

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

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

**SÍNTESE DE FIBRAS CERÂMICAS DE PZT ATRAVÉS DA TÉCNICA DE
ELECTROSPINNING E AVALIAÇÃO DA CORRELAÇÃO ENTRE FLUXO E
TENSÃO APLICADA COM AS CARACTERÍSTICAS DAS FIBRAS PRODUZIDAS**

Rafael Hubert Silva

Dissertação para a obtenção do título de

Mestre em Engenharia

Porto Alegre – RS

2013

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

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

**SÍNTESE DE FIBRAS CERÂMICAS DE PZT ATRAVÉS DA TÉCNICA DE
ELECTROSPINNING E AVALIAÇÃO DA CORRELAÇÃO ENTRE FLUXO E
TENSÃO APLICADA COM AS CARACTERÍSTICAS DAS FIBRAS PRODUZIDAS**

Rafael Hubert Silva

Engenheiro de Materiais

Trabalho desenvolvido no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do 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

2013

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela banca examinadora.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Co-orientador: Prof^a. Dr^a. Annelise Kopp Alves

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin

Prof^a Dr^a. Silvana Da Dalt

Prof^a Dr^a. Vânia Caldas de Sousa

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGE3M

“Algo só é impossível até que alguém
duvide e acabe provando o contrário.”

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

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

Ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann, que foi de grande importância para a realização deste trabalho, por seu apoio, suas ideias e pela confiança depositada;

Ao colega Luiz Henrique Acauan, por sua ajuda em diversas ocasiões;

A minha coorientadora, Annelise Kopp Alves, que iniciou os trabalhos com *electrospinning* fornecendo assim ideias e inspiração;

Aos colegas de oitavo andar que tornaram a convivência mais divertida, agradável e produtiva;

Aos colegas de *electrospinning* que, além de me ajudarem a aprender a técnica, compartilharam os problemas da mesma;

A todos os colegas do LACER que ajudaram a tirar o melhor possível dessa experiência;

Aos professores componentes da banca examinadora;

A UFRGS pelo mestrado, e ao CNPq pelo auxílio financeiro;

A todos que de alguma forma contribuíram para este trabalho, seja de forma técnica ou através de críticas;

Ao meu irmão por suas valiosas observações;

Por fim, as pessoas mais importantes para que tudo isso fosse possível, meus pais, que através de seus exemplos sempre me guiaram, me ensinaram e aos quais não tenho como agradecer o suficiente.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	3
3	REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1	PIEZOELÉTRICIDADE	4
3.1.1	História e conceitos de piezoelectricidade	4
3.1.2	Efeito Piezoelétrico.....	6
3.1.3	Parâmetros comuns em materiais piezoelétricos	11
3.1.4	Aplicações de materiais piezoelétricos	13
3.1.5	Sistema Pb (Zr,Ti)O ₃	15
3.2	MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE MATERIAIS PIEZOELÉTRICOS	18
3.2.1	Processo de queima.....	18
3.2.2	Métodos de síntese	20
3.3	FUNDAMENTOS DA TÉCNICA DE <i>ELECTROSPINNING</i>	21
3.3.1	Formação do Jato.....	22
3.3.2	Fatores de influência nas características das fibras	25
3.3.3	<i>Electrospinning</i> de fibras cerâmicas.....	26
3.3.4	Tecido e Não tecidos.....	27
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	29
4.1	MATERIAIS	30
4.2	MÉTODOS	31
4.2.1	Obtenção das fibras	31
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS	35
4.3.1	Análises térmicas (ATG/SDTA).....	35
4.3.2	Difração de raios X (DRX).....	36
4.3.3	Espectroscopia Raman	36
4.3.4	Análise microestrutural	36
4.3.5	Espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	37
4.3.6	Área superficial específica	37
4.3.7	Teste de resposta piezoelétrica direta	37

5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
5.1	OBTENÇÃO DAS FIBRAS	39
5.1.1	Obtenção das fibras por <i>electrospinning</i>	39
5.1.2	Tratamento térmico	41
5.2	CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS	43
5.2.1	Efeito do controle dos parâmetros fluxo e tensão elétrica	43
5.2.2	Área superficial específica	47
5.2.3	Resposta piezoelétrica direta	48
6	CONCLUSÕES	50
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	52
	REFERÊNCIAS	53

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 - Diagrama esquemático do equipamento para detectar o efeito piezoelétrico reverso de J. e P. Curie. “ <i>Dilatation électrique du quartz</i> ” (15).....	5
Figura 3.2 – Relação entre Piezoeletricidade, Piroeletricidade e Ferroeletricidade (18).....	7
Figura 3.3 - Mecanismo do efeito piezoelétrico (1).....	7
Figura 3.4 - Modelo molecular simplificado para explicar o efeito piezoelétrico: a) molécula não perturbada; b) molécula submetida a uma força externa; c) efeito polarizante na superfície do material (19).....	8
Figura 3.5 - Fenômeno piezoelétrico: a) corrente neutralizante fluindo através do curto-circuito estabelecido em um material piezoelétrico submetido a uma força externa; b) ausência de corrente através do material em curto-circuito em um estado não perturbado (19).....	9
Figura 3.6 - Cerâmica ferroelétrica antes, durante e após a polarização (22).....	11
Figura 3.7 - Diagrama esquemático dos eixos e das forças sobre elementos piezoelétricos (1).....	12
Figura 3.8 - Gráfico de densidade de potência versus tensão de saída para formas comuns de produção de energia regenerativa (2).....	14
Figura 3.9 - Célula unitária do PZT, a. estrutura cúbica (acima da temperatura de Curie); b. estrutura tetragonal (abaixo da temperatura de Curie) (27).....	15
Figura 3.10 - Diagrama de fases ternário PbO-ZrO ₂ -TiO ₂ em 1373K (28).....	16
Figura 3.11 - Diagrama de fase Pb(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ . As fases ferroelétricas, romboédrica e tetragonal são mostradas, bem como a fase cúbica paraelétrica de alta temperatura (1).....	17
Figura 3.12 - Energia de Gibbs de mistura da solução sólida PbTiO ₃ -PbZrO ₃ entre as temperaturas de 573 e 1373K em função da composição (28).....	19
Figura 3.13 – Montagem esquemática de um sistema de <i>electrospinning</i> (7).....	22
Figura 3.14 - Mudanças na forma dos jatos emitidos pela ponta de uma agulha contendo um líquido frente a um potencial elétrico crescente (52).....	23
Figura 4.1 – Fluxograma do trabalho experimental realizado.....	29
Figura 4.2 – (I) Diagrama esquemático do equipamento de <i>electrospinning</i> e (II) equipamento utilizado no processo de <i>electrospinning</i> : a) Fonte de alta tensão; b) Bomba de infusão; c) Conjunto seringa e agulha; d) Coletor.....	34
Figura 4.3 – a) Diagrama esquemático da célula montada para analisar a resposta piezoelétrica e b) imagem da célula montada.....	38
Figura 5.1a – Análise térmica (ATG/SDTA) das fibras de PZT/PVP produzidas pelo processo de <i>electrospinning</i> , conduzida antes de qualquer tratamento térmico.....	39

Figura 5.1b – Análise térmica (ATG) e a derivada da perda de massa das fibras de PZT/PVP produzidas pelo processo de <i>electrospinning</i> , conduzida antes de qualquer tratamento térmico.	40
Figura 5.2 – Análise por difração de raios X (DRX) das fibras produzidas por <i>electrospinning</i> tratadas termicamente nas temperaturas de 550, 700, e 900°C, apresentando as fases pirocloro e perovskita para temperatura de 550°C e apenas a fase perovskita para as temperaturas de 700 e 900°C.....	42
Figura 5.3 - Análise por difração de raios X (DRX) das amostras de fibras produzidas por <i>electrospinning</i> variando os parâmetros fluxo e tensão aplicada e tratadas termicamente a 700°C, as fibras apresentam apenas a fase perovskita do material PZT.....	42
Figura 5.4 – Análise de espectroscopia Raman das fibras após o tratamento térmico, a) análise das fibras produzidas com diferentes fluxos, b) análise das fibras produzidas com diferentes tensões aplicadas.	43
Figura 5.5 – Imagens de MEV das fibras tratadas termicamente, onde se apresentam as fibras produzidas com tensão aplicada constante a 9kV variando-se o fluxo (e0913, e0916, e0920), as fibras produzidas com fluxo constante a 1ml/h variando-se a tensão aplicada (e1010, e1210, e1310) e as fibras onde se manteve o fluxo e a tensão aplicada constante em 9kV e 1ml/h (e0910) respectivamente.	45
Figura 5.6 – Imagens de MEV das fibras e0910 e e1310 após o tratamento térmico onde se observa o aumento de defeito com o aumento da tensão aplicada.	46
Figura 5.7 – Análise da área superficial específica das fibras após tratamento térmico. a) análise das fibras produzidas com diferentes fluxos, b) análise das fibras produzidas com diferentes tensões aplicadas.	47

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1 - Compostos empregados como precursores e os compostos empregados em funções complementares na síntese das fibras de PZT por <i>electrospinning</i> , incluindo seus fornecedores.	30
Tabela 4.2 - Solução polimérica utilizada para o ajuste da viscosidade da solução precursora.....	31
Tabela 4.3 – Formulação utilizada no desenvolvimento dos experimentos deste trabalho para a formação da solução precursora.....	32
Tabela 4.4 – Nomenclatura das amostras.	35
Tabela 5.1 – Análise de MEV/EDS apresentando a composição química em percentual de massa das fibras após tratamento térmico.....	46
Tabela 5.2 - Análise de área superficial específica das fibras após tratamento térmico.....	47
Tabela 5.3 – Tensões máximas obtidas nos testes de resposta piezoelétrica direta.....	49

ÍNDICE DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Δl	Variação dimensional
Å	Angstroms
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
SDTA	Análise termodiferencial
ATG	Análise termogravimétrica
BET	Brunnauer, Emmet e Teller
CA	Corrente Alternada
DC	Corrente contínua
d_{ij}	Coefficiente piezoelétrico de carga
DRX	Difração de raios X
E	Campo elétrico aplicado
EDS	<i>Energy-Dispersive Spectroscopy</i> ou espectrometria de energia dispersiva de raios X
F	Força
g_{ij}	Coefficiente piezoelétrico de voltagem
k_{ij}	Fator de acoplamento
k_p	Coefficientes de acoplamento eletromecânico planares
M	Mols
MEMS	Sistemas micro-eleto-mecânicos
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MPB	<i>Morphotropic Phase Boundary</i> ou contorno de fase morfotrópico
NBR	Norma brasileira
N_f	Constante de frequência
PM	Peso Molecular
PT	Titanato de chumbo
PVP	Polivinilpirrolidona
PZ	Zirconato de chumbo
PZT	Zirconato titanato de chumbo ou $Pb(Zr,Ti)O_3$
Q_m	Fator de qualidade mecânica
SEM	<i>Scanning electron microscope</i>
T_c	Temperatura de Curie

VSSP	<i>Viscous Suspension Spinning Process</i>
x	Deformação
κ	Fator de acoplamento piezoelétrico

RESUMO

O presente estudo investigou a síntese de fibras cerâmicas piezoelétricas de $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) de estrutura perovskita, utilizando a técnica de *electrospinning* e a relação dos parâmetros fluxo e tensão aplicada com as características apresentadas pelas fibras após o tratamento térmico. Cerâmicas PZT estão presentes em muitas aplicações tecnológicas por apresentarem excelentes propriedades ferroelétricas, piroelétricas e piezoelétricas.

Para a obtenção das fibras por *electrospinning*, foram utilizados como precursores compostos organometálicos como acetato de chumbo trihidratado, propóxido de zircônio (IV) e Isopropóxido de titânio (IV), que foram diluídos em álcool isopropílico e álcool etílico anidro. Como veículo para a formação das fibras, foi empregado o polímero polivinilpirrolidona (PVP). Para o ajuste do pH, foi utilizado ácido acético glacial. As fibras foram tratadas termicamente a 700°C , com patamar de 1 hora e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

As fibras obtidas foram caracterizadas pelas técnicas de termogravimetria, difração de raios X, espectroscopia Raman, cálculo da área superficial específica através do modelo BET, espectroscopia de energia dispersiva de raios X e microscopia eletrônica de varredura. As fibras também tiveram a sua resposta piezoelétrica direta comprovada de uma forma simplificada. O teste do efeito direto piezoelétrico foi feito em um conjunto de fibras aleatoriamente orientadas.

Após tratamento térmico, as fibras apresentaram diâmetro entre 200 e 500 nm e uma estrutura cristalina constituída apenas pela fase perovskita típica do PZT para todas as amostras produzidas. A área de superfície específica variou entre $2,8 \text{ m}^2/\text{g}$ e $4,2 \text{ m}^2/\text{g}$. Com o aumento do fluxo de material, a área superficial específica diminuiu e com o aumento da tensão aplicada esta área aumentou.

O teste da resposta piezoelétrica direta mostrou que as fibras obtidas após o tratamento térmico e após a polarização apresentavam o fenômeno de piezoelectricidade quando carregadas e eram capazes de alcançar valores de tensão de 50 mV para um carregamento de 300g em uma célula montada de forma simples com uma área de $5 \times 5 \text{ mm}^2$ coberta pelas fibras de PZT.

ABSTRACT

This study investigated the synthesis of piezoelectric ceramic fibers of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT) with perovskite structure, using the technique of electrospinning, and the relation of flow and applied voltage parameters to the characteristics presented by the fibers after heat treatment. PZT ceramics are present in many technological applications due to their excellent ferroelectric, piezoelectric and pyroelectric properties.

In order to obtain the fibers by electrospinning, were used as precursor metallo-organic compounds such as lead acetate trihydrate, zirconium (IV) propoxide, titanium (IV) isopropoxide, which were diluted in isopropyl alcohol and anhydrous ethyl alcohol. Polymer polyvinylpyrrolidone (PVP) was used as a vehicle for fiber formation and glacial acetic acid for pH adjustment, as well. The fibers were thermally treated at 700 °C, with a level of 1 hour and a heating rate of 10°C/min.

The fibers were characterized by thermogravimetry, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, specific surface area by BET model, energy-dispersive X-ray spectroscopy and scanning electron microscopy. The fibers also had their piezoelectric response directly proven in a simplified manner. The direct piezoelectric effect test was made on a set of randomly oriented fibers.

After heat treatment, the fibers presented diameter between 200 and 500 nm and a crystalline structure consisting of only the perovskite phase PZT typical of for all samples produced. The specific surface area varied between 2.8 m²/g e 4.2 m²/g. With the increase in the flow of material, the specific surface area decreased and with the increase this area of the applied voltage increased.

The direct piezoelectric response test showed that the fiber obtained after the heat treatment and after the polarization presented the phenomenon of piezoelectricity when loaded and were capable to achieve voltages of 50 mV for a load of 300g, in a cell assembled in a simplified way, with an area of 5x5mm² covered by the PZT fibers.

1 INTRODUÇÃO

Embora os materiais piezoelétricos sejam conhecidos desde o final do século 19, a sua aplicação na indústria só foi concretizada após o final da Segunda Guerra Mundial com a criação das cerâmicas piezoelétricas baseadas no composto de zirconato titanato de chumbo ou PZT.

A palavra piezoeletricidade tem origem na palavra “*piezo*” que é a palavra grega para pressão. Os materiais piezoelétricos têm a propriedade de desenvolver um potencial elétrico quando submetidos a uma tensão mecânica. O fenômeno inverso pode ser observado, ou seja, através da aplicação de um campo elétrico o material desenvolve uma deformação mecânica. A ferroeletricidade é um subgrupo da piezoeletricidade, onde uma polarização espontânea existe e pode ser reorientada pela aplicação de um campo elétrico de corrente alternada (CA) (1).

Devido às suas excelentes propriedades, ferroelétricas, piroelétricas e piezoelétricas, as cerâmicas à base de PZT encontraram diversas aplicações importantes na área dos materiais inteligentes, como sensores e atuadores, dispositivos de memória ferroelétrica não-volátil, sistemas micro-eleto-mecânicos (MEMS) e filmes finos.

Recentemente, tem se dado grande importância a fontes de energia renovável e não poluentes. Os materiais piezoelétricos têm sido pesquisados para o uso no processo de coleta de energia (*energy harvesting*), por gerarem energia diretamente da deformação do material sem poluir o meio ambiente ou utilizar qualquer tipo de combustível.

A geração de energia através dos materiais piezoelétricos pode ser dividida em duas categorias: (a) dispositivos auto-energizantes, que são auto-alimentados exclusivamente a partir de movimentos estáticos ou dinâmicos de dispositivos piezoelétricos que atuam como sensores ou atuadores e (b) dispositivos de coleta de energia fixados a estruturas que vibram durante operação (2). Apesar destas vantagens, deve-se salientar que os materiais de PZT têm em sua composição chumbo que é um material tóxico e por isso deve-se ter cuidado com seu manuseio e utilização.

Até recentemente, os materiais cerâmicos piezoelétricos de PZT têm sido processados a partir de pós dos óxidos de chumbo, zircônio e titânio por métodos tradicionais para processamentos de pós. No entanto, estes métodos podem ser demorados e utilizar altas temperaturas.

De forma a superar estas desvantagens, estão sendo desenvolvidas técnicas que utilizam compostos organometálicos para sintetizar materiais cerâmicos de PZT. Uma das técnicas em estudo atualmente é a técnica de *electrospinning* que se utiliza de uma solução com viscosidade apropriada para produzir fibras poliméricas que contêm os íons de interesse (Pb, Zr, Ti) e após tratá-las termicamente, são obtidas fibras do material cerâmico desejado. Diversos estudos têm sido publicados mostrando que estas cerâmicas podem ser produzidas em temperaturas próximas a 700°C (3-6).

Fibras cerâmicas nanoestruturadas produzidas por *electrospinning* têm grande potencial tecnológico e industrial. Materiais nanoestruturados apresentam características diferentes de um material tradicional, em especial a condutividade elétrica, que é aumentada consideravelmente em nanomateriais (7). Além disso, é esperado que estruturas unidimensionais de PZT tenham propriedades mais atrativas que seus correspondentes usuais por terem tamanho reduzido e relação área/volume maior (5). Contudo, as propriedades desta classe de materiais dificilmente podem ser preditas através de simples adequações de escala.

Na técnica de *electrospinning*, diversos parâmetros devem ser levados em consideração durante a síntese das fibras, assim como durante o tratamento térmico, estes parâmetros podem variar dependendo do material a ser produzido, resultando em mudanças nas características das fibras produzidas (7-9). Neste contexto se insere este trabalho, propondo estudar a síntese de fibras cerâmicas de PZT, através da técnica de *electrospinning* e a correlação entre fluxo e tensão aplicada com as características apresentadas pelas fibras após o tratamento térmico, incluindo a resposta piezoelétrica direta das fibras produzidas.

2 OBJETIVOS

Esta dissertação teve como objetivo estudar a síntese de fibras nanoestruturadas de zirconato titanato de chumbo ($\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ou PZT) produzidas através da técnica de *electrospinning* a partir de uma solução contendo os sais precursores do PZT e uma solução alcoólica de PVP. Além disso, buscou-se relacionar os parâmetros operacionais aplicados às características das fibras obtidas após a sinterização.

Para que estes objetivos gerais propostos fossem alcançados, foi necessário atingir os seguintes objetivos específicos:

- Definir uma solução precursora que incorporasse os elementos necessários para formação do PZT e que permitissem a obtenção de fibras através da técnica *electrospinning*;

- Realizar os processos de síntese variando parâmetros tais como o fluxo e a tensão aplicada, e avaliar a influência da variação destes parâmetros nas características das fibras sinterizadas;

- Avaliar o processo de queima a partir da caracterização das fibras produzidas;

- Caracterizar as fibras produzidas através de:

- Análises térmicas de ATG/SDTA;

- Análise das fases cristalinas por DRX;

- Análise de espectroscopia Raman;

- Análise microestrutural a partir da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV);

- Análise química por espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS);

- Análise da área superficial específica (BET);

- Testar a resposta piezoelétrica direta das fibras após o tratamento térmico.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Materiais piezoelétricos são materiais que apresentam o fenômeno de piezoeletricidade, ou seja, propriedade que alguns materiais apresentam quando em resposta à aplicação de uma força externa, uma polarização é induzida e um campo elétrico é estabelecido no seu interior. A reversão do sinal da força externa inverte a direção do campo gerado. Além disso, o efeito contrário também ocorre: através da imposição de um campo elétrico, surge no material uma deformação mecânica. Estas propriedades são chamadas, respectivamente, efeito piezoelétrico direto e efeito piezoelétrico reverso (10).

3.1 PIEZOELETRICIDADE

3.1.1 História e conceitos de piezoeletricidade

O primeiro a teorizar sobre a produção de cargas elétricas pela manipulação mecânica de materiais sólidos foi Charles Augustin de Coulomb (11). De 1781 a 1806, ele submeteu tratados importantes sobre eletricidade e magnetismo à *French Acadamiedes Sciences* (12). Em 1817, René-Just Haüy observou que certos cristais quando comprimidos apresentavam efeitos elétricos, sendo o mesmo efeito também confirmado em 1820 por Antoine-César Becquerel (13).

A verdadeira descoberta do fenômeno piezoelétrico é atribuída a Pierre e Jacques Curie em 1880 que demonstraram o efeito piezoelétrico em cristais de quartzo e cristais de sal de Rochelle. As primeiras observações foram feitas colocando-se pesos nas faces de cortes particulares dos cristais, detectando cargas nas superfícies dos cristais e demonstrando que a magnitude das cargas era proporcional ao peso colocado (14).

Assim, pensando na simetria dos cristais e nas suas observações anteriores sobre a piroeletricidade, os irmãos Curie foram capazes de prever as classes de cristais e as condições nas quais a piezoeletricidade poderia ser observada (11). Este fenômeno veio a ser conhecido como efeito piezoelétrico direto de eletricidade por pressão. Em 1881, G. Lippmann sugeriu que o efeito inverso também talvez existisse, ou seja, que cristais como o quartzo poderiam desenvolver uma deformação quando um campo elétrico fosse aplicado. E no mesmo ano, os irmãos

Curie reportaram o efeito piezoelétrico inverso de pressão por eletricidade com quartzo e sal de Rochelle (14). Ainda em 1881, Hermann Hankel sugeriu o uso do termo piezoelectricidade, derivado do grego onde *piezen* significa pressão (11). Na Figura 3.1, pode-se ver o diagrama esquemático do equipamento para detectar o efeito piezoelétrico reverso.

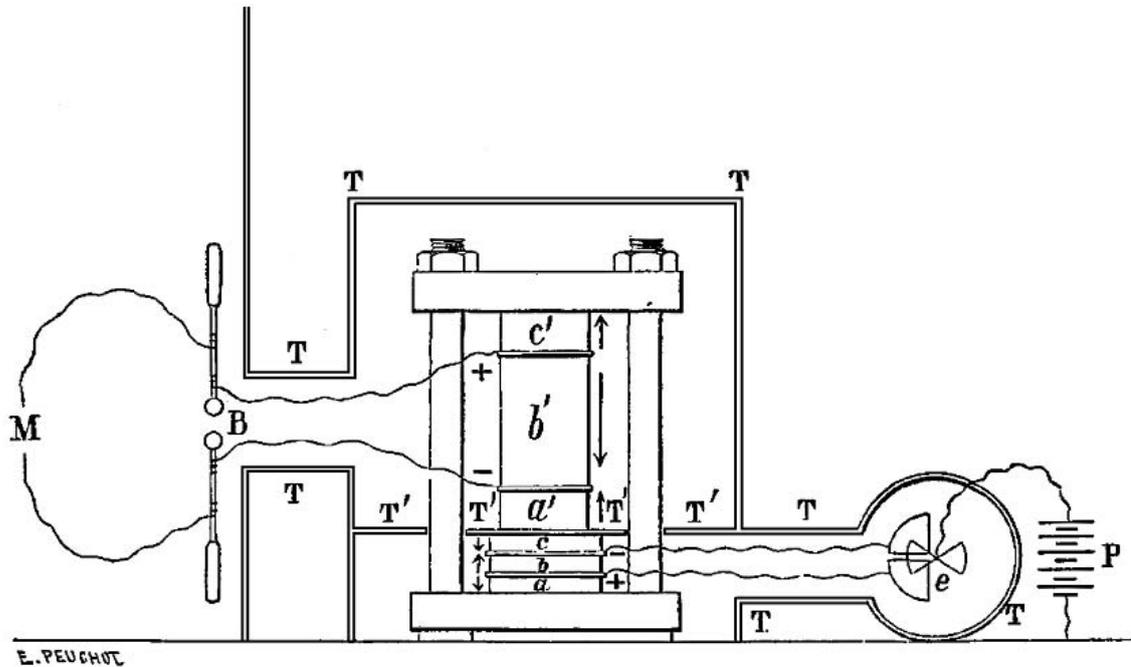


Figura 3.1 - Diagrama esquemático do equipamento para detectar o efeito piezoelétrico reverso de J. e P. Curie. “*Dilatation électrique du quartz*” (15).

Em 1893, William Thomson (*Lord Kelvin*) fez uma significativa contribuição para a piezoelectricidade, apresentando modelos e desenvolvendo as bases que levariam à teoria moderna da piezoelectricidade (11). Nos anos seguintes (até 1910), as 20 classes de cristais em que o efeito piezoelétrico poderia ocorrer foram definidas, bem como os 18 coeficientes piezoelétricos macroscópicos possíveis e o rigoroso tratamento termodinâmico dos sólidos cristalinos utilizando análise tensorial (16). O último passo da teoria dado no século 19 foi feito por Voigt, sendo este o desenvolvimento das equações tensoriais, que descreviam o comportamento linear dos cristais piezoelétricos (17). Em 1910, Voigt publicou o “*Lehrbuch der Kristallphysik*” e suas fórmulas para descrever a piezoelectricidade se tornaram referência até mais ou menos a metade do século 20 (11).

No entanto, as primeiras aplicações para materiais piezoelétricos surgiram apenas na Primeira Guerra Mundial por necessidades militares (11). Durante o

período de 1914–1918, Paul Langevin desenvolveu o primeiro sonar utilizando transdutores piezoelétricos de quartzo para detectar submarinos submersos (11,14). Nos anos seguintes, foram desenvolvidas outras aplicações para os piezoelétricos – microfones, acelerômetros, filtros de sinais, etc. (16).

Nos anos 1940, pesquisadores descobriram e desenvolveram a primeira cerâmica piezoelétrica, policristalina, feita de titanato de bário. Uma das maiores vantagens das cerâmicas piezoelétricas é a possibilidade destas serem formadas em vários formatos e tamanhos, além disso, o uso de cerâmicas, em vez de cristais piezoelétricos de quartzo, oferecia a possibilidade de modificar o comportamento do material para usos específicos pelo uso de dopantes. No começo dos anos 1950 estes já eram bem estabelecidos como materiais para transdutores piezoelétricos (11, 14, 16).

Em 1954, o material cerâmico titanato zirconato de chumbo ($\text{PbZrTiO}_3\text{-PbTiO}_3$), ou PZT, foi desenvolvido e substituiu o titanato de bário em todos os campos em que este era aplicado. Nos anos 1960, pesquisadores descobriram que o fenômeno piezoelétrico poderia ser observado em materiais orgânicos, levando a uma larga procura por materiais piezoelétricos orgânicos (14).

Muito do trabalho feito desde os anos 1960 até hoje tem sido focado no desenvolvimento de aplicações para materiais feitos de PZT. No entanto, a pesquisa por novos materiais com potenciais piezoelétricos continua. Por exemplo, em 1997 Grupp e Goldman descobriram um gigantesco efeito piezoelétrico no titanato de estrôncio (SrTiO_3) em baixas temperatura (abaixo de 1,6K) (11).

3.1.2 Efeito Piezoelétrico

Como já relatado anteriormente, o efeito piezoelétrico foi descoberto e estudado a partir do efeito piroelétrico e seus modelos. A Figura 3.2 apresenta esquematicamente a relação entre estes efeitos elétricos.

O nome piezoeletricidade foi proposto por Hankel em 1881 para designar o fenômeno descoberto um ano antes pelos irmãos Pierre e Jacques Curie (19). Eles observaram que cargas positivas e negativas apareciam em várias partes da superfície dos cristais quando este era comprimido em diferentes direções, quando previamente analisado de acordo com a sua simetria (19).

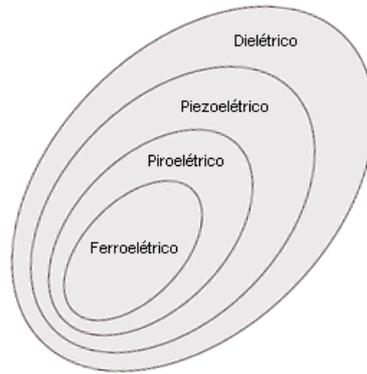


Figura 3.2 – Relação entre Piezoeletricidade, Piroeletricidade e Ferroeletricidade (18).

A simetria apresentada pela célula unitária determina se a piezoeletricidade pode existir no cristal ou não. Entre os 32 grupos de pontos que definem as posições possíveis em uma célula unitária, 21 classes são não-centrossimétricas (uma condição necessária para a piezoeletricidade), e 20 destas são piezoeétricas. A classe restante, embora não possua um centro de simetria, não apresenta piezoeletricidade devido à combinação de outros elementos de simetria (1). Alguns destes materiais são piezoeétricos, mas não ferroelétricos, ou seja, eles não possuem polarização espontânea: a tensão propriamente dita é a única maneira pela qual dipolos são gerados (16).

A Figura 3.3 apresenta um tetraedro para exemplificar esta simetria necessária para piezoeletricidade. É possível observar que a posição do átomo positivamente carregado no centro coincide com o centro de simetria das cargas negativas em torno dele. Ao submetê-lo a uma tensão, uma deformação é produzida e o centro de simetria das cargas negativas não mais coincide com o cátion (1).

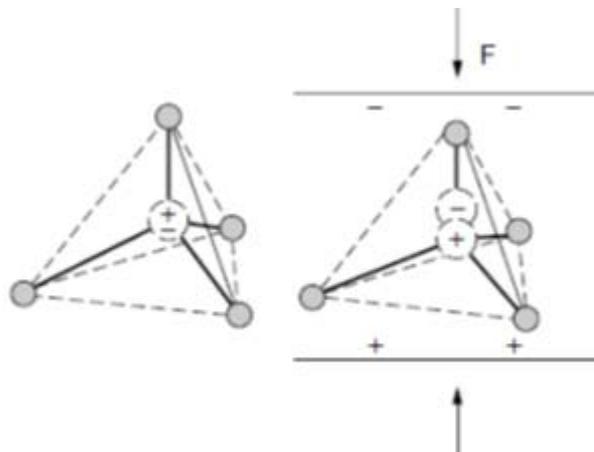


Figura 3.3 - Mecanismo do efeito piezoeétrico (1).

A Figura 3.4a mostra um modelo molecular simplificado. Este modelo explica a geração de uma carga elétrica, como resultado de uma força exercida sobre o material. Antes do material ser submetido a uma tensão externa, os centros de gravidade das cargas negativas e positivas de cada molécula coincidem. Portanto, os efeitos externos das cargas positivas e negativas são reciprocamente cancelados. Como resultado, uma molécula eletricamente neutra aparece.

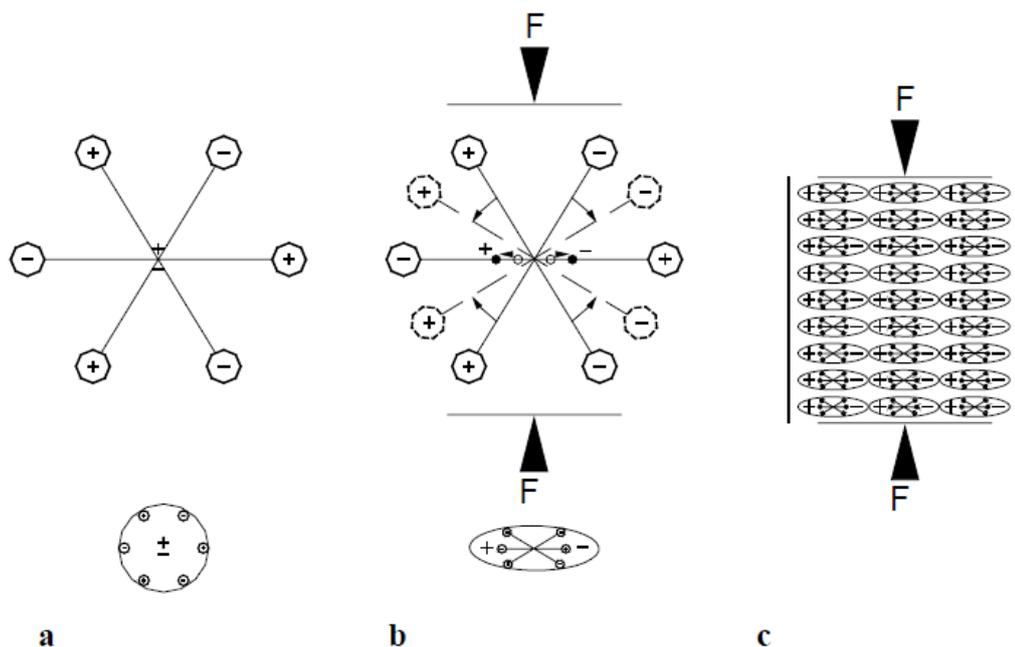


Figura 3.4 - Modelo molecular simplificado para explicar o efeito piezoelétrico: a) molécula não perturbada; b) molécula submetida a uma força externa; c) efeito polarizante na superfície do material (19).

Quando é exercida uma pressão sobre o material, a sua estrutura reticular interna pode se deformar, provocando a separação dos centros de gravidade positivos e negativos das moléculas e gerando pequenos dipolos (Figura 3.4b). Os pólos que se encontram face a face dentro do material se cancelam mutuamente e uma distribuição de carga conectada aparece na superfície do material (Figura 3.4c). Assim, pode-se dizer que o material está polarizado. Essa polarização gera um campo elétrico e pode ser usada para transformar a energia mecânica utilizada na deformação do material em energia elétrica (19).

A Figura 3.5a mostra um material piezoelétrico no qual uma pressão é aplicada. Duas placas de metal usadas como eletrodos são depositados sobre as

superfícies onde as cargas conectadas de sinal oposto aparecem. Supondo que os eletrodos são externamente curto-circuitados através de um fio no qual está conectado um galvanômetro.

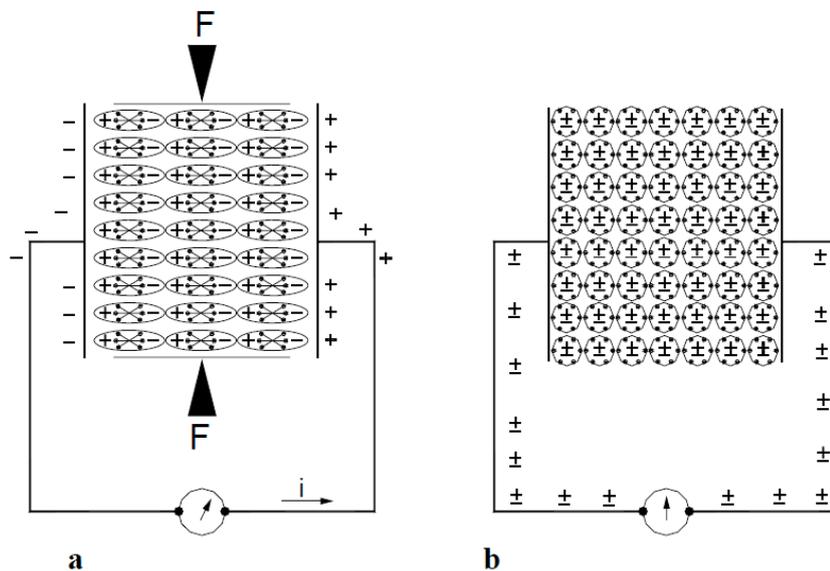


Figura 3.5 - Fenômeno piezoelétrico: a) corrente neutralizante fluindo através do curto-circuito estabelecido em um material piezoelétrico submetido a uma força externa; b) ausência de corrente através do material em curto-circuito em um estado não perturbado (19).

Quando se exerce uma pressão sobre o material piezoelétrico, uma densidade de carga conectada aparece nas superfícies do cristal em contato com os eletrodos. Esta polarização gera um campo elétrico que provoca um fluxo de cargas livres existentes no condutor. Dependendo do sinal, as cargas livres se movem em direção aos terminais onde as cargas conectadas geradas pela polarização dos cristais de sinal oposto estão. Este fluxo de cargas livres permanecerá até que a carga livre neutralize o efeito de polarização.

Na Figura 3.5b, observa-se que quando a pressão sobre o cristal pára, a polarização desaparece, e o fluxo de cargas livres será revertido, voltando à condição inicial de imobilidade. Se uma resistência fosse ligada em vez de um curto-circuito, e uma pressão variável fosse aplicada, a corrente fluiria através da resistência, e a energia mecânica seria transformada em energia elétrica (19). Este arranjo funciona como um transdutor eletromecânico que converte um estímulo mecânico em sinal elétrico e vice-versa, permitindo que tais materiais sejam utilizados como sensores e atuadores em diversas aplicações (1).

Os irmãos Curie verificaram no ano seguinte a sua descoberta, a existência do processo inverso, previsto por Lippmann em 1881 (19). Segundo Lippmann, um efeito piezoelétrico inverso também deveria existir, ou seja, a aplicação de um campo elétrico, em circunstâncias semelhantes, iria causar uma deformação em certos materiais (19).

Neste sentido, uma deformação mecânica seria produzida em um material piezoelétrico, quando uma voltagem é aplicada entre os eletrodos de um material piezoelétrico. Esta deformação poderia ser utilizada, por exemplo, para deslocar uma carga mecânica acoplada, transformando a energia elétrica em energia mecânica (19).

3.1.2.1 Ferroeletricidade

Materiais ferroelétricos são um caso especial de materiais polares onde a polarização espontânea se apresenta em pelo menos dois estados de equilíbrio e a direção do vetor da polarização espontânea pode ser alternada entre estas orientações através de um campo elétrico (20). A simetria dos cristais exige que todos os materiais ferroelétricos sejam piroelétricos e que todos os materiais piroelétricos sejam piezoelétricos. Hoje em dia, a maioria de materiais piezoelétricos em uso, com a importante exceção de quartzo, são ferroelétricos (20).

Os materiais ferroelétricos diminuem a magnitude da polarização espontânea com o aumento da temperatura. Esta polarização se torna nula na temperatura crítica chamada de Curie (T_c). A mudança nas propriedades de ferroelétrico para paraelétrico é geralmente resultado das mudanças estruturais que ocorrem na T_c (21).

3.1.2.2 Polarização

Imediatamente após a sinterização, os domínios em um corpo cerâmico apresentam uma orientação arbitrária e estatisticamente distribuída. Deste modo, o corpo macroscópico é isotrópico e apresenta propriedades piezoelétricas (22).

Estas propriedades piezoelétricas devem ser geradas através da polarização. Esta polarização em meios dielétricos, homogêneos e não-lineares é atribuída ao espontâneo deslocamento dos átomos, abaixo da T_c , criando momentos de dipolo permanente. Neste processo, mostrado na Figura 3.6, o corpo cerâmico é exposto a um forte campo elétrico de corrente contínua e este faz com que os dipolos elétricos se alinhem na direção do campo aplicado. Estes dipolos mantêm a orientação em um grau elevado, mesmo depois da retirada do campo elétrico, gerando uma polarização remanescente e uma deformação permanente, tornando o material anisotrópico (22).

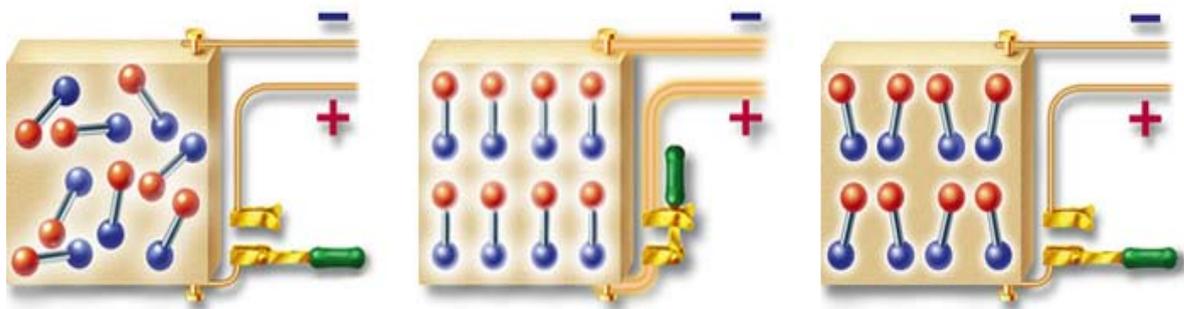


Figura 3.6 - Cerâmica ferroelétrica antes, durante e após a polarização (22).

3.1.3 Parâmetros comuns em materiais piezoelétricos

Cerâmicas piezoelétricas são avaliadas por uma série de parâmetros como o fator de acoplamento piezoelétrico (κ), fator de qualidade mecânica (Q_m), constante de frequência (N_f), e os coeficientes piezoelétricos, como os coeficientes d e g que descrevem a interação entre o comportamento mecânico e o elétrico (1).

As constantes de proporcionalidade entre a deformação (x) e o campo elétrico aplicado (E) são relacionadas por $x = d.E$, onde d é o coeficiente piezoelétrico tensorial (1).

Assim, a constante de carga piezoelétrica d (m/V ou C/N) informa qual é a proporção entre a variação dimensional (Δl) do material piezoelétrico (em metros) e a diferença de potencial aplicada (em Volts), e entre a geração de cargas elétricas (em Coulombs) e a força aplicada no material (em Newtons). Essa informação é usada principalmente em projetos de posicionadores piezoelétricos e sensores de força/deformação. Já a constante de tensão piezoelétrica g (V.m/N) informa qual é a

proporção entre a diferença de potencial gerada (em Volts) e a força aplicada (em Newton) para o comprimento de 1 metro. Essa informação é usada no projeto de detonadores de impacto (23)

Por convenção, define-se a direção de polarização como sendo o eixo 3 (Figura 3.7). Os eixos de cisalhamento são indicados pelos índices 4, 5, e 6 e são perpendiculares as direções 1, 2, e 3, respectivamente. Por exemplo, d_{31} é o coeficiente que relaciona o campo ao longo do eixo polar à sua deformação perpendicular, e d_{33} corresponde ao coeficiente quando se toma tanto a deformação quanto o campo ao longo do eixo polar. O cisalhamento irá ocorrer somente quando o campo for aplicado no ângulo correto em relação ao eixo polar de forma que haja apenas um coeficiente, d_{15} (1).

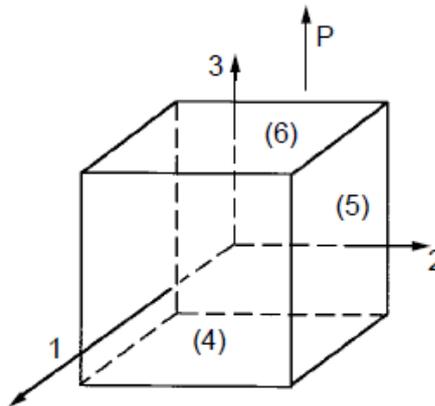


Figura 3.7 - Diagrama esquemático dos eixos e das forças sobre elementos piezoelétricos (1).

Sob tensão mecânica paralela ao momento de dipolo, é induzido um incremento da polarização espontânea P ao longo do eixo 3. Quando uma tensão é aplicada perpendicularmente, cargas elétricas se desenvolvem transversalmente. Estes efeitos correspondem, respectivamente, ao d_{33} e ao d_{31} . Quando o dipolo é inclinado por uma força cisalhante, cargas surgem nas faces laterais, correspondendo ao coeficiente d_{15} . A contribuição extrínseca ao coeficiente piezoelétrico está ligada principalmente à movimentação de paredes de domínio (1).

O coeficiente eletromecânico κ descreve a habilidade com a qual o transdutor cerâmico converte uma forma de energia a outra, e é calculado pelo quociente entre a energia elétrica convertida a mecânica e a energia elétrica

fornecida ao sistema (1). O fator de qualidade mecânico Q_m representa o grau de perda mecânica de um piezoelétrico em ressonância (1).

3.1.4 Aplicações de materiais piezoelétricos

Os materiais piezoelétricos têm sido usados em milhares de aplicações numa ampla variedade de produtos nos setores industrial, médico, consumidor, aeroespacial e militar (14).

Embora quase desconhecido fora da comunidade profissional, dispositivos piezoelétricos são hoje onipresentes. A maioria das pessoas carrega consigo pelo menos um dispositivo piezoelétrico a poucos milímetros da pele. Este dispositivo piezoelétrico é o relógio de pulso. Todos os relógios de quartzo são baseados em piezoeletricidade. O ressonador piezoelétrico é a base para a maioria dos reguladores de tempo. Assim, a maioria dos dispositivos eletrônicos contém um ressonador, que se utiliza dos dois efeitos básicos da piezoeletricidade: a indução de eletricidade pela mudança na pressão e a indução inversa de tensão por alterações no campo elétrico nos cristais. Ainda assim, a contagem do tempo é apenas uma aplicação do fenômeno e o seu estudo científico continua inabalável: quase 4000 trabalhos tratando algum aspecto do fenômeno foram publicados no ano de 2012 (15).

Transdutores, sensores, atuadores, bombas, motores, e "estruturas inteligentes" são apenas alguns dos dispositivos centrais que utilizam o efeito piezoelétrico. Comunicação elétrica, diagnósticos médicos, computadores, sensores industriais e dispositivos micro-eleto-mecânicos (MEMS) são alguns exemplos de aplicação do efeito piezoelétrico (15).

Atualmente, a maioria das cerâmicas piezoelétricas depende de materiais baseados em óxidos de chumbo devido as suas excelentes propriedades como sensores e atuadores (1). Além disso, há o potencial de que fibras de PZT sejam aplicadas em transdutores ultrassônicos e hidrofones de alto desempenho, pois a fina geometria fibrosa oferece a possibilidade da fabricação de compósitos onde o amortecimento e reforço são combinados (3).

Composições, compósitos e dispositivos têm sido desenvolvidos para os quatro principais usos das piezocerâmicas (24):

- i. Geração de potenciais elétricos;
- ii. Atuação eletromecânica;
- iii. Controle de frequência;
- iv. Geração e detecção de energia acústica e ultrassônica.

Por outro lado, muitos ambientes estão sujeitos a energias vibracionais que não são comumente usadas. Existem diversos métodos para a obtenção de energia a partir destas fontes, mas por sua habilidade de converter diretamente a energia da tensão aplicada em energia elétrica usável e a facilidade com que eles podem ser integrados aos sistemas, os materiais piezoelétricos ganharam uma grande atenção como meio de aproveitar esta energia (25).

A Figura 3.8 apresenta um gráfico de densidade de potência versus tensão de novas tecnologias de geração de energia regenerativa. Ilustra que em alguns casos a coleta de energia por piezoelétricos pode fornecer densidade de potência e valores de tensão que são comparáveis às baterias secundárias com tecnologia de lítio e íon-lítio.

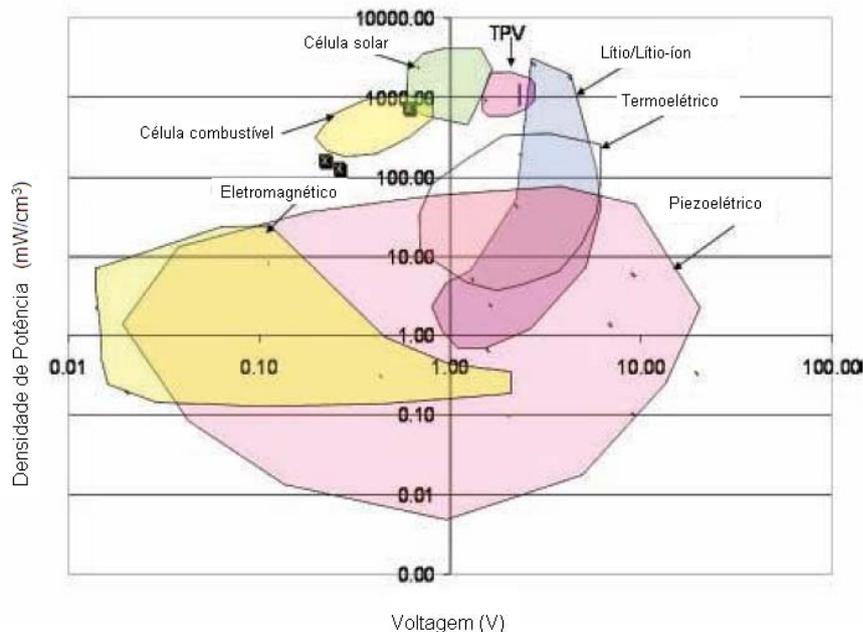


Figura 3.8 - Gráfico de densidade de potência versus tensão de saída para formas comuns de produção de energia regenerativa (2).

Assim, diversos tipos de geradores piezoelétricos têm sido propostos baseados em diferentes métodos de operação, que vão de geradores piezoelétricos alimentados pelos movimentos do corpo humano até coletores de energia que se utilizam do movimento ondulatório de fluidos (26).

3.1.5 Sistema Pb (Zr,Ti)O₃

Diversos cristais naturais exibem o efeito piezoelétrico, alguns exemplos são: quartzo, turmalina e tartarato de sódio. No entanto, as cerâmicas piezoelétricas de solução sólida Pb(Ti,Zr)O₃ (PZT) é que são amplamente utilizadas devido as suas propriedades piezoelétricas superiores (1). O titanato zirconato de chumbo é uma solução sólida de zirconato de chumbo (PbZrO₃) e titanato de chumbo (PbTiO₃). Estes óxidos possuem uma estrutura composta de inúmeros cristallitos e cada um deles é formado por uma infinidade de células unitárias, as quais exibem estrutura cristalina na forma de perovskita, que pode ser descrita pela fórmula A²⁺B⁴⁺O₃²⁻.

A Figura 3.9 apresenta a célula unitária da estrutura cristalina do PZT. Em temperaturas acima da temperatura de Curie (T_c), a estrutura cristalina será cúbica de corpo centrado (Figura 3.9a). Em temperaturas abaixo da T_c , a estrutura sofre distorções e o centro de carga muda de posição, originando o momento de dipolo, sendo esta a polarização espontânea. No caso do PZT, a distorção pode gerar tanto uma estrutura tetragonal como uma romboédrica, dependendo da razão molar entre zircônio e titânio (Figura 3.9b) (27).

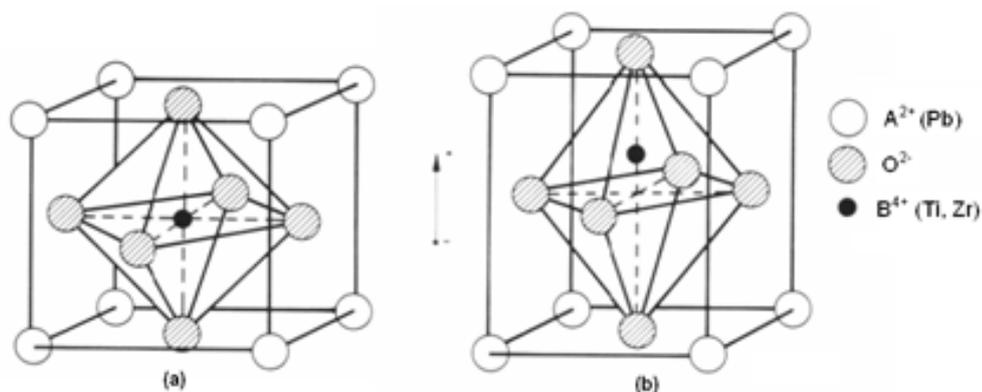


Figura 3.9 - Célula unitária do PZT, a. estrutura cúbica (acima da temperatura de Curie); b. estrutura tetragonal (abaixo da temperatura de Curie) (27).

A Figura 3.10 apresenta o diagrama de fases ternário do sistema PbO-ZrO₂-TiO₂, enquanto que a Figura 3.11 mostra o diagrama para Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ com as mudanças estruturais em função da T_c e o contorno de fase morfotrópico (*morphotropic phase boundary – MPB*). A estrutura cristalina do PZT sofre no resfriamento uma transformação de fase displaciva com deslocamento de átomos de aproximadamente 0,1Å. Para maximizar a polarização do PZT, composições próximas à transição de fase são escolhidas. À T_c , o PZT sofre transformação de um estado paraelétrico com estrutura cúbica do tipo perovskita para uma fase ferroelétrica romboédrica ou tetragonal. Próximo à fronteira de fase morfotrópica, entre o campo tetragonal e o campo romboédrico, coeficientes piezoelétricos bastante elevados são alcançados (1).

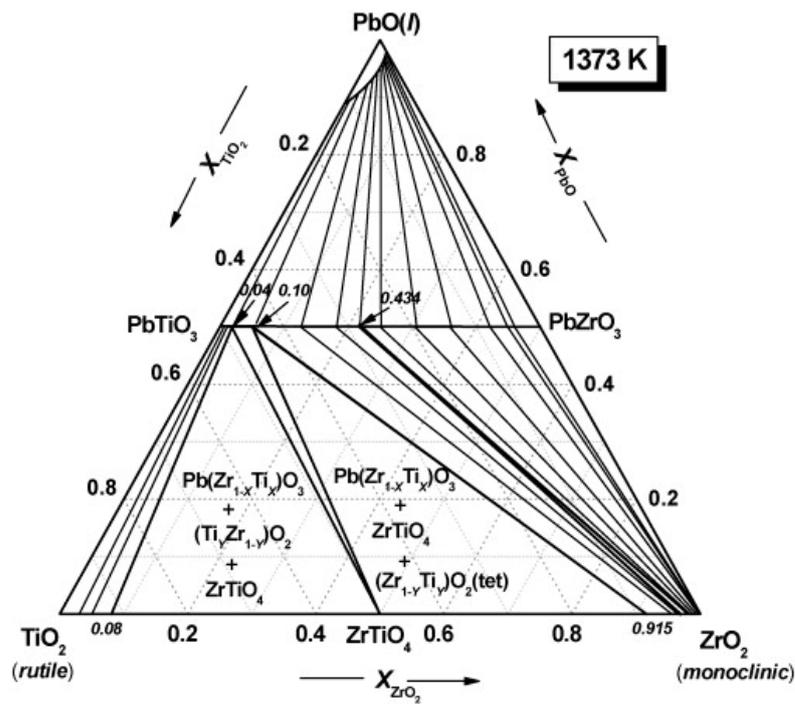


Figura 3.10 - Diagrama de fases ternário PbO-ZrO₂-TiO₂ em 1373K (28).

A transição de fase morfotrópica em soluções sólidas de zirconato titanato de chumbo foi observada pela primeira vez por Shirane e Takeda em 1952 (29). Na vizinhança de $Zr/Ti = 53/47$, quando a estrutura cristalina muda de tetragonal para romboédrica. Esta região corresponde à composição do contorno de fase morfotrópica (30). Propriedades piezoelétricas ótimas foram encontradas por Jaffe (31) na composição de $Pb(Zr_{0,55}Ti_{0,45})O_3$ próxima à composição de *MPB*.

Os motivos de a resposta eletromecânica alcançar valores máximos para composições próximas ao *MPB* foram estudados por diversos autores. Inicialmente acreditava-se que o efeito resultava da disponibilidade de diversas direções de polarização ferroelétricas possivelmente associadas a essa coexistência (32). Outros autores sustentam que o máximo na resposta eletromecânica deve-se a um pico na constante dielétrica causado pela instabilidade da fase tetragonal na região do contorno (33).

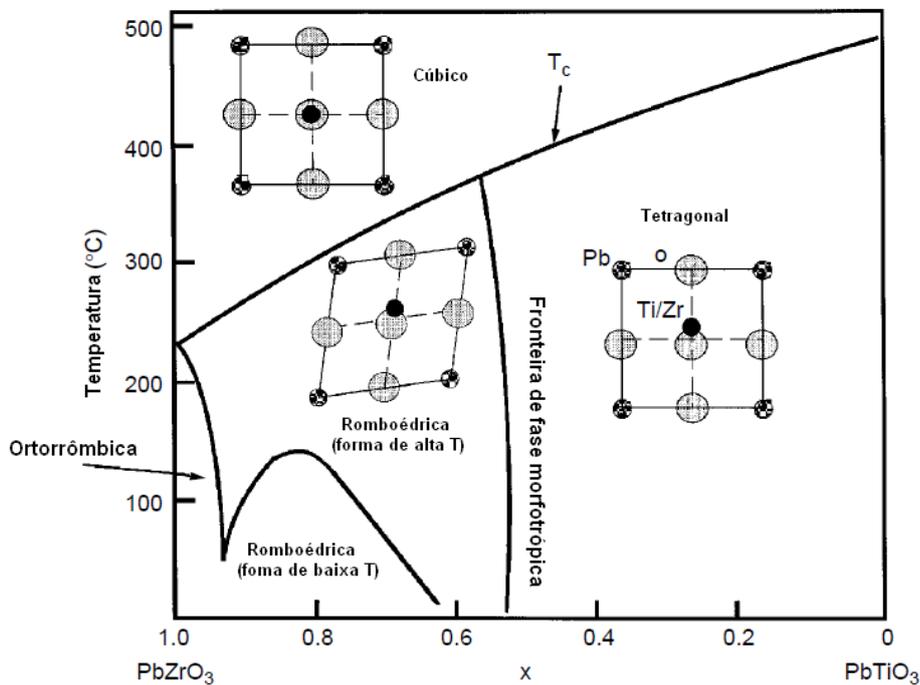


Figura 3.11 - Diagrama de fase $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$. As fases ferroelétricas, romboédrica e tetragonal são mostradas, bem como a fase cúbica paraelétrica de alta temperatura (1).

A correlação dos coeficientes de acoplamento eletromecânico planares (k_p) com as mudanças estruturais em cerâmicas de PZT próximas à *MPB* mostra que a resposta eletromecânica máxima em uma dada composição é função da temperatura, e ocorre no campo tetragonal adjacente à região de contorno (34). Desta maneira, embora a composição exata para propriedades ideais seja difícil de prever (35), composições próximas à *MPB* ricas em fase tetragonal irão apresentar melhor resposta eletromecânica (34, 35).

3.2 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE MATERIAIS PIEZOELÉTRICOS

3.2.1 Processo de queima

A sinterização de um corpo cerâmico é uma etapa essencial na maior parte dos processos de fabricação de materiais cerâmicos. Os corpos processados usualmente retêm significativo percentual de porosidade e, conseqüentemente, baixa resistência mecânica para a maior parte das aplicações práticas (10). O processo de sinterização é responsável pela densificação da cerâmica, pelo crescimento de grão e pela formação de ligações intergranulares que fornecem resistência mecânica ao material policristalino (36).

A maior parte das rotas de processamento cerâmico inclui uma etapa de queima em que a água e outros auxiliares de processamento são queimados e removidos do corpo cerâmico e ocorre a densificação. O mecanismo pelo qual o corpo é consolidado durante a queima é chamado sinterização. Em outras palavras, sinterização pode ser definida como a coalescência de partículas de um agregado por difusão, a qual é viabilizada pela queima a temperaturas elevadas (10).

O maior problema na sinterização das cerâmicas de PZT é a volatilidade do PbO a aproximadamente 800°C (1). A perda de chumbo afeta tanto a densificação quanto as propriedades eletromecânicas do material (37,38). A perda deste componente pode causar a segregação de ZrO₂, de maneira a alterar a razão Ti/Zr do PZT na direção de conteúdos mais baixos de Zr (39).

Para contrabalancear este efeito, é comum que rotas de produção de PZT incluam a adição de PbO em excesso (40), e a sinterização geralmente se dê em cadinhos selados dentro dos quais se coloca fontes adicionais de PbO a fim de gerar uma atmosfera contendo esta espécie (37, 38).

O controle tanto da atmosfera quanto da temperatura é fundamental para contrapor a perda de PbO durante a queima de materiais à base de PZT. A temperatura e a atmosfera mantidas durante a sinterização irão controlar não apenas a estequiometria do material, mas também sua densidade e microestrutura, cuja influência nas propriedades ferroelétricas do material são bastante significativas (41).

Normalmente, o PZT é queimado a temperaturas em torno de 1200°C (1), mas o uso de temperaturas elevadas aumenta os custos de produção, além de aumentar a tendência à perda de chumbo (42). A sinterização a temperaturas mais baixas é possível através do emprego de pós finos obtidos por rotas químicas (43) ou por moagem (44).

Apesar da importância do PZT para as cerâmicas ferroelétricas, as propriedades termodinâmicas da solução sólida não haviam sido mensuradas até recentemente. Jacob e Rannesh em 2007 investigaram a atividade termodinâmica do $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ e apresentaram as energias de Gibbs da mistura variando a temperatura de 573 a 1373K como mostrado no gráfico de composição da Figura 3.12 (28).

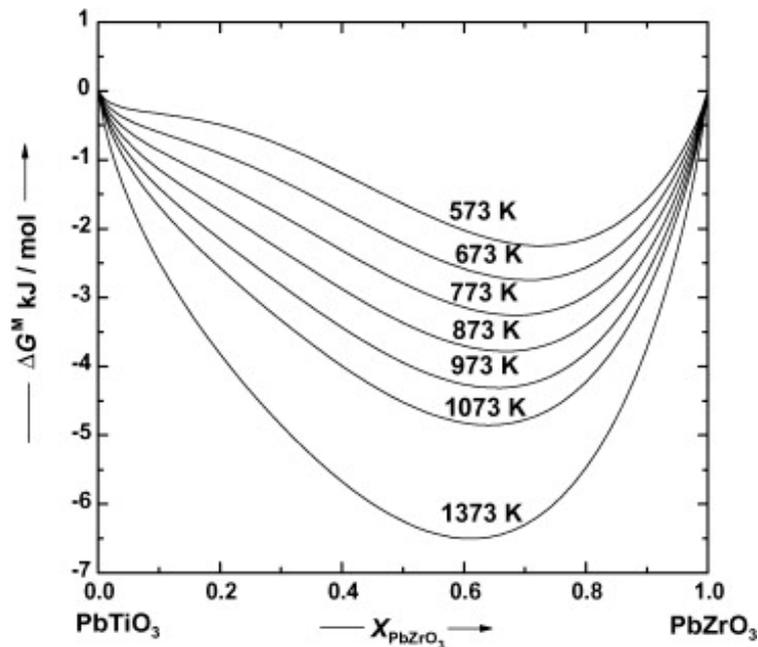


Figura 3.12 - Energia de Gibbs de mistura da solução sólida PbTiO_3 - PbZrO_3 entre as temperaturas de 573 e 1373K em função da composição (28).

Estudos sobre a sinterização de fibras piezoelétricas em baixas temperaturas feitas pelo processo de *electrospinning* utilizando sol-gel foram recentemente relatados. Estes estudos mostram que a formação da fase perovskita em pós de PZT ocorre apenas em temperaturas próximas a 800°C (6). Wang *et al.*, 2004, estudaram a sinterização de fibras sintetizadas por *electrospinning* com a utilização de compostos organometálicos nas temperaturas de 400, 500, 600, 700 e 800°C e concluíram que a fase perovskita $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ se formava em temperaturas

superiores a 600°C, estando completamente formadas a 800°C (3). Lee, 2011, apresenta o estudo da sinterização de nanofibras em temperaturas entre 500 e 700°C em ar atmosférico (4) e Hossain e Kim, 2009, relatam que o *electrospinning* derivado das técnicas de sol-gel é capaz de produzir nanofibras contínuas em temperaturas baixas se comparadas ao método que utiliza pós (800°C) (45).

3.2.2 Métodos de síntese

Diferentes métodos para síntese de fibras cerâmicas piezoelétricas já foram descritos na literatura. Variando-se desde os precursores usados e o método de prepará-los, até o método de dar forma às fibras. Alguns dos métodos mais conhecidos são:

- Extrusão termoplástica: este método envolve a extrusão de uma mistura do pó cerâmico com a formulação desejada e um polímero termoplástico. A extrusão termoplástica de fibras de PZT com pequenos diâmetros requer boa compatibilidade e dispersão do pó cerâmico na matriz polimérica. Essa tecnologia convencional produz fibras retilíneas, livre de contaminações, diâmetros de 80 a 250 µm com um tamanho de grão em torno de 2µm. Este processo também se utiliza de elevadas temperaturas (1100°C) para a sinterização das fibras e obtenção das fases desejadas (46).

- *Spinning* de suspensão viscosa (VSSP, do inglês *viscous suspension spinning process*): este método envolve uma suspensão do pó de PZT em solução de xantogenato de celulose. Fibras com um diâmetro final de até 20µm podem ser obtidas, mas a temperatura de sinterização necessária é alta (1250°C) encarecendo o processo. Além disso, as fibras são obtidas emaranhadas, não podendo ser manuseadas como fibras simples. O resultado é um agregado fibroso de PZT, que pode ser usado em materiais adaptados acusticamente, como por exemplo, hidrofones. Recentemente, foram obtidas fibras simples com um diâmetro entre 10 e 25µm (47).

- Sol-gel: O sol-gel foi usado pela primeira vez em 1972, por Yoldas (48) para o reparo de tijolos refratários porosos. Este método é bastante empregado devido às limitações dos métodos convencionais por pó, quanto à homogeneidade molecular.

Além disso, o uso deste método é interessante, pois fibras com boa qualidade e com diâmetro menor que 30 μ m podem ser produzidas a uma temperatura baixa de sinterização (menos de 1000°C), podendo ser facilmente manuseadas.

- *Electrospinning*: recentemente, pesquisadores têm demonstrado que este método tem grande potencial para a redução da temperatura de sinterização das fibras e do diâmetro das mesmas. É possível obter fibras aleatoriamente orientadas e emaranhadas ou ainda fibras completamente orientadas. Há na literatura relatos de que foram produzidas fibras cerâmicas piezoelétricas em temperaturas menores que 800°C e com diâmetros menores que 1 μ m, chegando a serem produzidas fibras de diâmetro nanométrico (3-6, 9).

3.3 FUNDAMENTOS DA TÉCNICA DE *ELECTROSPINNING*

A ideia de usar um campo elétrico para produção de fibras têxteis a partir de um polímero fundido ou solução polimérica foi concebida no início dos anos 1930 (49). O *electrospinning* é um método altamente versátil de processar soluções ou materiais fundidos, principalmente polímeros, em fibras contínuas com diâmetro variando entre alguns micrometros até alguns nanômetros. Esta técnica é aplicável a virtualmente todos os polímeros solúveis ou fundíveis. O *electrospinning* parece ser uma técnica direta, mas é na verdade um processo intrincado que depende de uma infinidade de parâmetros moleculares, de processo e técnicos. A técnica não é apenas foco de intensa investigação acadêmica, mas já é aplicada em diversas áreas tecnológicas (9).

Em um processo de *electrospinning* típico, usa-se alta tensão, entre 5 a 50kV, para se criar um campo elétrico entre uma gota de polímero em solução na ponta de um tubo capilar e uma placa coletora, como exemplifica a Figura 3.13.

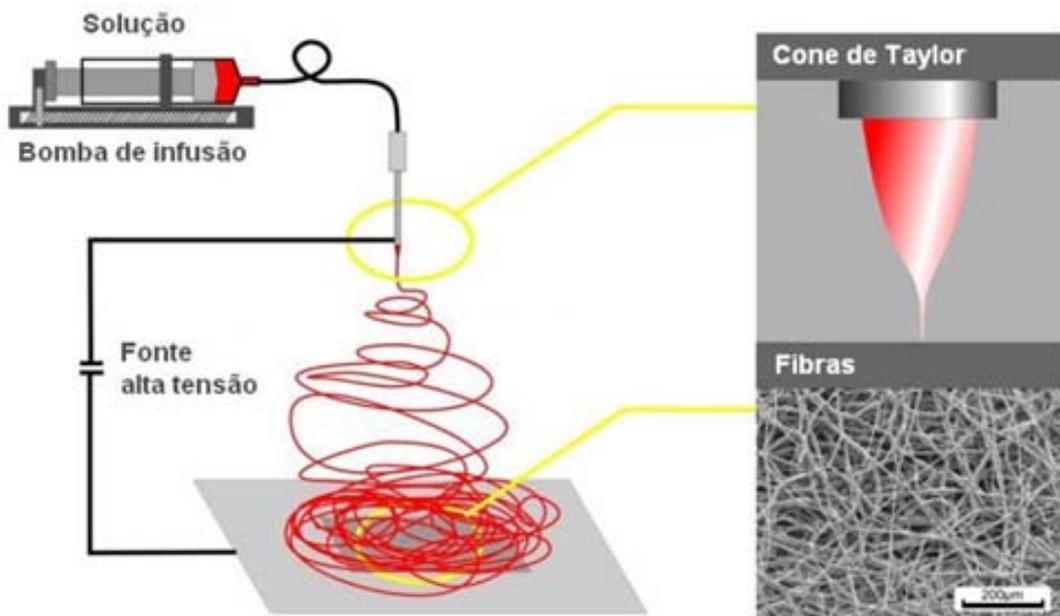


Figura 3.13 – Montagem esquemática de um sistema de *electrospinning* (7).

Um eletrodo é conectado a um tubo capilar e outro a um coletor, geralmente o terra do sistema, criando assim uma diferença de potencial entre a ponta do capilar e o coletor. Com o aumento da tensão elétrica, o campo elétrico se intensifica causando a formação de uma gota que pende da ponta do capilar, Esta força age em direção oposta à tensão superficial da gota, levando ao seu alongamento. Ao se atingir um equilíbrio entre a tensão superficial e a força eletrostática, forma-se um perfil cônico conhecido como cone de Taylor (7).

3.3.1 Formação do Jato

Para ocorrer o fenômeno de *electrospinning* precisa-se de um sistema relativamente simples. Os componentes incluem uma fonte de tensão capaz de formar altas diferenças de potencial ($>0,5$ kV/cm), um contra-eletrodo, uma solução viscosa polimérica e meios de bombear a solução (7).

Enquanto a solução é forçada para fora de um capilar, por gravidade ou força externa, há forças atuando imediatamente no líquido, tais como gravidade, tensão superficial e tensões elétricas (50). Estas forças competem e equilibram umas às

outras para formar o cone de Taylor e, dependendo da situação de equilíbrio do cone, poderão ser ejetados gotas ou jatos.

A formação de um jato é fundamental na formação de nanofibras, todavia depende de alguns fatores. A formação do jato pode ser dividida em quatro regiões (51):

- i. o cone de Taylor;
- ii. o jato;
- iii. a região de instabilidade;
- iv. coletor.

O jato inicia na base do cone de Taylor e viaja como um único jato, decrescendo em diâmetro, em direção ao contra-eletrodo (o terra do sistema). Em algum momento, o jato experimenta instabilidades originárias pelo efeito de cargas superficiais e praticamente desaparece a olho nu. Neste ponto, o jato experimenta o que é comumente denominado instabilidade de chicoteamento (*whipping*), onde o jato é acelerado, esticado e seco. A região final, como descrita por Reneker (51) é a região coletora. É nesta região que o jato e todas as instabilidades cessam e as fibras são coleadas.

Diferentes modos de jatos podem surgir quando uma diferença de potencial é aplicada à ponta de um capilar contendo um líquido. Estes modos dependem de fatores geométricos (da distância agulha/coletor), do fluxo do material, de propriedades do líquido (tensão superficial e condutividade elétrica) e do potencial aplicado. Estes são exemplificados na Figura 3.14 (52).

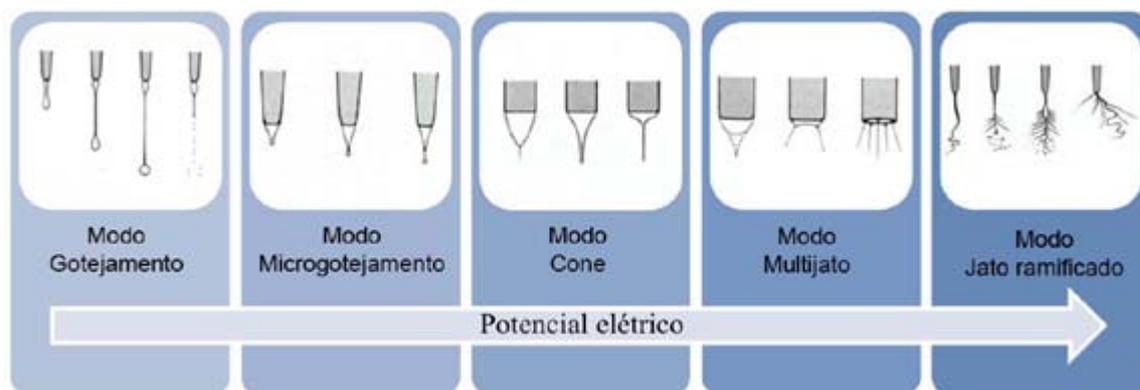


Figura 3.14 - Mudanças na forma dos jatos emitidos pela ponta de uma agulha contendo um líquido frente a um potencial elétrico crescente (52).

- No modo gotejamento há ausência de um campo elétrico e o líquido flui gota a gota (52, 53);

- No microgotejamento, há um aumento na velocidade de gotejamento e a diminuição do tamanho da gota (52, 53);

-No modo cone de Taylor, ou apenas modo cone, a gota é deformada pelo campo elétrico e assume a forma de um cone. Variações do modo cone aparecem em potenciais menores ou maiores que o potencial em que se observa um cone estável. Se o potencial for levemente menor que o potencial necessário para formar um jato permanente, um modo cone intermitente é observado (52, 53);

- No modo multijato, o modo cone se torna instável em potenciais maiores e mais jatos emergem da superfície do líquido. O número de jatos aumenta com o aumento do potencial, podendo ocorrer ramificações devido à elevada quantidade de cargas elétricas instáveis no fluido (52, 53);

- O modo jato ramificado ocorre em potenciais elétricos bastante elevados ou com fluxos intensos. O jato não possui uma espessura uniforme e um ou mais jatos emergem da superfície do fluido, sendo emitidos em várias direções (52, 53);

Para que a formação das fibras por *electrospinning* ocorra procura-se a condição do modo cone (7).

O *electrospinning* possui tipicamente dois estágios: no primeiro, um jato de material fluido é ejetado da ponta de uma agulha vazada, com um fluxo laminar e estável. No segundo, o jato torna-se gradualmente mais fino, alongado e instável, girando em longas espirais circulares (54).

Na grande maioria dos casos, o jato exibe uma instabilidade durante o seu percurso, de maneira a formar espirais que aumentam de diâmetro com o aumento da intensidade da instabilidade ocasionada pela aproximação do coletor, causando uma redução acentuada no diâmetro do jato (55).

Ainda durante seu trajeto, o fluido é submetido a cargas de repulsão radiais que ocasionam sua divisão em pequenos filamentos, em um processo chamado de espalhamento (*splaying*) dando origem, pela evaporação do solvente, a fibras de diâmetro reduzido (56).

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* (57).

Observações empíricas indicam que menores diâmetros de fibras são obtidos utilizando-se baixos fluxos de material. O diâmetro das fibras aumenta com o aumento da viscosidade, de maneira proporcional ao aumento do comprimento do jato (57, 58).

Muitos autores tentaram investigar a relação entre a tensão aplicada e o diâmetro do jato, contudo não há uma teoria analítica conclusiva na literatura (50, 51). Contudo, é verificado que quando a tensão aplicada é pequena demais, as forças elétricas não conseguem superar a tensão superficial e o jato não é emitido. Logo, existe uma tensão limite de emissão, abaixo da qual o jato de fluido não é emitido (7).

A tensão necessária para se emitir um jato de fluido carregado a partir de uma gota na ponta de um capilar depende principalmente da viscosidade do fluido. Logo, há a possibilidade de se reduzir a tensão de emissão a valores bastante baixos, de maneira a se obter fibras cada vez mais finas e com maior resistência (58).

3.3.2 Fatores de influência nas características das fibras

Em geral, o processo de *electrospinning* pode ser afetado por vários parâmetros. Entre eles, os principais são: características do polímero, viscosidade e condutividade da solução polimérica, tensão superficial, campo elétrico, distância entre o capilar e o objeto coletor, objeto coletor e parâmetros ambientais (7).

Na prática, uma mistura dos fatores acima mencionados pode influenciar as propriedades das fibras. As principais conquistas na fabricação de fibras por *electrospinning* são: controle no diâmetro das fibras, fibras livres de defeitos, controle da superfície das fibras, fibras alinhadas e fibras únicas contínuas (7).

Em resumo, está bem estabelecido que o diâmetro das fibras pode ser influenciado pela divisão do jato da solução enquanto este viaja do capilar ao coletor (59-61); que a viscosidade da solução polimérica tem um papel importante no diâmetro da fibras (62); que a concentração da solução, que é proporcional à viscosidade, pode afetar o diâmetro das fibras (54, 63) e que a tensão elétrica utilizada durante o *electrospinning* também pode afetar o seu diâmetro (64, 65).

O diâmetro não-uniforme das fibras e os defeitos, tais como contas, estão entre os problemas mais frequentes (7). Demir *et al.* (2002) (66) demonstraram o efeito da temperatura na uniformidade das fibras. Temperaturas mais altas para as soluções do polímero com a mesma concentração resultam em fibras com diâmetro mais uniformes. A concentração mais elevada das soluções poliméricas leva à diminuição no número de contas. Observou-se que a adição de um sal à solução de polímero pode diminuir a formação de contas (67). A razão para isto foi descrita como a existência da densidade mais elevada da carga na superfície do jato da solução.

De uma maneira geral, 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 são obtidas com viscosidades muito baixas. Assim, 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 (67). A solução deve ter também uma tensão superficial baixa, uma densidade de cargas alta e uma viscosidade adequada para prevenir o colapso do jato em gotas antes do solvente evaporar (68).

3.3.3 *Electrospinning* de fibras cerâmicas

A combinação do *electrospinning* com o método sol-gel para obtenção de nanofibras feitas a partir de óxidos inorgânicos e materiais híbridos (orgânicos e inorgânicos) foi primeiramente apresentada por Larsen *et al.* (69).

Várias fibras de óxidos cerâmicos, com diâmetro entre 200 e 400nm, foram obtidas através de calcinação a altas temperaturas de um composto híbrido (material inorgânico e polimérico) obtido por *electrospinning* (69). Nestes trabalhos, foi observado que a temperatura de calcinação possui grande influência na cristalinidade das fases e na morfologia das fibras obtidas.

Fan *et al.*(2012) (5) investigaram a formação de nanofibras híbridas polímero/cerâmica através do *electrospinning* de uma solução alcoólica, contendo ambos polivinilpirrolidona (PVP), isopropóxido de titânio, propóxido de zircônio e acetato de chumbo trihidratado. Foram formadas nanofibras compostas de PVP e dos íons de interesse. Após o tratamento térmico destas fibras em ar atmosférico a 650°C, os autores obtiveram nanofibras de PZT com diâmetro em torno de 100nm.

Em pesquisas recentes, Xia *et al.* (2004) obtiveram nanofibras ocas, nanotubos cerâmicos, com as paredes compostas por um compósito polímero/inorgânico ou sendo puramente cerâmicas (67). A obtenção de nanotubos por *electrospinning* é possível através do uso de dois líquidos imiscíveis em um sistema de dois capilares coaxiais, e posterior remoção seletiva do composto do núcleo. A capacidade de execução deste método foi provada por Xia *et al.* (2004) (67), em um estudo onde nanotubos de titânia/polímero ou anatase pura foram obtidos. A presença de um precursor sol-gel foi necessária para a formação de um jato estável e coaxial e a formação de fibras ocas com paredes resistentes. E a seção circular uniforme destas fibras, seu tamanho uniforme, e boa orientação espacial, são particularmente atrativas como guia de sinais óticos e na fabricação de dispositivos de transporte de fluídos.

3.3.4 Tecido e Não tecidos

Ao final do processo de *electrospinning*, o produto resultante é chamado de não-tecido. Para melhor entendimento do que é um não-tecido, é importante saber o que é tecnicamente um tecido. Conforme a ABNT/TB-293 (70), tecido é uma estrutura produzida pelo entrelaçamento de um conjunto de fios de urdume e outro conjunto de fios de trama, formando um ângulo de (ou próximo a) 90°.

De acordo com a norma NBR-13370 (71), não-tecido é uma estrutura plana, flexível e porosa, constituída de um véu ou manta de fibras ou filamentos, orientados direcionalmente ou ao acaso, consolidados por processo mecânico (fricção) e/ou químico (adesão) e/ou térmico (coesão) e combinações destes.

Em 1930, iniciaram-se nos EUA as primeiras experiências para a fabricação do não-tecido de celulose consolidado com látex (72). Por volta de 1957, observou-se uma estrutura semelhante ao não-tecido, fabricada em equipamentos da indústria de papel, usando-se polpa de celulose, bambu, asbestos, algodão, viscosa, poliamida, vidro, poliéster e outras fibras químicas (72). Do lado têxtil, a invenção para a obtenção de não-tecidos pode ser conferida à Carta Britânica nº 114, concedida em 1853 à Belford (72).

A década de 1960 marca o lançamento do não-tecido no mercado como matéria-prima industrial e como produto de consumo (72). Em 1960, apareceram as primeiras patentes para a fabricação do não-tecido de fiamento contínuo através da fiação por fusão. No início de 1960, surge também a primeira patente (49) sobre *electrospinning*.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A Figura 4.1 apresenta o fluxograma do trabalho experimental executado.

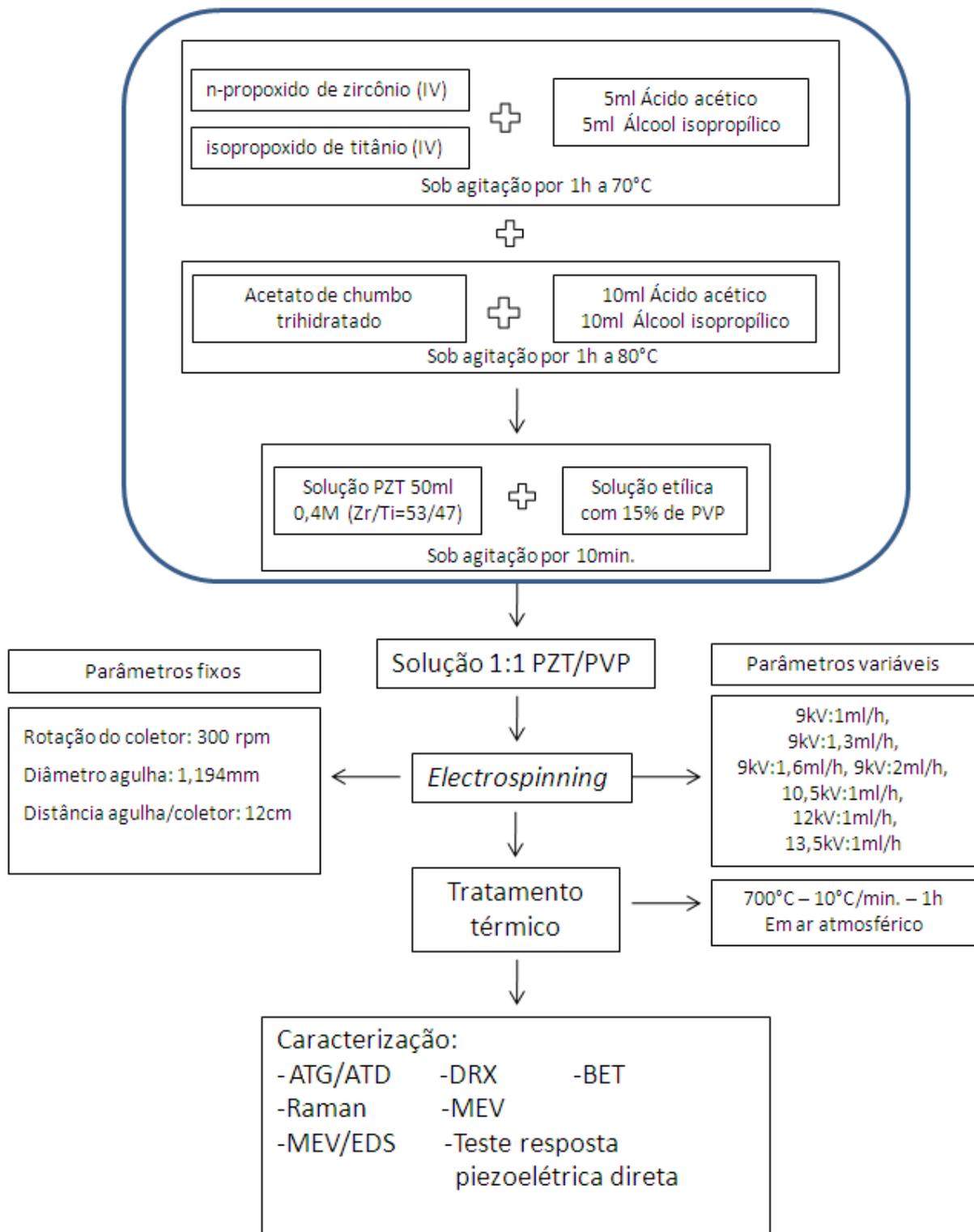


Figura 4.1 – Fluxograma do trabalho experimental realizado.

4.1 MATERIAIS

Os compostos empregados como precursores e os compostos empregados em funções complementares na síntese das fibras de PZT por *electrospinning* e seus fornecedores são listados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Compostos empregados como precursores e os compostos empregados em funções complementares na síntese das fibras de PZT por *electrospinning*, incluindo seus fornecedores.

Composto [pureza]	Fornecedor	Função
Acetato de chumbo trihidratado [99%]	Vetec	Precursor
Propóxido de zircônio(IV) [solução aquosa 70% em peso]	Sigma-Aldrich	Precursor
Isopropóxido de titânio(IV) [solução aquosa 99%]	Sigma-Aldrich	Precursor
Ácido acético glacial	Sigma-Aldrich	Catalisar a hidrólise dos sais orgânicos
Polivinilpirrolidona (PVP)	Sigma-Aldrich	Ajuste de viscosidade e formador da fibra
Álcool isopropílico	Synth	Diluição
Álcool etílico anidro	Synth	Diluição

Os compostos organometálicos acetato de chumbo(II) trihidratado ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – PM 379,33), propóxido de zircônio(IV) ($\text{Zr}(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_4$ – PM 327,57) e isopropóxido e titânio(IV) ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ – PM 284,22), contém respectivamente os íons chumbo, zircônio e titânio para síntese do zirconato titanato de chumbo ($\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ - PZT).

Estes precursores foram escolhidos por conterem os íons de interesse, por sua disponibilidade, pureza, levando-se em consideração trabalhos da literatura que apresentam estes compostos como sendo capazes de formar o material de interesse

deste trabalho (5, 7, 73). O ácido acético glacial foi utilizado sem diluição como catalisador da hidrólise dos sais orgânicos. O álcool isopropílico foi utilizado para a dissolução dos componentes formadores da solução precursora.

O polímero foi utilizado em solução etílica. A Tabela 4.2 apresenta o tipo de polímero, suas respectivas massa molecular média, solvente e a concentração utilizada. A concentração escolhida para este trabalho se baseou em diferentes trabalhos onde este polímero foi utilizado no processo de *electrospinning* (5, 7, 73). A solução alcoólica de PVP foi obtida pela adição do polímero em volume adequado de álcool etílico anidro, sem aquecimento e sob agitação magnética constante até a dissolução completa do polímero.

Tabela 4.2 - Solução polimérica utilizada para o ajuste da viscosidade da solução precursora.

Polímero	Massa molecular média (g/mol)	Solvente	Concentração peso (%)
PVP	1.300.000	Álcool etílico	15%

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Obtenção das fibras

O método de síntese utilizado neste trabalho para a obtenção das fibras cerâmicas de PZT envolveu as seguintes etapas:

- i) Preparação de uma solução adequada ao processo de *electrospinning*, contendo os íons de interesse e na viscosidade adequada;
- ii) *Electrospinning* da solução polimérica de PZT/PVP contendo os íons de interesse variando os parâmetros de estudo, fluxo e tensão aplicada;
- iii) Tratamento térmico das fibras obtidas por *electrospinning* que continham os íons de interesse para eliminação do veículo polimérico e obtenção do material cerâmico desejado.

4.2.1.1 Solução PZT/PVP

O procedimento experimental adotado para a obtenção da solução precursora foi baseado na dissolução e condensação de compostos organometálicos com base em trabalhos anteriores (3-6, 74-76). Foi formulada uma solução precursora com álcool isopropílico como solvente e com concentração dos compostos organometálicos capaz de produzir o composto de estequiometria $Pb_{1,1}(Zr_{0,5},Ti_{0,5})O_3$ em uma solução de 0,4M. A quantidade do composto fornecedor de chumbo foi calculada de forma que houvesse uma quantidade de 10% de chumbo em excesso (3-6), compensando assim a perda de chumbo por evaporação na forma de óxido durante o tratamento térmico das fibras. A Tabela 4.3 apresenta a quantidade dos compostos utilizados para formar a solução precursora.

Tabela 4.3 – Formulação utilizada no desenvolvimento dos experimentos deste trabalho para a formação da solução precursora.

Composto organo-metálico	Elemento de interesse	Massa (g)	Mols
Propóxido de zircônio(IV)	Zr	4,420	0,5
Isopropóxido de titânio(IV)	Ti	2,840	0,5
Acetato de chumbo trihidratado	Pb	8,345	1,1

Após o estabelecimento das concentrações necessárias, prosseguiu-se da seguinte forma: primeiramente foi adicionado o propóxido de zircônio em um béquer de vidro de 100ml em seguida o isopropóxido de titânio e então adicionaram-se 5ml de álcool isopropílico e 5ml de ácido acético glacial. A ordem de adição dos componentes se baseou no trabalho de Sayer, 1988 (74). Esta solução foi agitada por 1h a 70°C. Após o resfriamento da solução, foi adicionado o acetato de chumbo e mais 10ml de álcool isopropílico e 10ml de ácido acético, a solução foi então agitada por mais 1h na temperatura de 85°C. Prosseguiu-se então com a adição de álcool isopropílico até que se completassem 50ml de solução.

A solução precursora foi então misturada com a solução de álcool etílico anidro com 15% de PVP, em uma razão de 1:1 para ajuste da viscosidade levando a um sistema adequado para o *electrospinning*, pois polímeros com maiores pesos

moleculares, como o PVP, levam à formação de fibras com superfície suave e ausência de gotículas entre as fibras (7). Este sistema foi então utilizado nos ensaios realizados neste trabalho.

4.2.1.2 *Electrospinning*

Um diagrama esquemático do equipamento de *electrospinning* e o equipamento em que foi executado o processo *electrospinning* são mostrados na Figura 4.2. Este equipamento consiste de:

- a) Fonte de potencial: utilizou-se uma fonte de alta tensão (modelo KDS100, kdScientific) que permitiu o ajuste da tensão aplicada entre os pólos elétricos opostos, ou seja, entre a agulha e o cilindro coletor. Para a análise da influência da variação da tensão aplicada nas características das fibras produzidas proposta neste estudo, aplicaram-se as tensões de 9kV; 10,5kV; 12kV; 13,5kV com fluxo constante a 1,0ml/h, baseando-se em estudos anteriormente realizados e testes empíricos para estabelecer a faixa de estudo escolhida (3-6).
- b) Controlador de fluxo: uma bomba de infusão (ISB model - 30kV 10W, ISB) foi utilizada para controlar e manter o fluxo de material ejetado pela agulha. Para a análise da influência da variação do fluxo de material nas características das fibras produzidas proposta neste estudo utilizou-se fluxos de 1,0ml/h; 1,3ml/h; 1,6ml/h; 2,0ml/h com tensão constante de 9kV, baseando-se em estudos anteriormente realizados e em teste empíricos para estabelecer a faixa de estudo escolhida (3-7).
- c) Conjunto seringa plástica e agulha: as seringas plásticas utilizadas da marca BD com capacidade de 5ml. Agulhas hipodérmicas de aço inox cirúrgico serviram como capilar, a partir do qual gotas do fluido foram submetidas ao campo elétrico. O capilar possuía o diâmetro interno de 1mm. Esta agulha foi conectada à fonte de alta tensão durante o processo de *electrospinning*, sendo assim um dos pólos elétricos do sistema.

d) Coletor: o coletor era constituído por um cilindro de alumínio de 80mm de diâmetro. Este cilindro podia girar ao redor de seu próprio eixo a uma velocidade de 300rpm. Antes da produção das fibras, o coletor foi revestido com uma tira de papel alumínio comum, de modo a facilitar a posterior remoção das fibras formadas. A distância entre o coletor e a ponta da agulha foi mantida constante em 120mm. Após estes ajustes o coletor foi conectado ao sistema de aterramento da fonte de tensão, tornando-se assim o outro pólo elétrico.

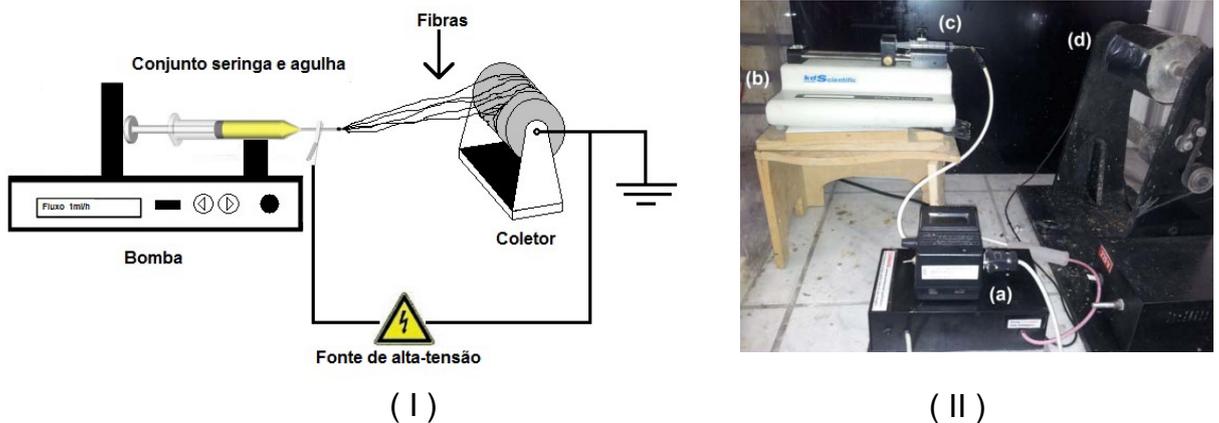


Figura 4.2 – (I) Diagrama esquemático do equipamento de *electrospinning* e (II) equipamento utilizado no processo de *electrospinning*: a) Fonte de alta tensão; b) Bomba de infusão; c) Conjunto seringa e agulha; d) Coletor.

Um ensaio típico de *electrospinning* constitui em carregar a seringa com o sol-gel, ajustar o fluxo da bomba de injeção, conexão da agulha e do coletor à fonte de tensão, acionamento do coletor, acionamento da bomba e por último o acionamento e ajuste da tensão de interesse. A obtenção das fibras começa de maneira geral, após se atingir a tensão de emissão do jato. E a coleta das fibras foi feita após 1h.

A nomenclatura das amostras utilizadas neste trabalho e os parâmetros utilizados estão apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Nomenclatura das amostras.

Nome da amostra	Tensão (kV)	Vazão (ml/h)
e0910	9,0	1,0
e0913	9,0	1,3
e0916	9,0	1,6
e0920	9,0	2,0
e1010	10,5	1,0
e1210	12,0	1,0
e1310	13,5	1,0

4.2.1.3 Tratamento térmico

As fibras obtidas através do *electrospinning*, constituídas de um polímero e dos íons de interesse, foram tratadas termicamente com o objetivo de remover resíduos de solvente, o material orgânico e formar o material cerâmico de interesse. Foram realizados três pré-testes nas temperaturas de 550, 700 e 900°C para avaliar o tratamento térmico que produziria a estrutura cristalina desejada.

O tratamento térmico escolhido foi conduzido em um forno tipo mufla (modelo SANCHIS) à temperatura de 700°C com patamar de 1h e taxa de aquecimento de 10°C/min, em ar atmosférico, segundo dados da literatura (3-6) e com base nos dados obtidos através da análise termogravimétrica e termodiferencial (ATG e SDTA respectivamente).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS

4.3.1 Análises térmicas (ATG/SDTA)

Neste trabalho utilizou-se o equipamento da Mettler Toledo ATG/SDTA 851e para obtenção das análises termogravimétrica (ATG), termodiferencial (SDTA) e a derivada da perda de massa das fibras após o *electrospinning*. As análises térmicas tiveram um importante papel, visto que a partir delas se determinou como seria o tratamento térmico mais adequado a ser aplicado às fibras produzidas.

A amostra utilizada nesta análise não teve nenhum pré-tratamento e a análise foi realizada nas fibras obtidas após o *electrospinning*. A análise térmica foi

realizada, na faixa de temperaturas entre 30°C e 1000°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de ar comprimido, tendo alumina calcinada como referência para a análise de SDTA.

4.3.2 Difração de raios X (DRX)

Uma das análises realizadas para caracterização da cristalinidade das fibras após o tratamento térmico foi a análise de difração de raios X (DRX). As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro da marca PHILIPS, modelo X'PERT, com radiação da linha $K\alpha$ do cobre ($Cu K\alpha \rightarrow \lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), equipado com um monocromador de grafite e um ânodo rotativo de cobre, operando a 40kV e 40mA. A análise foi realizada em uma faixa 2θ de 5 – 75°, com passo de 0,05° por 1s. Esta análise também foi utilizada para determinar qual seria o tratamento térmico aplicado neste trabalho.

4.3.3 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman forneceu uma análise complementar da estrutura cristalina das fibras após o tratamento térmico e a possibilidade de avaliar as características das fibras em relação à variação dos parâmetros fluxo e tensão aplicada. Assim, combinando-se as análises de DRX e espectroscopia Raman foi possível obter uma caracterização mais precisa das fibras produzidas. As análises de espectroscopia Raman foram realizadas em um equipamento Renishaw in via Spectrometer System para análise espectral Raman em temperatura ambiente e operando com um laser em um comprimento de onda de 785 nm.

4.3.4 Análise microestrutural

A morfologia das fibras obtida após o tratamento térmico foi analisada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para a obtenção das imagens foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6060. Antes de fazer a análise, foi necessário recobrir as amostras com uma fina camada de

ouro, tornando-as condutoras. Através desta técnica foi possível observar o diâmetro das fibras, homogeneidade no tamanho e alguns defeitos.

4.3.5 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A análise da composição química das fibras após o tratamento térmico foi realizada através de um microscópio eletrônico de varredura Hitachi TM3000 equipado com um sistema de microanálise química por espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS – *Energy-Dispersive Spectroscopy*). Este equipamento permite uma análise complementar e semi-quantitativa da composição elementar do material. A partir desta análise foi possível obter informações sobre a composição química elementar das fibras.

4.3.6 Área superficial específica

A análise da área superficial específica das fibras obtidas após o tratamento térmico foi realizada através de técnicas isotérmicas de adsorção/dessorção de N₂. O modelo mais aceito para quantificar as isotermas de adsorção e determinar a formação da monocamada de gás é o modelo proposto por Brunauer, Emmet e Teller (BET) (77).

Para a determinação da área superficial, utilizou-se o equipamento Micrometrics Tristar® II3020. Foram adquiridos 5 pontos de adsorção de N₂ à temperatura de -196°C (nitrogênio líquido). Previamente à análise, as amostras foram secas a 200°C por 2h em vácuo.

4.3.7 Teste de resposta piezoelétrica direta

O teste da resposta de piezoelétrica direta das fibras após o tratamento térmico foi realizado de maneira simplificada a fim de demonstrar a funcionalidade das fibras e seu potencial de aplicação. O teste foi realizado utilizando-se um multímetro, uma balança de precisão e uma célula que continha o material a ser analisado. A célula foi constituída de duas lâminas de vidro, em cada uma das lâminas foi colocado um segmento de fita de carbono normalmente utilizada em

análises de MEV, para atuar como eletrodo da célula. O filme protetor das fitas foi mantido para servir de isolante entre os eletrodos. Em seguida foi retirada uma área de 5 x 5 mm² dos dois filmes protetores que ficavam no centro dos eletrodos, expondo assim as fitas de carbono e nesta área foi depositada uma camada das fibras produzidas, após o tratamento térmico, em um dos eletrodos.

As fibras foram depositadas de forma a ficarem paralelas ao eletrodo, tendo-se assim um conjunto de fibras com área de 5 x 5 mm² aleatoriamente orientadas, nas quais seria aplicada pressão pré-determinada perpendicularmente. A célula foi finalizada colocando-se um eletrodo sobre o outro de forma a conectar os dois eletrodos aos dois lados da camada de fibras.

A célula foi então ligada em uma fonte de alta tensão e foi aplicado um campo elétrico de 3kV por 5 min., a fim de polarizar as fibras que constituíam a célula. Posteriormente, a célula foi colocada em uma balança e ligada em um multímetro. O teste consistiu em colocar-se uma carga pré-determinada e medir no multímetro o potencial desenvolvido pela célula. O diagrama esquemático da célula assim como uma figura da célula montada pode ser visualizado na Figura 4.3.

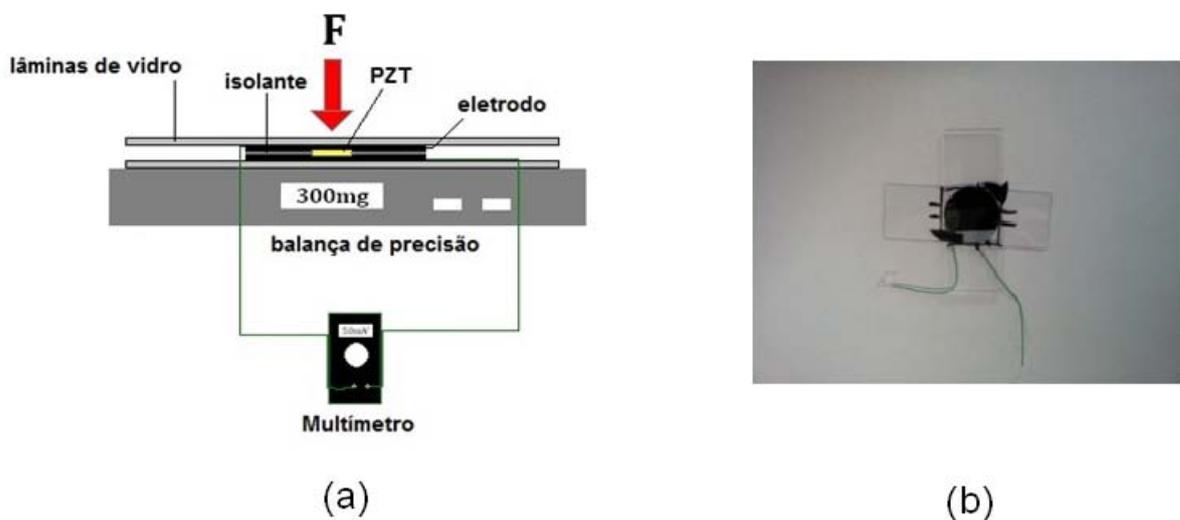


Figura 4.3 – a) Diagrama esquemático da célula montada para analisar a resposta piezoelétrica e b) imagem da célula montada.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 OBTENÇÃO DAS FIBRAS

5.1.1 Obtenção das fibras por *electrospinning*

A Figura 5.1a e 5.1b e apresentam o resultado da análise térmica das fibras de PZT/PVP conduzido nas fibras obtidas a partir do processo de *electrospinning* antes de qualquer tratamento térmico. A análise térmica (ATG/SDTA) forneceu dados das condições favoráveis de tratamento térmico para as fibras produzidas por *electrospinning* com o objetivo de eliminar os componentes orgânicos, qualquer solvente restante e formar a fase desejada do material cerâmico de interesse neste trabalho.

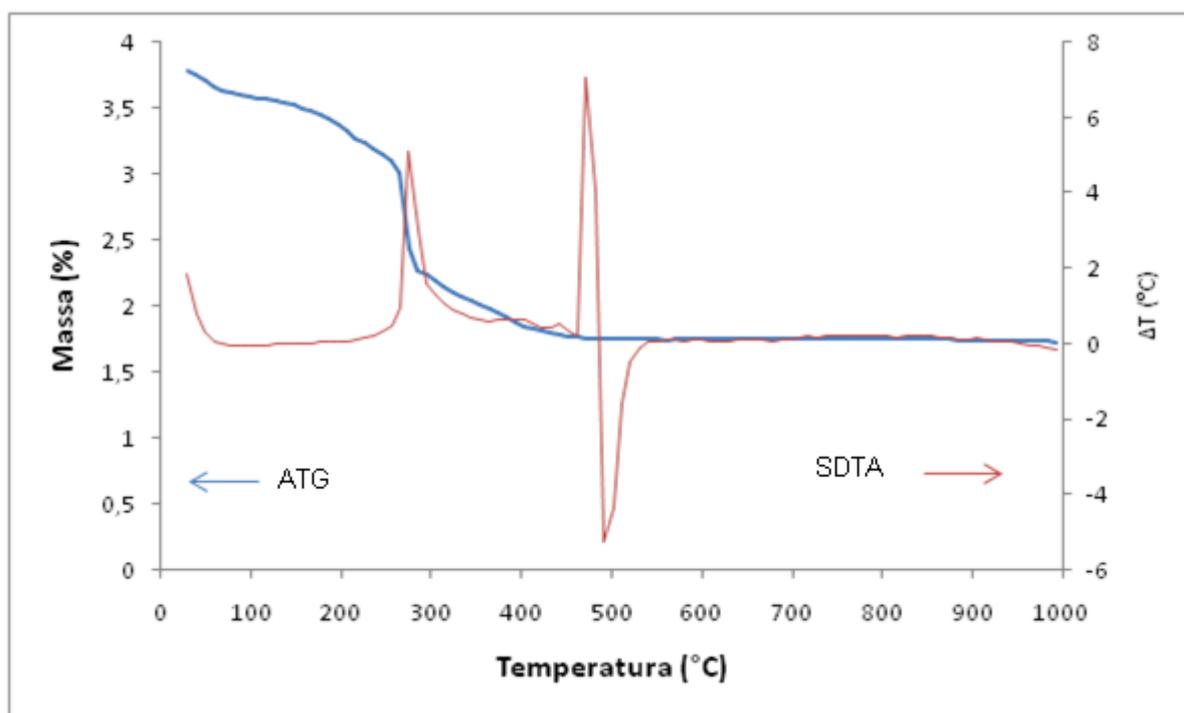


Figura 5.1a – Análise térmica (ATG/SDTA) das fibras de PZT/PVP produzidas pelo processo de *electrospinning*, conduzida antes de qualquer tratamento térmico.

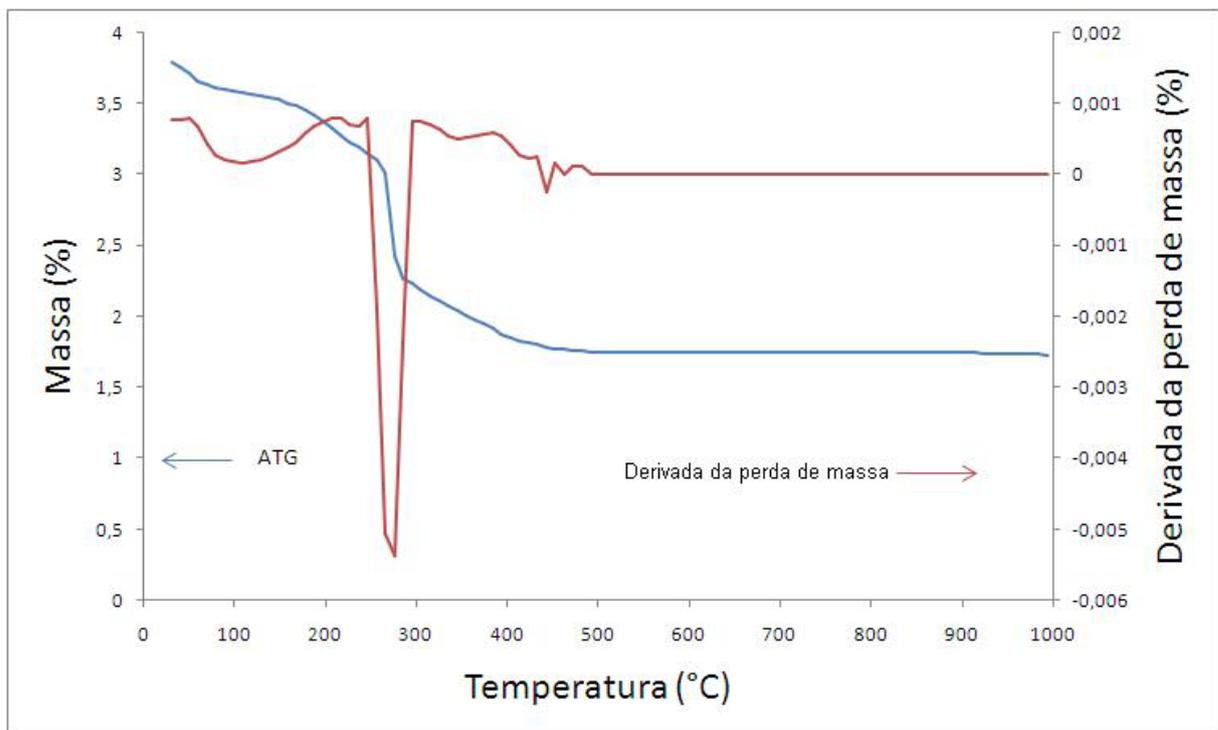


Figura 5.1b – Análise térmica (ATG) e a derivada da perda de massa das fibras de PZT/PVP produzidas pelo processo de *electrospinning*, conduzida antes de qualquer tratamento térmico.

Pode-se observar que a curva termogravimétrica apresenta um decaimento contínuo da massa da amostra até aproximadamente 440°C, provavelmente devido à eliminação dos solventes restantes, do material orgânico PVP e outros componentes orgânicos da amostra. A partir de 500°C, não é possível observar qualquer perda significativa de massa da amostra. Isso também pode ser observado através da derivada da perda de massa apresentada na Figura 5.1b.

A curva de SDTA apresenta um pico exotérmico aproximadamente a 230°C, associado a grandes perdas de massa, provavelmente relacionado à degradação dos materiais orgânicos, do PVP e do solvente. Outros dois picos podem ser vistos, um exotérmico e outro endotérmico, próximos da temperatura de 450°C sem estarem associados à qualquer perda de massa significativa. Estes picos, no entanto podem estar relacionados à formação da fase perovskita do material PZT.

5.1.2 Tratamento térmico

A Figura 5.2 apresenta a análise de difração de raios X (DRX) das fibras tratadas termicamente nas temperaturas de 550°C, 700°C, e 900°C. A partir destas análises é possível constatar que a fase ferroelétrica perovskita do material PZT já está sendo formada a 550°C, mas ainda apresenta a fase dielétrica pirocloro. Em 700°C e 900°C há apenas a presença da fase perovskita.

Assim, considerando-se a análise térmica das fibras antes do tratamento térmico, a análise de DRX das fibras após o tratamento térmico nas temperaturas de 550, 700 e 900°C e levando-se em consideração procedimentos já relatados na literatura (3-6), selecionou-se o tratamento térmico nas condições de 700°C, com patamar de 1h, taxa de aquecimento de 10°C/min e em ar atmosférico.

Os resultados da análise de DRX das amostras com variação de fluxo e das amostras com variação de tensão aplicada (Figura 5.3) sugerem que todas as amostras apresentam apenas a fase perovskita e que todos os picos podem ser identificados como sendo pertencentes ao material PZT, para todas as amostras produzidas. No entanto, não é possível identificar a presença da fase pirocloro como relatado em outros estudos (3, 4, 6).

A análise de DRX das fibras exhibe picos intensos e relativamente estreitos indicando que o material tem uma boa cristalinidade (4). Estes resultados estão de acordo com o que é relatado na literatura, onde a fase perovskita aparece em temperaturas acima de 600°C na síntese de fibras de PZT por *electrospinning* estudos (3, 4, 6).

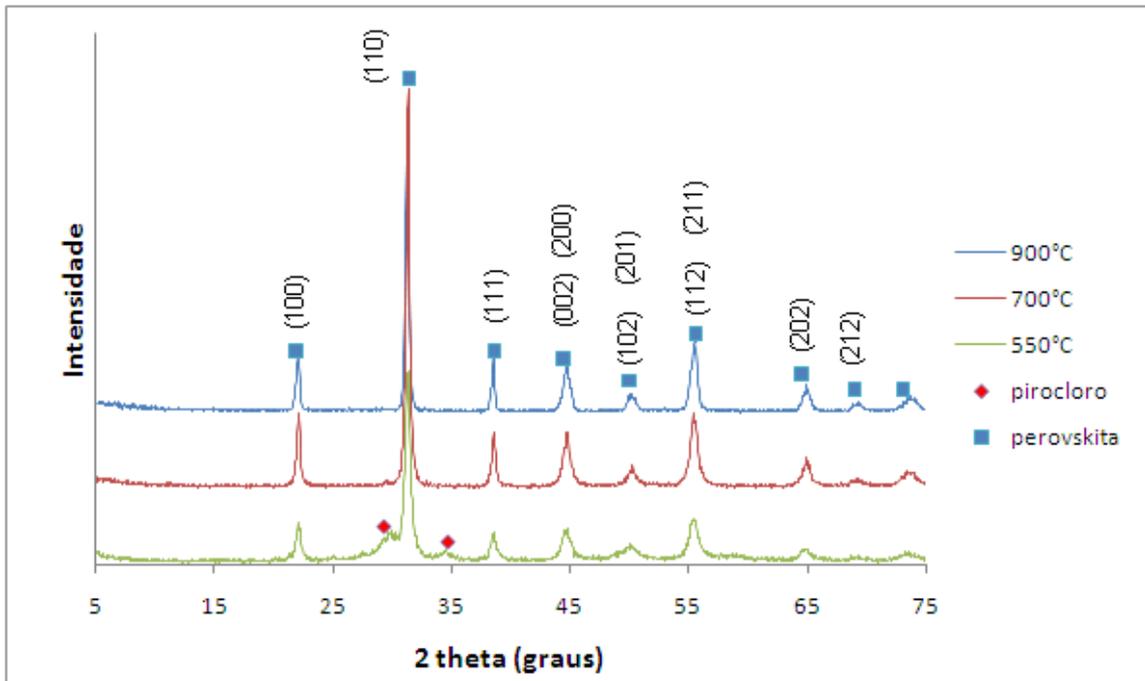


Figura 5.2 – Análise por difração de raios X (DRX) das fibras produzidas por *electrospinning* tratadas termicamente nas temperaturas de 550, 700, e 900°C, apresentando as fases pirocloro e perovskita para temperatura de 550°C e apenas a fase perovskita para as temperaturas de 700 e 900°C.

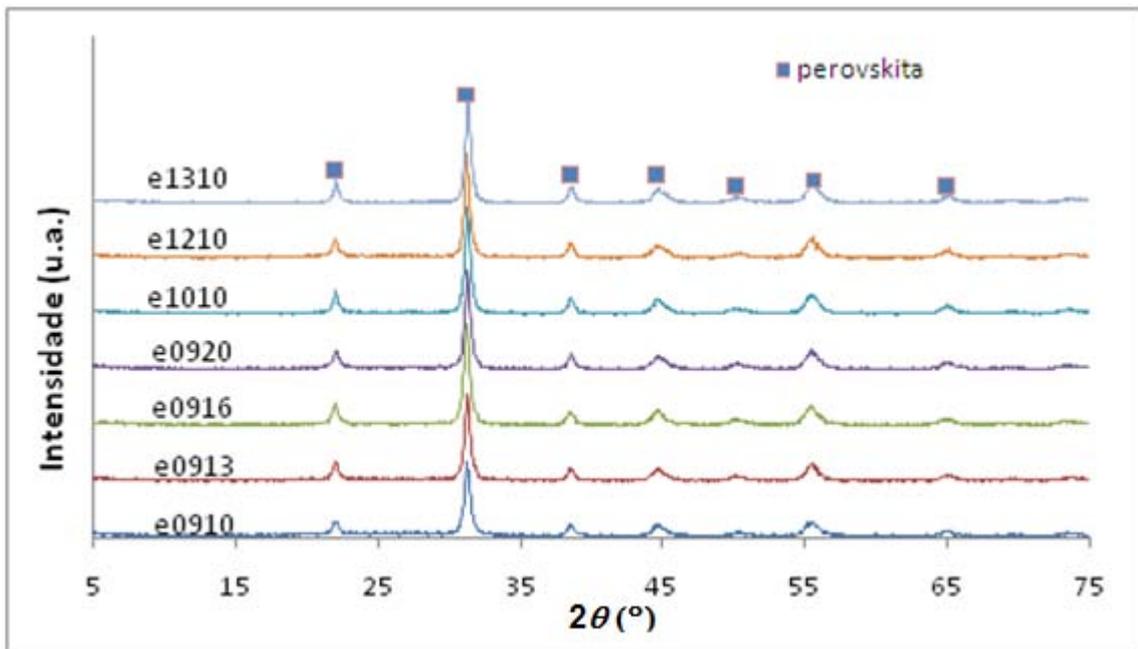


Figura 5.3 - Análise por difração de raios X (DRX) das amostras de fibras produzidas por *electrospinning* variando os parâmetros fluxo e tensão aplicada e tratadas termicamente a 700°C, as fibras apresentam apenas a fase perovskita do material PZT.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS

5.2.1 Efeito do controle dos parâmetros fluxo e tensão elétrica

A análise de espectroscopia Raman das fibras após o tratamento térmico é apresentada na Figura 5.4. A Figura 5.4a apresenta os resultados da espectroscopia Raman das fibras produzidas, variando-se o fluxo de material e mantendo-se a tensão constante (9 kV). A Figura 5.4b apresenta a análise de espectroscopia Raman das fibras produzidas com diferentes tensões aplicadas, mantendo-se o fluxo constante (1,0 mL/h).

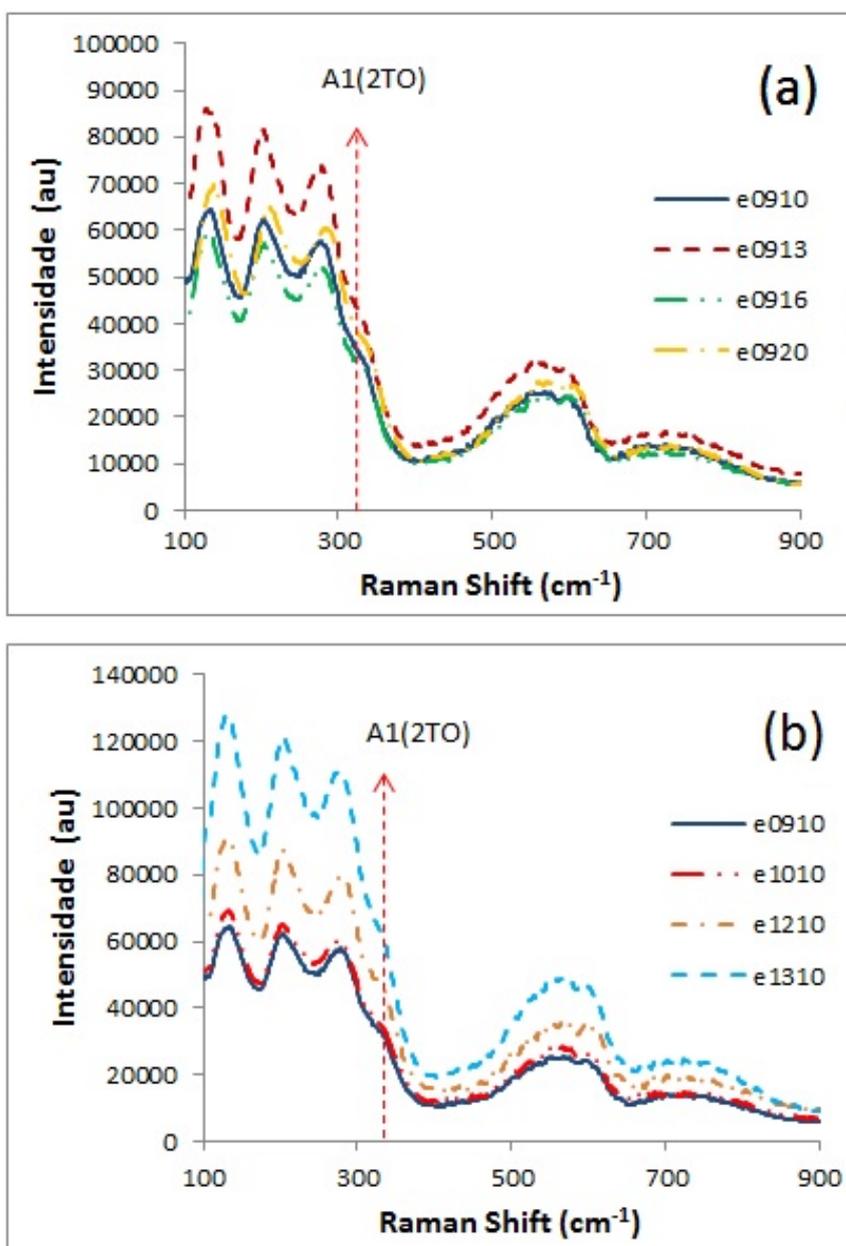


Figura 5.4 – Análise de espectroscopia Raman das fibras após o tratamento térmico, a) análise das fibras produzidas com diferentes fluxos, b) análise das fibras produzidas com diferentes tensões aplicadas.

Os espectros obtidos apresentam picos Raman típicos dos modos vibracionais característicos do PZT com fase perovskita (5, 78). O pico A1(2TO) a aproximadamente 340 cm^{-1} é característico da fase tetragonal (5, 78). Assim, os resultados da espectroscopia Raman estão de acordo com o que pode ser visto nas análises de DRX e acrescentam uma informação a mais em relação à estrutura cristalina das fibras, qual seja, mostram que todas as amostras produzidas possuem uma estrutura tetragonal (78), o que não é possível resolver nas análises de DRX.

A partir das análises de espectroscopia Raman das fibras produzidas com diferentes fluxos apresentadas na Figura 5.4a, não é possível distinguir-se nenhuma relação direta entre a variação do fluxo e as mudanças nos espectros Raman, apesar de ser possível observar-se um aumento no diâmetro das fibras a partir das imagens de MEV.

De fato, a Figura 5.5 apresenta ainda imagens de MEV das fibras após o tratamento térmico. A imagem superior apresenta as fibras produzidas, mantendo-se os dois parâmetros tensão aplicada e fluxo constantes em 9kV e 1ml/h respectivamente. As imagens das fibras ao lado esquerdo mostram fibras produzidas variando-se o fluxo de material, as imagens das fibras à direita mostram fibras produzidas, variando-se a tensão aplicada.

Inversamente, a partir dos espectros Raman das fibras produzidas com diferentes tensões aplicadas apresentados na Figura 5.4b é possível observar que com o aumento da tensão aplicada há um aumento na intensidade dos espectros Raman. Isto pode estar relacionado às características morfológicas das fibras.

A Figura 5.6 apresenta imagens de MEV em detalhe das fibras produzidas com variação na tensão aplicada, onde se vê as amostra e9010 e e1310. Pelas imagens pode-se notara presença de poros, trincas e irregularidades (indicadas nas imagens) e uma pequena diminuição no diâmetro das fibras com o aumento da voltagem.

A partir destas imagens é possível observar-se ainda que com o aumento do fluxo há um pequeno aumento no diâmetro das fibras mantendo-se a uniformidade. Além disso, é possível observar que com o aumento da voltagem há uma pequena redução no diâmetro das fibras e um aumento dos defeitos das fibras, talvez devido a instabilidades no jato.

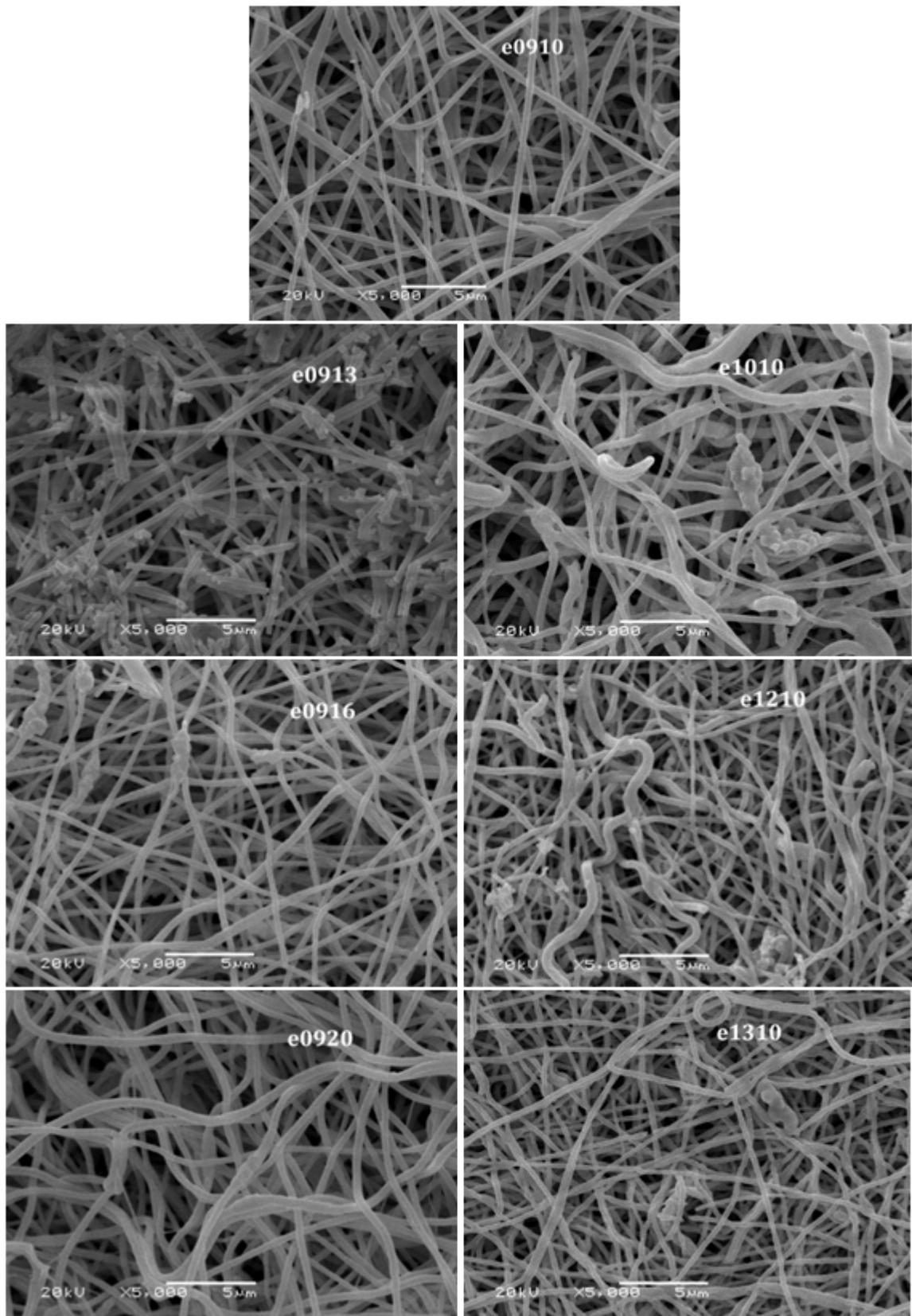


Figura 5.5 – Imagens de MEV das fibras tratadas termicamente, onde se apresentam as fibras produzidas com tensão aplicada constante a 9kV variando-se o fluxo (e0913, e0916, e0920), as fibras produzidas com fluxo constante a 1ml/h variando-se a tensão aplicada (e1010, e1210, e1310) e as fibras onde se manteve o fluxo e a tensão aplicada constante em 9kV e 1ml/h (e0910) respectivamente.

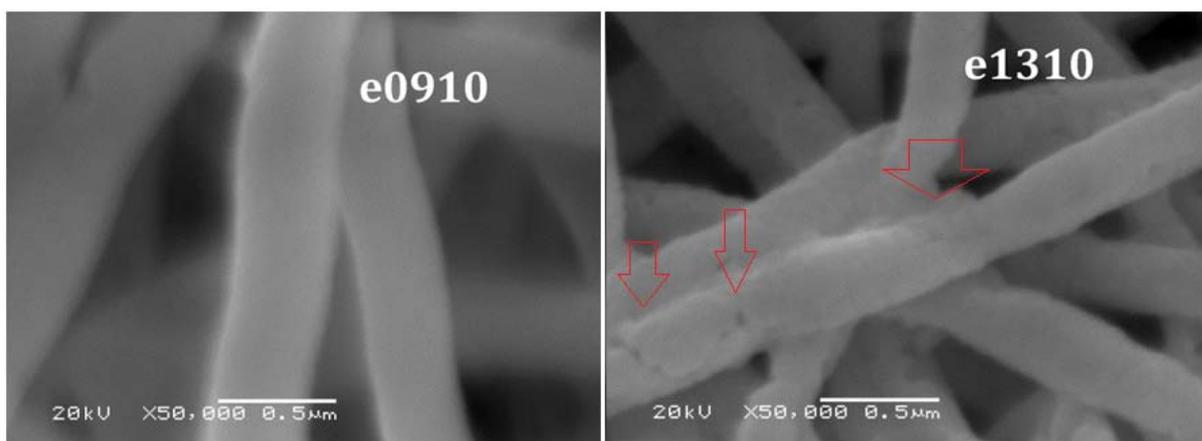


Figura 5.6 – Imagens de MEV das fibras e0910 e e1310 após o tratamento térmico onde se observa o aumento de defeito com o aumento da tensão aplicada.

É possível verificar que as fibras produzidas com uma tensão aplicada menor são mais suaves e uniformes, já as fibras produzidas com uma tensão aplicada maior são mais rugosas, contêm mais defeitos e perdem a uniformidade no diâmetro das fibras. Além disso, é possível constatar que o diâmetro das fibras varia numa faixa de 200 a 500nm e que as fibras da amostra e0910 são as menores, mais uniformes e com menos defeitos.

A análise de espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS) realizada para identificar os elementos presentes nas amostras de fibras produzidas após o tratamento térmico é apresentada na Tabela 5.1. Esta análise confirma a presença dos elementos da composição PZT de interesse.

Tabela 5.1 – Análise de MEV/EDS apresentando a composição química em percentual de massa das fibras após tratamento térmico.

	e0910	e0913	e0916	e0920	e1010	e1210	e1310
Chumbo	57,2	55,8	60,8	63,1	61,3	59,6	58,3
Oxigênio	21,7	14,8	17,1	14,4	12,3	16,9	12,7
Zircônio	13,8	12,6	12,6	13,9	13,6	12,3	12,9
Titânio	7,1	7,1	9,2	7,9	7,5	7,9	8,5
Contaminantes*	traços						

*Contaminantes comuns: carbono, ouro, alumínio.

A análise apresentou contaminantes de carbono e ouro provavelmente devido ao processo de preparação da amostra e o contaminante alumínio provavelmente está relacionado ao papel alumínio utilizado como substrato no processo de síntese das fibras por *electrospinning*.

Assim, tem-se a composição elementar das fibras muito próxima à formulação proposta de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$ e, conforme a análise da cristalinidade, a fase perovskita preponderante nas fibras produzidas.

5.2.2 Área superficial específica

O resultado da análise de área superficial específica das fibras após o tratamento térmico, calculada através do método BET, para fibras obtidas com diferentes fluxos e tensões aplicadas é apresentado na Tabela 5.2 e na forma de gráfico na Figura 5.7.

Tabela 5.2 - Análise de área superficial específica das fibras após tratamento térmico.

	e0910	e0913	e0916	e0920	e1010	e1210	e1310
Área superficial específica (m^2/g)	3,416	3,420	3,316	2,889	3,564	4,239	3,804

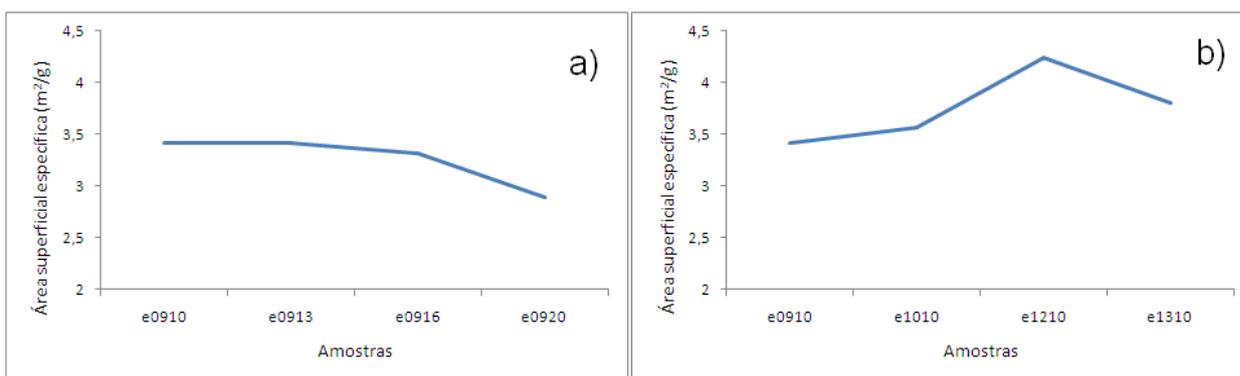


Figura 5.7 – Análise da área superficial específica das fibras após tratamento térmico. a) análise das fibras produzidas com diferentes fluxos, b) análise das fibras produzidas com diferentes tensões aplicadas.

A área superficial específica das fibras produzidas com diferentes fluxos variou de 3,41 até 2,89m²/g, sendo possível observar que a sua área diminui com o aumento do fluxo de material, o que está de acordo com o que pode ser observado nas imagens de MEV da Figuras 5.5.

A área superficial específica das fibras produzidas com diferentes tensões aplicadas variou de 3,41 até 4,23m²/g e pode-se observar que, com o aumento da tensão aplicada, ocorreu um aumento da área superficial específica das fibras. Isso também corresponde ao que pode ser observado nas imagens de MEV da Figura 5.5, onde há um aumento de defeitos nas fibras e uma leve diminuição do diâmetro das mesmas com o aumento da tensão aplicada.

5.2.3 Resposta piezoelétrica direta

O teste de resposta piezoelétrica direta foi proposto para investigar se as fibras produzidas após o tratamento térmico e polarização em temperatura ambiente apresentavam o fenômeno de piezoelectricidade. O teste desenvolvido, pela sua metodologia, pode ser um indicativo da aplicabilidade das fibras como material piezoelétrico.

As fibras produzidas apresentavam uma resposta piezoelétrica ao serem carregadas. A Tabela 5.3 apresenta os resultados dos testes piezoelétricos diretos das amostras e0910, e0920, e1310. Um conjunto de fibras, de massa de 0,01g e com uma área de 5 x 5 mm² foi capaz de alcançar uma diferença de potencial máxima de 50 mV, com um carregamento de 300g e, em média, gerou uma diferença de potencial de 20 mV com sucessivos carregamentos de 300g.

O teste proposto provou ser uma maneira eficaz de comprovar a resposta piezoelétrica das fibras, assim como um exemplo de se montar um dispositivo funcional utilizando as fibras produzidas e transformando assim energia mecânica diretamente em energia elétrica.

Não foi possível identificar uma relação direta entre as variações nas fibras e sua resposta piezoelétrica direta através do teste simplificado realizado neste trabalho. Esta relação talvez possa ser obtida com melhorias na construção da célula e na forma de medir a resposta elétrica.

Tabela 5.3 – Tensões máximas obtidas nos testes de resposta piezoelétrica direta.

	e0910	e0920	e1310
Tensão máxima (mV)	44	50	48
Tensão média (mV)	23	18	19

6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, pode-se chegar às seguintes conclusões:

- Foi possível obter-se fibras cerâmicas de PZT funcionais pelo processo de *electrospinning* após o tratamento térmico através da solução de PZT/PVP proposta;

- O tratamento térmico escolhido se mostrou eficaz em produzir as fibras cerâmicas, mantendo a sua morfologia e, ainda assim, obtendo-se o material cerâmico de interesse;

- Através da análise de ATG/SDTA foi possível observar a decomposição do material orgânico e a formação da fase perovskita do material de PZT.

- A análise de DRX mostrou que as fibras apresentam uma estrutura cristalina após o tratamento térmico e eram constituídas apenas pela fase perovskita do material de PZT para todas as amostras produzidas.

- A técnica de *electrospinning* e o tratamento térmico a 700°C, com patamar de 1h, taxa de aquecimento de 10°C/min produziu amostras com estequiometria $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$, próxima à objetivada neste trabalho, em estequiometria que correspondia às melhores respostas elétricas, segundo reportado na literatura. O processo ainda produziu fibras de tamanho reduzido e com diâmetro na ordem de nanômetros;

- A partir dos resultados da análise de MEV/EDS foi possível confirmar a composição química das amostras que estava de acordo com a estequiometria de interesse;

- Foi possível confirmar a formação da fase tetragonal do material de PZT pela análise de espectroscopia Raman para todas as amostras produzidas.

- As imagens de MEV mostraram fibras finas e aleatoriamente orientadas com diâmetro variando entre 200 e 500nm após o tratamento térmico. Além disso, foi possível observar que, com o aumento do fluxo de material, houve um pequeno aumento no diâmetro das fibras, sem perder a uniformidade e sem aumentar a quantidade de defeitos. De modo inverso, o aumento da tensão aplicada levou a

uma leve diminuição do tamanho das fibras e a um significativo aumento dos defeitos nas fibras.

- Através da análise da área superficial pelo método BET, observou-se que as fibras produzidas com diferentes fluxos tiveram uma diminuição na área superficial específica com o aumento do fluxo, variando entre 3,41 e 2,8 m²/g. Já as fibras produzidas com diferentes tensões aplicadas tiveram um aumento da área superficial com o aumento da tensão aplicada e os dois resultados estavam de acordo com o que pode ser observado nas imagens de MEV;

- O teste da resposta piezoelétrica direta proposto foi bem sucedido, mostrando que as fibras produzidas após o tratamento térmico apresentavam uma resposta piezoelétrica com o carregamento. Além disso, o teste mostrou que, após a polarização as fibras foram capazes de alcançar valores de tensão de até 50mV para um carregamento de 300g em uma célula montada de maneira simples, com um conjunto de fibras aleatoriamente orientadas em uma área de 5 x 5mm² e massa de 0,01g.

- Os testes executados são indicativos do potencial de aplicabilidade das fibras produzidas como material piezoelétrico.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, é possível fazer as seguintes sugestões de trabalhos futuros:

- Avaliar a morfologia das fibras produzidas através de microscopia eletrônica de transmissão (MET) com o objetivo de observar o tamanho de cristalito, poros e outros defeitos;

- Avaliar as propriedades elétricas de fibras individualmente a fim de compará-las a outros trabalhos da literatura e caracterizar eletricamente a cerâmica produzida;

- Avaliar as propriedades óticas das fibras cerâmicas produzidas;

- Realizar a dopagem das fibras de PZT com íons como Ag, Li, La, Cu, W, a fim de melhorar as propriedades das fibras;

- Aprimorar o método de medição das características elétricas das fibras;

- Desenvolver outros dispositivos que utilizam as fibras produzidas de modo a aplicações tais como coletar a energia do meio ambiente.

REFERÊNCIAS

1. Schwartz MM. Encyclopedia of smart materials. New York: J. Wiley and Sons; 2002.
2. Cook-Chennault K A *et al.* Piezoelectric energy harvesting: a green and clean alternative for sustained power production. Bulletin of Science, Technology & Society. 2008;28(6):496-509.
3. Wang Y, *et al.* Synthesis and characterization of micro/nanoscale Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ fibers by electrospinning. Appl Phys A. 2004;78(7):1043-7.
4. Lee DY, *et al.* Synthesis and characterization of Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃ nanofibers. Current Applied Physics. 2011;11(5):1139-43.
5. Fan M, *et al.* Fabrication and piezoresponse of electrospun ultra-fine Pb(Zr_{0.3}, Ti_{0.7})O₃ nanofibers. Microelectronic Engineering. 2012;98(0):371-3.
6. Dharmaraj N, Kim CH, Kim HY. Pb(Zr_{0.5}, Ti_{0.5})O₃ nanofibres by electrospinning. Materials Letters. 2005;59(24–25):3085-9.
7. Alves AK. Obtenção de micro e nanofibras de TiO₂ por *electrospinning* caracterização de propriedades e atividade fotocatalítica [Dissertação de doutorado]. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2008.
8. Bhardwaj N, Kundu SC. Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. Biotechnology Advances. 2010;28(3):325-47.
9. Greiner A, Wendorff JH. Electrospinning: a fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. Angewandte Chemie International Edition. 2007;46(30):5670-703.
10. Callister WD. Materials science and engineering: an introduction. New York: John Wiley & Sons; 2007.
11. Trainer M. Kelvin and piezoelectricity. European journal of physics. 2003;24:535–42.
12. Coulomb CA. Coulomb and the evolution of physics and engineering in eighteenth-century. Princeton: Princeton University Press; 1971.
13. Graff KF. A history of ultrasonics physical acoustics. New York: Academic; 1981.
14. Harvey JA. Smart materials. handbook of materials selection. New York: John Wiley & Sons; 2002.
15. Katzir S. The beginnings of piezoelectricity: a study in mundane physics. Boston: Springer; 2006.
16. Souza FN. Correlação entre processamento térmico, microestrutura e propriedades piezoelétricas de microfibras cerâmicas de PZT [Dissertação de mestrado]. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2006.

17. Nye JF. Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices. Oxford: Clarendon Press; 1985.
18. Token. 2013 [acessado em 2013 abril 15]; Disponível em: <http://www.token.com.tw/piezo-ceramic-glossay.htm>.
19. Arnau A, Soares D. Fundamentals of piezoelectricity. In: Vives A, editor. Piezoelectric transducers and applications. Berlin: Springer; 2008.
20. Damjanovic D. Hysteresis in piezoelectric and ferroelectric materials. In: Bertotti G, Mayergoyz I, editors. Lausanne: Elsevier; 2005.
21. Singh V, *et al.* Effect of lanthanum substitution on ferroelectric properties of niobium doped pzt ceramics. Mater Lett. 2006;60(24):5.
22. Ceramtec. High performance ceramics in piezo applications.[acessado em 2013 abril 15]; Disponível em: <http://www.ceramtec.com/>.
23. Abel AMS, Luiz SG. Sensores e atuadores piezoelétricos. Lorena: Universidade de São Paulo; 2010.
24. Moulson AJ, Herbert JM. Electroceramics: materials, properties, applications. New York: John Wiley & Sons; 2003.
25. Sodano HA, Anton SR. A review of power harvesting using piezoelectric materials (2003–2006). Smart materials and structures. [Topical review]. 2007;16:1–21.
26. Khaligh A, Peng Z, Cong Z. Kinetic energy harvesting using piezoelectric and electromagnetic technologies. IEEE Transactions on Industrial Electronics. 2010;57(3):850-60.
27. Ceramic properties and applications, Chapter 2: Physical Basis. 2013 [acessado em 2013 abril 15]; Disponível em: <http://www.morganelectroceramics.com/pdfs/chapter2.pdf>.
28. Jacob KT, Rannesh L. Thermodynamic activities in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ solid solution at 1373K. Materials Science and Engineering: B. 2007;140(1–2):53-8.
29. Shirane G, Takeda A. Phase transitions in solid solutions of PbZrO_3 and PbTiO_3 (I) Small Concentrations of PbTiO_3 . Journal of the Physical Society of Japan. 1952;7(1):5.
30. Okazaki K. Developments in fabrication of piezoelectric ceramics. Ferroelectrics. 1982;41:77 - 96.
31. Jaffe B, Roth RS, Marzullo S. Piezoelectric properties of lead zirconate - lead titanate solid-solution ceramics. Journal of Applied Physics. 1954;25:809 - 10.
32. Heywang W. Ferroelektrizitat in perowskitischen systemen und ihre technischen anwendungen. Zeitschrift Fur Angewandte Physik. 1965;19:473.
33. Carl K, Hardtl KH. Composition dependence in solid solutions on the basis of lead-zirconate-titanate and sodium niobate. Physica Status Solidi [a]. 1971;8:87 - 91.

34. Mishra SK, Pandey D, Singh AP. Effect of phase coexistence at morphotropic phase boundary on the properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics. *Applied Physics Letters*. 1996;69(12):1707-9.
35. Dent ACE, *et al.* Characterisation and properties of fine scale PZT fibres. *Journal of the European Ceramic Society*. 2005;25: 2387 - 91.
36. Kornmann X, Huber C. Piezoelectric materials for adaptive material systems. 2002, EMPA, Suíça.
37. Kingon AI, Clark JB. Sintering of PZT ceramics: I, atmosphere control. *Journal of the American Ceramic Society*. 1983;66(4):253-6.
38. Kingon AI, Clark JB. Sintering of PZT ceramics: II, Effect of PbO content on densification kinetics. *Journal of the American Ceramic Society*. 1983;66(4):256-60.
39. Härdtl KH, Rau H. PbO vapour pressure in the $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ system. *Solid State Communications*. 1969;7(1):41-5.
40. Garg A, Agrawal DC. Effect of net PbO content on mechanical and electromechanical properties of lead zirconate titanate ceramics. *Materials Science and Engineering: B*. 1999;60(1):46-50.
41. Lucuta PG, Constantinescu FL, Barb D. Structural dependence on sintering temperature of lead zirconate-titanate solid solutions. *Journal of the American Ceramic Society*. 1985;68(10):533-7.
42. Corker DL, *et al.* Liquid-phase sintering of PZT ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2000;20(12):2039-45.
43. Duran P, Moure C. Sintering at near theoretical density and properties of PZT ceramics chemically prepared. *Journal Material Science*. 1985;20(3):827-33.
44. Maiwa H, *et al.* Low temperature sintering of PZT ceramics without additives via an ordinary ceramic route. *Journal of the European Ceramic Society*. 2005;25(12):2383-5.
45. Hossain M, Kim A. The effect of acetic acid on morphology of PZT nanofibers fabricated by electrospinning. *Materials Letters*. 2009;63(9–10):789-92.
46. Nelson LJ. Smart piezoelectric fibre composites. *Materials Science and Technology*. 2002;18(11):1245-56.
47. Zhou Y. Optimization of fiber shapes in biocomposites [Doctor dissertation]. Notre Dame: University of Notre Dame; 2005.
48. Ollis DF, E. Pelizzetti and N. Serpone heterogeneous photocatalysis in the environment: application to water purification, in *Photocatalysis: fundamentals and applications*. New York: John Wiley & Sons; 1989.
49. Formhals A., inventor; Process and apparatus for preparing artificial threads. US Patent. 1,975,504. 1934.

50. Cloupeau M, Prunet-Foch B. Electrostatic spraying of liquids: main functioning modes. *Journal of Electrostatics*. 1990;25:165 - 84.
51. Azad A-M, Matthews T, Swary J. Processing and characterization of electrospun Y_2O_3 -Stabilized ZrO_2 (YSZ) and Gd_2O_3 -Doped CeO_2 (GDC) nanofibers. *Materials Science and Engineering: B*. 2005;123(3):252-8.
52. Shao C, *et al.* A novel method for making ZrO_2 nanofibres via an electrospinning technique. *Journal of Crystal Growth*. 2004;267(1–2):380-4.
53. Hume-Rothery W, Smallman, RW, Haworth, CW. The structure of metals and alloys. London: The Institute of Metals; 1969.
54. Azad A-M. Fabrication of yttria-stabilized zirconia nanofibers by electrospinning. *Materials Letters*. 2006;60(1):67-72.
55. Sigmund W, *et al.* Processing and structure relationships in electrospinning of ceramic fiber systems. *Journal of the American Ceramic Society*. 2006;89(2):395-407.
56. Pyda M, *et al.* Reversible and irreversible heat capacity of poly[carbonyl(ethylene-co-propylene)] by temperature-modulated calorimetry. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2001;39(14):1565-77.
57. Reneker DH, Yarin AL. Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer*. 2008;49(10):2387-425.
58. Comini E, *et al.* Tin oxide nanobelts electrical and sensing properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2005;111–112(0):2-6.
59. Shao C, *et al.* Electrospun nanofibers of NiO/ZnO composite. *Inorganic Chemistry Communications*. 2004;7(5):625-7.
60. Dharmaraj N, *et al.* Nickel titanate nanofibers by electrospinning. *Materials Chemistry and Physics*. 2004;87(1):5-9.
61. Viswanathamurthi P, *et al.* Preparation and morphology of niobium oxide fibres by electrospinning. *Chemical Physics Letters*. 2003;374(1):79-84.
62. P. Viswanathamurthia NB, *et al.* Preparation and morphology of palladium oxide fibers via electrospinning. *Materials Letter*. 2004;58: 3368 – 72.
63. Kani K, Murakami H, Watari K, Tsuzuki A, Torii Y. Sol-gel processing and pyroelectric properties of lanthanum-modified $PbTiO_3$ thin films. *Journal Material Science Letters*. 1992;11(23):1605-7.
64. Yang X, *et al.* Preparation and characterization of ZnO nanofibers by using electrospun PVA/zinc acetate composite fiber as precursor. *Inorganic Chemistry Communications*. 2004;7(2):176-8.
65. Viswanathamurthi P, *et al.* Vanadium pentoxide nanofibers by electrospinning. *Scripta Materialia*. 2003;49(6):577-81.

66. Demir MM, *et al.* Electrospinning of polyurethane fibers. *Polymer*. 2002;43(11):3303-9.
67. Fennessey SF, Farris RJ. Fabrication of aligned and molecularly oriented electrospun polyacrylonitrile nanofibers and the mechanical behavior of their twisted yarns. *Polymer*. 2004;45(12):4217-25.
68. Feltre R. *Química, V. 2 - Físico-química*. Rio de Janeiro: Moderna; 1995.
69. Larsen G, Spretz R, Velarde-Ortiz R. Use of coaxial gas jackets to stabilize taylor cones of volatile solutions and to induce particle-to-fiber transitions. *Advanced Materials*. 2004;16(2):166-9.
70. Norma Brasileira ABNT / TB 293.
71. Norma Brasileira NBR 13370.
72. Li JG, Sun X. Synthesis and sintering behavior of a nanocrystalline α -alumina powder. *Acta Materialia*. 2000;48(12):3103-12.
73. Linardos S, Zhang Q, Alcock JR. Preparation of Sub-Micron Pzt Particles with the Sol-Gel Technique. *Journal of the European Ceramic Society*. 2006;26(1-2):117-23.
74. Yi G, Wu Z, Sayer M. Preparation of $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ thin films by sol gel processing: electrical, optical, and electro-optic properties. *Journal of Applied Physics*. 1988;64(5):2717-24.
75. Fukushima J, Kodaira K, Matsushita T. Preparation of ferroelectric PZT films by thermal decomposition of organometallic compounds. *Journal of Materials Science*. 1984;19(2):595-8.
76. Lee WI, Lee JK. Dopant effects on the grain structure and electrical property of PZT thin films prepared by sol-gel process. *Materials Research Bulletin*. 1995;30(10):1185-91.
77. Sjogren JC, Sierka, RA. Inactivation of phase M_2S_2 by iron-aided titanium dioxide photocatalysis. *Applied and environmental microbiology*. 1994;60(1):344-7.
78. Lima EC. *Estrutura e propriedades de filmes finos ferroelétricos do sistema PZT [Tese de doutorado]*. Ilha Solteira: Unesp; 2011.