

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRAS DE TITANATO DE BÁRIO ESTRONCIO (BST) VIA ELECTROSPINNING

B.S. Faraco⁽¹⁾; A.B. Engel⁽¹⁾; A. K. Alves⁽¹⁾; C. P. Bergmann⁽¹⁾
Av. Osvaldo Aranha, 99 sala 705C. Porto Alegre – RS CEP 90035-190
bianafaraco@hotmail.com
(1) UFRGS

RESUMO

O BST é um material ferroelétrico bem conhecido por apresentar temperatura de transição ferroelétrica que pode ser ajustada pela variação da razão entre os teores de bário e estrôncio (Ba/Sr) no composto. Devido à combinação de propriedades interessantes, como alta orientação cristalográfica dos grãos e alta estabilidade térmica, fibras ferroelétricas vem despertando considerável interesse por seu potencial de utilização como fibras cerâmicas funcionais no reforço de cerâmicas e metais. O processamento por electrospinning vem se mostrando um método eficaz para a preparação de nanofibras cerâmicas, com diâmetro uniforme e com composições diversas. Este trabalho tem como objetivo, a produção e a caracterização estrutural e morfológica de nanofibras de BST obtidas via electrospinning. Para a obtenção das fibras foram usados; acetato de Bário e acetato de estrôncio como precursores e PVP como veículo orgânico. A temperatura de calcinação foi de 800 °C.

Palavras-chave: Electrospinning, Titanato de Bário Estroncio (BST), Fibras cerâmicas.

INTRODUÇÃO

Após a década de 1940, as cerâmicas avançadas, em especial as cerâmicas elétricas e magnéticas, alcançaram intenso desenvolvimento quando foram utilizadas na indústria de componentes elétricos. Este desenvolvimento se deve a estabilidade apresentada pelos cerâmicos quando expostos a condições extremas de serviço, além de suas propriedades eletromagnéticas, como sua elevada resistividade elétrica.⁽¹⁾

Entre os materiais elétricos, as cerâmicas piezoelétricas apresentam diversas aplicações, podendo-se destacar sua aplicação fundamental como sensores e atuadores. Entre as cerâmicas piezoelétricas, destacam-se os titanatos zirconatos de chumbo (ou PZT), devido a sua elevada piezoeletricidade.⁽²⁾⁽³⁾ Entretanto, devido

à alta volatilização do óxido de chumbo durante a sinterização, que além de promover poluição ambiental, proporciona dificuldades na manutenção das proporções estequiométricas na composição do material. ⁽¹⁾ Desta forma, torna-se necessário o desenvolvimento de alternativas com a utilização de cerâmicas piezoelétricas livres de chumbo.

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

As cerâmicas piezoelétricas na forma de fibras vêm despertando grande interesse da comunidade científica, por seu potencial de utilização como fibras cerâmicas funcionais no reforço de cerâmicas e metais. ⁽⁴⁾ Assim como, para aplicação em sensores e atuadores. Pois, em um só material, podem ser apresentadas as funções sensoriais e de atuação.

Para a produção de fibras cerâmicas, uma técnica que vem apresentando bons resultados é a síntese de fibras pelo processo de electrospinning. Que se trata de uma tecnologia onde são utilizados campos elétricos de alta tensão (5-30KV) e baixa corrente (0,5-1 μ A) para obtenção de fibras. Neste tipo de processamento, um jato de material fluido é acelerado e estirado através de um campo elétrico produzindo fibras de diâmetro reduzido. ⁽⁵⁾⁽⁶⁾

Neste contexto através do presente trabalho, foram realizadas a síntese de nanofibras de BST, através de *electrospinning*, onde se estudará parâmetros críticos na obtenção das fibras, bem como, avaliação das fibras formadas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a preparação do titanato de bário estrôncio (BST) serão utilizados os compostos listados na tabela I.

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

SUBSTÂNCIAS	FUNÇÃO
Acetato de estrôncio	Precursor
Acetato de bário	Precursor
Propóxido de titânio (TiP)	Precursor
Solução aquosa de ácido acético (30%)	Ajuste de pH
Álcool etílico	Diluição
Água deionizada	Diluição
Solução aquosa PVP 10%	Ajuste de viscosidade

O acetato de estrôncio, o acetato de bário e o propóxido de titânio (TiP) foram utilizados para a síntese do titanato de bário estrôncio pois apresentam os íons de interesse. Estes precursores foram selecionados por seu custo relativamente baixo, alta pureza e alta concentração dos íons de interesse.⁽⁷⁾

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

Neste trabalho, a metodologia aplicada envolve as seguintes etapas principais:

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

O equipamento de *electrospinning* utilizado para a preparação das fibras tradicionalmente é constituído de duas partes entre as quais é criada uma diferença de potencial. As duas partes consistem de um sistema de formação do jato e um

sistema de coleta. O sistema de formação do jato é composto de um tubo capilar onde é inserida a solução polimérica. Um dos eletrodos de alta voltagem é conectado a ele, o qual funciona como o terminal positivo do conjunto. Ao sistema de coleta é acoplado outro eletrodo, o qual serve como terminal negativo ou terra do sistema. ⁽⁵⁾⁽⁶⁾ A Figura 01 apresenta de forma esquemática a montagem de um sistema para produção de fibras por *electrospinning*. ⁽⁸⁾

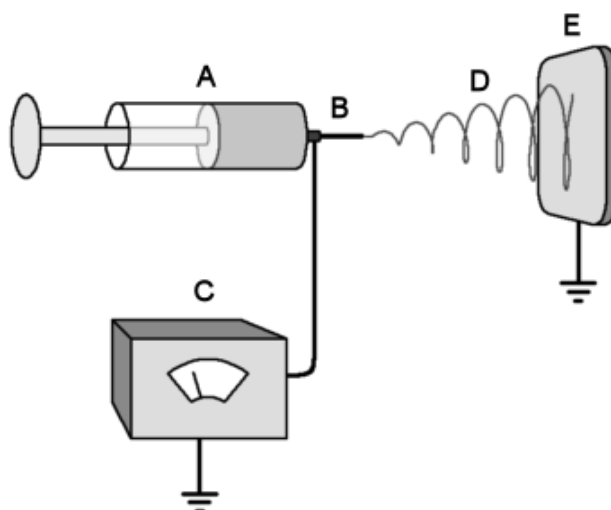


Figura 01 - Figura esquemática de um sistema de *electrospinning*. (A) Seringa plástica. (B) Agulha metálica conectada ao equipamento de alta voltagem. (C) Equipamento de geração alta voltagem. (D) Formação das fibras. (E) Coletor.

Após a secagem das fibras obtidas depositadas em papel alumínio o tratamento térmico foi realizado em forno elétrico tipo mufla a temperatura 800 °C com taxa de aquecimento de 5 °C/min, segundo dados da literatura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Sabe-se que o diâmetro das fibras é influenciado por alguns fatores, entre eles o diâmetro do tubo capilar e a tensão aplicada. ⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾ Neste trabalho o diâmetro do tubo capilar foi mantido constante. A tensão elétrica utilizada é relacionada à força com que a solução é estirada no momento em que é ejetada da agulha. Desta forma, forças de estiramento maiores produzem fibras com diâmetros menores.

A Figura 02 apresenta a relação encontrada entre o diâmetro das fibras calcinadas produzidas e a voltagem utilizada. Como esperado, as fibras apresentam redução em seu diâmetro com o aumento da voltagem. O menor diâmetro obtido foi de 0,52 μm com voltagem de 13,5 kV, esta também foi a maior voltagem onde fibras foram formadas, acima desta voltagem o jato se torna instável e as fibras não são mais produzidas.

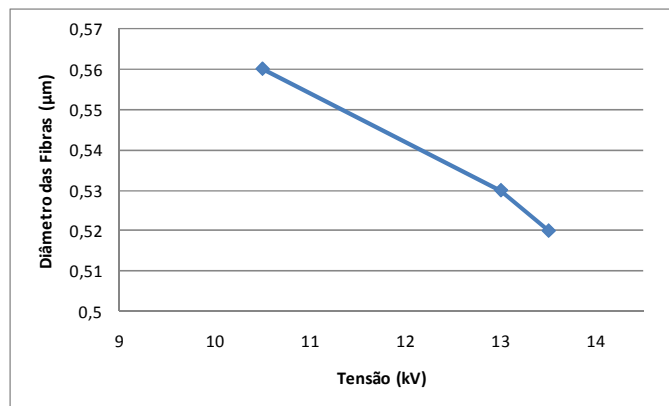


Figura 02 – Gráfico que relaciona a tensão utilizada para a produção das fibras e o diâmetro das fibras obtidas após tratamento térmico.

O resultado da análise termogravimétrica (TGA) realizada nas fibras antes do tratamento térmico, apresentado na Figura 03, indica perda de massa significativa até 350°C proveniente da degradação do polímero utilizado. Para assegurar a degradação completa do veículo orgânico utilizado, durante o tratamento térmico foi realizado um patamar de temperatura a 350°C pelo período de 30 minutos.

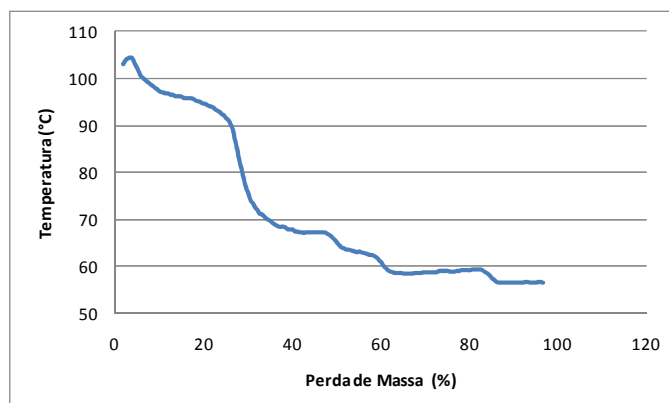


Figura 03 - Curva de análise termogravimétrica (TGA) apresenta a perda de massa sofrida pelas fibras em função da temperatura.

A morfologia das fibras obtidas antes e após o tratamento térmico está apresentada na Figura 04 a e b, respectivamente. Após o tratamento térmico, observa-se redução no diâmetro das fibras. Antes do tratamento térmico as fibras produzidas com voltagem de 13,5 kV apresentavam o diâmetro de aproximadamente 0,76 μm e após o tratamento térmico em média o diâmetro das fibras é de 0,47 μm . Esta redução pode ser atribuída a perda de água e do veículo orgânico utilizado, neste caso o PVP. A redução do diâmetro sofrida pelas fibras de BST foi de 39% aproximadamente.

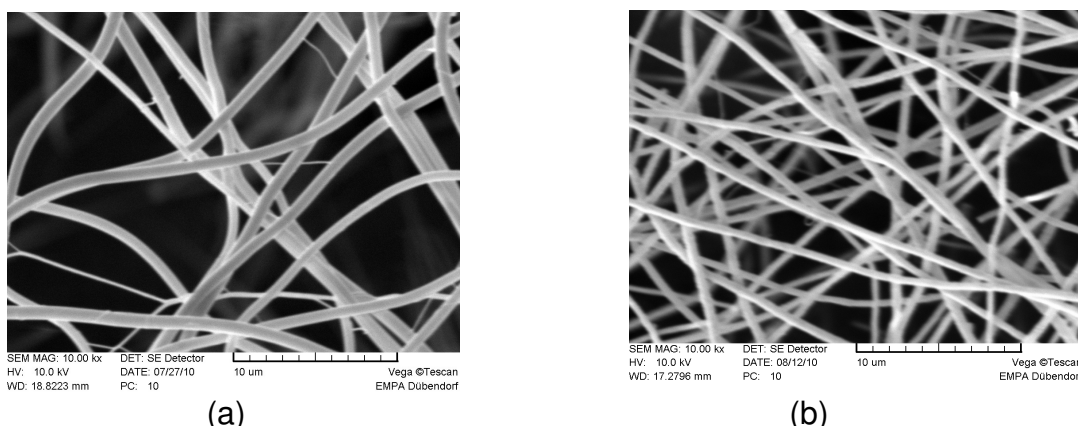


Figura 04 – Microscopia eletrônica de varredura das fibras de BST, (a) antes do tratamento térmico, (b) após o tratamento térmico.

Através da difração de raios X, Figura 05 os picos formados confirmam a formação da estrutura cristalina perovskita cúbica do $\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{TiO}_3$ a 800 °C. Entretanto, picos de carbonato também foram identificados. A formação dos carbonatos se deve provavelmente à presença de compostos derivados da decomposição parcial de acetato de bário adicionado em excesso.

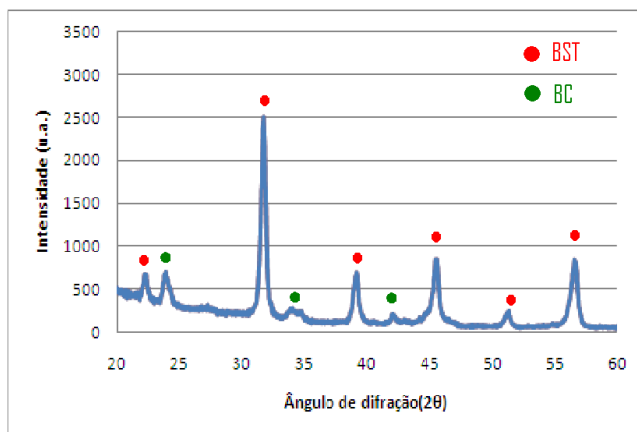


Figura 05 – Difratoograma das fibras obtidas por *electrospinning* após o tratamento térmico a 800 °C.

CONCLUSÕES

Tendo em vista os resultados obtidos, é possível concluir que a obtenção das fibras de BST com composição $Ba_{0,75}Sr_{0,25}TiO_3$ é viável através da técnica de *electrospinning*.

Neste trabalho as fibras de BST obtidas apresentaram diâmetro médio de 0,47 μm . Observou-se que a tensão aplicada apresenta influência sobre as fibras produzidas. Sendo que, quanto maior a voltagem aplicada, menor o diâmetro final das fibras produzidas.

Acredita-se que as fibras obtidas futuramente poderão ser utilizadas em novas finalidades em compósitos ferroelétricos.

REFERÊNCIAS

- (1) De Souza, F. N., **Correlação entre processamento térmico, microestrutura e propriedades piezoelétricas de microfibras cerâmicas de PZT**. UFRGS, 2006.
- (2) Moulson, A. J., Herbert, J. M., **Electroceramics: Materials, Properties, Applications**. John Wiley & Sons, England, 2ed, 2003.
- (3) Bengisu, M., **Engineering Ceramics**. Springer, Germany, 2001.
- (4) Gogotsi, Y., **Nanotubes and nanofibers**. Taylor and Francis Group. EUA. 2006
- (5) Ramakrishna, S.; Fujihara, K.; Teo, W. E.; Lim, T. C.; Ma, Z. **An introduction to Electrospinning and Nanofibers**. World Scientific Publishing Co. 1a. ed. 2005.
- (6) Bhardwaj, N., Kundu, S.C., **Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique**. Biotechnology Advances 28 (2010) 325–347.

- (7) Alves, A. K., **Obtenção de Nanofibras de TiO₂ por Electrospinnig: Caracterização de Propriedades e Atividade Fotocatalítica.** UFRGS, 2008.
- (8) <http://www.neotherix.com/technology.php> em 15/04/2011.
- (9) Tana, S-H., Inaia, R., Kotakib, M., Ramakrishna, S. **Systematic parameter study for ultra-fine fiber fabrication via electrospinning process.** Polymer 46 (2005) 6128–6134
- (10) Theron, S.A., Zussmana, E., Yarin A.L., **Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polymer solutions.** Polymer 45 (2004) 2017–2030.
- (11) Remmel, T., Gregory, R., Baumert B., **Characterization of Barium Strontium Titanate Films Using XRD.** JCPDS-International Centre for Diffraction Data, 1999.
- (12) Cheng, J. G. Meng, X. J., Tang, J., Guo, S. L., Chu, J. H., **Fabrication and Electrical Properties of Sol-Gel-derived Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO₃ Ferroelectric Films From a 0,05-M Spin-on Solution.** Appl. Phys. A 70, 411-414 (2000).
- (13) Lu, Q., Chen, D., Jiao, X., **Preparation and characterization of Ba_{1-x}SrTiO₃ (x=0.1, 0.2) fibers by sol-gel process using catechol-complexed titanium isopropoxide.** Journal of Alloys and Compounds 358 (2003) 76–81.
- (14) Maensiri, S., Nuansing, W., Klinkaewnarong, J., Laokul, P., Khemprasit, J., **Nanofibers of Barium Strontium Titanate (BST) by Sol-Gel processing and electrospinning.** Journal of Colloid and Interface Science. 297 578-583. 2006.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NANOFIBERS BARIUM STRONTIUM TITANATE USING ELECTROSPINNING ROUTE.

ABSTRACT

The barium strontium titanate (BST) is a ferroelectric material well known for exhibiting a ferroelectric transition temperature that can be adjusted by varying the Ba /Sr ratio. The reduction of the Curie point can be achieved by the substitution of strontium for barium. Due to the combination of interesting properties, such as high crystallographic orientation of grains and high thermal stability, ferroelectric fibers have attracted considerable interest for their potential use as functional ceramic fibers in the reinforcement of ceramics and metals. The electrospinning process is an effective method for the preparation of nano ceramic fibers with uniform diameter and having different composition. The objective of this work was to product and to characterize the structure and morphology of barium strontium titanate nanofibers made using the electrospinning method.

Key-words: barium strontium titanate (BST), electrospinning, ceramic fibers.