específica, cristalinidade e tamanho de cristalito);
- iv) Avaliar as propriedades eletroquímicas do  $\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{TiO}_3$  através de curvas galvanostáticas de carga e descarga e voltametria cíclica.

### 3 LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

Para a correta avaliação dos resultados obtidos neste trabalho de pesquisa devem ser consideradas as seguintes limitações experimentais:

- i) na síntese do titanato de bário e estrôncio por sol-gel não foram consideradas variações no tempo de secagem e de envelhecimento;
- ii) na análise térmica dos materiais estudados não foram consideradas pequenas flutuações nas taxas de aquecimento, tamanho de partícula, porta-amostras e material de referência das amostras que ocasionalmente poderiam influenciar na detecção, posição e amplitude dos picos relacionados aos eventos térmicos estudados;
- iii) no processamento por *electrospinning* somente foram consideradas variáveis de processo: tensão aplicada, vazão e distância entre agulha e coletor. Variações como temperatura ambiente, umidade e pressão atmosférica foram desconsideradas;
- iv) levando em consideração que as análises realizadas possuem erros inerentes às próprias técnicas utilizadas, devem-se considerar os valores obtidos preferencialmente de forma comparativa, e não em termos absolutos.

## 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 PEROVSKITAS

Dentre as estruturas identificadas em minerais na natureza a perovskita é uma das mais frequentes<sup>[14]</sup>. Com esta estrutura pode-se citar os titanatos ( $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  e  $\text{BaTiO}_3$ ), os zirconatos ( $\text{SrZrO}_3$ ,  $\text{CaZrO}_3$ ), entre muitos outros.

No que diz respeito a pesquisa na área de ciência dos materiais as perovskitas se popularizaram nas últimas décadas por possuírem uma grande variedade de propriedades, tais como piezoelectricidade, piroelectricidade, supercondutividade, altas constantes dielétricas, altas permissividades, propriedades óticas, eletro-ópticas e multiferróicas<sup>[15, 16]</sup>.

A perovskita ( $\text{ABO}_3$ ) (Figura 4.1) ideal apresenta estrutura cristalina cúbica, os íons que a compõe são os cátions (A, B) e o ânion não-metálico (O). O maior íon é representado pelo cátion 'A' localizado no sítio octaédrico com número de coordenação 12 já o cátion 'B' possui número de coordenação 6<sup>[17]</sup>. Em temperatura ambiente, materiais com esta estrutura não apresentam simetria cúbica ideal, com frequência são identificadas simetrias tetragonais, ortorrômbicas ou romboédricas<sup>[18]</sup>.

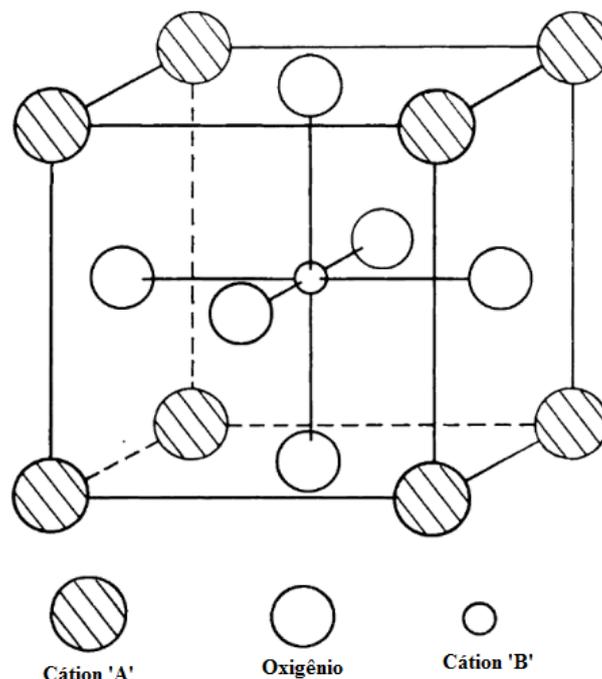


Figura 4.1: Estrutura perovskita do sistema cristalino cúbico<sup>[17]</sup>. O sítio do cátion 'A' é ocupado pelo  $\text{Ba}^{2+}$  ou  $\text{Sr}^{2+}$  e o cátion 'B' é ocupado pelo  $\text{Ti}^{4+}$ .

A mobilidade do cátion 'B' a baixas temperaturas possibilita a formação de um sistema dielétrico polar não-linear, essas condições são essenciais para que ocorra a polarização

espontânea mesmo na ausência de um campo elétrico externo, resultando, assim, na propriedade ferroelétrica. Materiais ferroelétricos perdem esta propriedade ao serem aquecidos até uma temperatura crítica, denominada temperatura de *Curie*<sup>[19]</sup>.

## 4.2 TITANATO DE BÁRIO E ESTRÔNCIO (BST)

Em função de sua elevada constante dielétrica e polarização espontânea o semicondutor titanato de bário estrôncio (BST) é um material frequentemente utilizado na confecção de capacitores e memórias DRAM (*Dynamic Access Random Memory*)<sup>[20]</sup>.

Materiais ferroelétricos possuem como principal característica a mudança estrutural de fase em temperaturas mais baixas, onde o caráter ferroelétrico predomina. Com o aumento da temperatura o material apresenta uma fase característica paraelétrica<sup>[21]</sup>, assumindo uma estrutura cúbica e seu comportamento ferroelétrico deixa de existir. O titanato de bário (sem adição de estrôncio) tornou-se um dos materiais ferroelétricos mais estudados por possuir altos valores de constante dielétrica.

Pode ser observado na Figura 4.2: Diagrama de fases aproximado do BST<sup>[22, 23]</sup> destacando as composições estudadas neste trabalho. (a) titanato de bário, (b) 10% de estrôncio, (c) 20% de estrôncio e (d) 30% de estrôncio. que em determinadas temperaturas, e dependendo da composição, o BST passa por transição de sistemas cristalinos. Quando este assume o sistema cúbico ele perde suas propriedades ferroelétricas. Este ponto é denominado temperatura de *Curie* ou transição ferroelétrica. A variação da proporção entre bário e estrôncio no BST possibilita que a transição ferroelétrica seja ajustada, por esse motivo ele se torna um material que desperta o interesse na comunidade científica. O  $Ba_{(1-x)}Sr_xTiO_3$  se apresenta com sistema tetragonal a temperatura ambiente para concentrações de estrôncio de até, aproximadamente, 30% (ou  $x = 0,30$ ), concentrações maiores modificam o sistema cristalino à forma cúbica nesta temperatura. É importante manter-se com estrutura tetragonal a temperatura ambiente pois esta estrutura permite a polarização espontânea do material, o que o torna em um material com inúmeras aplicações.

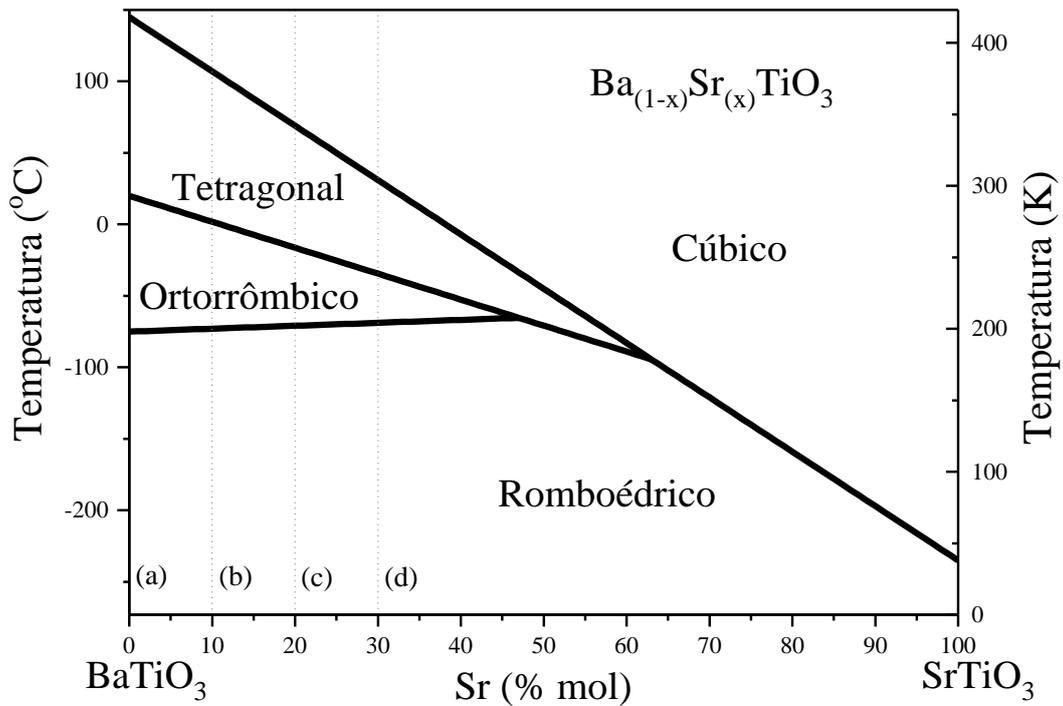


Figura 4.2: Diagrama de fases aproximado do BST<sup>[22, 23]</sup> destacando as composições estudadas neste trabalho. (a) titanato de bário, (b) 10% de estrôncio, (c) 20% de estrôncio e (d) 30% de estrôncio.

No BST podem ser encontradas uma combinação única de propriedades, como alta constante dielétrica, baixa corrente de fuga, baixo fator de dispersão e operação estável a altas temperaturas<sup>[24]</sup>.

Em tese de doutorado escrita em 2013<sup>[1]</sup>, sobre a qual essa dissertação foi baseada, fibras de BST foram sintetizadas na mesma faixa de concentração de estrôncio para estudos de corrente termo-estimulada, foi observado que amostras contendo frações de estrôncio não apresentaram variações na corrente termo-estimulada enquanto que na amostra sem estrôncio houve uma inflexão na corrente em torno de 60 °C, indicando prévia polarização espontânea nesta amostra. Ao mesmo passo que não foi observado essa polarização nas amostras contendo estrôncio as mesmas apresentaram uma segunda fase observada na difração de raios-X ( $\text{CaCO}_3$ ), estas impurezas podem alterar a temperatura onde ocorre as transições de fase no material.

### 4.3 FIBRAS CERÂMICAS NANOESTRUTURADAS

Nanoestruturas unidimensionais como nanofios, nanotubos, nanofitas e nanofibras continuam na vanguarda da nanociência e da nanotecnologia<sup>[25, 26, 27, 28, 29]</sup>. Cerâmicas unidimensionais com sua alta razão superfície-volume possuem potencial aplicação onde a alta porosidade é uma propriedade desejável<sup>[30]</sup>. Nanofios são desejáveis para cumprir um importante papel na construção de dispositivos eletrônicos nanoestruturados, sensores e armazenadores de energia eletroquímicos<sup>[31]</sup>.

Esse tipo de material cerâmico pode ser obtido pela combinação de duas técnicas: a síntese sol-gel e o *electrospinning*.

### 4.4 COLOIDES

De origem do grego *Κόλλα*, surgiu o termo coloide, baseado na resina de árvores por Thomas Graham em torno de 1860. Coloides são misturas heterogêneas onde as partículas do soluto (fase dispersa) possuem tamanho entre 1 nm e 1000 nm. Nesta escala, a olho nu, é imperceptível a diferença entre uma solução verdadeira e um coloide<sup>[32]</sup>.

Para cada tipo de coloide existe uma nomenclatura técnica, conforme Tabela 4.1 que segue abaixo.

Tabela 4.1: Nomenclatura das dispersões coloidais.

Fase dispersa	Meio dispersante	Nome técnico
Sólido	Gás	Aerosol (fumaça)
Líquido	Gás	Aerosol (neblina)
Sólido	Líquido	<b>Sol</b> (ou dispersão)
Líquido	Líquido	Emulsão
Gás	Líquido	Espuma
Sólido	Sólido	Dispersão sólida
Líquido	Sólido	<b>Gel</b> (ou Emulsão sólida)
Gás	Sólido	Espuma sólida

Uma das características que distinguem os sistemas coloidais é sua grande área de contato entre as partículas dispersas e o meio dispersante.

## 4.5 PROCESSO SOL-GEL

Comparado a outras técnicas de síntese o sol-gel oferece algumas vantagens: versatilidade, homogeneidade, alta pureza, alto controle estequiométrico e é uma técnica química de baixa temperatura<sup>[33]</sup>.

Em sua grande maioria, os precursores consistem em metais rodeados por vários ligantes. Os alcóxidos são a classe de precursores mais vastamente utilizados em sol-gel. Por sua vez este tipo de precursor reage facilmente com a água (reação de hidrólise). Duas moléculas parcialmente hidrolisadas podem se ligar acarretando uma reação de condensação. Este processo acaba se repetindo diversas vezes formando grandes moléculas, isto é, reações de polimerização<sup>[34]</sup>.

Se uma molécula atingir dimensões macroscópicas estendendo-se por toda a solução, a substância passa a ser denominada gel.

## 4.6 ELECTROSPINNING

O *electrospinning* é uma técnica simples e versátil que utiliza forças eletrostáticas para produzir fibras muito finas a partir de uma solução polimérica<sup>[35]</sup>. Para produzir fibra de diâmetro reduzido, este método utiliza fonte de alta tensão e baixa corrente, aplicado sobre o jato de um material fluido que é acelerado e estirado na presença do campo elétrico externo<sup>[9, 36, 37]</sup>.

A combinação de elevada área superficial e tamanho de poro reduzido inerentes aos tecidos obtidos por *electrospinning* possibilitam sua aplicação em vestes de proteção para soldados e elementos de filtragem<sup>[38]</sup>.

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 elétrico, partindo-se de polímero fundido ou de solução polimérica para a produção de fibras, foi iniciada experimentalmente por Formahals em 1934<sup>[39, 40]</sup>. Devido aos avanços tecnológicos da última década o processamento de fibras via *electrospinning* vem recebendo atenção de muitos pesquisadores, e o crescimento exponencial em sua aparição em artigos científicos confirma isto.

O sistema de *electrospinning* é constituído basicamente em duas partes, entre as quais será criado uma diferença de potencial. Sendo uma delas um sistema de formação de jato e a outra um sistema de coleta. O sistema de formação de jato consiste de um recipiente capilar onde é alocada a solução polimérica. Um dos eletrodos de alta tensão é conectado a ele, o qual participa como terminal positivo do aparato. Ao sistema de coleta é acoplado outro eletrodo, o qual serve como terminal negativo ou terra do sistema. A Figura 4.3 apresenta um esquema típico do sistema de *electrospinning*.

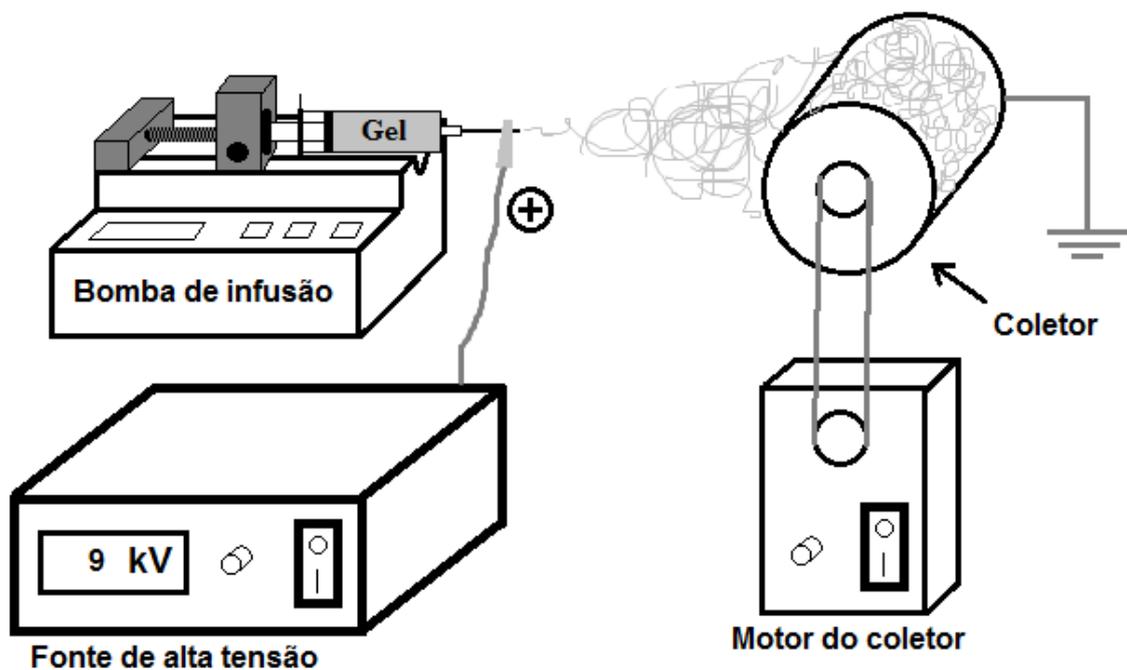


Figura 4.3: Figura esquemática de um sistema *electrospinning*. O formato do coletor e a disposição do sistema não são obrigatoriamente idênticos para todos os sistemas desta técnica.

A solução polimérica é inserida em uma seringa e é deslocada para o capilar através de uma bomba de infusão, através da qual se controla a taxa com que a solução é ejetada. Na ponta do capilar a solução passa a formar uma gota que por sua vez está submetida a um campo elétrico. Nessa situação cargas elétricas serão induzidas à superfície da gota, ocasionando em uma modificação na forma geométrica da gota, provocando um formato cônico. Esta estrutura é denominada cone de Taylor, apresentado na Figura 4.4. Com o aumento do campo elétrico é atingido o ponto crítico, onde a força repulsiva de cargas ultrapassa a tensão superficial. Consequentemente, um jato carregado da solução é ejetado da ponta do cone em direção ao coletor. Na trajetória entre o capilar ao coletor as moléculas do polímero no jato sofrem

estiramento e parte do solvente presente na solução evapora formando, assim, fibras que serão depositadas pelo coletor<sup>[39]</sup>.

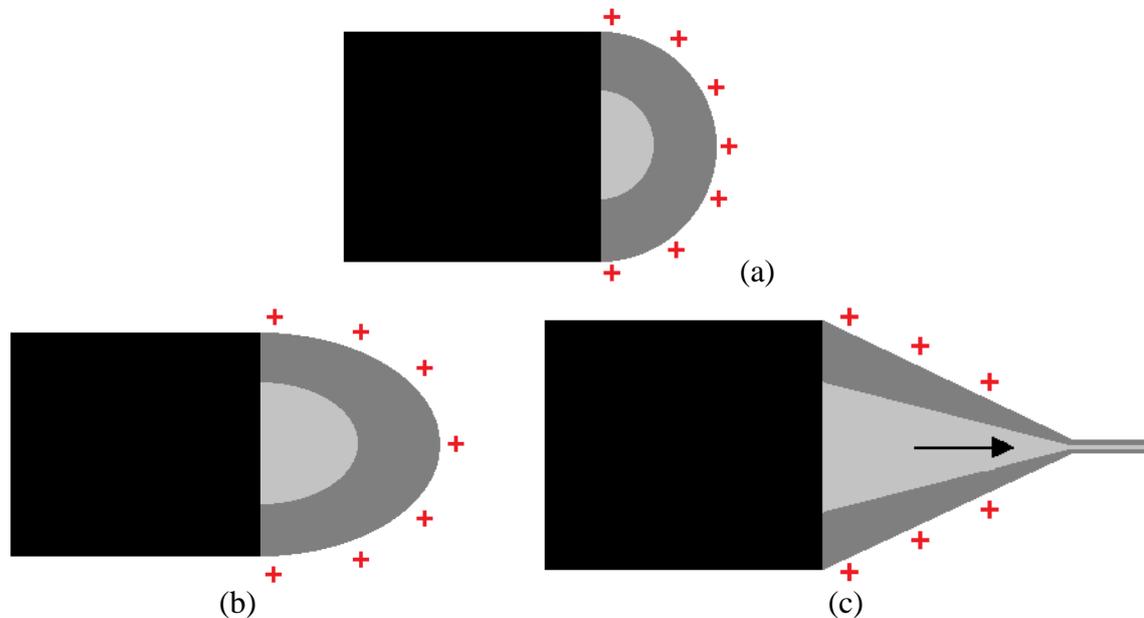


Figura 4.4: Etapas da formação do cone de Taylor. (a) Ao aplicar a tensão as cargas são induzidas a superfície da gota; (b) a força elétrica começa a deformar a gota; (c) o cone de Taylor se forma devido o arrasto contínuo da solução viscosa.

Autores<sup>[41]</sup> descreveram diferentes modos de jatos que podem surgir quando uma diferença de potencial é aplicada à ponta de uma capilar contendo um líquido. Quando o potencial elétrico é insuficiente o cone de Taylor não se forma e o capilar permanece gotejando, ajustando-se o potencial de maneira ideal o cone se forma e ocorre a formação de fibras homogêneas. Porém se o potencial for demasiado, formam-se multijatos ou jatos ramificados.

As fibras obtidas por *electrospinning* são influenciadas por parâmetros que podem ser divididos em três grupos: **condições operacionais** (voltagem aplicada, distância entre o capilar e o coletor, velocidade do fluxo de solução ejetada e o diâmetro da agulha), **condições ambientais** (humidade, temperatura e pressão atmosférica) e **propriedades intrínsecas da solução** (viscosidade, condutividade, constante dielétrica, elasticidade e tensão superficial)<sup>[39, 42, 43]</sup>.

Em síntese, está bem estabelecido que o diâmetro das fibras pode ser influenciado pela divisão do jato da solução enquanto este viaja do capilar ao coletor<sup>[44, 45, 46]</sup>; que a viscosidade da solução polimérica exerce importante influência sobre diâmetro das fibras<sup>[47, 48]</sup>; que a

concentração da solução, que é proporcional a viscosidade, afeta o diâmetro das fibras <sup>[49]</sup> e que a tensão elétrica utilizada durante o electrospinning também pode afetar o seu diâmetro <sup>[50]</sup>.

## 4.7 SUPERCAPACITORES

O desenvolvimento da civilização está intimamente relacionado à demanda energética. Desde a revolução industrial, no século XVIII, as principais fontes para suprir a demanda energética no mundo são os combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás). Dada esta situação, e consciente de que os combustíveis fósseis são finitos e sua utilização denigre a natureza, a pesquisa sobre fontes alternativas de energia foi impulsionada.

Muitas soluções energéticas baseadas em fontes de energia renováveis estão, de alguma maneira, relacionadas ao armazenamento de energia. Isto ocorre porque em diferentes horários do dia a rede elétrica residencial e industrial exige diferentes demandas de energia elétrica. Isto pode ser resolvido com o uso correto de um sistema de armazenamento de energia elétrica com alta potência elétrica de carga-descarga.

Também conhecidos como capacitores eletroquímicos ou ultracapacitores, os supercapacitores são um tipo de capacitor com uma capacidade elétrica muito superior a qualquer outro tipo de capacitor. Constitui-se, basicamente, por dois eletrodos separados por um isolante e um eletrólito iônico. Os eletrodos se compõem pelo material ativo (participa ativamente na acumulação de cargas elétricas).

Na Figura 4.5 pode-se observar que a principal vantagem dos supercapacitores em relação às baterias é a velocidade com a qual ele pode entregar e recarregar energia (maior potência elétrica de carga e descarga) e apresentam uma elevada ciclabilidade, ou seja, maior número de cargas e descargas do dispositivo em sua vida útil. Igualmente, em alguns casos, os supercapacitores possuem um menor custo e menores impactos ambientais <sup>[51, 52]</sup>.

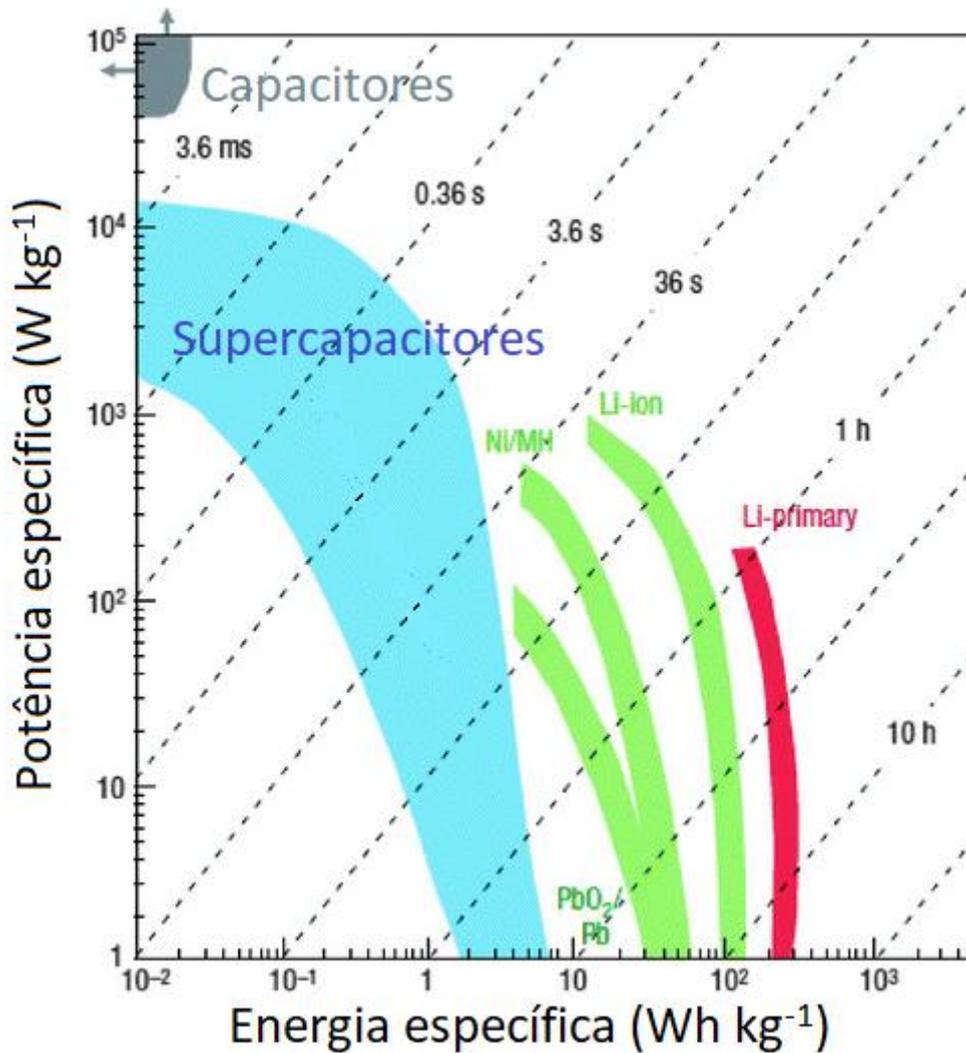


Figura 4.5: Gráfico de Ragone<sup>[53]</sup>, potencia específica contra energia específica para diferentes tipos de dispositivos de armazenamento de energia, baterias, capacitores convencionais e supercapacitores (*Electrochemical capacitors*).

Os atuais desafios para o desenvolvimento dos supercapacitores são o aumento de sua densidade de energia, almejando valores próximos ou superiores aos das baterias. Isto pode ser feito desenvolvendo novos materiais para os eletrodos do dispositivo, com materiais com elevada capacidade elétrica e elevada área superficial.

Um dos principais mecanismos de acumulação de energia elétrica em um supercapacitor é o chamado mecanismo de dupla camada<sup>[54]</sup>. Nesse tipo de mecanismo, os íons do eletrólito se adsorvem eletrostática e reversivelmente sobre a superfície do material ativo do eletrodo, formando-se uma dupla camada eletroquímica em cada um dos eletrodos (ver esquema simplificado na Figura 4.6). Segundo o modelo de Helmholtz<sup>[55]</sup>, essa dupla camada eletroquímica pode ser analisada como um condensador elétrico simples, onde a capacidade elétrica ( $C_{DL}$ ) é definida pela seguinte equação<sup>[54, 56]</sup>:

$$C_{DL} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 S}{d} \quad \text{Equação 4.1}$$

sendo  $\epsilon_r$  a constante dielétrica do eletrólito-eletródo,  $\epsilon_0$  constante dielétrica do vazio,  $S$  a superfície total da interface e  $d$  espessura efetiva da dupla camada elétrica. Por tanto, para um material de eletródo dado (com uma determinada área superficial  $S$ ), é possível aumentar a capacidade  $C_{DL}$  mediante a adição de um material com elevado valor de  $\epsilon_r$ , por exemplo o  $\text{BaTiO}_3$  [57, 58, 59]. Neste sentido, é interessante estudar a aplicação do  $\text{BaTiO}_3$  preparado neste trabalho visando o aumento da capacidade elétrica específica de um eletródo de supercapacitor a base de carvão ativado. Também é interessante estudar o efeito nas propriedades eletroquímicas do composto  $\text{BaTiO}_3$ /carvão do agregado de Sr na estrutura do  $\text{BaTiO}_3$ .

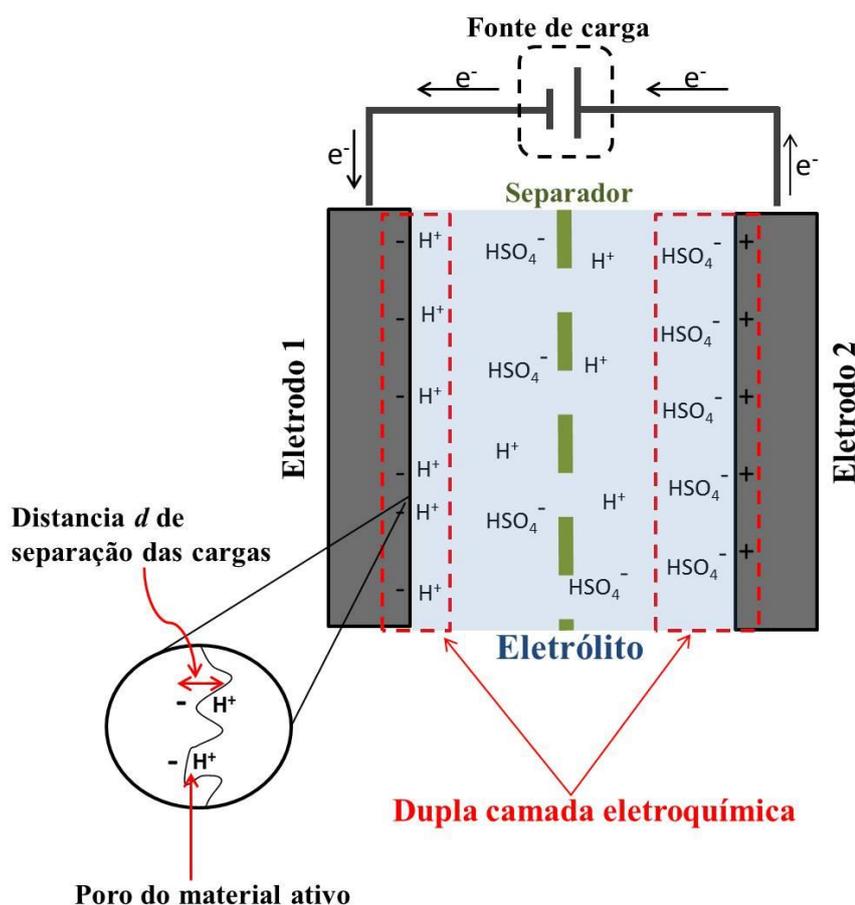


Figura 4.6: Esquema básico de um supercapacitor baseado no mecanismo de dupla camada, utilizando uma solução aquosa de ácido sulfúrico como eletrólito. Mostra-se o dispositivo na etapa de carga por meio de uma fonte de energia elétrica. Por razões de simplificações os íons mostram-se sem sua esfera de solvatação

## 5 METODOLOGIA

### 5.1 MATERIAIS

Neste trabalho, para a preparação de uma dispersão coloidal polimérica para a síntese via sol gel polimérico do BST, foram utilizados os reagentes descritos na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Reagentes utilizados para a síntese do BST.

Reagentes	Abreviatura	Estado	Fórmula	Pureza
Propóxido de titânio (IV)	TiP	Líquido	$Ti(OC_3H_7)_4$	98,0%
Acetato de bário	AB	Pó	$(CH_3CO_2)_2Ba$	99,0%
Acetato de estrôncio	AS	Pó	$(CH_3CO_2)_2Sr$	-
Ácido acético glacial	AA	Líquido	$C_2H_4O_2$	99,7%
Polivinilpirrolidona	PVP	Pó	$(C_6H_9NO)_n$	-
Álcool etílico absoluto	Etanol	Líquido	$CH_3CH_2OH$	99,8%

O propóxido de titânio (TiP) ( $Ti(OC_3H_7)_4 - M_{(TiP)} = 284,21 \text{ g/mol}$ ), acetato de bário (AB) ( $(CH_3CO_2)_2Ba - M_{(AB)} = 255,41 \text{ g/mol}$ ) e o acetato de estrôncio (AS) ( $(CH_3CO_2)_2Sr - M_{(AS)} = 205,70 \text{ g/mol}$ ) contém, respectivamente, os íons titânio, bário e estrôncio para a síntese do titanato de bário e estrôncio ( $Ba_{(1-x)}Sr_{(x)}TiO_3$ ) (BST). Por sua disponibilidade, alta pureza e concentração dos íons de interesse estes precursores foram selecionados.

O ácido acético (AA) foi utilizado para ajustes de pH na faixa ácida, este foi selecionado por propiciar a hidrólise do TiP, por não interferir no processo de síntese do BST e por ser facilmente eliminado após tratamento térmico sem formar compostos estáveis com os precursores.

O polímero é o agente formador de fibras durante o processo *electrospinning*. O agente polimérico polivinilpirrolidona (PVP) com  $\bar{M}_{(PVP)} = 1.300.000 \text{ g/mol}$  foi utilizado para obtenção da solução alcoólica em volume determinado de álcool etílico absoluto, sem a necessidade de aquecimento e sob constante agitação magnética até completa dissolução. A concentração escolhida foi baseada em estudos de trabalhos anteriores<sup>[1, 36, 9, 60]</sup>.

### 5.2 MÉTODOS

A metodologia utilizada neste trabalho foi baseada em estudos anteriores<sup>[1]</sup> e envolveu as seguintes etapas para a obtenção das fibras cerâmicas de BST:

- i) Preparação de um gel com aspectos reológicos adequados ao processo *electrospinning*;
- ii) *Electrospinning* do gel obtido a fim de obter fibras compósitas de polímero/material inorgânico;
- iii) Tratamento térmico do compósito a fim de se obter fibras cerâmicas;
- iv) Caracterização das fibras cerâmicas obtidas.

A Figura 5.1 apresenta o fluxograma do trabalho experimental executado.

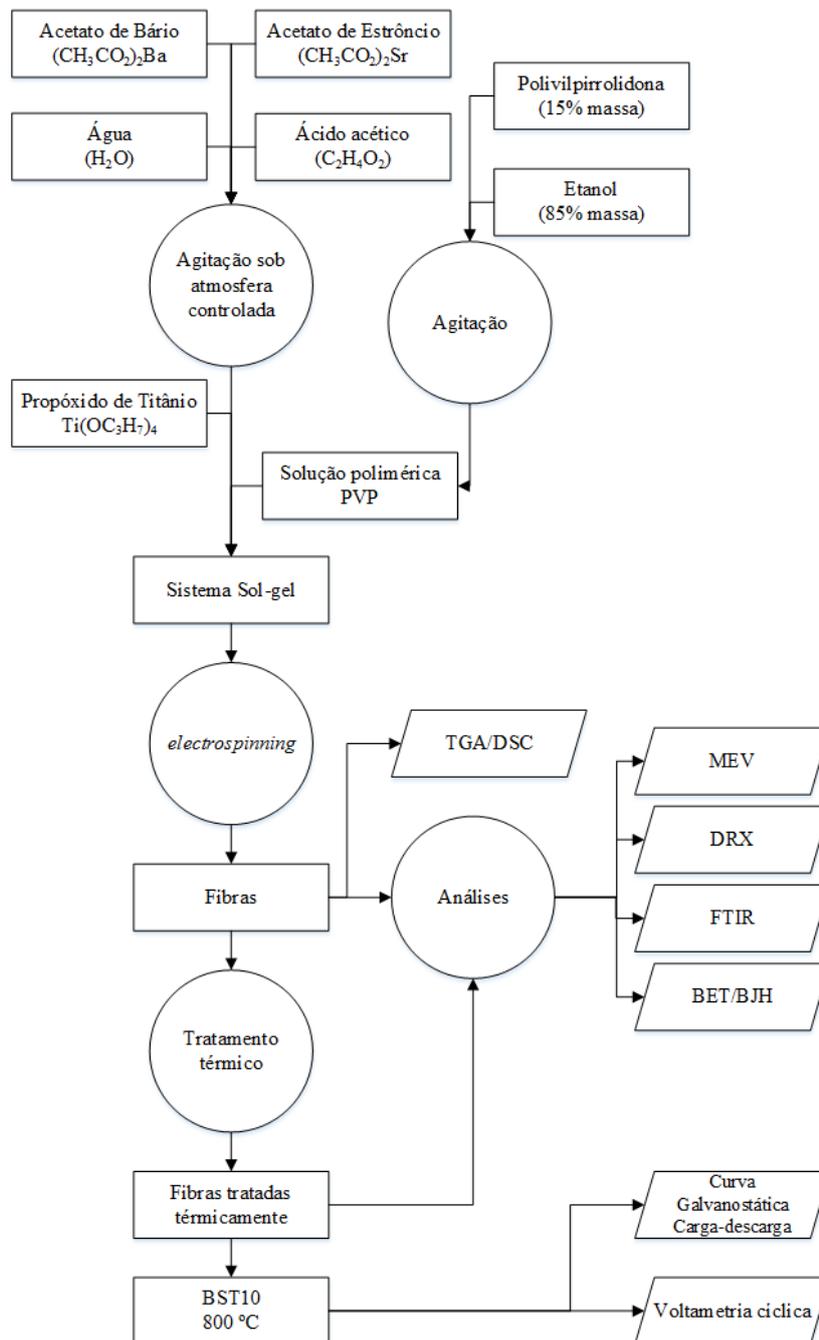


Figura 5.1: Fluxograma do trabalho experimental.

### 5.2.1 Preparação do gel

Inicialmente foi preparada uma solução de PVP diluído em etanol com uma fração de 15% em massa, através das equações abaixo.

$$m_{(PVP)} = (y) \cdot m_{(PVP+etanol)} \quad \text{Equação 5.1}$$

$$V_{(etanol)} = \left(\frac{1}{y} - 1\right) \cdot \frac{m_{(PVP)}}{\rho_{(etanol)}} \quad \text{Equação 5.2}$$

Onde:  $m$ ,  $y$ ,  $V$  e  $\rho$  são a massa, fração em massa almejada, volume e densidade, respectivamente. Neste trabalho adotou-se  $y = 0,15$  baseado em trabalhos anteriores<sup>[1]</sup>.

Neste trabalho optou-se por estudar quatro composições de BST que se diferenciam pela quantidade de átomos de estrôncio ( $x$ ) que substituem o bário no sítio A da perovskita.

As fases do material dependem da concentração de estrôncio (Figura 4.2). Para composições a partir de, aproximadamente, 47% de Sr já não é possível obter o sistema cristalino ortorrômbico e para concentrações acima de 63% o mesmo ocorre para o sistema tetragonal. Em temperatura ambiente a estrutura desejada neste trabalho é a tetragonal.

Foram utilizadas as Equações 5.3, 5.4 e 5.5 para determinar a quantidade dos principais reagentes a serem utilizados na preparação do sol precursor com a finalidade de assegurar a formação nas proporções adequadas do composto  $Ba_{(1-x)}Sr_{(x)}TiO_3$  com  $x$  variando de 0; 0,1; 0,2 e 0,3.

$$m_{(AB)} = (1 - x) \cdot n \cdot M_{(AB)} \quad \text{Equação 5.3}$$

$$m_{(AS)} = x \cdot n \cdot M_{(AS)} \quad \text{Equação 5.4}$$

$$V_{(TiP)} = n \cdot \left(\frac{M_{(TiP)}}{\rho_{(TiP)}}\right) \quad \text{Equação 5.5}$$

Onde:  $m$ ,  $n$ ,  $M$ ,  $V$  e  $\rho$  são a massa, número de mols, massa molar, volume e densidade, respectivamente. Neste trabalho utilizou-se  $n = 5 \cdot 10^{-3}$  mols, que foi suficiente para gerar volume adequado para obtenção das fibras.

Em um reator sob atmosfera controlada com argônio adicionou-se a quantidade calculada de AB e AS. Posteriormente, 1 mL de água destilada e 3 mL de ácido acético foram adicionados ao sistema que se manteve em constante agitação até completa dispersão dos sólidos. Subseqüentemente, 1,375 mL de propóxido de titânio foram acrescentados ao sistema,

dispersando-se e resultando em um sol límpido e homogêneo. Como agente polimerizante, 3 mL da solução alcoólica de PVP (15 %p) foram adicionados ao reator e agitado até completa homogeneização da mistura, formando o gel com as propriedades reológicas de interesse.

Em trabalhos anteriores<sup>[1]</sup> a fase carbonato de bário, indesejada, formou-se nas fibras. Após a formação desta fase indesejada é muito difícil eliminá-la. Uma possibilidade para eliminação do carbonato exige a lavagem das fibras com ácido acético, porém este procedimento quebra as fibras transformando-as em partículas. Outra possibilidade seria um tratamento térmico longo na temperatura de ebulição do carbonato, porém este método não se aplica a este trabalho onde se estuda a influência do tratamento térmico na formação das fibras de BST. Após vários testes e estudos<sup>[9]</sup>, concluiu-se que a atmosfera controlada com gás inerte (argônio) na preparação do gel dificulta a formação de carbonato de bário.

### 5.2.2 *Electrospinning*

Para a execução do processo de *electrospinning* foi configurado o aparato mostrado na Figura 5.2. O mesmo é constituído por:

- i) *Fonte de alta tensão*: possibilita a regulação da tensão aplicada entre dois polos elétricos opostos. Foi utilizado uma tensão de 9 kV para todas as amostras a fim de manter fixo os parâmetros de síntese.
- ii) *Conjunto de capilar e seringa*: as seringas plásticas (Descarpack) possuíam volume de 5 mL. Agulhas hipodérmicas de aço inox cirúrgico foram utilizadas como capilar, de 1 mm de diâmetro interno, através do qual gotas do fluido foram sujeitadas ao campo elétrico. Durante o processo o capilar permaneceu conectado à fonte de alta tensão diretamente.
- iii) *Coletor*: conectado ao sistema de aterramento da fonte de tensão o coletor é um cilindro constituído de alumínio e com diâmetro igual a 100 mm. Acoplado a um motor elétrico de baixa rotação (~90 rpm) o cilindro gira em torno do próprio eixo. A fim de facilitar a remoção das fibras formadas no coletor, este foi revestido com papel alumínio comum. Para todas as amostras o coletor permaneceu a uma distância de 15 cm do capilar.
- iv) *Controlador de fluxo*: com o intuito de se manter constante o fluxo do fluido ejetado no capilar foi utilizado uma bomba de infusão (KDS 100, KdScientific). Esta foi configurada para ejetar 1,5 mL h<sup>-1</sup> de solução.

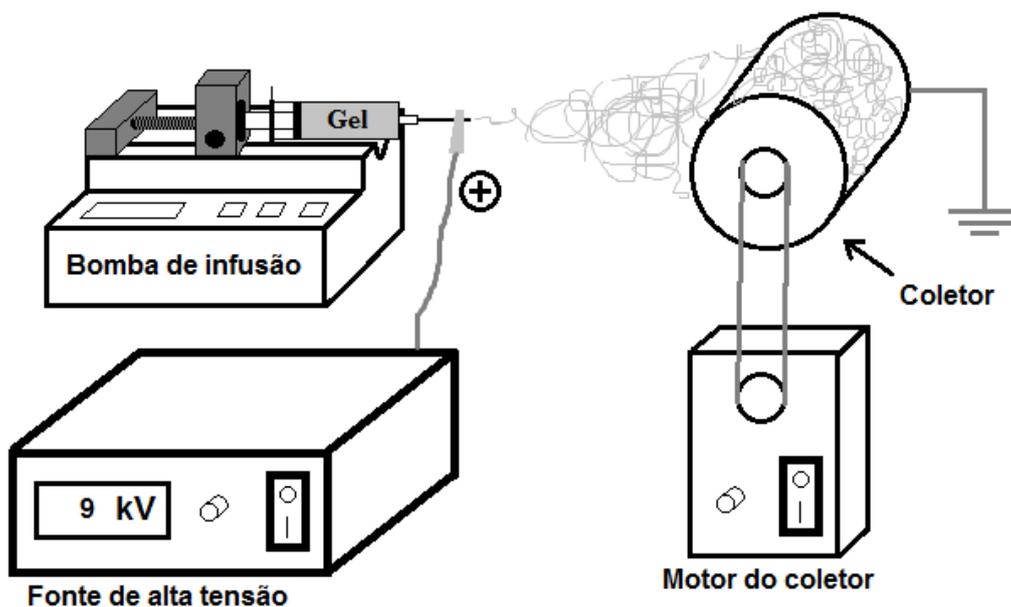


Figura 5.2: Esquema do processo *electrospinning*.

O procedimento usual de obtenção das fibras consistiu-se em preencher a seringa com a solução, ajustar o fluxo na bomba de infusão, conectar o capilar à fonte de tensão e o coletor ao terra do sistema, cobrir o coletor com alumínio, acionar o motor de rotação do coletor, acionar a bomba de infusão e subsequentemente acionar e ajustar a fonte de alta tensão. As fibras são então coletadas por um período de 30 minutos. No fim do processo, após o tratamento térmico, cada lote sintetizado de fibra contém em torno de 6 g. Esta quantidade é um limitante para análises de propriedades eletroquímicas.

### 5.2.3 Tratamento térmico

Com a finalidade de se obter fibras cerâmicas livre de compostos orgânicos, utilizou-se um tratamento térmico em forno elétrico (Sanchis). A curva de tratamento térmico está apresentada na Figura 5.3.

As fibras coletadas permaneceram em repouso por no mínimo 24 h para secagem a temperatura ambiente. Posteriormente foram tratadas termicamente em dois estágios. No primeiro estágio, foram aquecidas a uma taxa de  $1,4\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  ( $84\text{ K h}^{-1}$ ) até a temperatura de  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 30 min para eliminação da maior parte dos compostos orgânicos e, em um segundo estágio, tratadas termicamente na mesma taxa de aquecimento até as temperaturas de 500, 600 ou  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 60 min. O resfriamento ocorreu ao ar, inercialmente no próprio forno.

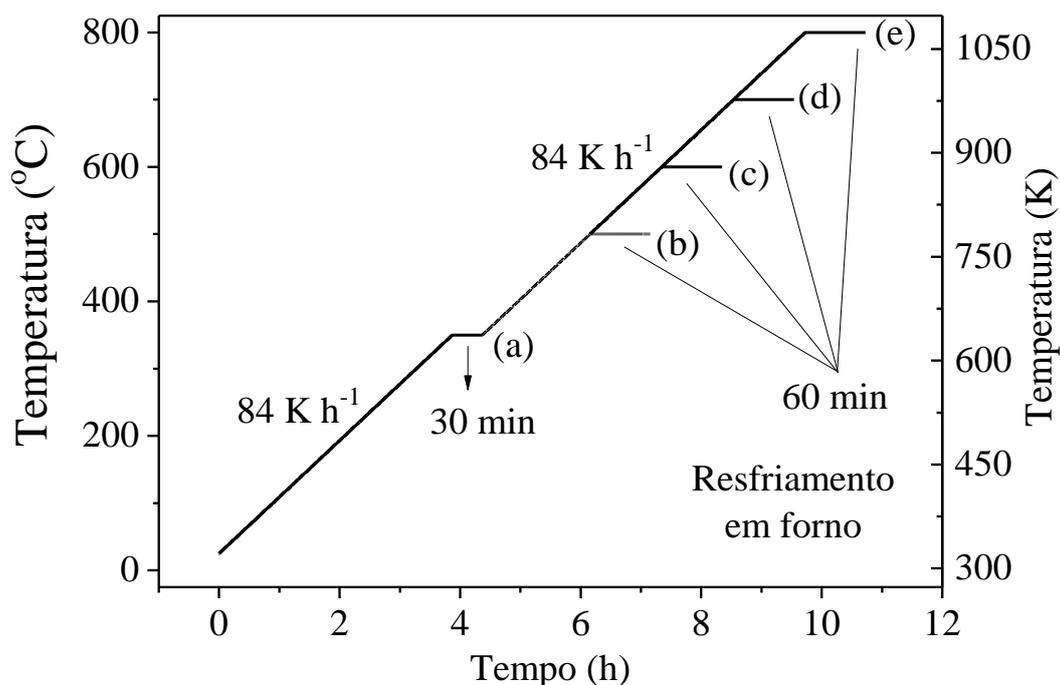


Figura 5.3: Tratamento térmico das fibras obtidas. Todas as amostras passaram pelo estágio (a) patamar de 30 min a 350 °C. Após esta etapa cada amostra passou por seu respectivo tratamento: (b) 60 min a 500 °C, (c) 60 min a 600 °C, (d) 60 min 700 °C e (e) 60 min a 800 °C.

### 5.3 CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICAS

Para determinar os fenômenos associados às possíveis reações (degradação e cristalização) físico-químicas dos reagentes de partida e a perda em massa, análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TG) das fibras como obtidas foram realizadas em um equipamento DSC 404 F1 (Netzsch) e TGA-50 (Shimadzu), respectivamente, a uma taxa de 10 K min<sup>-1</sup> em atmosfera de nitrogênio.

As microfibras como obtidas e tratadas termicamente foram caracterizadas por difração de raios X visando detectar as estruturas cristalinas formadas. Para isto, utilizou-se um difratômetro X'PERT (Philips) com radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), operando com uma tensão de 40 kV e corrente de 40 mA, velocidade de 0,05 ° min<sup>-1</sup> e com um passo de 1 s em uma faixa de 5 a 75 °.

A fim de determinar o tamanho do cristalito a partir dos dados obtidos na difração de raios X, foi utilizada a fórmula de Scherrer<sup>[61]</sup>, apresentada na equação abaixo.

$$D_C = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Equação 5.6}$$

Onde:  $D_C$ ,  $\lambda$ ,  $\beta$ , e  $\theta$  são, respectivamente, tamanho do cristalito, comprimento de onda dos raios X, largura do pico de difração de maior intensidade (à meia altura), e ângulo correspondente ao pico de maior intensidade.

A morfologia das microfibras como obtidas e tratadas termicamente foi observada em microscópio eletrônico de varredura Evo MA10 (Carl Zeiss). Com auxílio do *software* Image J<sup>®</sup> foram realizadas as determinações dos histogramas de distribuição de diâmetro das fibras, a partir de um conjunto de quatro imagens das fibras obtidas, com no mínimo 300 medidas realizadas.

Para se obter uma maior confiabilidade nos dados das medidas de diâmetro médio das fibras, utilizou-se amostras sintetizadas em um mesmo lote conforme Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Lotes de amostras sintetizadas, em destaque o maior número de amostras do mesmo lote, utilizados para cálculo e comparação do diâmetro médio das fibras.

<b>Amostra</b>	<b>STT</b>	<b>350 °C</b>	<b>500 °C</b>	<b>600 °C</b>	<b>700 °C</b>	<b>800 °C</b>
<b>BT</b>	31 março	31 março	31 março	27 março	04 abril	31 março
<b>BST10</b>	28 março	28 março	31 março	31 março	28 março	28 março
<b>BST20</b>	29 março	29 março	01 abril	01 abril	29 março	29 março
<b>BST30</b>	30 março	30 março	30 março	01 abril	01 abril	30 março

Técnicas isotérmicas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> foram utilizadas para determinar a área superficial específica das microfibras como obtidas e tratadas termicamente. O modelo proposto por Brunnauer, Emmet e Teller<sup>[62]</sup> (BET) é o mais aceito para quantificar as isotermas de adsorção e determinar a formação da monocamada de gás. As amostras após o tratamento térmico passaram por secagem a vácuo a 70 °C por 3 h e posteriormente sua área superficial específica foi analisada (Nova 1000, Quantachrome Instruments), utilizando cinco pontos de adsorção de N<sub>2</sub> a temperatura de -196 °C (nitrogênio líquido).

Para identificação de grupos funcionais das microfibras como obtidas e tratadas termicamente, utilizou-se a técnica de espectroscopia no infravermelho (FTIR) (IRAffinity-1, Shimadzu) registrando-se a transmitância na faixa espectral compreendida entre 4000 e 600 cm<sup>-1</sup>.

## 5.4 CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS

Foram realizados estudos eletroquímicos do BST10 (BST contendo 0,1 de Sr) tratado termicamente a 800 °C. Curvas galvanostáticas de carga-descarga e curvas de voltametria cíclica foram obtidas com o intuito de avaliar a sua aplicação em supercapacitores. O estudo eletroquímico foi realizado à temperatura ambiente em uma célula padrão de três eletrodos conectado a um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302N. Em todos os casos foram utilizados como eletrólito uma solução aquosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 mol L<sup>-1</sup>. Todos os potenciais foram medidos em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl, e utilizou-se um fio de platina como contra-eletrodo. Como eletrodo de trabalho utilizou-se uma barra de tântalo e sua área geométrica foi de 0,29 cm<sup>2</sup> revestida com uma suspensão contendo o BST10 (20% em peso) mais carvão ativado em Nafion<sup>®</sup>. Para a comparação também foram realizadas medidas do BST10 puro e do carvão ativado

O procedimento de preparo dos eletrodos de trabalho consiste em dispersar aproximadamente 20 mg da fibra de BST10 20% em peso misturado com um carvão ativado de origem vegetal em 2 mL de etanol (Merck) e 25 µL de Nafion<sup>®</sup> (5%p, Sigma-Aldrich). Essa solução foi colocada em banho ultrassônico para a homogeneização do material e alíquotas dessa mistura foram adicionadas ao tântalo. Os outros dois eletrodos usados para comparação também foram preparados da mesma forma.

O carvão ativado utilizado foi proporcionado pelo Prof. Andrés Cuña da Faculdade de Química da Universidad de la República no Uruguai. Este carvão foi preparado a partir de madeira *Eucalyptus grandis* mediante pirólise em atmosfera de N<sub>2</sub> (fluxo 200 mL min<sup>-1</sup>) a uma temperatura máxima de 300 °C durante 2 h, seguida de uma ativação física (geração de porosidade) com CO<sub>2</sub> (fluxo 200 mL min<sup>-1</sup>) a uma temperatura de 800 °C durante 60 min. A pirólise e a ativação foram realizadas em um forno tubular horizontal de laboratório (Carbolite, CTF 12/7). O fluxo dos gases (N<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub>) foi controlado com um controlador de fluxo de gases (AALBORG, PROC4). As informações química e textural deste material são mostradas no anexo I.

### 5.4.1 *Curvas Galvanostáticas de Carga e Descarga*

As curvas galvanostáticas de carga e descarga foram realizadas em diferentes correntes (i) na faixa de potencial de -0,2 até 0,8 V vs Ag/AgCl. A densidade de corrente (j) é calculada com o quociente entre a intensidade aplicada e a área de contato entre o eletrodo e o coletor de

corrente. Dessa forma, para uma determinada densidade de corrente, obtêm-se curvas de carga e descarga como mostradas na Figura 5.4.

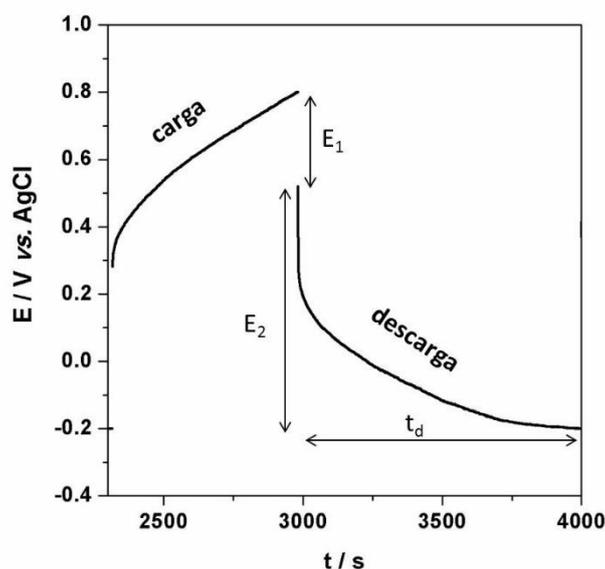


Figura 5.4: Exemplo de curvas galvanostáticas de carga e descarga, obtida para uma densidade de corrente constante.

A partir das representações galvanostáticas de carga e descarga, para cada densidade de corrente determina-se a capacidade elétrica específica através da Equação 5.7.

$$C_{(F)} = \frac{It_d}{mE_2} \quad \text{Equação 5.7}$$

Onde  $C_{(F)}$  é a capacidade elétrica específica expressa em Farads,  $I$  a corrente elétrica expressa em Ampéres,  $t_d$  o tempo de descarga em segundos,  $m$  a massa de material analisado e  $E_2$  a variação de potencial durante a descarga, expressada em volts.

#### 5.4.2 Voltametria Cíclica

As amostras também foram estudadas por voltametria cíclica em três eletrodos, em uma faixa de potencial de -0,2 até 0,8 V vs Ag/AgCl em solução aquosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 M. Os voltamogramas foram obtidos a temperatura ambiente e em velocidade de varredura de 10 mV s<sup>-1</sup>). Com os voltamogramas cíclicos obtêm-se informações qualitativas a respeito de possíveis reações pseudocapacitivas nos materiais estudados<sup>[54, 63, 64]</sup>.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 6.1 apresenta as curvas de fluxo de calor (DSC) e perda em massa (TGA) para as fibras obtidas para as diferentes composições estudadas (BT, BST10, BST20 e BST30).

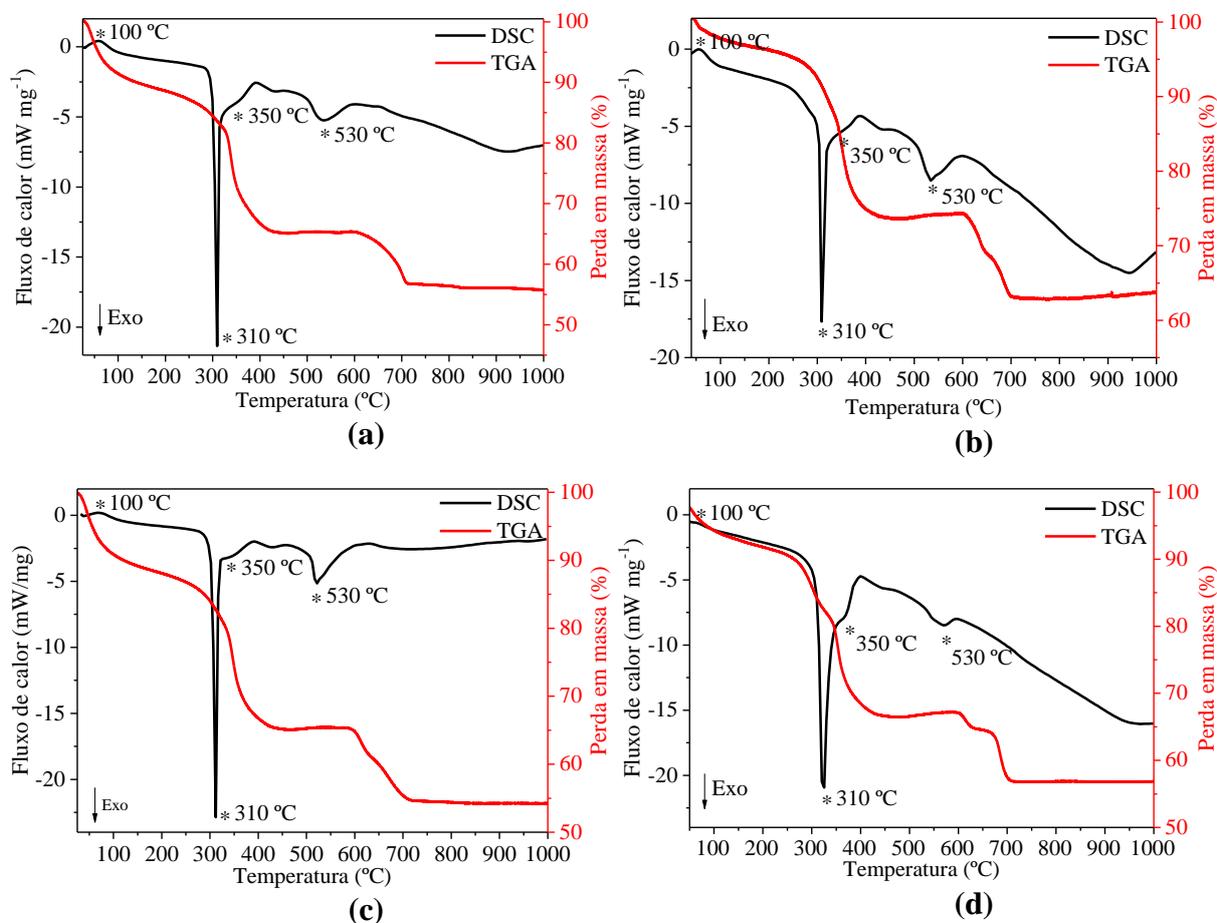


Figura 6.1: Comportamento térmico (termogravimetria e calorimetria) das fibras sintetizadas por *electrospinning* de (a) BT, (b) BST10, (c) BST20 e (d) BST30.

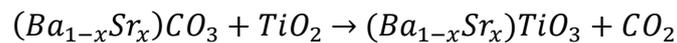
Inicialmente, para todas as amostras é possível observar na análise da curva de DSC uma reação endotérmica ( $\sim 100$  °C) e três eventos exotérmicos ( $\sim 310$  °C,  $\sim 350$  °C e  $\sim 530$  °C). O pico em torno de  $400$  °C, que aparenta ser uma reação endotérmica, não deve ser considerado um evento termodinâmico, pois nada mais é do que o retorno da curva à linha de base.

Pela curva de TGA observa-se uma leve perda em massa até a temperatura de  $100$  °C, uma drástica perda de massa entre  $300$  e  $400$  °C e por último uma perda em massa considerável entre  $580$  e  $700$  °C.

A perda em massa a  $100$  °C, apresentada como reação endotérmica pelo DSC, está relacionada à evaporação de água<sup>[65]</sup>. Pela curva de DSC pode-se observar dois picos exotérmicos entre  $300$  e  $400$  °C, um acentuado em  $\sim 310$  °C e um menos acentuado em  $\sim 350$  °C.

Estes picos provavelmente são decorrentes da decomposição de compostos orgânicos (acetatos, propóxido e PVP), nos quais foram confirmados por uma dramática perda apresentada na curva de TGA neste range de temperatura<sup>[8, 9, 66]</sup>.

Os próximos eventos ocorrem em torno de 530 °C, reação exotérmica, seguida de uma perda em massa entre 580 e 700 °C. A reação exotérmica está relacionada à cristalização dos óxidos<sup>[67]</sup>, e a perda em massa pode ser explicada, de acordo com a literatura<sup>[66, 68]</sup>, pela liberação de dióxido de carbono, como observado na equação a seguir:



a primeira parte da equação representa os compostos intermediários (carbonatos e fase rutilo do dióxido de titânio<sup>[66]</sup>) formados até 400 °C, com o aumento da temperatura os óxidos se formam e o carbono é liberado em forma de CO<sub>2</sub>.

Para verificar e confirmar os resultados sobre a eliminação do veículo polimérico e os sais orgânicos realizou-se espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Nas Figura 6.2, Figura 6.3, Figura 6.4 e Figura 6.5 apresentam-se as curvas de transmitância levantadas utilizando-se esta técnica de análise.

Em geral, observa-se o desaparecimento de vários picos referentes aos modos vibracionais típicos de materiais orgânicos. A amostra STT apresenta uma banda em torno de 3700 a 3000 cm<sup>-1</sup> característica dos modos vibracionais das ligações O-H (presentes na água e no etanol). Após os tratamentos térmicos, observa-se que esta banda não está mais presente.

Na faixa espectral de 1700 até 1000 cm<sup>-1</sup> observam-se alguns picos que provavelmente são provenientes do material orgânico (PVP) presente no material<sup>[8]</sup>. Nota-se que o aumento da temperatura faz com que estes picos diminuam e por fim praticamente desapareçam, indicando que o tratamento térmico foi eficiente para eliminar os compostos orgânicos das fibras, especialmente para temperaturas acima de 700 °C.

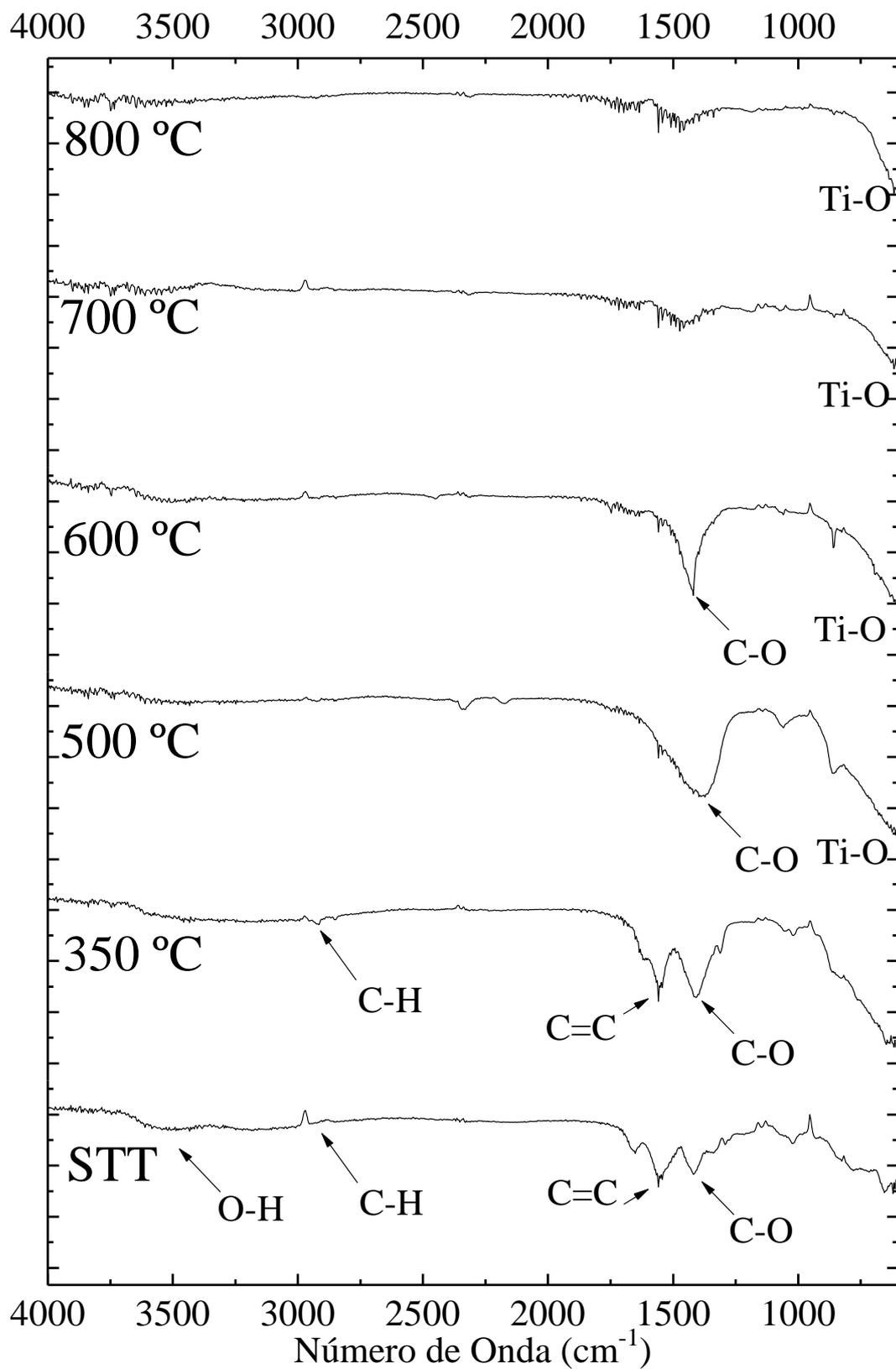


Figura 6.2: Espectro de FTIR do BT em diferentes temperaturas de tratamento: STT, 350 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C e 800 °C.

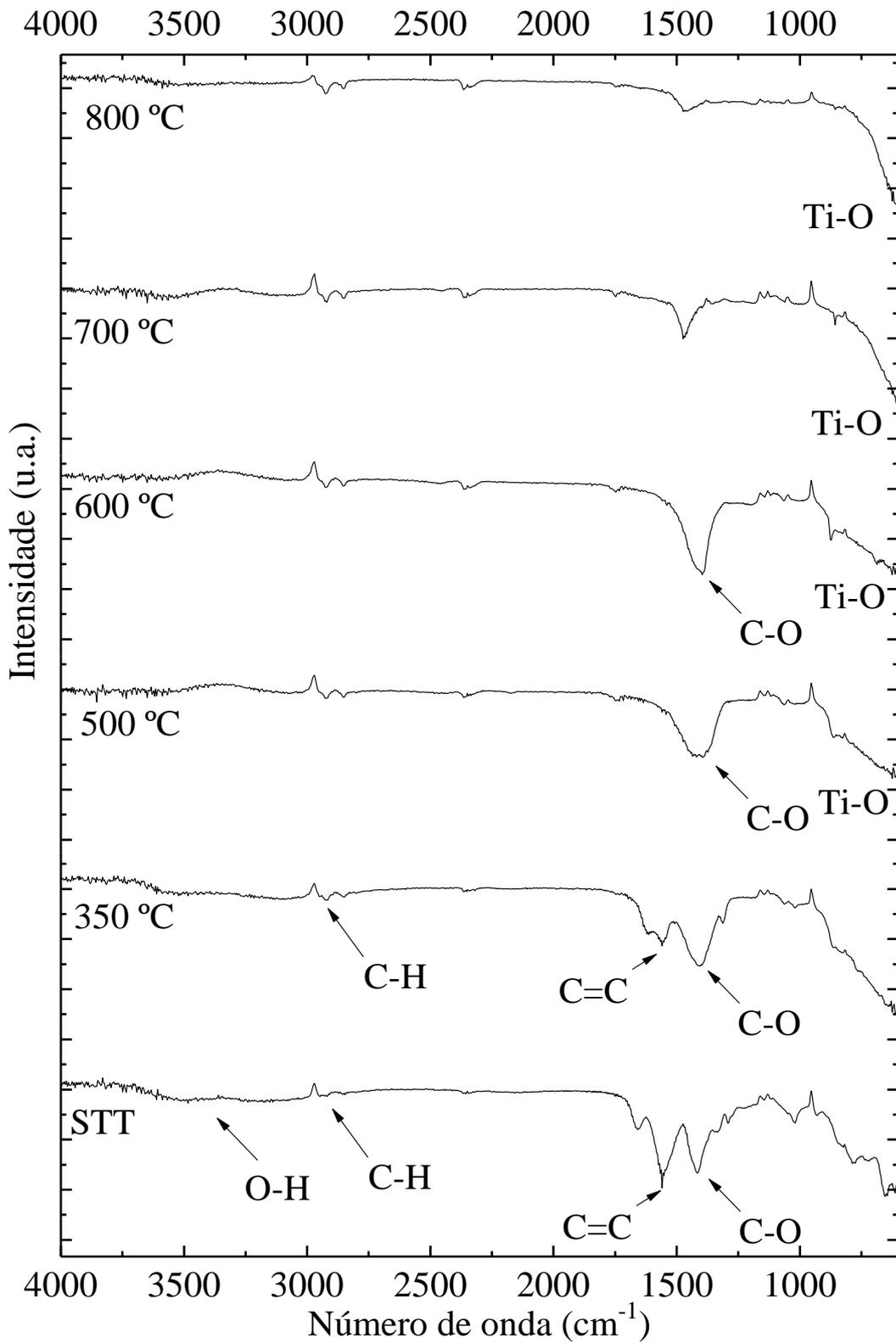


Figura 6.3: Espectro de FTIR do BST10 em diferentes temperaturas de tratamento. STT, 350 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C e 800 °C.

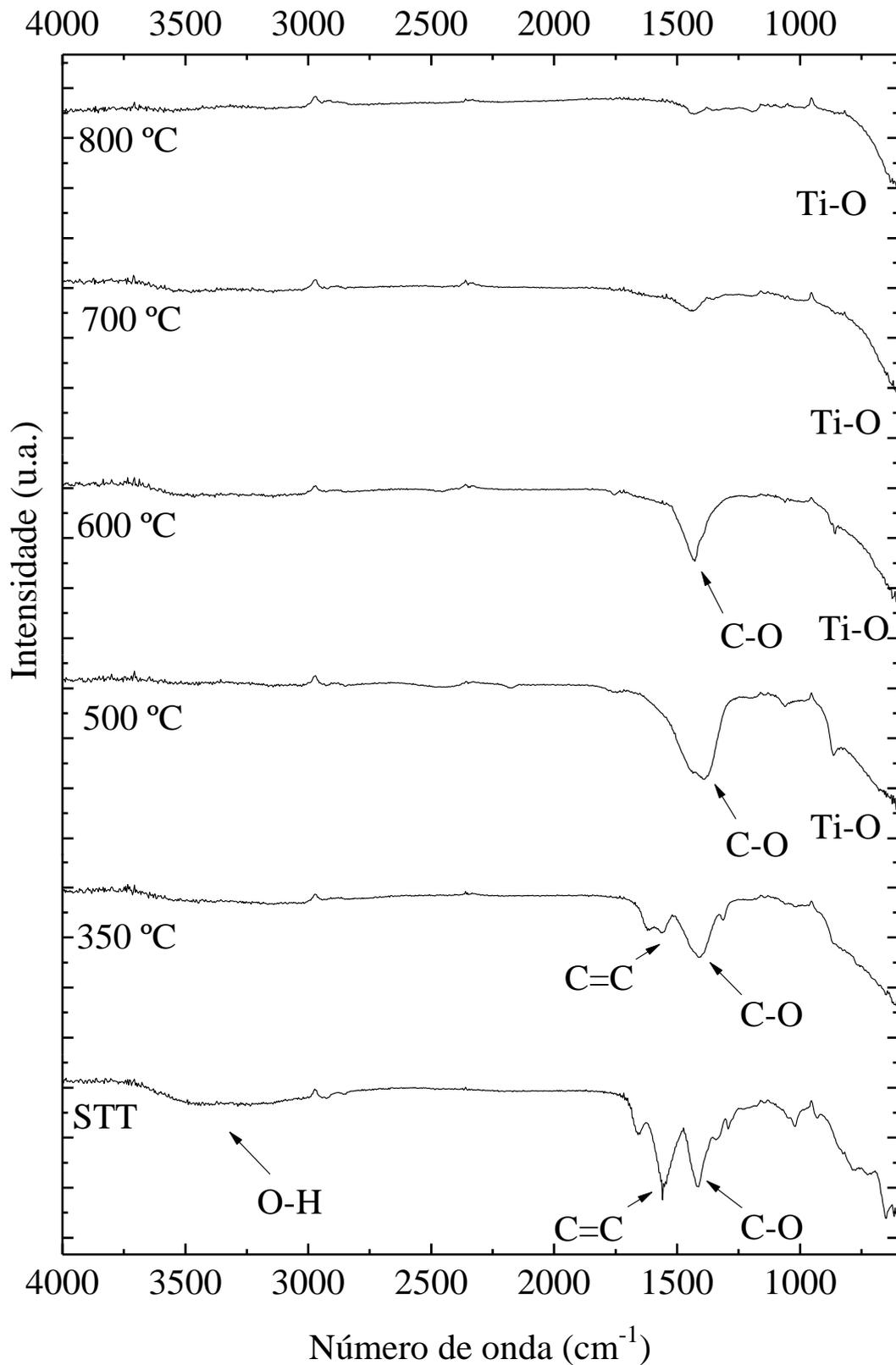


Figura 6.4: Espectro de FTIR do BST20 em diferentes temperaturas de tratamento. STT, 350 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C e 800 °C.

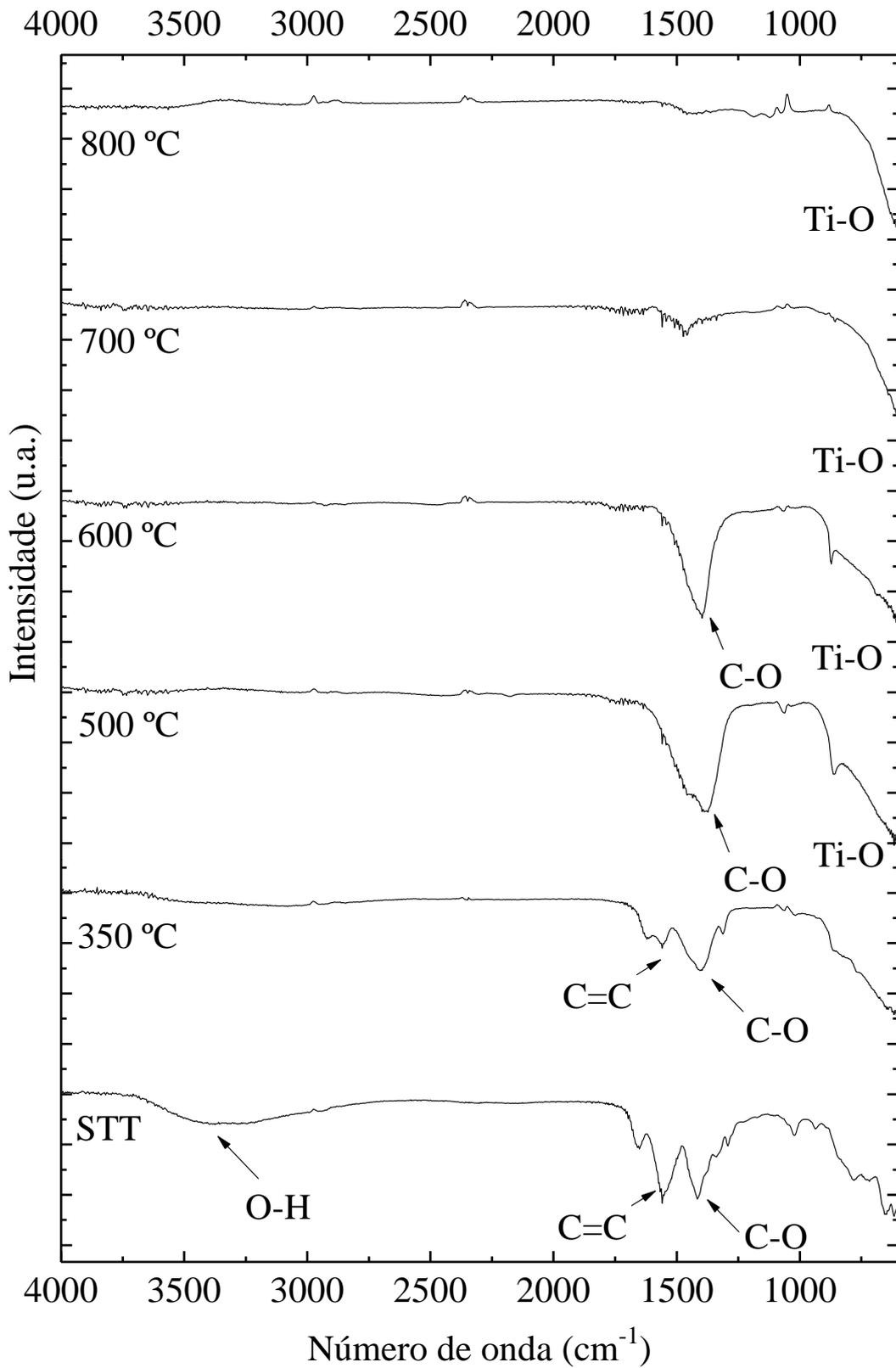


Figura 6.5: Espectro de FTIR do BST30 em diferentes temperaturas de tratamento. STT, 350 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C e 800 °C.

A fim de analisar as alterações nas fases presentes e determinar a temperatura de formação da fase cerâmica de interesse, foi realizada a análise de difração de raios X. No difratograma mostrado na Figura 6.6, os ângulos identificados com a linha tracejada e o símbolo (\*) são atribuídos a fases correspondentes à ficha de referência 01-075-0215 ICSD, *Barium Titanium Oxide* ( $\text{BaTiO}_3$ ) de estrutura cúbica, do grupo espacial  $\text{Pm-3m}$ <sup>[69]</sup>. De acordo com o diagrama de fases do BST<sup>[23]</sup> essa formulação do material deveria apresentar fase tetragonal, porém outros trabalhos<sup>[70]</sup> relatam que o BT possui uma razão tetragonal ( $c/a \sim 1,011$ ) muito sutil em temperatura ambiente.

No difratograma (d) os picos identificados pelo símbolo # são da fase carbonato de bário ( $\text{BaCO}_3$ ), cuja ficha catalográfica possui código de referência 00-044-1487 ICSD, *Witherite*, de estrutura ortorrômbica, do grupo espacial  $\text{Pmcn}$ .

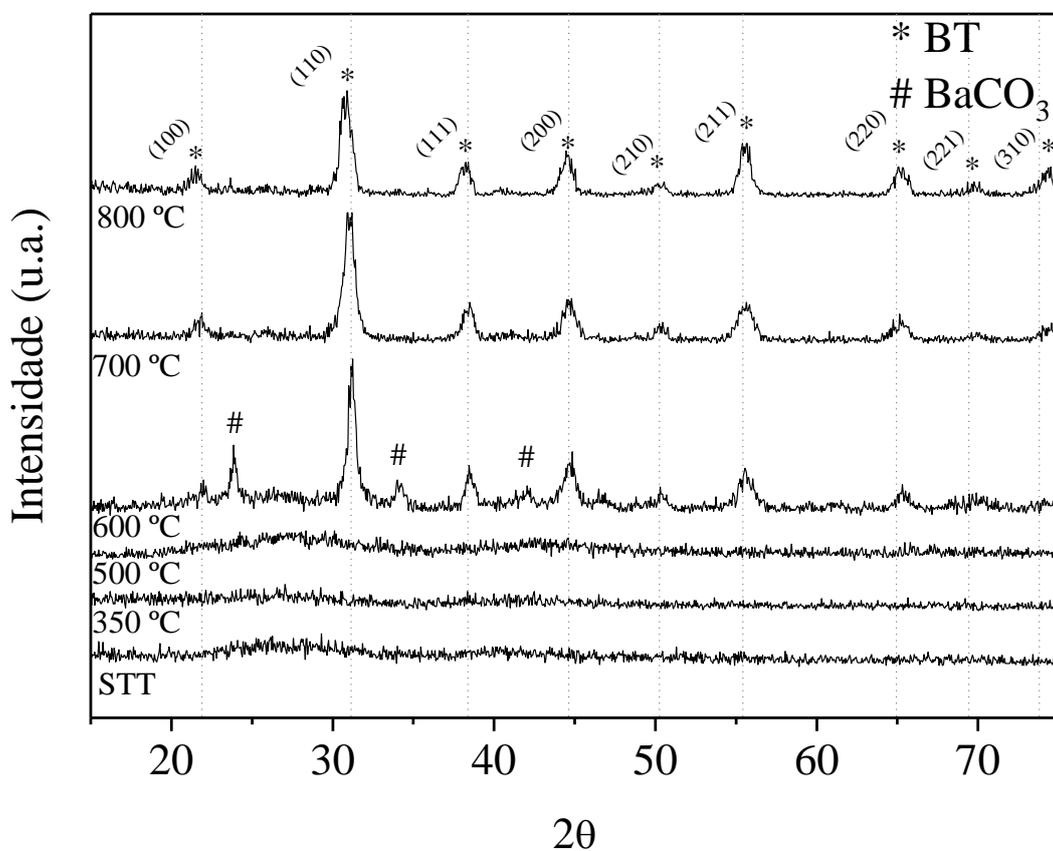


Figura 6.6: DRX das fibras de BT, em diferentes temperaturas de tratamento térmico. STT, 350 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C e 800 °C.

O difratograma da amostra BST10 é apresentado na Figura 6.7, os ângulos identificados com a linha tracejada e o símbolo (\*) são atribuídos a fases correspondentes ao BST10<sup>[71]</sup>. Observa-se que na temperatura de 800 °C (e) o material apresenta cristalinidade, e exibe picos que correspondem à fase tetragonal. O material tratado a 600 °C apresenta o principal pico característico do carbonato de bário (BaCO<sub>3</sub>). Contudo, com o aumento da temperatura de tratamento térmico à 800 °C, observa-se que se promoveu de maneira eficiente a decomposição deste carbonato.

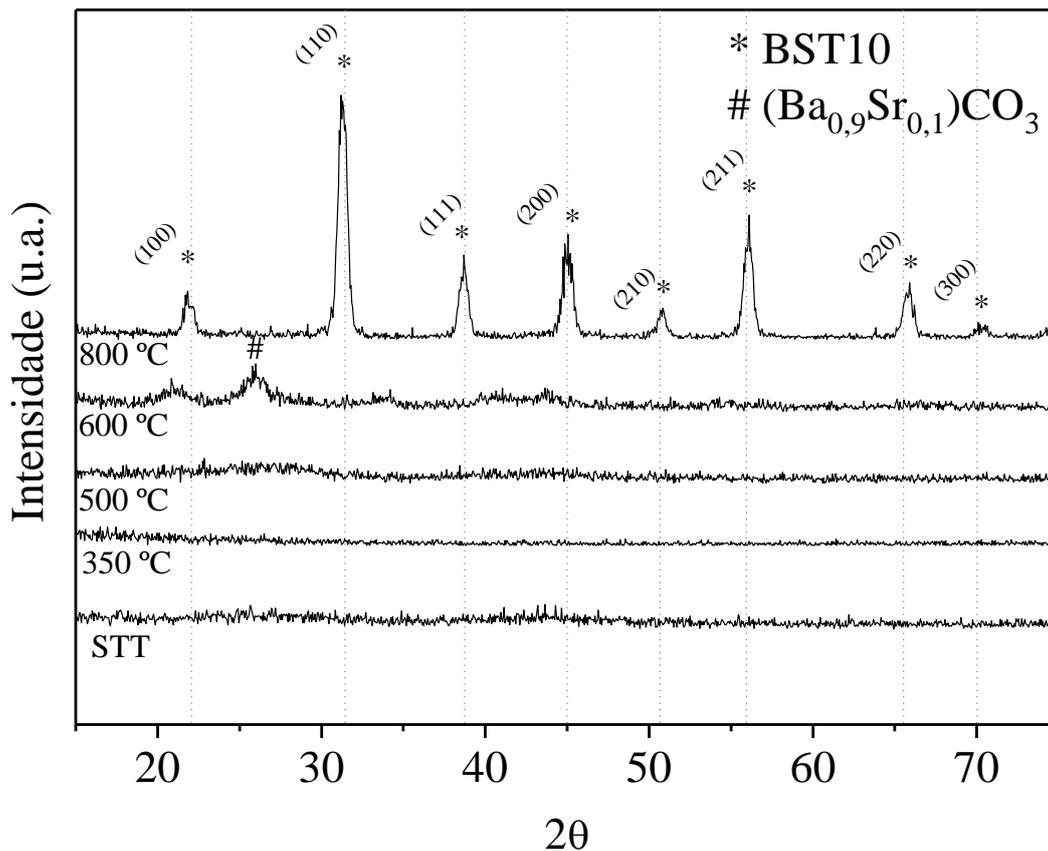


Figura 6.7: DRX das fibras de BST10, em diferentes temperaturas de tratamento térmico. STT, 350 °C, 500 °C, 600 °C e 800 °C.

Para o BST20 o difratograma encontra-se na Figura 6.8. Os ângulos identificados com a linha tracejada e o símbolo (\*) são atribuídos a fases correspondentes ao BST20<sup>[72]</sup>. É possível observar que para as fibras sem tratamento térmico (STT) e tratadas a 350 e 500 °C não houve a formação de fases cristalinas. A partir de 600 °C pode-se observar o início da formação das fases cristalinas com o surgimento dos primeiros picos característicos do BST. As fibras tratadas termicamente a 800 °C apresentaram uma única fase cristalina presente, o BST20<sup>[72]</sup>.

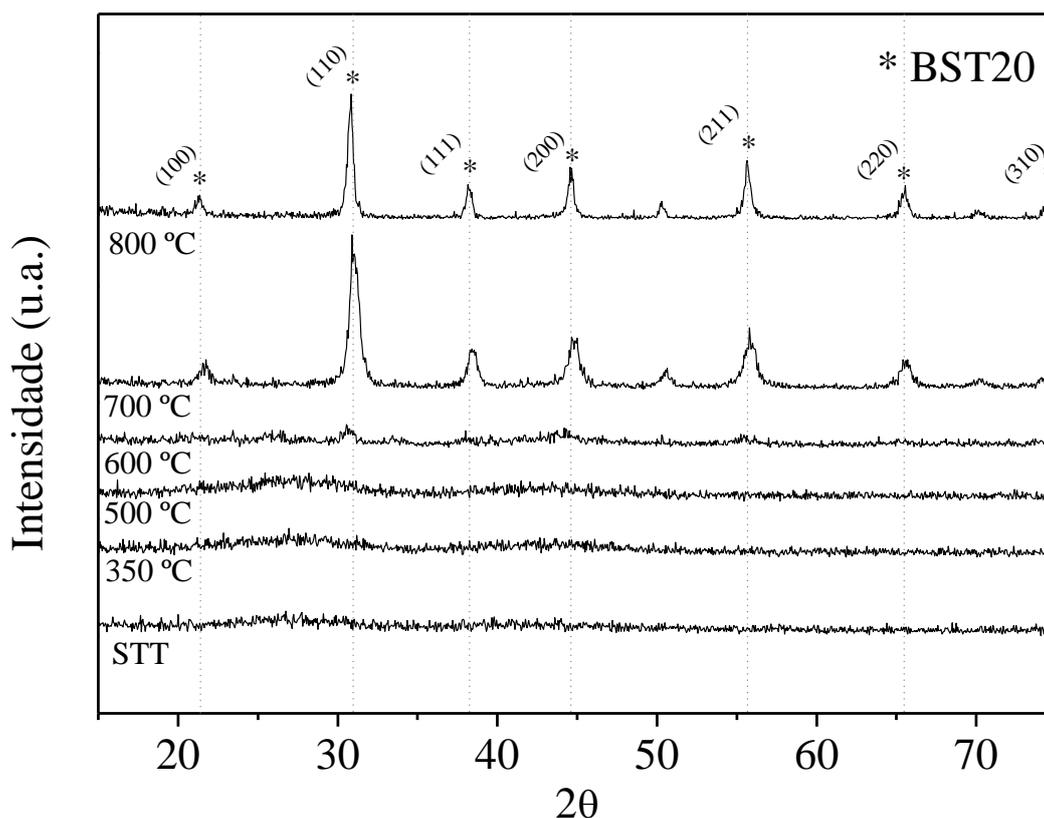


Figura 6.8: DRX das fibras de BST20, em diferentes temperaturas de tratamento térmico. STT, 350 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C e 800 °C.

Através da análise da Figura 6.9 é possível observar que para as fibras sem tratamento térmico (STT) e tratadas a 350 e 500 °C não houve a formação de fases cristalinas e o material apresenta um halo amorfo característico em 23°. Os ângulos identificados com a linha tracejada e o símbolo (\*) são atribuídos a fases correspondentes ao BST30<sup>[73]</sup>. A partir de 600 °C pode-se observar o início da formação das fases cristalinas com o surgimento dos primeiros picos característicos do BST. As fibras tratadas termicamente a 800 °C apresentaram uma única fase cristalina, referente ao BST com 0,33 de teor de estrôncio, ficha catalográfica ICSD 01-089-0274, de estrutura tetragonal do grupo espacial P4mm. Estes resultados estão de acordo com as análises de DSC que mostram a cristalização do BST30 em 728 °C.

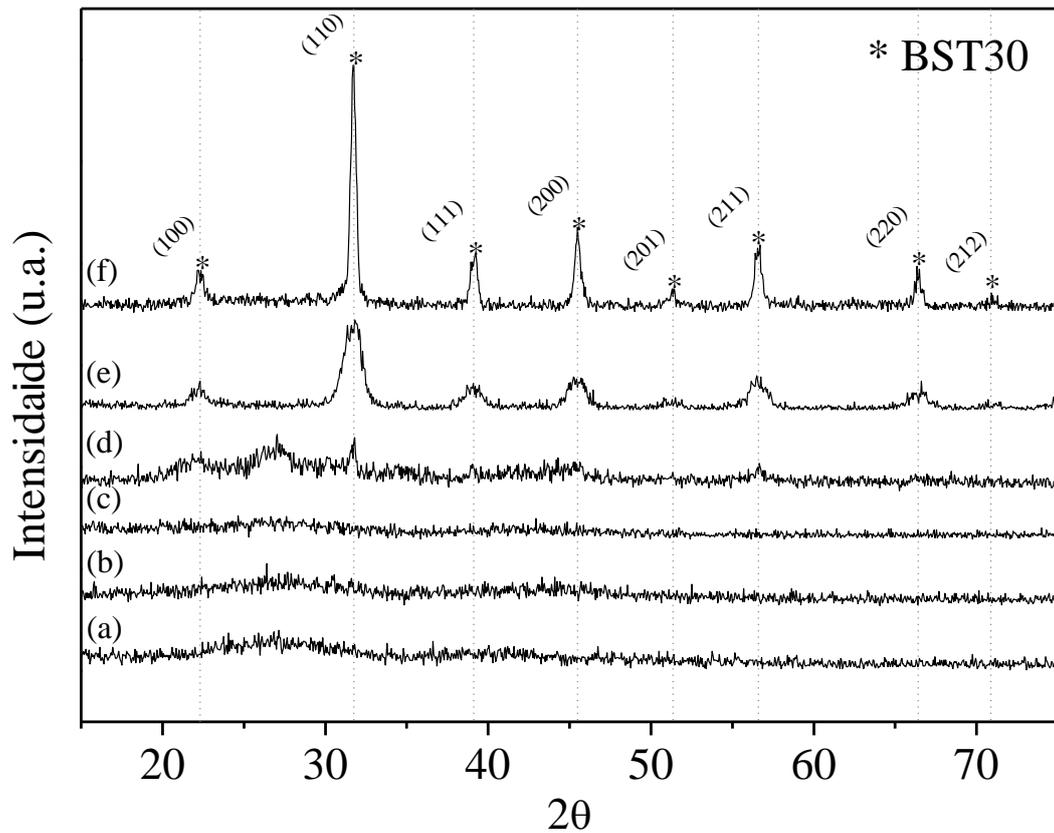


Figura 6.9: DRX das fibras de BST0,30, em diferentes temperaturas de tratamento térmico. (a) STT, (b) 350 °C, (c) 500 °C, (d) 600 °C, (e) 700 °C e (f) 800 °C.

A Figura 6.10 apresenta uma comparação entre o BT, BST10, BST20 e BST30 tratados termicamente a 800 °C. Pode-se notar que com o aumento da quantidade do estrôncio no material há um sutil deslocamento dos picos para a direita. Isto indica, provavelmente, que o estrôncio, por ser um íon menor que o bário, causa um aumento na distorção da rede, aumentando assim sua razão tetragonal.

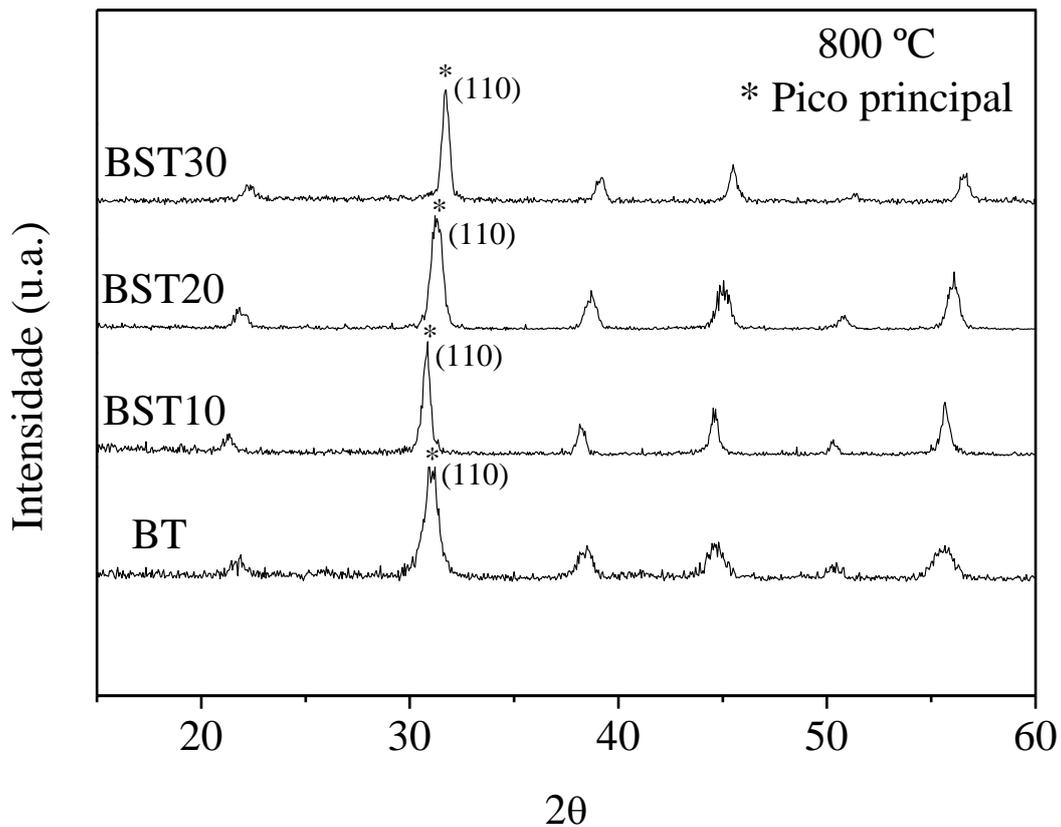


Figura 6.10: DRX das fibras obtidas com diferentes composições tratadas termicamente a 800 °C. (a) BT, (b) BST10, (c) BST20 e (d) BST30.

Os valores de  $\beta$  e  $\theta$ , para calcular o diâmetro médio dos cristalitos, foram obtidos através do *software* OriginPro 8 ajustando uma curva Gaussiana ao pico referente ao plano cristalino (110) das amostras com maior cristalinidade, ou seja, tratadas termicamente a 800 °C, como mostrado na Figura 6.11.

Na Tabela 6.1 e na Figura 6.12 têm-se os diâmetros médios de cristalitos calculados pela equação de Scherrer utilizando o ajuste realizado.

Pela análise da Figura 6.12 é possível observar que com o aumento do teor de estrôncio levou a um aumento do tamanho de cristalito. Este fato está relacionado, provavelmente, ao tamanho reduzido do íon  $\text{Sr}^{2+}$  em relação ao  $\text{Ba}^{2+}$ , favorecendo assim uma difusão acelerada e a formação de grãos maiores<sup>[74]</sup>.

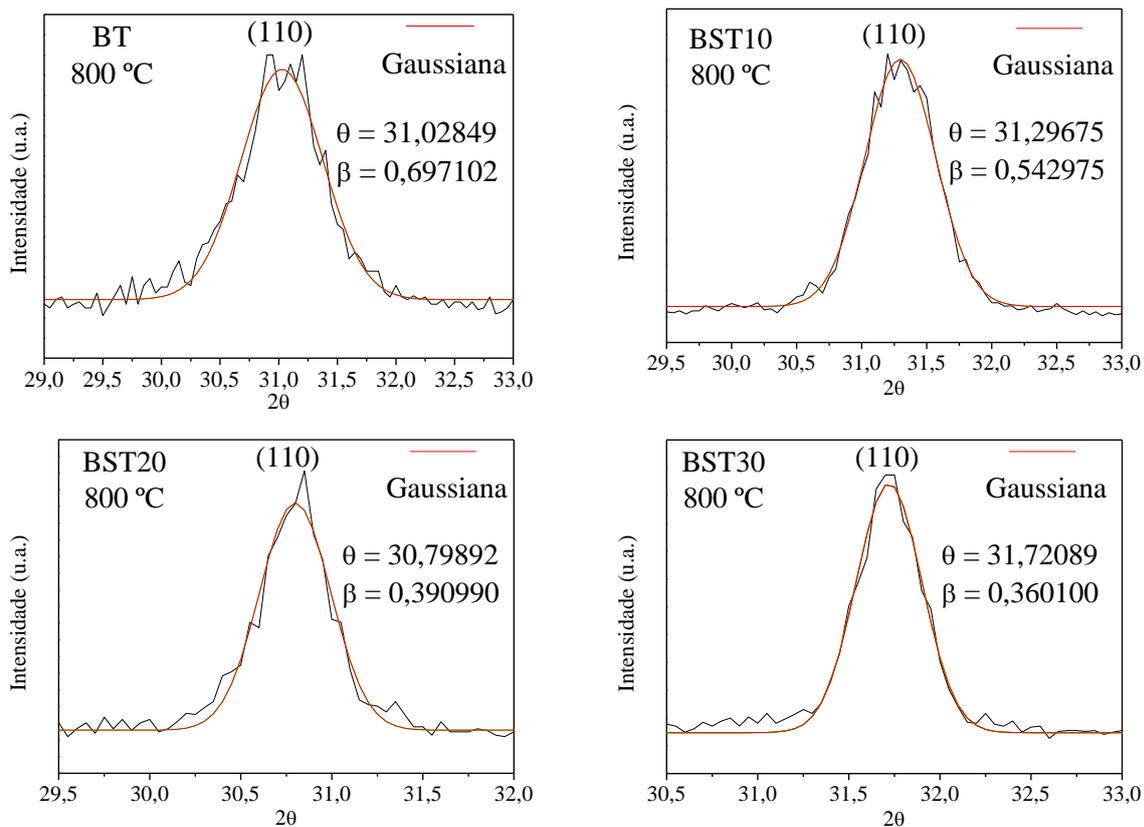


Figura 6.11: Ajuste de curva Gaussiana no principal pico do DRX das fibras obtidas com diferentes composições tratados termicamente a 800 °C.

Tabela 6.1: Tamanho de cristalito calculado pelo método de Scherrer das amostras tratadas termicamente a 800 °C.

	$\beta$ (graus)	$\beta$ (rad)	$\theta$ (graus)	$\theta$ (rad)	$D_c$ (nm)
<b>BT</b>	0,6971	0,0121	31,02	0,541	13,16
<b>BST10</b>	0,5429	0,0094	31,29	0,546	16,95
<b>BST20</b>	0,3909	0,0068	30,79	0,537	23,41
<b>BST30</b>	0,3601	0,0062	31,72	0,553	25,67

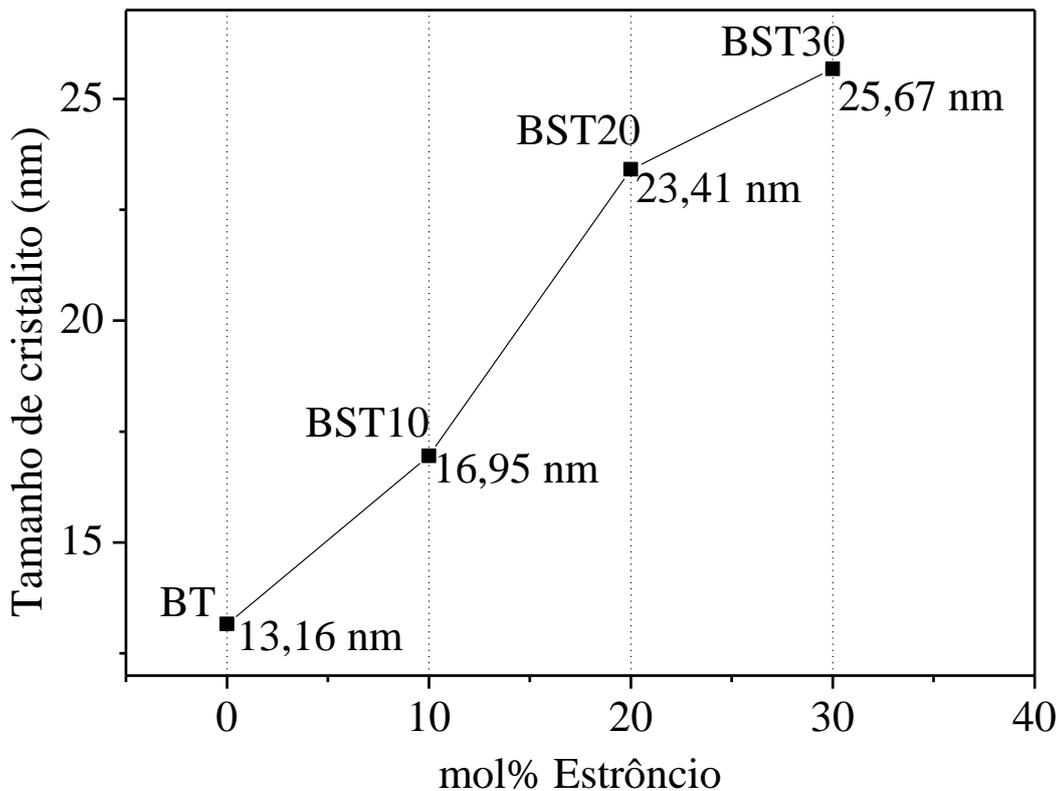
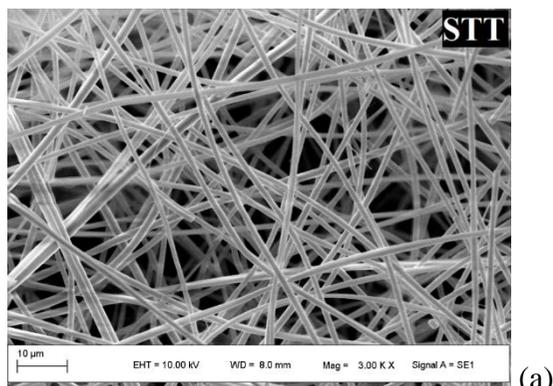


Figura 6.12: Correlação entre tamanho médio de cristalito e adição de estrôncio na estrutura do material.

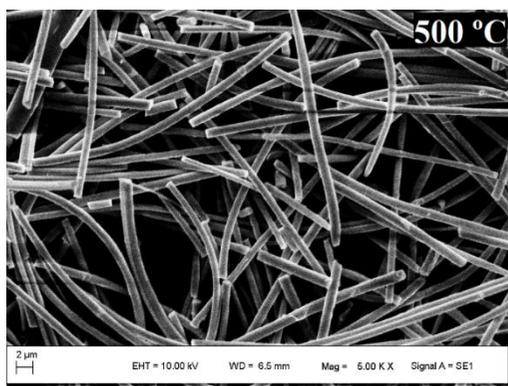
As imagens das Figuras 6.13; 6.14, 6.15 e 6.16 apresentam imagens de microscopia eletrônica de varredura para as fibras BT, BST10, BST20 e BST30, respectivamente. De uma maneira geral, as fibras sintetizadas apresentam uma superfície lisa e em sua grande maioria homogênea. Nota-se que com o aumento da temperatura de tratamento térmico as fibras se tornam mais frágeis, quebrando mais facilmente, e há uma diminuição no diâmetro médio das fibras. Isto se deve, provavelmente, à remoção do veículo polimérico e decomposição dos sais precursores<sup>[75]</sup>. Percebe-se também uma tendência de diminuição do diâmetro das fibras com o acréscimo das frações de estrôncio no material, possivelmente devido ao aumento na condutividade elétrica que ele causa na solução polimérica<sup>[1]</sup>.

Na

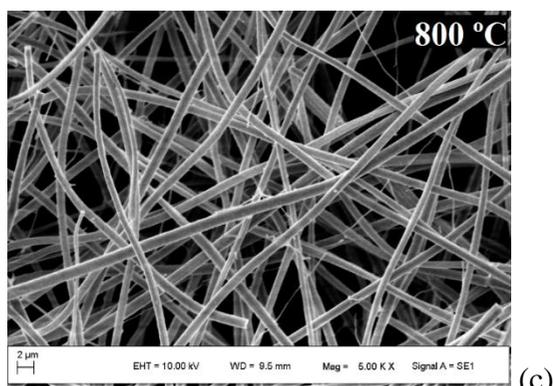
Figura 6.13 as micrografias foram realizadas para a formulação BT, onde não há frações de estrôncio. As imagens mostram que não há irregularidades na formação das fibras. Por outro lado, é possível constatar que há fibras mais finas do que outras. Esta composição apresentou, visivelmente, maior diâmetro do que as demais.



(a)

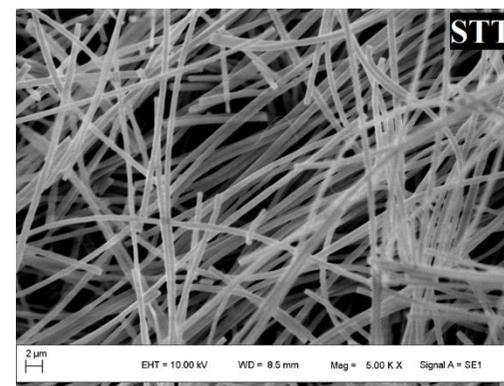


(b)

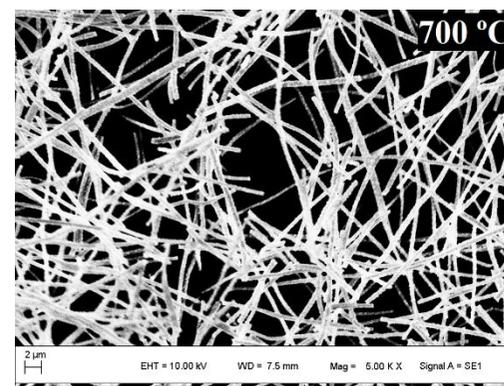


(c)

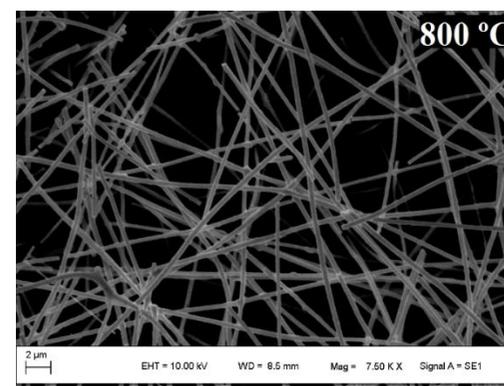
Figura 6.13: MEV das fibras de BT (a) STT (3.000x), (b) tratadas a 500 °C por 60 min (5.000x) e (c) tratadas a 800 °C por 60 min (5.000x).



(a)

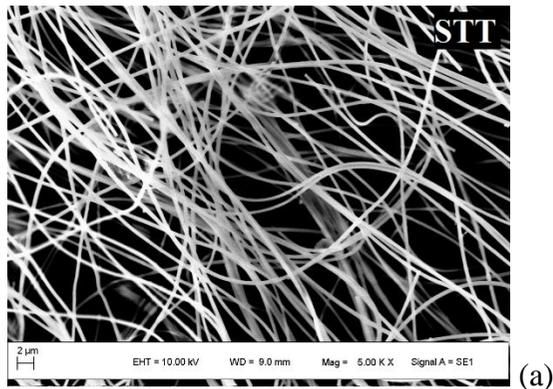


(b)

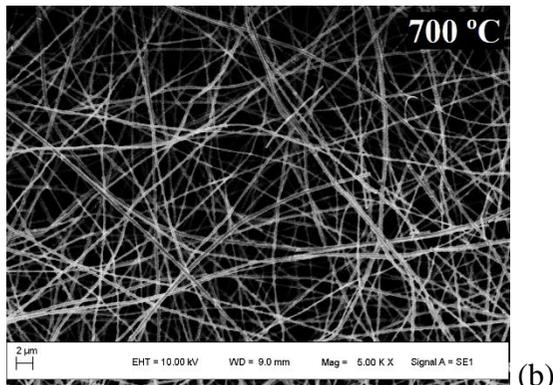


(c)

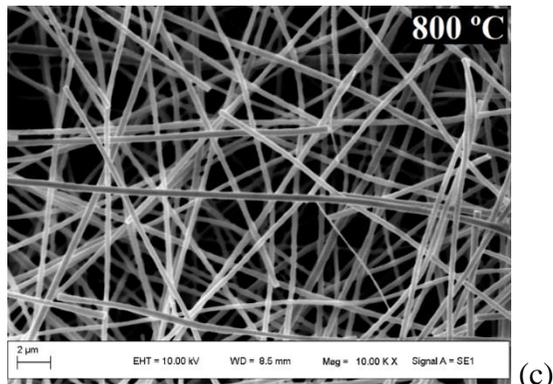
Figura 6.14: MEV das fibras de BST10 (a) STT (5.000x), (b) tratadas a 700 °C por 60 min (5.000x) e (c) tratadas a 800 °C por 60 min (7.500x).



(a)

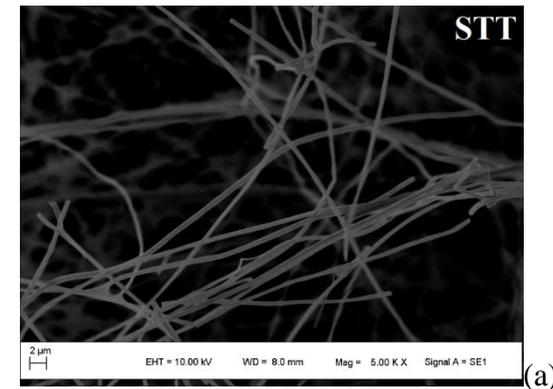


(b)

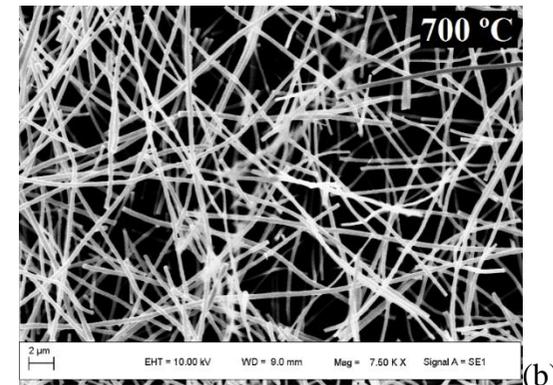


(c)

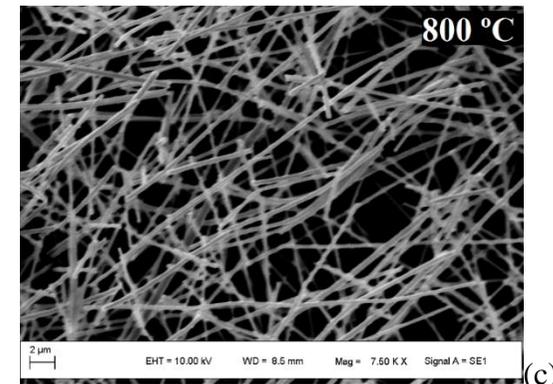
Figura 6.15: MEV das fibras de BST20 (a) STT (5.000x), (b) tratadas a 700 °C por 60 min (5.000x) e (c) tratadas a 800 °C por 60 min (10.000x).



(a)



(b)



(c)

Figura 6.16: MEV das fibras de BST30 (a) STT (5.000x), (b) tratadas a 700 °C por 60 min (7.500x) e (c) tratadas a 800 °C por 60 min (7.500x).

Através da Equação 6.1 calcula-se em porcentagem a redução do diâmetro das fibras, antes e após tratamento térmico.

$$y = 100\% - \frac{100\%Dm_{800}}{Dm_{STT}} \quad \text{Equação 6.1}$$

Onde:  $y$ ,  $Dm_{800}$  e  $Dm_{STT}$  são a redução do diâmetro em porcentagem, o diâmetro médio das fibras tratadas a 800 °C e o diâmetro médio das fibras STT, respectivamente.

A Figura 6.17 apresenta os histogramas e a distribuição do diâmetro das fibras de BT. Nota-se que há uma tendência na redução do desvio padrão ( $\sigma$ ) com o aumento da temperatura, nem sempre isto ocorre devido a quantidade de variáveis envolvidas no processo.

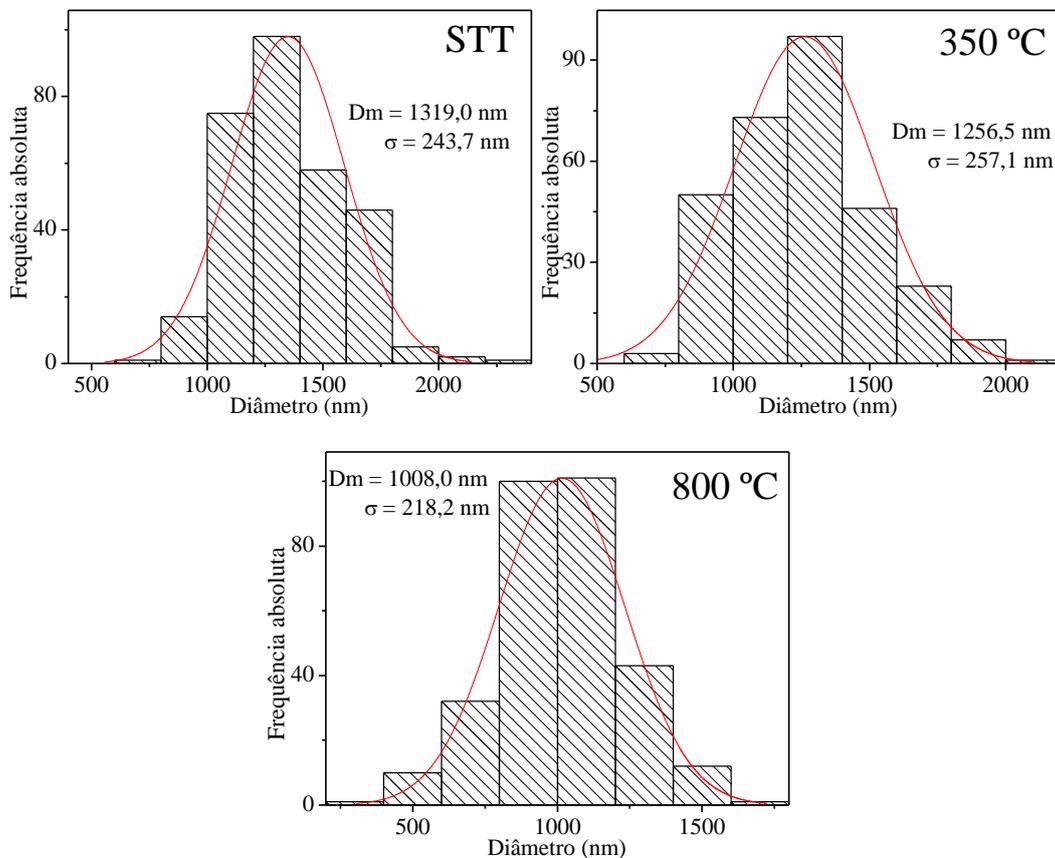


Figura 6.17: Histogramas e distribuição normal das medidas do diâmetro das fibras de BT, com diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Ao obter o diâmetro médio ( $d_m$ ) das fibras do BT e seu respectivo desvio padrão ( $\sigma$ ) observa-se o comportamento do diâmetro médio das fibras em função da temperatura de tratamento térmico: comparando-se as fibras STT com as tratadas a 800 °C houve uma redução de 311 nm, equivalentes a 23% do diâmetro médio.

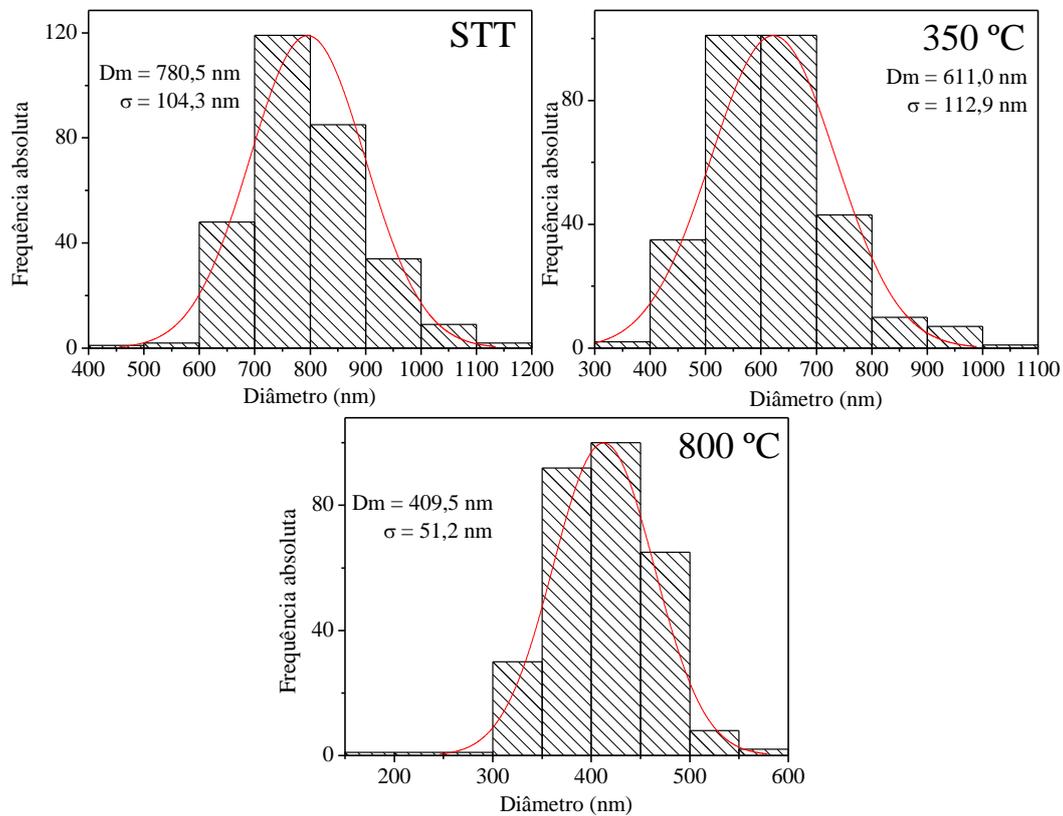


Figura 6.18: Histogramas e distribuição normal das medidas do diâmetro das fibras do BST10, com diferentes temperaturas de tratamento térmico.

No caso das fibras BST10, comparando-se os diâmetros das fibras STT e as tratadas a 800 °C houve uma redução de 371 nm, equivalentes a 47% do diâmetro médio.

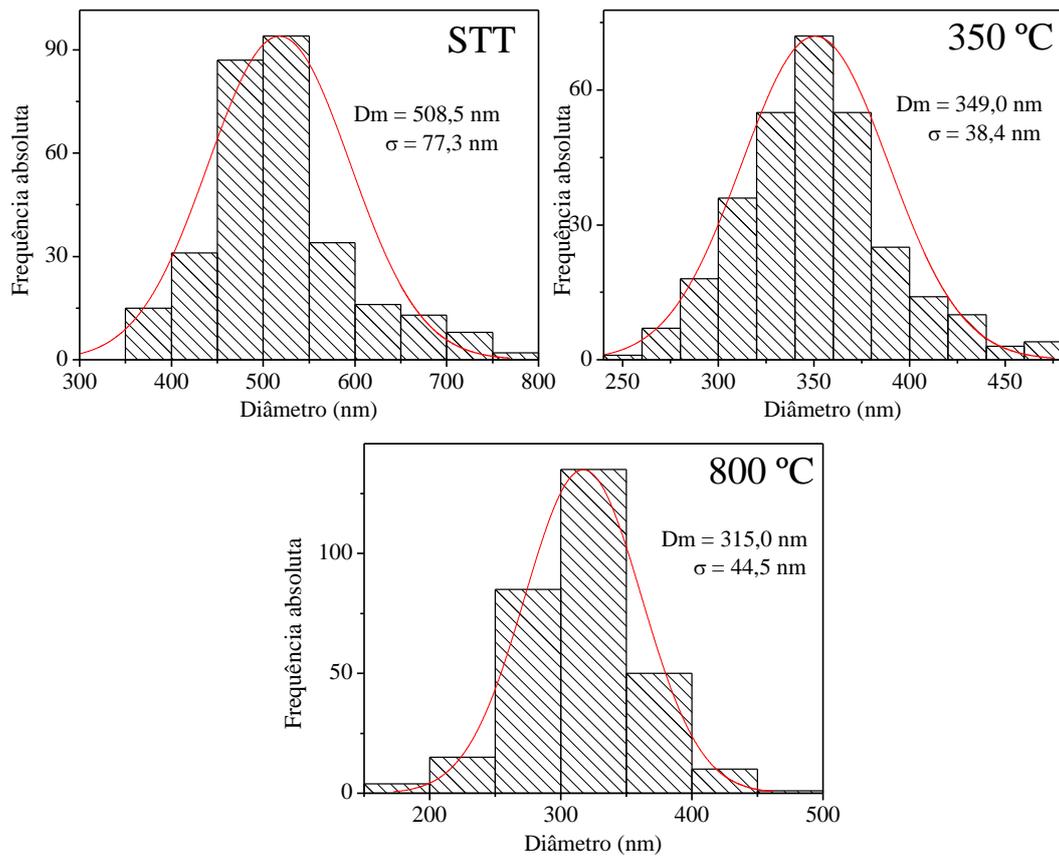


Figura 6.19: Histogramas e distribuição normal das medidas do diâmetro das fibras de BST20, com diferentes temperaturas de tratamento térmico.

No caso das fibras de formulação BST20, houve uma redução de 193,5 nm no diâmetro médio, equivalentes a 38%, quando as fibras são tratadas termicamente a 800 °C.

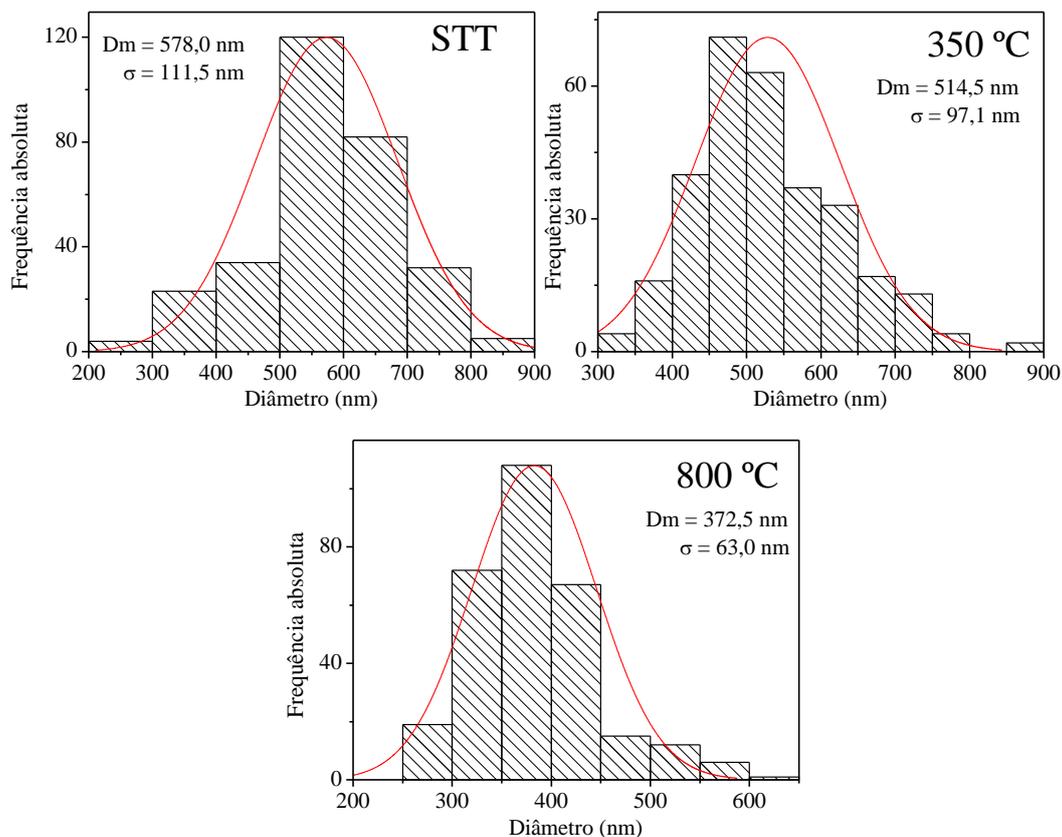


Figura 6.20: Histogramas e distribuição normal das medidas do diâmetro das fibras de BST30, com diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Comparando as amostras STT e a tratadas a 800 °C houve uma redução de 205,5 nm equivalentes a 35% do diâmetro médio.

Nesta situação, através da Tabela 6.2 é possível comparar o comportamento de redução das fibras em função da temperatura, das quatro composições estudadas neste trabalho.

Tabela 6.2: Diâmetro médio das fibras, em um grupo amostral de 300 medidas para cada amostra. Cada grupo amostral foi montado sobre 4 imagens de MEV, cada uma delas com 75 medidas aferidas.

<b>Amostra</b>	<b>STT (nm)</b>	<b>350 °C (nm)</b>	<b>800 °C (nm)</b>
<b>BT</b>	1319,0 ± 243,7	1256,5 ± 257,1	1008,0 ± 218,2
<b>BST10</b>	780,5 ± 104,2	611,0 ± 112,9	409,5 ± 51,2
<b>BST20</b>	508,5 ± 77,3	349,0 ± 38,4	315,0 ± 44,5
<b>BST30</b>	578,0 ± 111,5	514,5 ± 97,1	372,5 ± 63,0

Na Figura 6.21, pode-se observar e comparar graficamente a redução de diâmetros entre as amostras estudadas. Foram escolhidos como pontos no gráfico as temperaturas STT, 350 °C e 800 °C que são pontos equivalentes para todas as amostras.

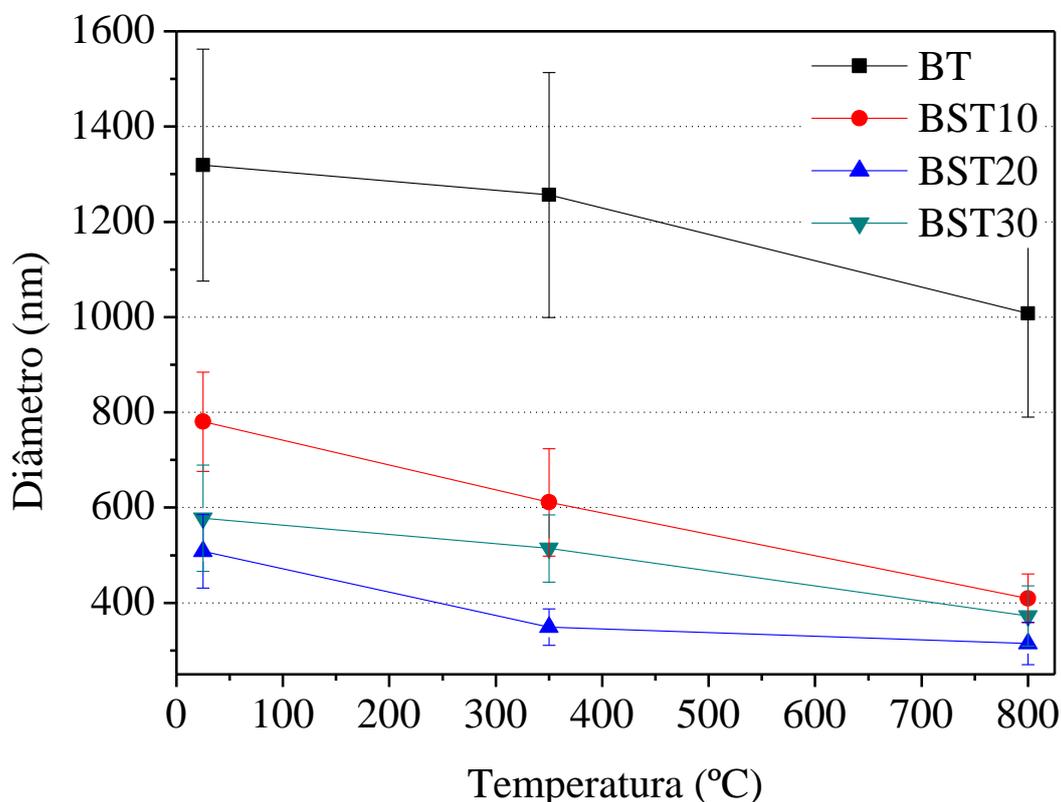


Figura 6.21: Curva comparativa de redução de diâmetro médio entre as amostras BT, BST10, BST20 e BST30.

Observa-se também que as fibras STT, assim como as que foram tratadas termicamente, apresentam uma tendência a possuir um diâmetro menor frente ao acréscimo de estrôncio. Isto está provavelmente relacionado à condutividade do gel precursor, no qual a adição de estrôncio a eleva ou as condições climáticas, haja vista, que as amostras foram preparadas em dias diferentes<sup>[1, 39, 42, 43]</sup>.

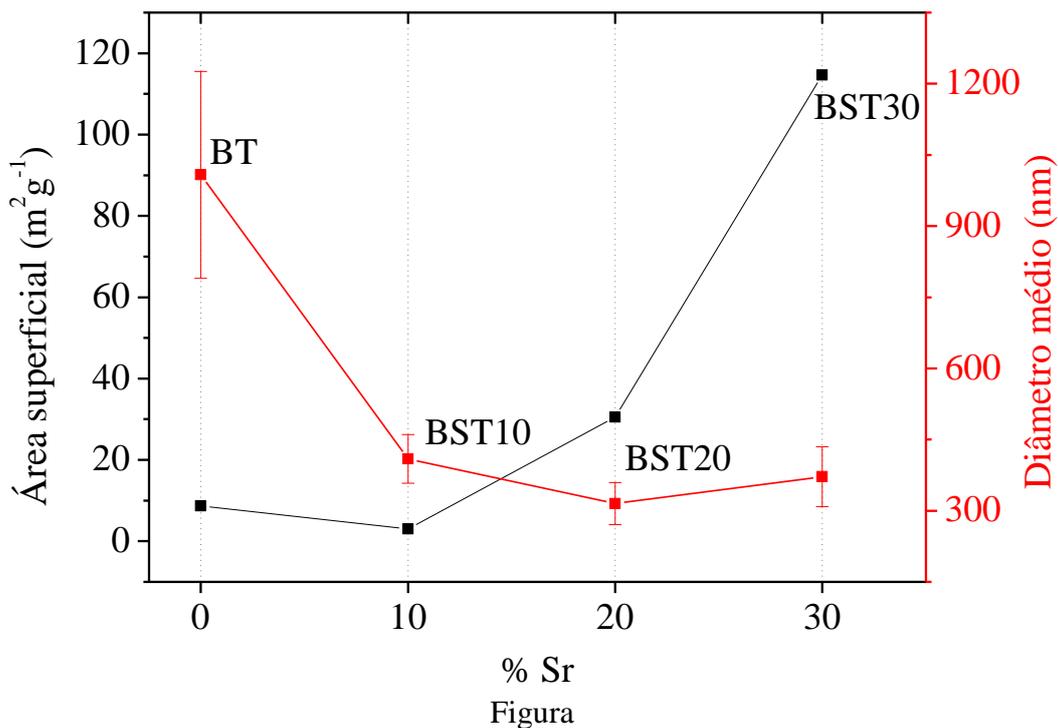
## 6.1 ÁREA SUPERFICIAL

As áreas superficiais específicas das amostras tratadas a 800 °C encontram-se na Tabela 6.3 e Figura 6.23. Em menores temperaturas, onde há presença do veículo polimérico, não é possível determinar por adsorção de N<sub>2</sub>, pois este não é adsorvido na superfície quando o polímero está presente.

Pode-se perceber que há uma tendência em aumentar a área superficial específica com a redução do diâmetro médio da fibra.

Tabela 6.3: Área superficial das amostras tratadas termicamente a 800 °C

Amostra	$Dm_{800}$ (nm)	BET ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )
BT	1008,0 ± 218,2	8,6
BST10	409,5 ± 51,2	3,0
BST20	315 ± 44,5	30,4
BST30	372 ± 63,0	114,6



Na

## 6.2 CURVAS GALVANOSTÁTICAS DE CARGA E DESCARGA

Na Figura 6.23 a) se mostra as curvas de capacidade elétrica específica em função da densidade de corrente. Pode se apreciar que a amostra BST10 apresenta uma baixa capacidade elétrica ao qual é concordante com a baixa área superficial deste material (ver Tabela 6.3). De acordo a  $CDL = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 S}{d}$  Equação 4.1, a capacidade elétrica é proporcional a área superficial do material. Por tanto, é de se esperar que este material tenha uma contribuição praticamente nula

na capacidade elétrica total de um compósito BST10 mais carvão ativado (20BST10CA). No caso do carvão ativado (CA) (Figura 6.23 b), a capacidade elétrica determinada é perto de  $70 \text{ F g}^{-1}$  para baixas densidades de corrente diminuindo a medida que aumenta a densidade de corrente. Esta capacidade mais alta é concordante a elevada superfície específica deste material ( $756 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). No caso do composto 20BST10CA a capacidade elétrica específica a baixas correntes dá um máximo de  $33 \text{ F g}^{-1}$ . Evidentemente, com a adição do BST10 ocorre um efeito negativo na capacidade elétrica total. Isto é de se esperar, como visto anteriormente o material BST10 tem uma baixa capacidade elétrica. Se no cálculo da capacidade elétrica por unidade de massa (capacidade específica) do composto não considerarmos a massa de BST10 e só considerarmos a do carvão (80% da massa total do eletrodo), então essa capacidade elétrica específica aumentaria de 33 para  $41 \text{ F g}^{-1}$ . Ainda tendo em conta esta consideração, a capacidade específica determinada para o material de carbono é menor para o caso do composto do que quando a capacidade medida para o carvão ativado puro. Portanto, pode se concluir que o material BST10 tem um efeito negativo no aumento da capacidade elétrica do carvão. Este efeito negativo pode estar vinculado com a baixa área superficial do material e talvez com o fato deste material ter uma baixa condutividade elétrica (uma baixa condutividade elétrica pode ter um efeito negativo na formação da dupla camada eletroquímica <sup>[54]</sup>).

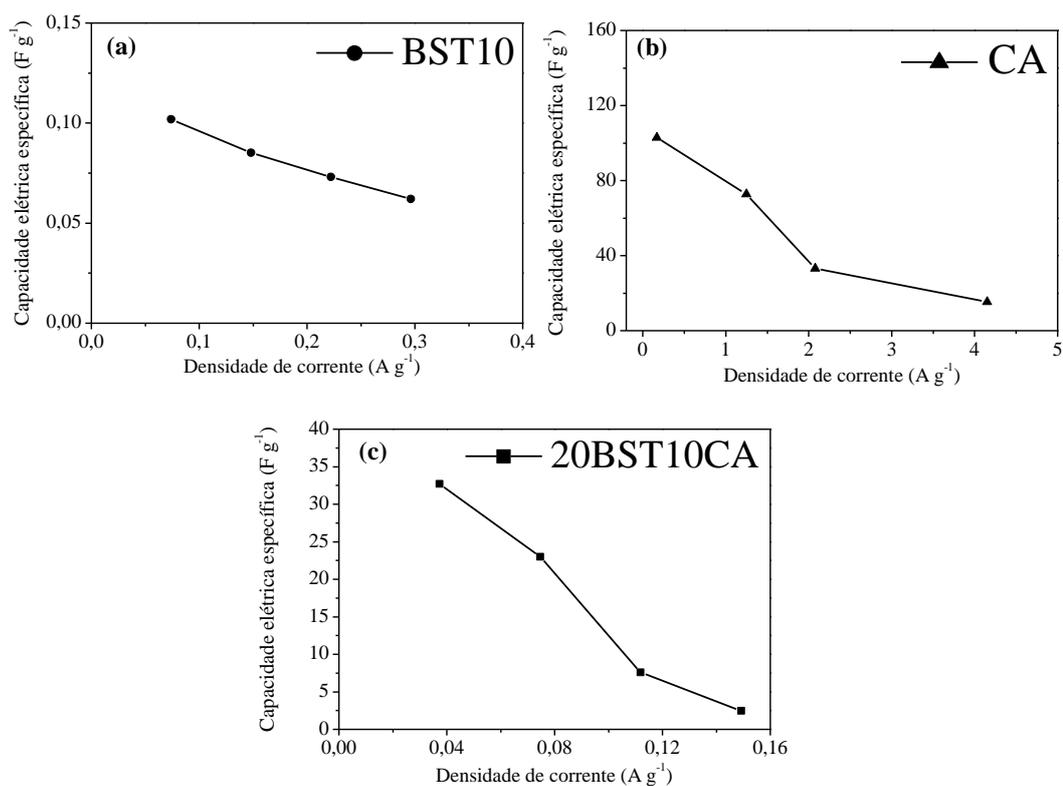


Figura 6.23: Capacidade elétrica específica vs. densidade de corrente para as diferentes amostras analisadas.

### 6.3 VOLTAMETRIA CÍCLICA

As amostras foram analisadas por voltametria cíclica em solução de 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na faixa de potencial de -0,2 até 0,8 V vs Ag/AgCl e seus voltamogramas são apresentados na Figura 6.24. Nas voltametrias também se pode observar que a amostra BST10 tem uma baixa capacidade elétrica (a corrente desenvolvida na parte mais horizontal da curva é muito baixa), que é menor ao do composto 20BST10CA e também ao do carvão puro. Além disso, no caso da amostra BST10 pode se observar que a corrente aumenta muito rapidamente a partir de um potencial de aproximadamente 0,5 V vs. Ag/AgCl. Este aumento é provavelmente devido a decomposição do eletrólito ao qual não deveria ocorrer para potenciais tão baixos<sup>[54]</sup>. Isto não é observado no caso do carvão puro (ver Figura 6.24 b). Fica demonstrado então, que o material BST10 favorece a decomposição eletroquímica do eletrólito.

A ausência de picos nos voltamogramas de todas as amostras demonstra que não tem reações pseudocapacitivas (reações redox reversíveis) que possam contribuir na capacidade elétrica total dos materiais.

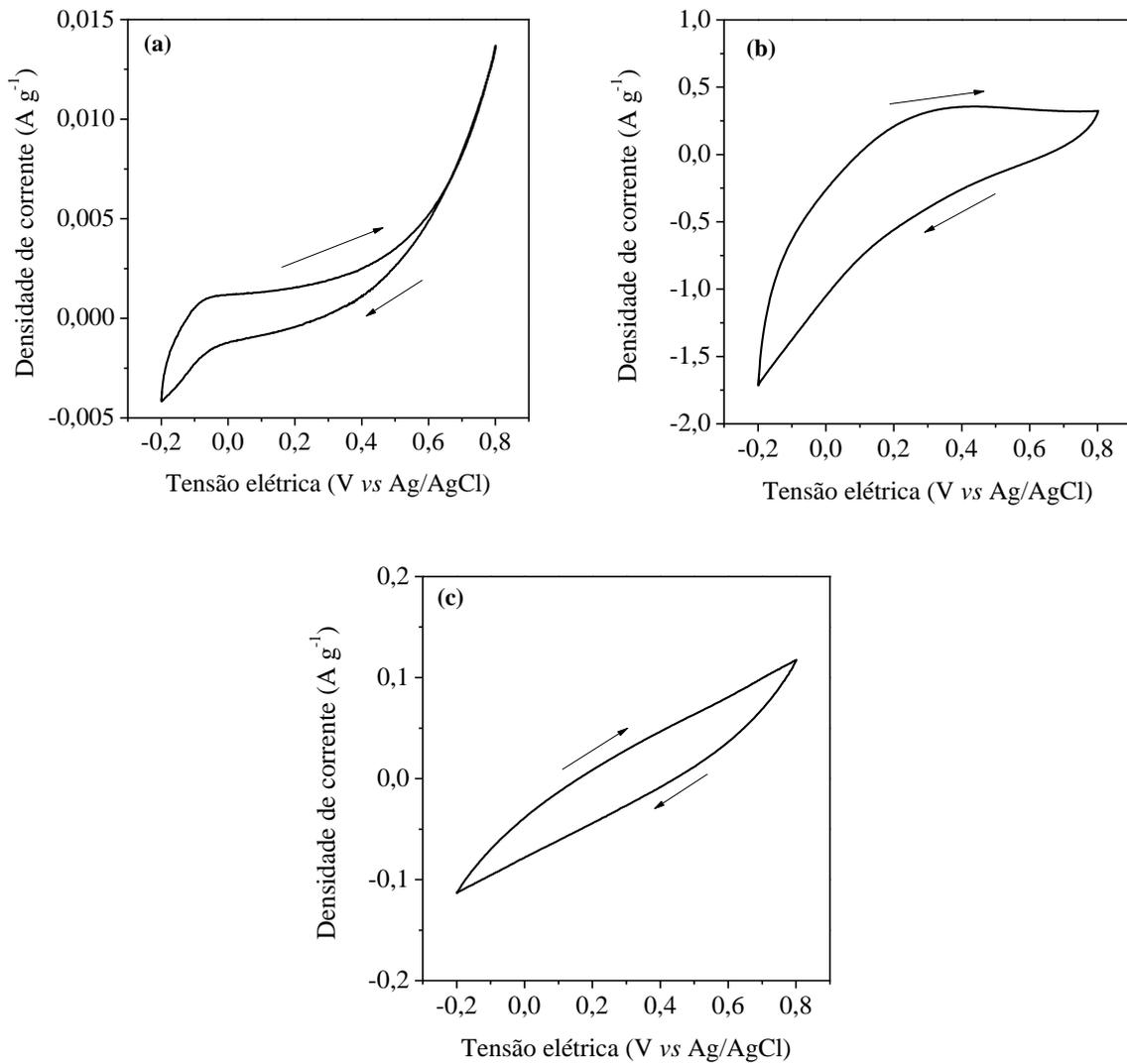


Figura 6.24: Curvas de voltametria cíclica obtidas em solução 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para as amostras: a) BST10, b) CA e c) 20BST10CA.

## 7 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, é possível inferir as seguintes conclusões:

### **Quanto à obtenção das fibras pelo processo de *electrospinning*:**

\* Foram obtidas fibras de  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Ba}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{TiO}_3$ ,  $\text{Ba}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{TiO}_3$  e  $\text{Ba}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{TiO}_3$  pelo método de *electrospinning*.

\* O tratamento térmico, definido conforme a resposta das fibras à termogravimetria, foi composto por dois patamares de temperatura. O primeiro, a 350 °C por 30 min, para assegurar a remoção da maior parte do veículo orgânico e o segundo, em 500 °C, 600 °C, 700 °C ou 800 °C por 60 min, para se verificar a cristalização do BST.

### **Caracterização das fibras:**

\* Após o tratamento térmico, 800 °C, as fibras apresentaram redução média de 36% atingindo um diâmetro médio de 1,0  $\mu\text{m}$  (BT), 0,4  $\mu\text{m}$  (BST10) e 0,3  $\mu\text{m}$  (BST20 e BST30).

\* A alteração estequiométrica exercido sobre as fibras, resultou em uma influência sobre o diâmetro. As fibras com maior concentração de estrôncio apresentaram menores diâmetros médio.

\* A perovskita, fase cristalográfica desejada, foi alcançada para todas as composições estudadas neste trabalho.

\* A adição de estrôncio afeta diretamente no tamanho dos cristalitos. Dentro das composições estudadas o BST30 apresentou maior tamanho de cristalito (~26 nm) enquanto que o BT apresentou o menor tamanho (~13 nm) calculado.

### **Caracterização eletroquímica:**

\* A amostra BST10 apresentou uma baixa capacidade elétrica específica. Este material também tem um efeito negativo na capacidade elétrica do CA e no composto 20BST10CA. Além disso, o BST10 favorece a decomposição eletroquímica do eletrólito a menores potenciais.

## **8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Recomenda-se que um estudo minucioso sobre a correlação entre tamanho de cristalito e fração molar de estrôncio seja realizado. Com tratamentos térmicos além de 800 °C.

Nesta mesma linha de raciocínio cabe investigar também a taxa na qual o diâmetro médio da fibra diminui em relação a temperatura de tratamento térmico, aplicando temperaturas acima das estudadas neste trabalho.

Estudar as propriedades eletroquímicas das composições BT, BST20 e BST30 e compará-las.

Investigar, também, a forma como a corrente elétrica se propaga no material através de espectroscopia de impedância.

## 9 REFERÊNCIAS

- [1] Biana Souza Faraco. *Fibras nanoestruturadas de titanato de bário e estrôncio: Síntese por electrospinning e caracterização microestrutural*. PhD thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2013.
- [2] WD Callister. *Material Science and Engineering: An Introduction*. Department of Metallurgical Engineering The University of Utah, 7 edition, 2007.
- [3] Tsung-Fu Yao, Andrew Duenner, and Michael Cullinan. In-line metrology of nanoscale features in semiconductor manufacturing systems. *Precision Engineering*, 47:147–157, 2017.
- [4] Shui Fa Shen, Mei Li Xu, Dong Bao Lin, and Hai Bo Pan. The growth of urchin-like  $\text{Co}_3\text{O}_4$  directly on sensor substrate and its gas sensing properties. *Applied Surface Science*, 396:327–332, 2017.
- [5] Byung-Han Ko, Sanggeuk Jeong, Dongjoon Kim, No-Cheol Park, and Young-Pil Park. Identification of the electromechanical material properties of a multilayer ceramic capacitor. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2017.
- [6] Ourania-Menti Goudouri, Eleana Kontonasaki, Lambrini Papadopoulou, Marianthi Manda, Panagiotis Kavouras, Konstantinos S Triantafyllidis, Maria Stefanidou, Petros Koidis, and Konstantinos M Paraskevopoulos. An experimental bioactive dental ceramic for metal-ceramic restorations: Textural characteristics and investigation of the mechanical properties. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 66:95–103, 2017.
- [7] Jacek Zmojda, Marcin Kochanowicz, Piotr Miluski, Tomasz Ragin, Dominik Dorosz, Jan Dorosz, and Andrzej Zajac. Comparative analysis of luminescent properties of  $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped optical fibers. In *17th Conference on Optical Fibres and Their Applications*, pages 1032503–1032503. International Society for Optics and Photonics, 2017.
- [8] Santi Maensiri, Wiwat Nuansing, Jutharatana Klinkaewnarong, Paveena Laokul, and Jinda Khemprasit. Nanofibers of barium strontium titanate (BST) by sol-gel processing and electrospinning. *Journal of Colloid and Interface Science*, 297(2):578–583, 2006.
- [9] Deuk Yong Lee, Kyong-Ho Lee, Myung-Hyun Lee, Nam-Ihn Cho, and Bae-Yeon Kim. Synthesis of electrospun  $\text{BaSrTiO}_3/\text{PVP}$  nanofibers. *Journal of sol-gel science and technology*, 53(1):43–49, 2010.
- [10] Y. Xia, T. Fei, Y. He, R. Wang, F. Jiang, and T. Zhang. Preparation and humidity sensing properties of  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$  nanofibers via electrospinning. *Materials Letters*, 66(1):19–21, 2012.

- [11] Y. Song, Y. Shen, P. Hu, Y. Lin, M. Li, and C.W. Nan. Significant enhancement in energy density of polymer composites induced by dopamine-modified  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  nanofibers. *Applied Physics Letters*, 101(15), 2012.
- [12] Y. Xia, Y. He, R. Wang, J. Feng, and T. Zhang. Humidity response property of  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$  ordered nanofiber arrays synthesized via electrospinning. *Materials Letters*, 88:43–46, 2012.
- [13] S. Liu, S. Xue, W. Zhang, J. Zhai, and G. Chen. Significantly enhanced dielectric property in PVDF nanocomposites flexible films through a small loading of surface-hydroxylated  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  nanotubes. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(42):18040–18046, 2014.
- [14] Ziyong Cheng and Jun Lin. Layered organic–inorganic hybrid perovskites: structure, optical properties, film preparation, patterning and templating engineering. *CrystEngComm*, 12(10):2646–2662, 2010.
- [15] Dae-Seop Byeon, Seong-Min Jeong, Kuk-Jin Hwang, Mi-Young Yoon, Hae-Jin Hwang, Shin Kim, and Hong-Lim Lee. Oxide ion diffusion in Ba-doped  $\text{LaInO}_3$  perovskite: A molecular dynamics study. *Journal of Power Sources*, 222:282–287, 2013.
- [16] RNSH Magalhães. *Emprego de óxidos do tipo perovskita  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$  ( $M=\text{Ce},\text{Sr}$ ) na reação de oxidação seletiva do monóxido de carbono (Selox)*. PhD thesis, Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ-RJ: Rio de Janeiro, 2010.
- [17] Francis S Galasso. *Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds: international series of monographs in solid state physics*, volume 5. Elsevier, 2013.
- [18] Djahida Talantikite and Laldja Tabi-Benziada. Phase transitions of  $\text{CaTiO}_3$  ceramics sintered with the aid of NaF and  $\text{MgF}_2$ . *Solid State Sciences*, 11(1):151–155, 2009.
- [19] A Safari, RK Panda, and VF Janas. Ferroelectricity: Materials, characteristics & applications. In *Key Engineering Materials*, volume 122, pages 35–70. Trans Tech Publ, 1996.
- [20] R Balachandran, BH Ong, HY Wong, KB Tan, and M Muhamad Rasat. Dielectric characteristics of barium strontium titanate based metal insulator metal capacitor for dynamic random access memory cell. *Int. J. Electrochem. Sci*, 7(12):11895, 2012.
- [21] SB Deshpande, PD Godbole, YB Kholam, and HS Potdar. Characterization of barium titanate:  $\text{BaTiO}_3$  (BT) ceramics prepared from sol-gel derived BT powders. *Journal of electroceramics*, 15(2):103–108, 2005.
- [22] H.V. Alexandru, C. Berbecaru, A. Ioachim, L. Nedelcu, and A. Dutu. Bst solid solutions, temperature evolution of the ferroelectric transitions. *Applied Surface Science*, 253(1):354 – 357, 2006.

- [23] Bernard Jaffe, WR Cook, H Jaffe, et al. *Piezoelectric ceramics, vol. 3*. New York Academic, 1971.
- [24] Xiaoyong Wei and Xi Yao. Nonlinear dielectric properties of barium strontium titanate ceramics. *Materials Science and Engineering: B*, 99(1):74–78, 2003.
- [25] Hui Wu, Wei Pan, Dandan Lin, and Heping Li. Electrospinning of ceramic nanofibers: fabrication, assembly and applications. *Journal of Advanced Ceramics*, 1(1):2–23, 2012.
- [26] Tomás Palacios. Applied physics: Nanowire electronics comes of age. *Nature*, 481(7380):152–153, 2012.
- [27] Hao Yan, Hwan Sung Choe, SungWoo Nam, Yongjie Hu, Shamik Das, James F Klemic, James C Ellenbogen, and Charles M Lieber. Programmable nanowire circuits for nanoprocessors. *Nature*, 470(7333):240–244, 2011.
- [28] Mecit Yaman, Tural Khudiyev, Erol Ozgur, Mehmet Kanik, Ozan Aktas, Ekin O Ozgur, Hakan Deniz, Enes Korkut, and Mehmet Bayindir. Arrays of indefinitely long uniform nanowires and nanotubes. *Nature materials*, 10(7):494–501, 2011.
- [29] David Tsivion, Mark Schvartzman, Ronit Popovitz-Biro, Palle von Huth, and Ernesto Joselevich. Guided growth of millimeter-long horizontal nanowires with controlled orientations. *Science*, 333(6045):1003–1007, 2011.
- [30] Satyanarayana VNT Kuchibhatla, AS Karakoti, Debasis Bera, and S Seal. One dimensional nanostructured materials. *Progress in materials science*, 52(5):699–913, 2007.
- [31] Candace K Chan, Hailin Peng, Gao Liu, Kevin McIlwrath, Xiao Feng Zhang, Robert A Huggins, and Yi Cui. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nature nanotechnology*, 3(1):31–35, 2008.
- [32] Robert J Hunter. *Foundations of colloid science*. Oxford University Press, 2001.
- [33] S. Bhaskar, P. S. Dobal, S. B. Majumder, and R. S. Katiyar. Growth and structural characterization of lanthanum doped lead titanate fiber. *Integrated Ferroelectrics*, 29(1-2):43–52, mar 2000.
- [34] C Jeffrey Brinker and George W Scherer. *Sol-gel science*. 1990.
- [35] Viness Pillay, Clare Dott, Yahya E Choonara, Charu Tyagi, Lomas Tomar, Pradeep Kumar, Lisa C du Toit, and Valence MK Ndesendo. A review of the effect of processing variables on the fabrication of electrospun nanofibers for drug delivery applications. *Journal of Nanomaterials*, 2013, 2013.

- [36] Bin Li, Chunqing Wang, Wei Liu, Ying Zhong, and Rong An. Synthesis of co-doped barium strontium titanate nanofibers by sol-gel/electrospinning process. *Materials Letters*, 75:207–210, 2012.
- [37] Song Lin, Run-Ze Wang, Ying Yi, Zheng Wang, Li-Mei Hao, Jin-Hui Wu, Guo-Han Hu, and Hua He. Facile and green fabrication of electrospun poly (vinyl alcohol) nanofibrous mats doped with narrowly dispersed silver nanoparticles. *International journal of nanomedicine*, 9:3937, 2014.
- [38] JM Deitzel, JD Kleinmeyer, JK Hirvonen, and NC Beck Tan. Controlled deposition of electrospun poly (ethylene oxide) fibers. *Polymer*, 42(19):8163–8170, 2001.
- [39] Seeram Ramakrishna. *An introduction to electrospinning and nanofibers*. World Scientific, 2005.
- [40] Formhals Anton. Process and apparatus for preparing artificial threads, October 2 1934. US Patent 1 975 504.
- [41] M Cloupeau and B Prunet-Foch. Electrostatic spraying of liquids: main functioning modes. *Journal of electrostatics*, 25(2):165–184, 1990.
- [42] Yury Gogotsi. *Nanotubes and nanofibers*. CRC press, 2006.
- [43] Nandana Bhardwaj and Subhas C Kundu. Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology advances*, 28(3):325–347, 2010.
- [44] Changlu Shao, Xinghua Yang, Hongyu Guan, Yichun Liu, and Jian Gong. Electrospun nanofibers of nio/zno composite. *Inorganic Chemistry Communications*, 7(5):625–627, 2004.
- [45] N Dharmaraj, HC Park, CK Kim, HY Kim, and DR Lee. Nickel titanate nanofibers by electrospinning. *Materials chemistry and physics*, 87(1):5–9, 2004.
- [46] P Viswanathamurthi, Narayan Bhattarai, HY Kim, DR Lee, SR Kim, and MA Morris. Preparation and morphology of niobium oxide fibres by electrospinning. *Chemical Physics Letters*, 374(1):79–84, 2003.
- [47] P Viswanathamurthi, Narayan Bhattarai, HY Kim, DI Cha, and DR Lee. Preparation and morphology of palladium oxide fibers via electrospinning. *Materials Letters*, 58(26):3368–3372, 2004.
- [48] K Kani, H Murakami, K Watari, A Tsuzuki, and Y Torii. Sol-gel processing and pyroelectric properties of lanthanum-modified PbTiO<sub>3</sub> thin films. *Journal of materials science letters*, 11(23):1605–1607, 1992.

- [49] Changlu Shao, Hongyu Guan, Yichun Liu, Jian Gong, Na Yu, and Xinghua Yang. A novel method for making ZrO<sub>2</sub> nanofibres via an electrospinning technique. *Journal of Crystal Growth*, 267(1):380–384, 2004.
- [50] Periasamy Viswanathamurthi, Narayan Bhattacharai, Hak Yong Kim, and Douk Rae Lee. Vanadium pentoxide nanofibers by electrospinning. *Scripta Materialia*, 49(6):577–581, 2003.
- [51] John R Miller and Patrice Simon. Electrochemical capacitors for energy management. *Science Magazine*, 321(5889):651–652, 2008.
- [52] R Kötz and M Carlen. Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica acta*, 45(15):2483–2498, 2000.
- [53] Patrice Simon and Yury Gogotsi. Materials for electrochemical capacitors. *Nature materials*, 7(11):845–854, 2008.
- [54] Brian E Conway. *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [55] H Von Helmholtz. Studien über elektrische grenzschichten. *Annalen der Physik*, 243(7):337–382, 1879.
- [56] David H Fritts. An analysis of electrochemical capacitors. *Journal of the Electrochemical Society*, 144(6):2233–2241, 1997.
- [57] Ji-Won Lee and Jung-Hyuk Koh. Grain size effects on the dielectric properties of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics for supercapacitor applications. *Ceramics International*, 41(9):10442–10447, 2015.
- [58] Xianhong Zhang, Yuhong Ma, Changwen Zhao, and Wantai Yang. High Dielectric Performance Composites with a Hybrid BaTiO<sub>3</sub>/Graphene as Filler and Poly (vinylidene fluoride) as matrix. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 4(5):N47–N54, 2015.
- [59] Yasutaka Nagao, Yuhei Nakayama, Hirokazu Oda, and Masashi Ishikawa. Activation of an ionic liquid electrolyte for electric double layer capacitors by addition of BaTiO<sub>3</sub> to carbon electrodes. *Journal of Power Sources*, 166(2):595–598, 2007.
- [60] AK Alves. *Obtenção de micro e nanofibras de TiO<sub>2</sub> por electrospinning: caracterização de propriedades e atividade fotocatalítica*. PhD thesis, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, PPGE3M, UFRGS, 2008.
- [61] Ahmad Monshi, Mohammad Reza Foroughi, and Mohammad Reza Monshi. Modified scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2(03):154, 2012.

- [62] Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett, and Edward Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 60(2):309–319, 1938.
- [63] Ying-Bo Xie, Wen-Ming Qiao, Wei-Yan Zhang, Gang-Wei Sun, and Li-Cheng Ling. Effect of the surface chemistry of activated carbon on its electrochemical properties in electric double layer capacitors. *New Carbon Materials*, 25(4):248–254, 2010.
- [64] Elzbieta Frackowiak and Francois Beguin. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon*, 39(6):937–950, 2001.
- [65] Junhan Yuh, Louis Perez, Wolfgang M. Sigmund, and Juan C. Nino. Sol-gel based synthesis of complex oxide nanofibers. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 42(3):323–329, Jun 2007.
- [66] Xiaofeng Chen, Wenqing Lu, Weiguang Zhu, Su Yin Lim, and Sheikh A Akbar. Structural and thermal analyses on phase evolution of sol–gel (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> thin films. *Surface and Coatings Technology*, 167(2):203–206, 2003.
- [67] Hae-Won Kim and Hyoun-Ee Kim. Nanofiber of ultra-structured aluminum and zirconium oxide hybrid. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 6(2):505–509, 2006.
- [68] Matthew H Frey and David A Payne. Synthesis and processing of barium titanate ceramics from alkoxide solutions and monolithic gels. *Chemistry of Materials*, 7(1):123–129, 1995.
- [69] James W Edwards, Rudolph Speiser, and Herrick L Johnston. Structure of barium titanate at elevated temperatures. *Journal of the American Chemical Society*, 73(6):2934–2935, 1951.
- [70] M El Marssi, F Le Marrec, IA Lukyanchuk, and MG Karkut. Ferroelectric transition in an epitaxial barium titanate thin film: Raman spectroscopy and x-ray diffraction study. *Journal of applied physics*, 94(5):3307–3312, 2003.
- [71] Srimala Sreekantan, Ahmad Fauzi Mohd Noor, Zainal Arifin Ahmad, Radzali Othman, Anthony West, and Derek Sinclair. Characterization of Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub> prepared by low temperature chloride aqueous synthesis. *Journal of materials science*, 42(7):2492–2498, 2007.
- [72] Jian-Gong Cheng, Jun Tang, Xiang-Jian Meng, Shao-Ling Guo, Jun-Hao Chu, Min Wang, Hong Wang, and Zhuo Wang. Fabrication and characterization of pyroelectric Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub> thin films by a sol-gel process. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(7):1421–1424, 2001.
- [73] RS Liu, YC Cheng, JM Chen, RG Liu, JL Wang, JC Tsai, and MY Hsu. Crystal and electronic structures of (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>. *Materials Letters*, 37(4):285–289, 1998.

- [74] Maria C Gust, Leslie A Momoda, Neal D Evans, and Martha L Mecartney. Crystallization of sol-gel-derived barium strontium titanate thin films. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(5):1087–1092, 2001.
- [75] Marcieli Lubini. *Obtenção de fibras de  $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{1-y}Fe_yO_3$  pela técnica de electrospinning e sua caracterização para aplicação como cátodo em células a combustível*. PhD thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.
- [76] Joseph M Deitzel, James Kleinmeyer, DEA Harris, and NC Beck Tan. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer*, 42(1):261–272, 2001.
- [77] Huai Yong Zhu, Ying Lan, XP Gao, Simon P Ringer, ZF Zheng, Deying Y Song, and Jin-Chai Zhao. Phase transition between nanostructures of titanate and titanium dioxides via simple wet-chemical reactions. *Journal of the American Chemical Society*, 127(18):6730–6736, 2005.

## 10 ANEXOS

### 10.1 ANEXO I

#### 10.1.1 Propriedades texturais e químicas do carvão ativado de origem vegetal

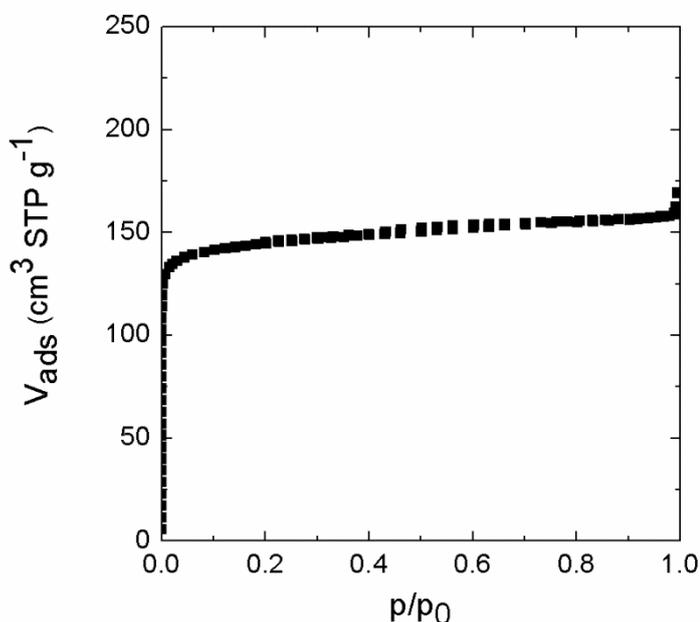


Figura 10.1: Isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K. Medidas realizadas com um equipamento Micromeritics ASAP 2010.

Tabela 10.1: Resultados da análise textural e química do carvão ativado.

Amostra	Análise textural			Análise química elementar (%), base seca				
	Wo (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Lo (nm)	S <sub>mic</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	C	H	N	cinzas	O*
CA	0,23	0,59	780	1,3	0,2	82,6	2,4	13,5

**Wo** = volume de microporo; **Lo** = tamanho médio de microporo; **S<sub>mic</sub>** = área superficial específica microporosa.

\*Determinado por diferença.

**Nota:** Os valores de **Wo**, **Lo** e **S<sub>mic</sub>** foram determinados a partir da isoterma da Figura 10.1 e utilizando a equação de *Dubinin-Radushkevich*.