

## OBTENÇÃO POR ELECTROSPINNING E CARACTERIZAÇÃO DE FIBRAS DE $\text{LaMnO}_3$ DOPADAS COM ESTRÔNCIO

M. Lubini<sup>\*1</sup>, A. K Alves<sup>1</sup>, C. Malfatti<sup>2</sup> e C. P. Bergmann<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Escola de Engenharia, Laboratório de Materiais Cerâmicos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre-RS.

<sup>2</sup> Escola de Engenharia, Laboratório de Pesquisa em Corrosão, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre-RS.

Av. Osvaldo Aranha, 99 sala 705C. Porto Alegre-RS CEP 90035-190  
marcilubini@gmail.com.br

*RESUMO: Neste trabalho, fibras de manganita de lantânio dopadas com estrôncio foram obtidas através da síntese por electrospinning utilizando cloreto de lantânio, nitrato de manganês, cloreto de estrôncio e polivinilbutiral como precursores. Durante o processo de electrospinning, foram estudadas as influências de parâmetros tais como a concentração do polímero (10 e 15%), a vazão e a distância entre os eletrodos, nas características morfológicas das fibras formadas. Após a síntese das fibras, os materiais obtidos foram tratados termicamente em diferentes temperaturas e foi realizada a caracterização morfológica por microscopia eletrônica, análise térmica para avaliar o comportamento térmico, difração de raios X para identificação das fases presentes. Observou-se a formação de fibras micro e nanoestruturadas constituídas principalmente por  $\text{LaMnO}_3$ .*

*Palavras-chave: nanofibras, electrospinning,  $\text{LaMnO}_3$ .*

### INTRODUÇÃO

*Electrospinning* é uma tecnologia que utiliza campos elétricos de alta tensão (5-50KV) e baixa corrente (0,5-1 $\mu$ A) para produção de fibras de não-tecido<sup>(1,2)</sup>. O electrospinning consiste na aplicação de uma alta voltagem entre um capilar metálico (agulha), conectada a uma seringa, que contém a solução polimérica e um coletor eletricamente aterrado. Quando se aplica uma alta tensão elétrica no tubo capilar (agulha da seringa), que está localizado à uma certa distância de um coletor (plano e estacionário ou cilíndrico e rotativo), ocorre uma polarização nas moléculas do polímero. Quando a diferença de potencial elétrico entre o tubo capilar e o coletor ultrapassa um valor crítico, a força eletrostática atuando no polímero passa a ser maior do que a tensão interfacial da solução na ponta da agulha, formando o chamado cone de Taylor e acarretando a

formação de um jato que é atraído em direção ao coletor. Neste ponto, o campo elétrico é responsável por alongar o jato, tornando-o cada vez mais fino, dando origem as fibras de diâmetros micro ou nanométricos<sup>(3)</sup>.

Para que o processo de *electrospinning* seja possível, é necessário que o polímero esteja fundido ou disperso em solução. Dessa forma, fica evidente que as propriedades da solução (o peso molecular do polímero, a viscosidade, a tensão interfacial e a condutividade elétrica da solução, e o efeito dielétrico do solvente) irão desempenhar um papel importante no processo de geração das nanofibras. Outros fatores de grande influência no *electrospinning* são relacionados aos parâmetros de operação do processo propriamente dito. Dentre estes fatores, pode-se citar a diferença de potencial utilizada para se gerar o campo elétrico, a vazão da solução, a temperatura, o tipo de coletor utilizado, o diâmetro do orifício da seringa e a distância entre a seringa e o coletor. Finalmente, os fatores ambientais, tais como a umidade relativa do ar, a pressão e a composição da atmosfera, também podem influenciar nos resultados obtidos pelo processo de *electrospinning*<sup>(4,5)</sup>.

As fibras obtidas por *electrospinning* são produzidas, em sua maioria, a partir de soluções, e o diâmetro das fibras pode variar de acordo com a concentração da solução, devido à remoção do solvente. O diâmetro final do jato é resultado do balanço entre a tensão superficial e as cargas de repulsão eletrostáticas. Contudo, o controle do diâmetro das fibras está limitado a uma janela de concentrações na qual a solução apresenta características próprias para o processo de *electrospinning*<sup>(6)</sup>.

As condições ambiente para a produção das fibras, como o ar e sua umidade relativa, condições de vácuo, influenciam a morfologia e a estrutura das fibras. A concentração da solução define as condições de contorno para a formação de fibras pelo *electrospinning* devido às variações da viscosidade e tensão superficial. Como o *electrospinning* envolve rápida evaporação do solvente e separação de fases devido ao jateamento da solução, a pressão de vapor do solvente determina criticamente a taxa de evaporação e tempo de secagem.

Ao se utilizar o processo de *electrospinning*, busca-se alcançar fibras cada vez mais finas, através do controle de parâmetros da solução tais como viscosidade e concentração. A concentração é um parâmetro crítico, pois se deve observar que com concentrações muito baixas, logo com viscosidade muito baixas, pode haver deficiências na secagem do material durante o curto trajeto das fibras no ar, devido ao excesso de solvente e falta de carga sólida, ocasionando a perda da forma da fibra ao atingir o anteparo<sup>(7)</sup>.

Nesse trabalho, buscou-se a síntese e a caracterização de nanofibras de manganita de lantânio, através de *electrospinning*. Manganitas de lantânio são óxidos cerâmicos com estrutura perovskita. Essas nanofibras foram caracterizadas por análises de microscopia eletrônica de varredura, análise térmica e difração de Raios X.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Na síntese das nanofibras por *electrospinning*, foram utilizados como sais: cloreto de lantânio, nitrato de manganês e polivinilbutiral 10% e 15% (PVB) como precursores. A metodologia aplicada neste trabalho envolveu as seguintes etapas principais:

- 1) Preparação da solução com os sais e polímero;
- 2) *Electrospinning* da solução obtida, a fim de se obter nanofibras de  $\text{LaMnO}_3$ ;
- 3) Calcinação das fibras obtidas;
- 4) Caracterização das nanofibras obtidas.

Para a etapa de *electrospinning* foi usado um aparelho que consiste em uma fonte de alta tensão, uma bomba de seringa e um anteparo metálico, como representado na Figura 1.

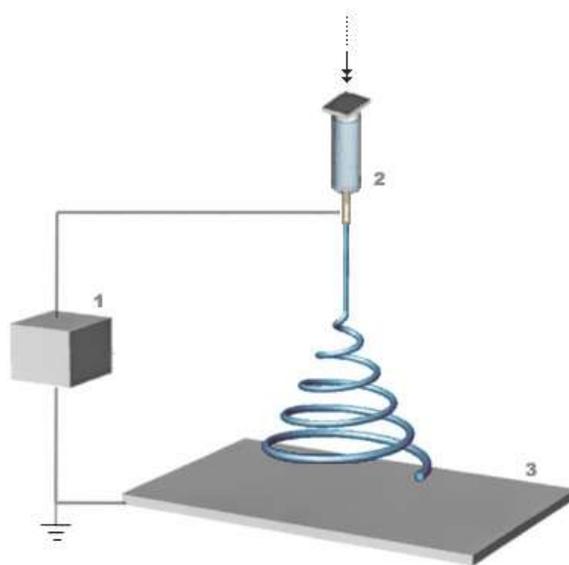


Figura 1 - Equipamento para *electrospinning*. (1) Fonte de tensão (2) Conjunto seringa e agulha – pólo negativo (3) anteparo – pólo positivo.

Durante o processo de *electrospinning*, foram estudadas as influências de parâmetros tais como a concentração do polímero (10 e 15%), a vazão e a distância entre os eletrodos, nas características morfológicas das fibras formadas. A tensão aplicada doi

sempre mantida constante. Os parâmetros variados no processo de *electrospinning* neste trabalho está listado na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros utilizados na etapa de *electrospinning*.

Vazão	Distância entre eletrodos
1,5 mL/h	10, 12, 14 cm
2,0 mL/h	10, 12, 14 cm
2,5 mL/h	10, 12, 14 cm

Após a síntese das fibras, os materiais obtidos foram tratados termicamente a 500°C e foi realizada a caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura, análise térmica para avaliar o comportamento térmico, difração de raios X para identificação das fases presentes. Observou-se a formação de fibras micro e nanoestruturadas constituídas por  $\text{LaMnO}_3$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise termogravimétrica, Figura 2, revela uma gradual perda de massa até aproximadamente 800°C, causada provavelmente pela decomposição térmica do veículo polimérico.

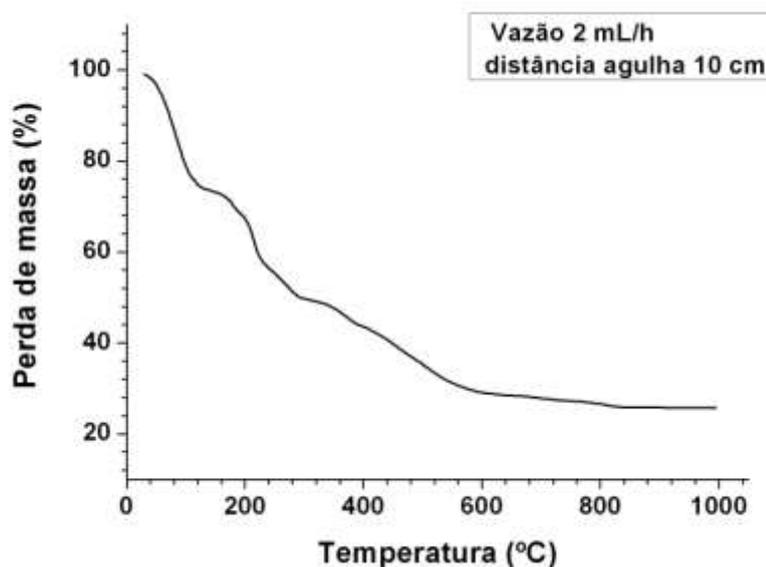


Figura 2. Análise termogravimétrica das fibras de  $\text{LaMnO}_3$  produzidas por *electrospinning*.

Foram analisadas as morfologias de todas as fibras obtidas para todas as variações de parâmetros, a concentração do polímero (10 e 15%), vazões de 1,5; 2,0 e 2,5 mL/h e a distância entre os eletrodos de 10, 12 e 14 cm utilizadas. A Figuras 3 apresenta através de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, a morfologia típica das nanofibras de  $\text{LaMnO}_3$  obtidas por *electrospinning*, antes e depois do tratamento térmico.

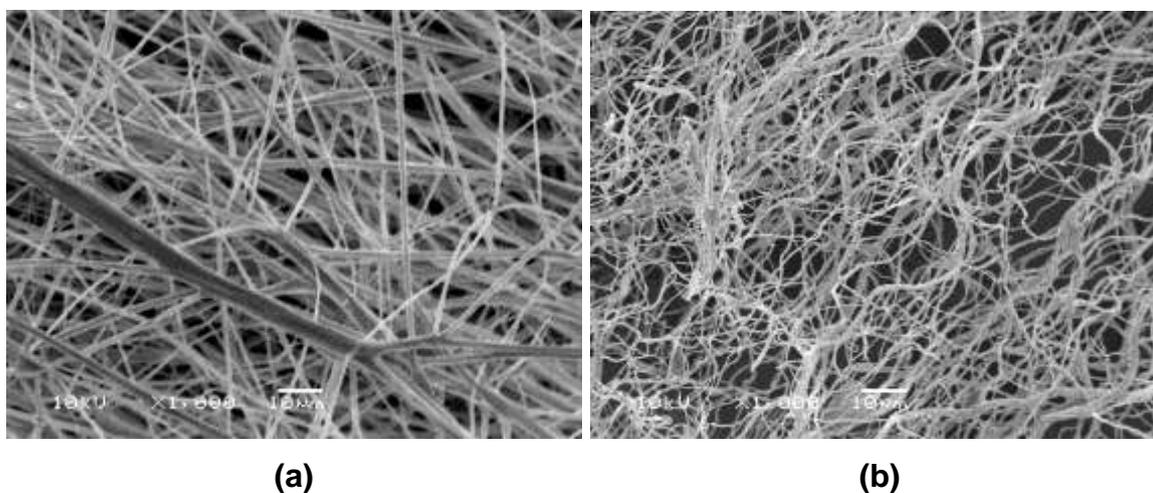


Figura 3. Fibras de  $\text{LaMnO}_3$  obtidas por *electrospinning* (a) antes da calcinação, (b) depois da calcinação (concentração de polímero 10%, vazão de 2 mL/h e a distância 10 cm).

O diâmetro médio das fibras produzidas por *electrospinning* antes da calcinação ficou em torno de 2,10  $\mu\text{m}$  e após a calcinação 1,14  $\mu\text{m}$ . A redução no diâmetro das nanofibras é relativa à perda de água e materiais orgânicos, como o PVB, presentes nas fibras antes da calcinação. Verificou-se um leve aumento de diâmetro nas fibras produzidas com polivinilbutiral 15%.

A área superficial das amostras calcinadas foi verificada pela análise de adsorção de nitrogênio (BET). As amostras calcinadas a 500°C apresentam uma área superficial em torno de 73 a 78,2  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Pela análise dos resultados de difração de raios X, Figura 4, verificou-se que as fibras possuem baixa cristalinidade, com exceção da amostra que apresenta vazão de 2 mL/h e distância da agulha do coletor de 10 cm, que aparentemente apresenta maior grau de cristalinidade em comparação as demais. No difratograma das perovskitas  $\text{LaMnO}_3$  sintetizadas observou-se o surgimento de vários picos característicos correspondentes a estrutura esperada, como o pico em 32,6°, que é o principal pico da perovskita  $\text{LaMnO}_3$ .

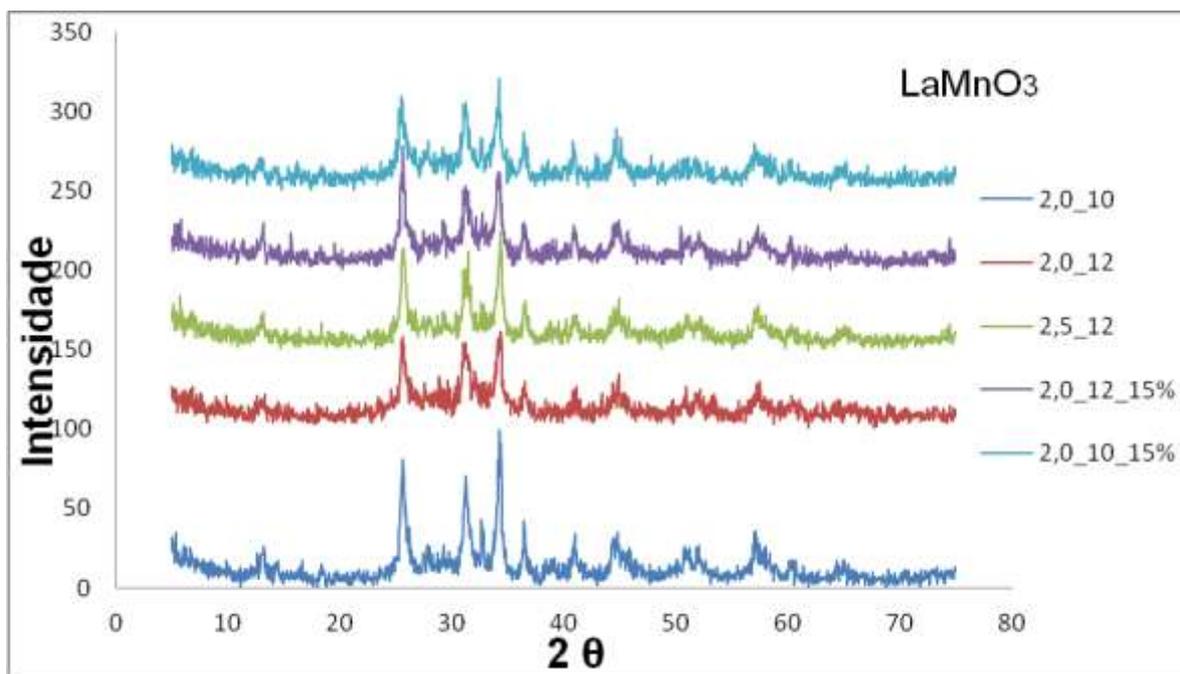


Figura 4. Difratoograma das fibras obtidas por *electrospinning* calcinadas a 500°C.

## CONCLUSÕES

Neste trabalho foram produzidas por *electrospinning* fibras nanoestruturadas de manganita de lantânio com diâmetro médio na ordem de 2,10  $\mu\text{m}$  e área superficial entre 73 e 78  $\text{m}^2/\text{g}$ . Após calcinação à 500°C, as análises de raios X mostram que as fibras possuem uma estrutura pouco cristalina, onde é possível identificar a fase  $\text{LaMnO}_3$ .

## AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Design e Seleção de Materiais da UFRGS pelas imagens de MEV.

À ANP-PRH pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Azad, A. M.; Matthews, T.; Swary, J. Processing and characterization of electrospun  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilized  $\text{ZrO}_2$  (YSZ) and  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{CeO}_2$  (GDC) nanofibers. ***Materials Science and Engineering B***, v. 123, pp. 252-258, 2005.
2. Shao, C. Guan, H. Liu, Y, Gong. J, Yu, N., Yang, X., A Novel method for making  $\text{ZrO}_2$  nanofibers via an electrospinning technique. ***Journal of Chrystal Growth***, 267, 380-384. 2004.

3. DOSHI, Jayesh; RENEKER, Darrell H. Electrospinning process and application of electrospun fibers. *Journal of Electrostatics*, v. 35, p. 151–160, 1995.
4. RAMAKRISHNA, Seeram; FUJIHARA, Kazutoshi; TEO, Wee-Eong; LIM, Teik-Cheng; MA, Zuwei. *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*. Singapore: World Scientific Publishing Company, 2005. 396 p., il. ISBN 981-256-454-3.
5. RENEKER, Darrell H.; YARIN, Alexander L. Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer*, v. 49, p. 2387–2425, 2008.
6. Sigmund, W., Yuh, J., Park, H., Maneeratana, V., Pyrgiotakis, G., Daga, A., Taylor, J. and Nino, J.C., Processing and Structure Relationships in Electrospinning of Ceramic Fiber Systems, *Journal of the American Ceramic Society*, 89, 395, 2006.
7. S.F. Fennessey, R.J. Farris, Fabrication of aligned and molecularly oriented electrospun polyacrylonitrile nanofibers and the mechanical behavior of their twisted yarns, *Polymer* 45 (2004) 4217–4225.

### **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Sr DOPED LaMnO<sub>3</sub> ELECTROSPUN FIBERS**

In this paper, fibers of lanthanum manganite doped with strontium were obtained by electrospinning using lanthanum chloride, manganese nitrate, strontium chloride and polyvinyl butyral as precursors. During the electrospinning process, we studied the influences of parameters such as the concentration of polymer (10 and 15 wt%), the flow, and the distance between the electrodes in the morphologic characteristics of the fibers. After synthesis the fibers were heat treated at different temperatures. Morphological characterization was performed by electron microscopy, thermal analysis was used to evaluate the thermal behavior, and X-ray diffraction to identify the phases present. We observed the formation of micro- and nanostructured fibers consisting mainly of LaMnO<sub>3</sub>.

Keywords: nanofibers, electrospinning, LaMnO<sub>3</sub>.