

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS

FELIPE SILVA BELLUCCI

CARACTERIZAÇÃO DIELÉTRICA DE PARTÍCULAS NANOMÉTRICAS E
NANOESTRUTURADAS DE ÓXIDO DE NIOBATO DA FAMÍLIA
TETRAGONAL TUNGSTÊNIO BRONZE COM ESTEQUIOMETRIA
 $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$

Presidente Prudente

2009

FELIPE SILVA BELLUCCI

CARACTERIZAÇÃO DIELÉTRICA DE PARTÍCULAS NANOMÉTRICAS E
NANOESTRUTURADAS DE ÓXIDO DE NIOBATO DA FAMÍLIA
TETRAGONAL TUNGSTÊNIO BRONZE COM ESTEQUIOMETRIA
 $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Caracterização de Materiais. Sob a orientação do Professor Doutor Aldo Eloizo Job.

Presidente Prudente

2009

Bellucci, Felipe Silva.

Caracterização dielétrica de partículas nanométricas e nanoestruturadas de óxido de niobato da família tetragonal tungstênio bronze com estequiometria $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ / Felipe Silva Bellucci, 2009.

152 f.

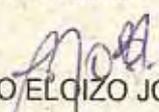
Orientador: Aldo Eloizo Job

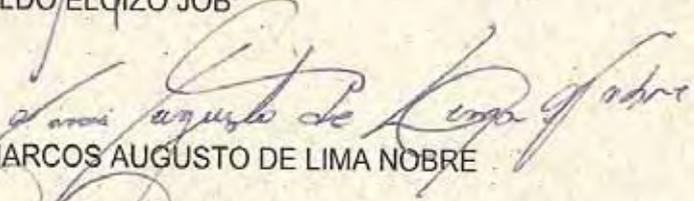
Dissertação (Mestrado)- Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2009

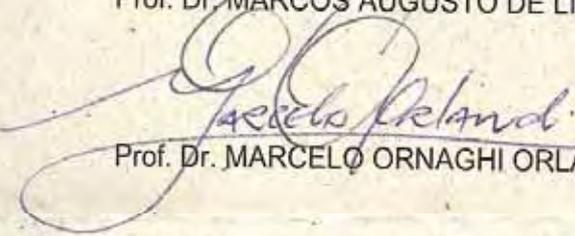
1. Síntese Química. 2. Nanopartículas. 3. Ferroelétricos. 4. Medidas a. c.. 5. Propriedades Elétricas. 6. Propriedades Dielétricas. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências e Tecnologia. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE FELIPE SILVA BELLUCCI, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 11 dias do mês de fevereiro do ano de 2009, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro FUNDACTE - UNESP - Presidente Prudente, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. ALDO ELOIZO JOB do(a) Departamento de Física Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. MARCOS AUGUSTO DE LIMA NOBRE do(a) Departamento de Física Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. MARCELO ORNAGHI ORLANDI do(a) Departamento de Físico-Química/ Instituto de Química de Araraquara, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de FELIPE SILVA BELLUCCI, intitulado "CARACTERIZAÇÃO DIELÉTRICA DE PARTÍCULAS NANOMÉTRICAS E NANOESTRUTURADAS DE ÓXIDO NIOBATO DA FAMÍLIA TETRAGONAL TUNGSTÊNIO BRONZE COM ESTEQUIOMETRIA $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ". Após a exposição, o discente foi argüido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. ALDO ELOIZO JOB


Prof. Dr. MARCOS AUGUSTO DE LIMA NOBRE


Prof. Dr. MARCELO ORNAGHI ORLANDI

Dedico esse trabalho aos meus pais Luiz e Lúcia Bellucci que sempre foram meus pilares de sustentação, amor e moral.

Dedico também aos meus irmãos Camila e Rafael, que sempre acreditaram no meu sucesso, a minha afilhada Flávia, pela energia motivadora e ternura do olhar, aos meus orientadores e amigos pelo apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela dádiva da saúde e amparo proporcionados a mim e a todas as pessoas envolvidas direta e indiretamente na realização desse trabalho.

Gostaria de agradecer imensamente, aos meus orientadores, Professor Doutor Marcos Augusto de Lima Nobre e Professor Doutor Aldo Eloizo Job, pela forma extremamente profissional que conduziram os trabalhos, pela credibilidade e confiança depositadas em mim, pelo companheirismo e amizade que me proporcionaram tranquilidade e pelas frutíferas discussões em torno dos resultados desse trabalho.

Deixo registrado também o meu agradecimento aos meus pais Luiz e Lúcia, meus irmãos Camila e Rafael e afilhada Flávia que sempre me apoiaram com amor, carinho e compreensão e acreditaram no meu sucesso em todos os momentos.

Agradeço também aos meus tios, tias, padrinho, primos, primas e amigos de Dourados, Presidente Prudente e Campo Grande, que sempre me apoiaram e me ajudaram nessa jornada. O auxílio deles foi fundamental principalmente nos momentos iniciais desse novo trabalho.

Meus agradecimentos aos amigos e colegas do programa de pós-graduação, dentre eles: Cléber, Igor, Deuber, Michel e Lucas, que sempre estiveram ao meu lado batalhando junto nas idas a Bauru e me acolheram de forma exemplar.

Gostaria de agradecer também aos integrantes do Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF, Professora Doutora Silvania Lanfredi Nobre, Leandra, Iara, Milene, Camila, Gabriela, Priscila, Júlio, Alan, Samara, Robson, Diego e demais integrantes, por toda a ajuda, confiança e apoio em mim depositada. O apoio de todos, não só profissionalmente como também no âmbito da amizade, somou de forma significativa para o desenvolvimento de desse trabalho.

*A inteligência e o conhecimento
a serviço da simplicidade.
(Autor desconhecido)*

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi estudar “efeitos de escala e tamanho” através de medidas de permissividade dielétrica de partículas nanométricas e/ou nanoestruturadas do óxido polícation niobato de potássio dopado com estrôncio ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$), um óxido ferroelétrico da família tetragonal tungstênio bronze (TTB). A determinação da constante dielétrica de nanopartículas foi realizada através da técnica de mistura. Nesta técnica, nanopartículas de permissividade dielétrica desconhecidas são dispersas em um meio de permissividade dielétrica conhecida. A partir da resposta dielétrica da mistura a permissividade dielétrica das nanopartículas foram calculadas utilizando modelagem numérica via circuitos elétricos equivalentes. A fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, foi preparada por rota química (método poliol modificado), a temperatura de calcinação necessária à obtenção de nanopartículas foi otimizada e partículas nanoestruturadas de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ monofásico foram avaliadas. A caracterização estrutural foi realizada utilizando as técnicas de difratometria de raios x (DRX), espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR) e ultravioleta visível (UV/vis) a partir das quais se avaliaram os parâmetros de rede, cristalinidade relativa, tamanho médio de cristalito, volume da cela unitária e energia de *gap*. Utilizando a técnica de espectroscopia de impedância entre 5 Hz e 3 MHz foram estudadas as propriedades dielétricas das amostras através de medidas de permissividade confirmando a existência de ferroeletricidade nas amostras e foi identificado o efeito de tamanho nas propriedades dielétricas das nanopartículas.

Palavras chaves: Síntese química, Nanopartículas, Ferroelétricos, Medidas a.c., Propriedades elétricas, Propriedades dielétricas.

ABSTRACT

This work aimed the study of “size effect” through permittivity measurements of nanometric particles and/or nanostructured of niobate oxide $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, a ferroelectric oxide belonging to the tetragonal tungsten bronze family (TTB). Determination of nanoparticles dielectric constant was done using the mixture technique. In this technique, nanoparticles of unknown dielectric permittivity are dispersed in a medium of known dielectric permittivity. From the dielectric response of the mixture, the dielectric permittivity of the nanoparticles is calculated using numerical modeling by means of equivalent circuits. The $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ phase was prepared using a chemical route (polyol modified method) and the optimization of the temperature calcination was performed aiming to obtain nanoparticles and the resulting nanostructured particles were evaluated. The structural characterization was carried out by X-ray diffraction (XRD), infrared absorption spectroscopy (FTIR) and UV-Vis spectroscopy allowing the evaluation of cell parameters, relative crystallinity and crystallite size, unitary cell volume and gap energy. The impedance spectroscopy technique in the range from 5 Hz to 3 MHz to study dielectric properties of samples was used. The presence of ferroelectric phase in samples was confirmed and the size effect was identified on nanoparticles.

Key words: Chemistry synthesis, Nanoparticles, Ferroelectrics, Measurements a.c., Electric properties and Dielectric properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. a) Estrutura do tipo perovskita abaixo da temperatura de Curie. b) Visão lateral do octaedro BO_6 com o átomo B deslocado da posição central ao longo do eixo “c”	24
Figura 1.2. Esquema de uma estrutura tipo tetragonal tungstênio bronze (TTB) observada ao longo do eixo ferroelétrico c . O símbolo “a” representa os octaedros NbO_6 com íons Nb^{5+} nos centros e íons O^{2-} nos vértices do octaedro. Os sítios A, B e C estão situados em um plano a $c/2$ acima dos íons Nb^{5+}	25
Figura 1.3. Mecanismos de polarização. a) Polarização eletrônica resultante da distorção de uma nuvem eletrônica. b) Polarização iônica resultante do deslocamento relativo de íons eletricamente carregados. c) Polarização dipolar relativa ao alinhamento dos momentos de dipolo elétrico dos átomos ou moléculas	29
Figura 1.4 . Variação da constante dielétrica em função da frequência de alternância do campo elétrico externo. As contribuições dos mecanismos de polarização são identificadas de acordo com a faixa de frequência	30
Figura 1.5. Diagrama ortonormalizado de Argand no qual a componente imaginária da permissividade é representada no eixo das coordenadas e a componente real da permissividade é representada no eixo das abscissas	35
Figura 1.6. Imagens do moinho <i>atritor</i> . a) comando; b) haste tipo molinex, c) controle, d) motor e e) câmara	38
Figura 3.1. Forno utilizado para a calcinação do precursor da fase cerâmica KSN. a) Forno fechado e b) Forno aberto	50
Figura 3.2. Gráfico para o ciclo térmico, processo de pré-calcinação do pó de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	51
Figura 3.3. Fluxograma da preparação dos precursores da fase cerâmica $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ através do Método Poliol Modificado	52
Figura 3.4. Forno utilizado para as calcinações da fase cerâmica KSN. a) Forno fechado e b) forno aberto	53
Figura 3.5. Gráfico da evolução da temperatura em função de taxas de aquecimento	54
Figura 3.6. Diagrama de impedância e circuito equivalente associado	65

Figura 3.7. Espectro de dispersão dielétrica característico das perdas de Debye	71
Figura 3.8. Diagrama de impedância e circuito equivalente de um condutor iônico policristalino	72
Figura 3.9. a) Diagrama de impedância e b) diagrama de Bode associado ao ângulo de fase em função da frequência de medida. Ambos os diagramas para o óxido de ferro dopado com cobalto	75
Figura 3.10. a) Diagrama de impedância e b) diagrama de Bode associado ao ângulo de fase em função da frequência de medida. Ambos os diagramas para o óxido de ferro	76
Figura 4.1. FTIR, entre 4000 a 400 cm^{-1} , para as fases de KSN, calcinados nas temperaturas de 350°C a 1150°C. (a) mostra de 350°C a 500°C, (b) mostra de 550°C a 700°C, (c) mostra de 750°C a 900°C e (d) mostra de 950°C a 1100°C	83
Figura 4.2. Difratoograma de raios x modelo para a fase KSN, calcinado na temperatura de 1100°C, junto a ficha de identificação JCPDS – 34-0108	85
Figura 4.3. Difratoogramas de Raios x para a fase KSN, identificados pela ficha JCPDS – 34-0108, calcinadas nas temperaturas: a) 350°C a 550°C e b) 600°C a 1100°C	88
Figura 4.4. a) Tamanho de médio de cristalito (nm) b) microdeformação percentual da rede c) cristalinidade relativa e d) volume da cela unitária (\AA^3) em função da temperatura de calcinação	90
Figura 4.5. Gráfico da $(\alpha E_f)^2$ em função da energia do fóton com o prolongamento da parte linear da curva determinado a energia de <i>gap</i> para o KSN ₃₅₀	91
Figura 4.6. Gráfico da energia de <i>gap</i> de nanopartículas de K ₂ Sr ₂ Nb ₅ O ₁₅ a) em função do tamanho médio de cristalito e b) em função da temperatura de calcinação das amostras	93
Figura 4.7. a) Geometria tipo capacitor coaxial com espaçamento ($R_E - R_i$) entre os eletrodos. b) corte transversal da célula de medidas elétricas e de permissividade dielétrica	94
Figura 4.8. Desenhos técnicos da célula de medida com oito peças sendo quatro em inox e quatro em nylon	97

Figura 4.9 - Fotografia a) célula de medida de permissividade dielétrica fechada, b) célula de medida montada mas sem a tampa, c) suas peças constituintes e d) a célula fechada acoplada ao suporte do impedancímetro.....	98
Figura 4.10. Componente real da permissividade em função da frequência de medida para os fluidos: acetona, água milliQ, álcool etílico, álcool isopropílico, butoxietanol e etilenoglicol obtida a temperatura ambiente (24°C)	100
Figura 4.11. Caracterização elétrica e dielétrica em função da frequência para o butoxietanol a temperatura ambiente. a) Diagrama de impedância, b) componente real e imaginária da impedância, c) componente imaginária do módulo elétrico e d) componentes real e imaginária da permissividade dielétrica	101
Figura 4.12. Diagramas de impedância para os nanofluidos com 1% em peso de óxido niobato (KSN) calcinado entre a) 350°C e 500°C, b) 550°C e 700°C, c) 750°C e 900°C e d) 950°C e 1100°C, suspensos em butoxietanol, obtidos a temperatura ambiente	104
Figura 4.13. Componente real da impedância em função da frequência de medida para os nanofluidos com 1% em peso de óxido niobato (KSN) calcinado entre a) 350°C e 500°C, b) 550°C e 700°C, c) 750°C e 900°C e d) 950°C e 1100°C, suspensos em butoxietanol, obtidos a temperatura ambiente	105
Figura 4.14. Componente imaginária da impedância em função da frequência de medida para os nanofluidos com 1% em peso de óxido niobato (KSN) calcinado entre a) 350°C e 500°C, b) 550°C e 700°C, c) 750°C e 900°C e d) 950°C e 1100°C, suspensos em butoxietanol, obtidos a temperatura ambiente	106
Figura 4.15. a) Diagrama de impedância para o nanofluido com amostra KSN ₇₅₀ . b) Componentes real e imaginária da impedância em função da frequência para o nanofluido com amostra KSN ₇₅₀	108
Figura 4.16. Resistência do nanofluido (R_{NF}) em função do tamanho médio de cristalito (item a) e da temperatura de calcinação das nanopartículas (item b)	109
Figura 4.17. Frequência de relaxação obtida pela equação (3.25) em função do tamanho médio de cristalito (item a) e da temperatura de calcinação das nanopartículas (item b) para os nanofluidos com 1% em peso de óxido niobato (KSN) calcinado entre 350 °C e 1100 °C suspensos em butoxietanol, obtidos a temperatura	

ambiente	110
Figura 4.18. Componente real da permissividade em função da frequência de medida para os nanofluidos com 1% em peso de óxido niobato (KSN) calcinado entre a) 350°C e 500°C, b) 550°C e 700°C, c) 750°C e 900°C e d) 950°C e 1100°C suspensos em butoxietanol, obtidos a temperatura ambiente	111
Figura 4.19. Constante dielétrica ou permissividade relativa em função do tamanho médio de cristalito (item a) e da temperatura de calcinação das nanopartículas (item b) para os nanofluidos com 1% em peso de óxido niobato (KSN) calcinado entre 350 °C e 1100 °C suspensos em butoxietanol, obtidos a temperatura ambiente	112
Figura 4.20. Componente imaginária da permissividade em função da frequência de medida para os nanofluidos com 1% em peso de óxido niobato (KSN) calcinados entre a) 350°C e 500°C, b) 550°C e 700°C, c) 750°C e 900°C e d) 950°C e 1100°C suspensos em butoxietanol, obtidos a temperatura ambiente	113
Figura 4.21. Secção transversal da célula de caracterização com nanofluidos no qual os círculos preenchidos representam as nanopartículas e as figuras elípticas representam as moléculas de butoxietanol	114
Figura 4.22. Secção transversal da célula de caracterização com os componentes do nanofluido rearranjados	115
Figura 4.23. Diagrama de impedância modelo para os nanofluidos com 1% em peso de óxido niobato (KSN) calcinado a 400°C suspenso em butoxietanol, obtidos a temperatura ambiente, com a separação via modelagem numérica das contribuições dos elementos eletroativos do sistema	116
Figura 4.24. a) Diagrama de impedância experimental (pontos) para o nanofluido com KSN ₄₀₀ e o diagrama de impedância simulado, via equação de Debye, utilizando os parâmetros elétricos R e C das nanopartículas e do fluido. b) Componente real e imaginária da impedância em função da frequência para o nanofluido com KSN ₄₀₀ experimental e simulado, via equação de Debye, utilizando os parâmetros elétricos R e C do fluido e das nanopartículas	118
Figura 4.25. a) e b) Circuitos elétricos equivalentes propostos para modelar numericamente a resposta de impedância dos nanofluidos	120

Figura 4.26. a) Componente real da permissividade em função da frequência para o butoxietanol experimental e simulado. b) Componente imaginária da permissividade em função da frequência para o butoxietanol experimental e simulado	123
Figura 4.27. a) Componente real da permissividade em função da frequência para o nanofluido com KSN ₈₀₀ experimental e simulado. b) Componente imaginária da permissividade em função da frequência para o nanofluido com KSN ₈₀₀ experimental e simulado	124
Figura 4.28. Diagrama de impedância da nanopartícula de óxido niobato (KSN) calcinada a 1100°C	126
Figura 4.29. Diagramas de impedância das nanopartículas de óxido niobato (KSN) calcinados entre a) 350°C e 500°C, b) 550°C e 700°C, c) 750°C e 900°C e d) 950°C e 1100°C	127
Figura 4.30. Componente real da impedância em função da frequência de medida para as nanopartículas de óxido niobato (KSN) calcinado entre a) 350°C e 500°C, b) 550°C e 700°C, c) 750°C e 900°C e d) 950°C e 1100°C	128
Figura 4.31 Resistência das nanopartículas em função do tamanho médio de cristalito (item a) e da temperatura de calcinação (item b)	129
Figura 4.32. Componente imaginária da impedância em função da frequência de medida para as nanopartículas de óxido niobato (KSN) calcinado entre a) 350°C e 500°C, b) 550°C e 700°C, c) 750°C e 900°C e d) 950°C e 1100°C	130
Figura 4.33. Frequência de relaxação obtida pela equação (3.25) em função do tamanho médio de cristalito (item a) e da temperatura de calcinação (item b) para as nanopartículas de óxido niobato (KSN) calcinado entre 350°C e 1100°C	131
Figura 4.34. Componente imaginária do módulo elétrico em função da frequência para as nanopartículas de óxido niobato (KSN) calcinado entre a) 350°C e 500°C, b) 550°C e 700°C, c) 750°C e 900°C e d) 950°C e 1100°C	132
Figura 4.35. Componente real da permissividade ($\epsilon'(\omega)$) em função da frequência de medida para as nanopartículas de óxido niobato (KSN) calcinado entre a) 350°C e 500°C, b) 550°C e 700°C, c) 750°C e 900°C e d) 950°C e 1100°C	134

Figura 4.36. Permissividade relativa em função do tamanho médio de cristalito (item a) e da temperatura de calcinação das nanopartículas (item b) para as nanopartículas de óxido niobato (KSN) calcinado entre 350°C e 1100°C	135
Figura 4.37. Componente imaginária da permissividade em função da frequência de medida para as nanopartículas óxido niobato (KSN) calcinado entre a) 350°C e 500°C, b) 550°C e 700°C, c) 750°C e 900°C e d) 950°C e 1100°C	136
Figura 4.38. Gráficos da permissividade infinita (ϵ_{∞}) e da permissividade estática (ϵ_s) em função do tamanho de médio de cristalito da amostra (nm) (item a) e da temperatura de calcinação (°C) (item b) e para as nanopartículas de óxido niobato (KSN) calcinado entre 350°C e 1100°C	138
Figura 4.39. Gráficos do <i>dielectric strength</i> ($\epsilon_s - \epsilon_{\infty}$) em função do tamanho médio de cristalito da amostra (nm) (item a) e da temperatura de calcinação (°C) (item b) para as nanopartículas de óxido niobato (KSN) calcinados entre 350°C e 1100°C	139
Figura D.1. Análise termogravimétrica a) butoxietanol e b) KSN ₁₀₀₀ sem contato com o butoxietanol e KSN ₁₀₀₀ que foi posto em contato com o butoxietanol	148

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Lista de valores de constante dielétrica de alguns materiais cerâmicos a 25°C com estrutura tetragonal tungstênio bronze	26
Tabela 3.1. Reagentes utilizados na síntese do precursor da fase cerâmica KSN	49
Tabela 3.2. Temperaturas e tempo empregados na preparação da fase KSN a partir do precursor	54
Tabela 3.3. Líquidos utilizados para a validação da célula de caracterização elétrica e dielétrica	55
Tabela 3.4. Representação dos principais circuitos elétricos equivalentes (CEE), diagramas de impedância e exemplos de materiais cujos dados de impedância são modelados pelo circuito	67
Tabela 3.5. Relações de conversão entre os formalismos correlacionado a impedância	69
Tabela 4.1. Atribuição para bandas de absorção na região do infravermelho para a fase KSN após tratamento térmico entre 350°C e 1100°C	84
Tabela 4.2. Planos atômicos hkl dos principais picos do difratograma de raios X da amostra KSN ₁₁₀₀ , ângulo de difração experimental da ficha JCPDS – 34 0108 e diferença entre os dois valores	86
Tabela 4.3. Valores de tamanho de cristalito (nm), microdeformação da cela unitária (%) e cristalinidade relativa para a fase KSN após tratamento térmico entre 350°C e 1100°C	89
Tabela 4.4. Energia de <i>gap</i> em relação à temperatura de calcinação do KSN	92
Tabela 4.5. Constante dielétrica: comparação entre os valores da obtidos no periférico de medida e obtidos na literatura	99
Tabela 4.6. Parâmetros: resistência (R), capacitância (C), frequência de relaxação (f ₀) para os nanofluidos investigados	107
Tabela 4.7. Parâmetros: resistência (R), capacitância (C), frequência de relaxação calculada (f ₀) e qui-quadrado (χ^2) das nanopartículas de KSN	122
Tabela 4.8. Lista de valores de permissividade infinita (ϵ_∞), permissividade estática (ϵ_S) e <i>dielectric strength</i> ($\epsilon_S - \epsilon_\infty$) para as nanopartículas de óxido niobato (KSN)	137

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	21
1.1 Aspectos Estruturais	23
1.1.1 Estrutura dos materiais ferroelétricos	23
1.1.2 Estrutura cristalina tipo tetragonal tungstênio bronze (TTB)	25
1.1.3 Efeito de escala em materiais óxidos	26
1.2 Polarizabilidade e Propriedades dielétricas	28
1.2.1 Mecanismos de polarização	28
1.2.2 Propriedades dielétricas	31
1.2.3 Permissividade dielétrica relativa	33
1.2.4 Permissividade dielétrica complexa	34
1.2.5 Permissividade dielétrica de misturas	35
1.3 Métodos de Preparação de Nanopós da Fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	37
1.3.1 Processamento de nanomateriais através de moagem de alta energia	37
1.3.2 Processamento de nanomateriais por rotas químicas	39
1.3.2.1 Método poliol modificado	39
1.3.2.2 Método de combustão modificado	40
1.4 Referências Bibliográficas	41
CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS	48
2.1 Objetivos Gerais	48
2.2 Objetivos Específicos	48
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	49
3.1 Materiais Utilizados	49
3.1.1 Síntese do precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	49
3.1.2 Calcinação do pó precursor	52
3.1.3 Líquidos utilizados para a validação da célula de medida	55
3.1.4 Preparação dos nanofluidos	55
3.2 Métodos de Caracterização	57
3.2.1 Ligações químicas	58
3.2.1.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	58

3.2.2 Aspectos estruturais	59
3.2.2.1 Difractometria de raios X	59
3.2.2.1.1 Cálculo do tamanho médio de cristalito	60
3.2.2.1.2 Cálculo da cristalinidade relativa	60
3.2.2.1.3 Cálculo dos parâmetros de rede	61
3.2.2.1.4 Cálculo da microdeformação	61
3.2.2.2 Espectroscopia de absorção na região no ultra-violeta e visível	62
3.2.2.2.1 Determinação da energia de <i>gap</i>	63
3.2.3 Caracterização elétrica e dielétrica	63
3.2.3.1 Espectroscopia de impedância	64
3.2.3.2 Análise dos diagramas de impedância	65
3.2.3.3 Funções relacionadas à impedância	68
3.2.3.4 Permissividade dielétrica complexa	69
3.2.3.5 Análise do diagrama de impedância em materiais	71
3.2.3.6 Parâmetros elétricos e dielétricos	74
3.2.3.7 Definição dos semicírculos no diagrama de impedância	74
3.2.3.8 Espectroscopia de módulo elétrico	76
3.3 Referências Bibliográficas	78
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	82
4.1 Caracterização Estrutural	82
4.1.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	82
4.1.2 Difractometria de Raios x	85
4.1.3 Espectroscopia vibracional na região do UV – visível	91
4.2 Desenvolvimento e Validação do Periférico de Caracterização Elétrica e Dielétrica ..	94
4.2.1 Projeto e construção do periférico de medida para fluidos e nanofluidos	94
4.2.2 Validação do periférico	99
4.2.3 Caracterização elétrica e dielétrica da fase contínua: Butoxietanol	100
4.3 Caracterização Elétrica e Dielétrica dos Nanofluidos com Nanopartículas de KSN .	103
4.3.1 Caracterização elétrica e dielétrica dos nanofluidos	103
4.3.2 Caracterização dielétrica dos nanofluidos	110
4.3.3 Determinação da contribuição dos elementos eletroativos no nanofluido	114

4.3.4 Circuito elétrico equivalente proposto	119
4.4 Caracterização Elétrica e Dielétrica das Nanopartículas de KSN	121
4.4.1 Parâmetros elétricos e dielétricos das nanopartículas de KSN	121
4.4.2 Validação dos parâmetros elétricos e dielétricos das nanopartículas	122
4.4.3 Determinação de $Z'(\omega)$ e $Z''(\omega)$ para as nanopartículas de KSN	125
4.4.4 Caracterização dielétrica das nanopartículas	133
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES	140
CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	141
APÊNDICE A	142
APÊNDICE B	145
APÊNDICE C	147
APÊNDICE D	148
APÊNDICE E	149
APÊNDICE F	150
APÊNDICE G	151

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

A investigação de novas rotas de preparação e propriedades de novos materiais dielétricos não lineares de alta estabilidade térmica tem sido realizada com o intuito de obter sistemas com menores perdas, baixo custo de preparação, maior estabilidade dos parâmetros elétricos e dielétricos e melhor desempenho em ampla faixa de frequência e temperatura.

Em capacitores com estrutura perovskita, a orientação de dipolos resulta, geralmente, em alta constante dielétrica efetiva, como as composições baseadas em BaTiO_3 ^[1]. Desde a descoberta da ferroeletricidade e das propriedades relacionadas ao BaTiO_3 , uma grande quantidade de trabalhos têm sido realizadas sobre óxidos, a procura de novos materiais para aplicações industriais ^[2,3,4].

De forma geral, cerâmicas dielétricas de alto desempenho (alto fator de qualidade) apresentam-se como importantes materiais para ressonadores e capacitores. Alguns óxidos ferroelétricos são também importantes e responsáveis pelo rápido progresso da telecomunicação em microondas, satélites e outros dispositivos relacionados, em particular na área de telecomunicação sem fio (*wireless telecommunication*). Intensas pesquisas sobre a próxima geração de tecnologia de telecomunicação sem fio têm revelado a carência de materiais apropriados para o uso em dispositivos eletrônicos ^[5, 6, 7].

Materiais óxidos com estrutura tipo tetragonal tungstênio bronze (TTB), similar aos óxidos K_xWO_3 e Na_xWO_3 ($x \leq 1$), têm encontrado crescentes aplicações em tecnologia de ponta, seja como materiais monocristalinos ou policristalinos ^[8]. Estes compostos têm atraído interesse nos setores científicos e técnico-industriais, atuando como materiais para a modulação de lasers e multiplicidade de frequência, geração de segundo harmônico, aplicações em detectores piroelétricos e transdutores piezoelétricos ^[9]. Os sistemas $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) e $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBTa) ^[10] são apresentados como alguns dos maiores promissores materiais ferroelétricos. Além do PZT e Yl, outros materiais como o YMnO_3 ^[11] e $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ^[12] têm apresentado considerável interesse. Entretanto, a utilização de PZT tem sido limitada devido as perdas de PbO a altas temperaturas, bem como por motivos sócio-ambientais, desde que compostos derivados de Pb deverão ser substituídos nos próximos anos por novos materiais. Portanto, materiais contendo Pb ou a base de metais pesados têm sido gradualmente substituídos. Nos últimos anos, niobatos com estrutura TTB como o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{KBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$,

$\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ têm despertado interesse, principalmente pela alta anisotropia da estrutura cristalina oriunda da complexidade da fase cristalina.

Compostos a base de nióbio e metais alcalinos terrosos, como o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, vêm sendo considerados materiais ferroelétricos promissores. Entretanto, somente nos últimos anos eles têm atraído a atenção. Este fato sugere que existe um potencial para a descoberta de novos materiais ferroelétricos. É de interesse salientar que o Brasil dispõe de uma das maiores reservas mundiais de óxido de nióbio em Araxá/MG.

Novos compostos com estrutura TTB podem ser investigados, como pela substituição do Ba^{2+} em BaNb_2O_6 por cátions TR^{3+} (TR = terras raras). Entretanto, a aplicação destes materiais na optoeletrônica não tem sido desenvolvida ainda industrialmente, pela dificuldade de preparar monocristais e filmes finos de alta qualidade, devido ao aparecimento de maclas e fissuras durante a preparação, resultantes da expansão térmica ao longo do eixo c na temperatura de transição de fase ferroelétrica T_c .

Cerâmicas policristalinas do tipo $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, com estrutura TTB, apresentam grande potencial de aplicação em dispositivos sensores, atuadores, memórias não voláteis, transdutores, filtros e capacitores. Este material quando processado de maneira adequada, apresenta alto grau de cristalinidade, baixas perdas dielétricas, polarização e ferroeletricidade.

Entretanto, não somente novos materiais são relevantes no desenvolvimento da área, mas o monitoramento das propriedades elétricas e dielétricas de partículas destes materiais em escala nanométrica é fundamental. Tal aspecto é relevante para a projeção (*design*) das propriedades de filmes finos e novas tecnologias envolvendo cerâmicas nanométricas ou nanoestruturadas, capacitores multicamadas, compósito polímero-cerâmico e epóxi-cerâmica. De fato, nesta escala, os efeitos de tamanho ^[13,14] são relevantes sobre as propriedades estruturais ^[15], espectroscópicas ^[16], elétricas ^[17] e dielétricas ^[18] dos materiais dielétricos e ferroelétricos.

Neste trabalho foi realizada a síntese pelo método poliol modificado da fase cerâmica policristalina $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ com temperatura de calcinação entre 350°C e 1100°C conferindo ao material dimensões nanométricas. Também foi desenvolvido e validado um periférico de caracterização elétrica e dielétrica e foi proposto um circuito elétrico equivalente para a modelagem dos dados de impedância para o material sintetizado. Ainda realizou-se a caracterização elétrica e dielétrica da fase cerâmica estudada via espectroscopia de impedância para o intervalo de frequência entre 5 Hz e 3 MHz utilizando a célula desenvolvida.

1.1 Aspectos Estruturais

1.1.1 Estrutura dos materiais ferroelétricos

Os materiais ferroelétricos, nome decorrente da analogia entre o comportamento elétrico dos materiais dielétricos e o comportamento magnético de materiais ferromagnéticos, apresentam a baixas temperaturas uma estrutura cuja simetria é não ideal ou assimétrica^[19] (fase polar ou ferroelétrica) e a altas temperaturas uma estrutura de alta simetria^[20] (fase apolar ou paraelétrica). A fase polar surge a baixas temperaturas, abaixo da temperatura de Curie, devido a pequenos deslocamentos relativos de íons dentro da cela unitária originando momentos de dipolos permanentes. A fase apolar surge a altas temperaturas, acima da temperatura de Curie, no qual o material apresenta alta simetria desaparecendo os momentos de dipolo elétrico. Nessa estrutura o material encontra-se no estado paraelétrico ou estado de altas temperaturas.

Os materiais ferroelétricos mais estudados atualmente são os que apresentam estrutura cristalina do tipo perovskita^[21] com fórmula química geral ABO_3 no qual o elemento A pode ser um cátion mono-, di- ou trivalente e B um cátion penta-, tetra- ou trivalente ou estruturas derivadas da perovskita como a estrutura tetragonal tungstênio bronze (TTB). Os exemplos mais comuns de materiais com estrutura perovskita são: $BaTiO_3$, $CaTiO_3$, $PbTiO_3$, $PbZrO_3$, $NaNbO_3$ e $KNbO_3$. A Figura 1.1 mostra uma representação da estrutura tipo perovskita clássica a baixa temperatura.

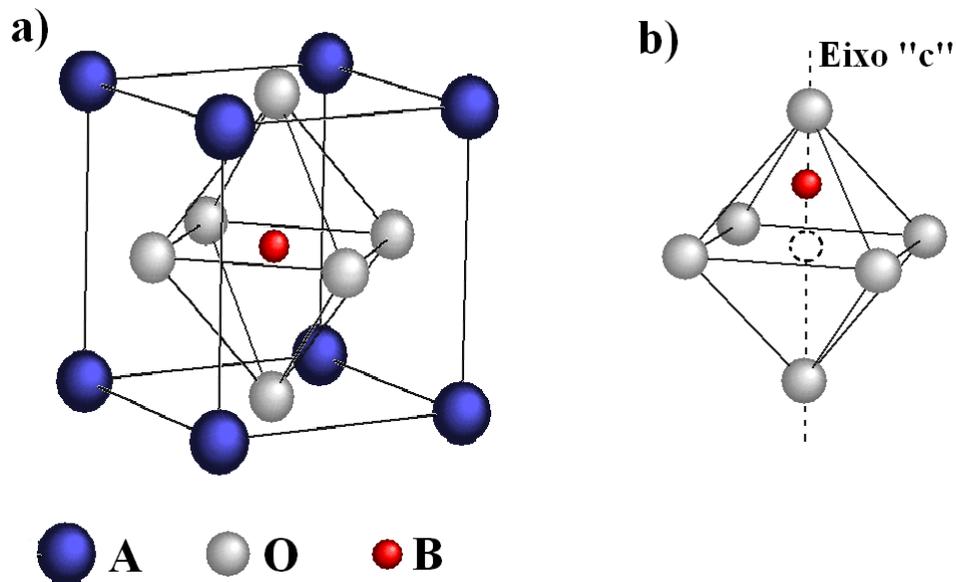


Figura 1.1. a) Estrutura do tipo perovskita abaixo da temperatura de Curie. b) Visão lateral do octaedro BO₆ com o átomo B deslocado da posição central ao longo do eixo “c”.

De acordo com a Fig. 1.1 a) os átomos do elemento A ocupam os vértices do tetraedro enquanto os átomos de oxigênio estão localizados nas faces do tetraedro formando uma estrutura octaedral. Para temperaturas acima da temperatura de Curie o átomo do elemento B está localizado no centro do octaedro e do tetraedro. Para tais temperaturas não há formação de momento de dipolo resultante no material. Para temperaturas abaixo da temperatura de Curie, (Fig 1.1 b)) o átomo B sofre deslocamento ao longo do eixo “c” gerando densidades de carga nos oxigênios extremos do octaedro conferindo ao sistema um momento de dipolo resultante originando a propriedade de ferroeletricidade nesses materiais. Se o material for submetido a temperatura superiores a temperatura de Curie, a cela unitária torna-se cúbica e todos os íons assumem suas posições centrossimétricas dentro da cela unitária e o efeito ferroelétrico desaparece.

1.1.2 Estrutura cristalina tipo tetragonal tungstênio bronze (TTB)

A estrutura cristalina tipo TTB é considerada uma estrutura derivada da perovskita clássica, em que a estrutura dos octaedros BO_6 é transformada para dar origem a três diferentes tipos de cavidades, túneis pentagonais e tetraedrais, similares aos encontrados na estrutura perovskita, os quais são favoráveis à substituição por cátions e os túneis trigonais, favoráveis a substituição por cátions pequenos e ânions ^[22]. A estrutura TTB pode ser descrita através da fórmula química $\text{A}'_2\text{B}'_4\text{C}'_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, onde A' , B' e C' denotam diferentes sítios na estrutura ^[22, 23], como mostrado na Figura 1.2. Em função do número de sítios, os niobatos TTB são candidatos naturais a estruturas hospedeiras, devido à possibilidade de uma ampla variedade de substituições de cátions, similar ao que ocorre ao PZT. A cavidade ou sítio B tem uma coordenação cuboetaédrica de átomos de oxigênio, as cavidades A prismática pentagonal e as cavidades C um prismático trigonal. O tamanho destas cavidades decresce seguindo a ordem $\text{A}' > \text{B}' > \text{C}'$.

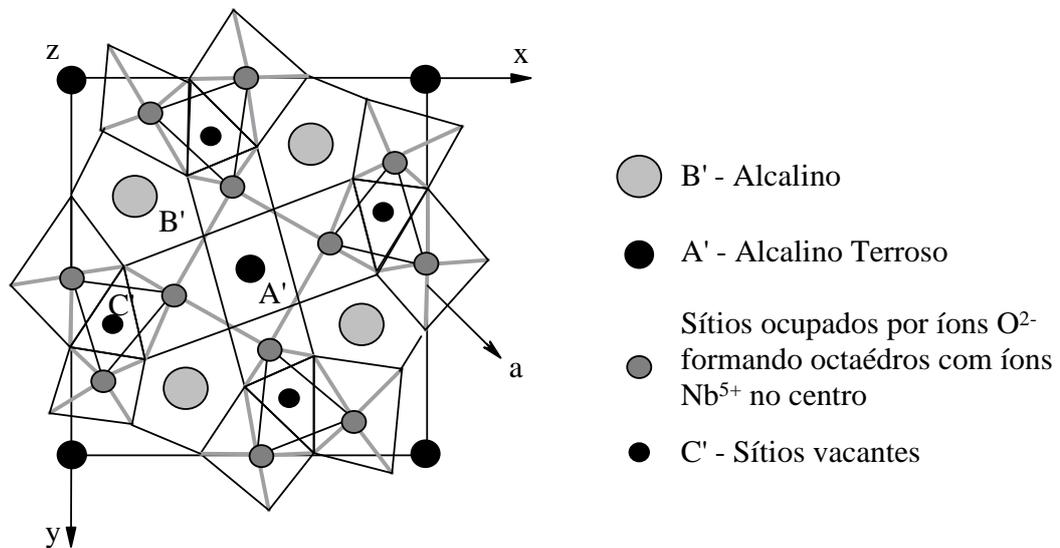


Figura 1.2. Esquema de uma estrutura tipo tetragonal tungstênio bronze (TTB) observada ao longo do eixo ferroelétrico c . O símbolo “a” representa os octaedros NbO_6 com íons Nb^{5+} nos centros e íons O^{2-} nos vértices do octaedro. Os sítios A, B e C estão situados em um plano $a/2$ acima dos íons Nb^{5+} .

Nos compostos tipo TTB, metais alcalinos e/ou alcalinos terrosos estão localizados nos sítios A e B, enquanto somente cátions pequenos como Li são encontrados no sítio C ^[24].

Compostos do tipo TTB com fórmula $A_6Nb_{10}O_{30}$, com $A = Sr, Ba$, exibem características semicondutoras, as quais podem ser incrementadas quando adiciona-se dopantes.

Niobatos com estrutura tetragonal tungstênio bronze (TTB) como $KSr_2Nb_5O_{15}$, $NaSr_2Nb_5O_{15}$, $KBa_2Nb_5O_{15}$, $NaBa_2Nb_5O_{15}$, $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ têm gerado interesse, principalmente pela alta anisotropia da estrutura cristalina. Entre os óxidos de estrutura TTB, o óxido niobato de potássio e estrôncio ($KSr_2Nb_5O_{15}$) destaca-se por ser um clássico material ferroelétrico com uma temperatura de Curie próxima a 430 K ^[25], pertencendo a uma classe de compósitos cerâmicos que apresentam grande potencial de aplicação como dispositivos sensores, atuadores, memórias, transdutores, filtros e capacitores.

A Tabela 1.1 lista os valores da constante dielétrica de alguns materiais cerâmicos a 25° C com estrutura tetragonal tungstênio bronze ^[26-29].

Tabela 1.1. Lista de valores de constante dielétrica a 1 MHz de alguns materiais cerâmicos a 25° C com estrutura tetragonal tungstênio bronze

Material TTB	ϵ_r (25 °C)
$KSr_2Nb_5O_{15}$	1000
$NaBa_2Nb_5O_{15}$	90
$NaBa_2Ta_5O_{15}$	60
$KBa_2V_5O_{15}$	130
$Li_2BiV_5O_{15}$	450

1.1.3 Efeito de escala em materiais óxidos

O efeito de escala pode ser considerado um fenômeno que descreve o surgimento ou desaparecimento de uma propriedade do material em decorrência da variação na escala dimensional. Efeito semelhante, denominado efeito de tamanho de partículas, é atribuído a intensificação ou redução de uma propriedade do material em decorrência da variação dimensional, porém tal propriedade existem independente da escala. As nanopartículas, os nanopós e os materiais nanoestruturados têm sido utilizadas com grande sucesso em engenharia, por conferir a produtos propriedades óticas, calorimétricas, mecânicas, resistência magnéticas e elétricas diferenciadas em função de efeitos de escala e tamanho.

Dentre os resultados de efeito de escala reportados na literatura, destaca-se o efeito de escala sobre os parâmetros de rede da cela unitária em nanocristais de titanato de bário (BaTiO_3), com tamanho de partícula variando entre 20 nm e 480 nm, em que o fator de tetragonalidade (c/a) sofre influência decorrente da mudança de escala podendo ser cúbica, cúbica distorcida ou tetragonal ^[30]. Para nanopós e pós sub-micrométricos ferroelétricos de BaTiO_3 , com tamanho de grão entre 22 nm e 500 nm, é possível determinar a constante dielétrica em função do tamanho da partícula a 20 °C e a 20 MHz. Há um crescimento íngreme da constante dielétrica em decorrência do aumento do tamanho de partícula até um pico máximo de aproximadamente 15000 para partículas de 50 a 80 nm. A partir desse pico observa-se um acentuado decréscimo do valor da constante dielétrica com o aumento do tamanho da partícula ^[31, 32]. Para a mesma fase nanocristalina, BaTiO_3 , o efeito de escala pode ser identificado para a transição de fase das nanopartículas com tamanho entre 50 nm e 1,2 μm . Para amostras com tamanho de grão de 500 nm e 1,2 μm , observa-se a transição de fase da estrutura cristalina ortorrômbica para tetragonal ambas as fases ferroelétricas. Para amostras com tamanho de grão de 300, 500 e 1,2 μm identifica-se a transição de fase (ferroelétrico-paraelétrico) da estrutura cristalina tetragonal. Nenhuma das transições de fase pode ser observada para amostras com tamanho de grão de 50 e 100 nm ^[33, 34]. Identifica-se também, o efeito de escala para a polarização em partículas de BaTiO_3 com tamanho de partículas entre 1 nm e 1,0 μm . Para a região da superfície e meio da partícula pode-se observar que o aumento no tamanho das partículas até 300 nm ocasiona uma intensificação na polarização da partícula. Para o centro das amostras não é observada variação da polarização em decorrência do efeito de escala. A partir de 300 nm, o acréscimo no tamanho das partículas não provoca variação na polarização na amostra ^[35].

1.2 Polarizabilidade e Propriedades dielétricas

1.2.1 Mecanismos de polarização

Na presença de um campo elétrico externo (\vec{E}), uma substância dielétrica tem seus átomos ou moléculas sofrendo um processo de polarização, ou seja, um alinhamento permanente ou de forma induzida dos momentos de dipolo elétrico. Em cerâmicas existem fundamentalmente três tipos de mecanismos primários de polarização e cada mecanismo envolve movimento de cargas de curto alcance e contribui para a polarização total do material (\vec{P}_T). Os três mecanismos de polarização são intitulados ^[36]:

- Polarização eletrônica (\vec{P}_E): associada ao deslocamento do centro da nuvem eletrônica carregada negativamente em relação ao núcleo positivo do átomo;
- Polarização atômica ou iônica (\vec{P}_I): associada ao deslocamento dos cátions em uma direção e ânions na direção oposta;
- Polarização de orientação ou dipolar (\vec{P}_D): associada a orientação ou rotação de moléculas ou unidades de repetição que apresentam momento de dipolo permanente com o campo elétrico externo.

A Figura 1.3 mostra os três principais mecanismos de polarização encontrados em cerâmicas.

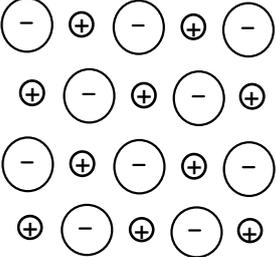
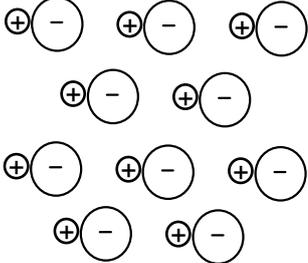
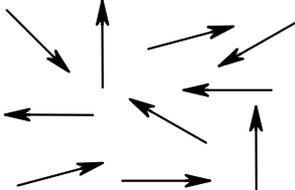
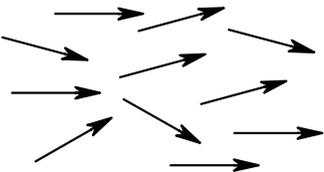
Campo Elétrico Nulo $E = 0$	Campo Elétrico Não Nulo \xrightarrow{E}
a) 	a) 
b) 	b) 
c) 	c) 

Figura 1.3. Mecanismos de polarização. a) Polarização eletrônica resultante da distorção de uma nuvem eletrônica. b) Polarização iônica resultante do deslocamento relativo de íons eletricamente carregados. c) Polarização dipolar relativa ao alinhamento dos momentos de dipolo elétrico dos átomos ou moléculas.

A polarização total em um determinado material é igual a soma dos mecanismos de polarização, como na equação (1.1), sendo que, uma ou mais dos mecanismos de polarizações, podem estar ausente ou apresentar magnitude desprezível com relação aos demais ^[37].

$$\vec{P}_T = \vec{P}_E + \vec{P}_I + \vec{P}_D \quad (1.1)$$

Nos dois primeiros mecanismos, o aporte fundamental é o deslocamento relativo dos componentes participantes, sendo esses mecanismos classificados como polarizações por deslocamento elástico. O terceiro mecanismo é decorrente, principalmente da rotação ou alinhamento dos dipolos presentes nas moléculas ou átomos, sendo esse mecanismo classificado como polarização orientacional.

Cada um dos mecanismos de polarização pode ser determinado e investigado em separado utilizando-se técnicas espectroscópicas nas quais monitora-se a resposta do material sob um campo elétrico alternado. Uma das técnicas viáveis para tal investigação é a espectroscopia de impedância. É possível identificar, dependendo da faixa de frequência, cada mecanismo ou contribuição presente na amostra. Aquelas regiões onde a permissividade dielétrica varia significativamente com a frequência são conhecidas como regiões de dispersão e cada uma está associada a um mecanismo de polarização característico ou predominante.

A Figura 1.4 mostra o domínio de validade de cada mecanismos em função da frequência de medida.

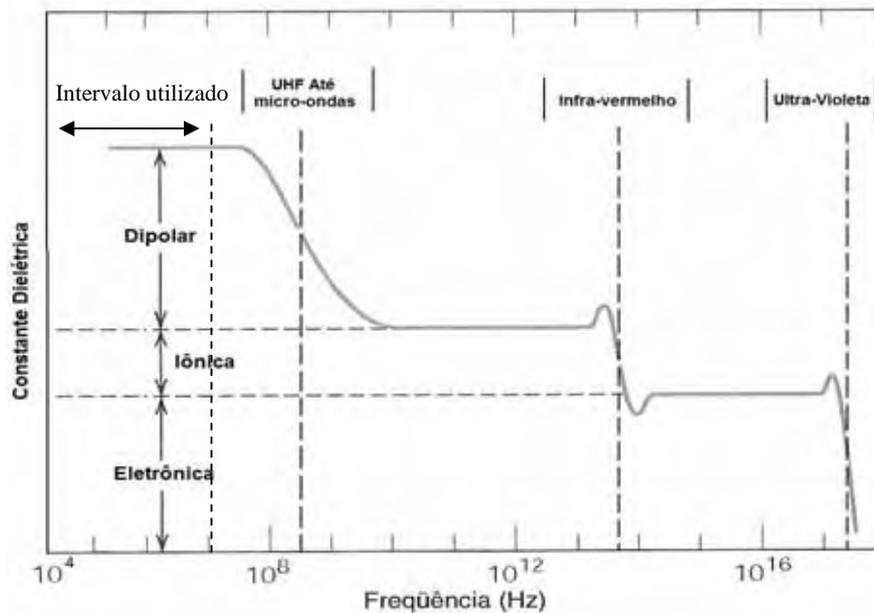


Figura 1.4. Variação da constante dielétrica em função da frequência de alternância do campo elétrico externo. As contribuições dos mecanismos de polarização são identificadas de acordo com a faixa de frequência.

No intervalo de 10^4 Hz (UHF) a 10^8 Hz (microondas), estão presentes os três processos de polarização. Entre 10^8 Hz (microondas) e 10^{13} Hz (infravermelho), identifica-se os processos de polarização do tipo iônico e eletrônico. Para frequências entre 10^{13} Hz (infravermelho) e 10^{17} Hz (ultravioleta), encontra-se apenas o processo de polarização do tipo eletrônico devido a alta frequência de alternância do campo elétrico. Neste trabalho, o intervalo de frequência utilizado foi de 5 Hz a 13 MHz, no qual coexistem os três mecanismos de polarização.

1.2.2 Propriedades dielétricas

Em qualquer substância a soma algébrica de todas as cargas é igual a zero, porém o arranjo destas cargas pode ser diferente em várias substâncias. Quando o centro de gravidade das cargas positivas e negativas coincide entre si e com o centro de simetria da molécula pode-se dizer que a molécula é não polar ou apolar. Materiais compostos por esse tipo de moléculas são denominados de dielétricos não polares ou apolares. No entanto, se houver assimetria nas moléculas elas são denominadas polares e os materiais compostos por tais moléculas também são conhecidos como polares. Ambos os tipos de materiais podem ser classificados como dielétrico por mostrarem polarização elétrica espontânea ou polarização elétrica induzida por um campo elétrico externo.

Os materiais polares são largamente utilizados em capacitores que são componentes eletroeletrônicos utilizados em circuitos elétricos e apresentam como principal característica a capacidade de acúmulo de carga em suas armaduras. Quando um material com características dielétricas uniforme é colocado em seu interior aumenta-se consideravelmente o fenômeno de acúmulo de carga nas armaduras. Esses materiais possuem geralmente a banda de valência completa (preenchida), energia de *gap* muito maior que 1 eV e resistividade entre 10^8 e 10^{22} $\Omega.m$. Tais características implicam em elevadas constantes dielétricas uma vez que a grande diferença entre as bandas de condução e de valência facilita a formação de dipolos.

A aplicação de um campo elétrico em uma amostra dielétrica, contínuo ou alternado, faz com que as moléculas que compõem a substância se polarizem pela ação do campo elétrico orientando-se em sua direção. A polarização da molécula é preferencial na direção do campo e pode ser um alinhamento espacial intitulado de polarizabilidade por orientação, em outros tipos de moléculas há somente efeito de polarização induzida em decorrência da mudança do centro de carga com relação ao núcleo.

Considerando-se somente campos elétricos externos de baixa intensidade, o que garante somente efeitos lineares, em materiais sólidos a polarizabilidade induzida (\vec{P}) é dependente linearmente do campo elétrico externo (\vec{E}) sendo que a constante de proporcionalidade do material é um parâmetro físico conhecido como susceptibilidade dielétrica (χ). A relação entre tais parâmetros segue a equação (1.2).

$$\vec{P} = \chi \vec{E} \quad (1.2)$$

Utilizando a equação (1.3), a qual define o vetor deslocamento dielétrico em uma determinada amostra, em função do campo elétrico externo e da polarização da amostra e a equação (1.4) que relaciona as grandezas físicas deslocamento dielétrico e campo elétrico é possível determinar a permissividade dielétrica da amostra como mostrado na equação (1.5).

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} \quad (1.3)$$

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \quad (1.4)$$

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\chi \quad (1.5)$$

O parâmetro físico ε é chamado de permissividade dielétrica do meio dielétrico isolante ou constante dielétrica do meio e relaciona as grandezas físicas \vec{D} e \vec{E} . Para a maioria dos sólidos, ε é um tensor de ordem 2 e para meios anisotrópicos, o deslocamento elétrico e o campo elétrico não tem necessariamente a mesma direção.

A partir da relação de Clausius-Mossotti ^[38] é possível relacionar a permissividade dielétrica ε , que é um parâmetro macroscópico do sistema com o parâmetro microscópico do sistema físico. Tal relação é dada pela equação (1.6).

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_i N_i \alpha_i \quad (1.6)$$

Na equação 1.6, N_i é o número de átomos por unidade de volume, α_i que representa a polarizabilidade de um átomo no cristal e pode ser definido como, $\alpha_i = \frac{\vec{p}_i}{\vec{E}_{Local}^i}$, no qual i representa o tipo particular de átomo, \vec{p}_i é a contribuição do momento de dipolo individual do átomo e \vec{E}_{Local}^i representa o campo local sobre um átomo do dielétrico. Ainda, o \vec{E}_{Local}^i , é significativamente diferente do campo elétrico macroscópico uma vez que se adiciona a

contribuição da polarização de outros átomos, ou seja, a polarização dos demais átomos da rede, então, $\vec{E}_{Local} = \left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)\vec{E}$. A relação de Clausius-Mossotti leva em conta que, em um sólido isolante, o campo elétrico local resulta principalmente da polarização dos átomos e considerando que existem N_i átomos por unidade de volume, a polarização total no sólido pode ser descrita como na equação (1.7).

$$\vec{P} = \vec{E}_{Local} \sum_i N_i \alpha_i \quad (1.7)$$

A relação de Clausius-Mossotti representa a ligação entre os parâmetros microscópicos (α) e macroscópico (ε) e fornece a polarizabilidade do material a partir de magnitudes mensuráveis.

As relações analisadas até o presente momento são válidas para todo o intervalo de frequência. Para o caso particular da região de frequências ópticas, a permissividade dielétrica pode ser relacionada com o índice de refração através da relação de Maxwell $\varepsilon = n^2$ [39]. Neste sentido a relação de Clausius-Mossotti pode ser reescrita utilizando a relação de Maxwell como mostrado na relação (1.8) conhecida como relação de Lorentz-Lorentz [40].

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_i N_i \alpha_i \quad (1.8)$$

1.1.3 Permissividade dielétrica relativa

Considerando um capacitor, submetido a uma diferença de potencial (V), cujas armaduras possuem uma geometria descrita pelo fator geométrico Λ , o acúmulo de carga (Q) no capacitor, considerando que haja somente vácuo entre as armaduras é dado pela equação (1.9).

$$Q = V\varepsilon_0\Lambda \quad (1.9)$$

Onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo cujo valor é $8,85 \times 10^{-12}$ F/m.

Se houver um material dielétrico com permissividade ϵ entre as armaduras, a carga acumulada é dada pela equação (1.10).

$$Q = V\epsilon\Lambda \quad (1.11)$$

A permissividade relativa, ϵ_r , também conhecida como constante dielétrica, é igual a razão apresentada na equação (1.12).

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (1.12)$$

O parâmetro físico ϵ_r é adimensional, maior que a unidade e representa o aumento na capacidade de armazenamento de cargas pela inserção do meio dielétrico entre as placas. A permissividade relativa, a 1 MHz, de cerâmicas a base de titânio possuem valores entre 15 e 10.000 e para os polímeros mais comuns, como o náilon 6,6, são menores que 12^[41].

1.2.4 Permissividade dielétrica complexa

A aplicação de tensões alternadas do tipo $V(\omega) = V_0 \exp(j\omega t)$ em dielétricos ocasiona o aparecimento de correntes em fase e fora de fase com a tensão elétrica. Tais efeitos originam um comportamento complexo na permissividade dielétrica do material $\epsilon^*(\omega)$ em função da frequência angular $\omega = 2\pi f$, como mostrado na equação (1.13).

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega) \quad (1.13)$$

onde $\epsilon'(\omega)$ representa a componente real da permissividade associada a constante dielétrica e $\epsilon''(\omega)$ representa a componente imaginária da permissividade associada a dissipação de energia, ambas em função da frequência angular de medida.

Uma maneira conveniente e elegante de visualizar os resultados experimentais de $\varepsilon'(\omega)$ e $\varepsilon''(\omega)$ pode ser feito usando o diagrama de Argand (plano complexo). Esta representação foi proposta por Cole-Cole em 1941^[42] e a partir dela pode-se concluir se o processo representado possui um único tempo de relaxação ou uma distribuição de tempos de relaxação. O diagrama de Argand é ortonormalizado e representa-se a componente imaginária da permissividade no eixo das coordenadas e a componente real da permissividade no eixo das abscissas. No ponto de máximo do gráfico, o produto da frequência angular (ω_0) e do tempo de relaxação do material (τ) é igual a 1.

A Figura 1.5 apresenta o diagrama de Argand para um material com apenas um tempo de relaxação no qual ε_∞ representa a permissividade infinita e ε_s representa a permissividade estática.

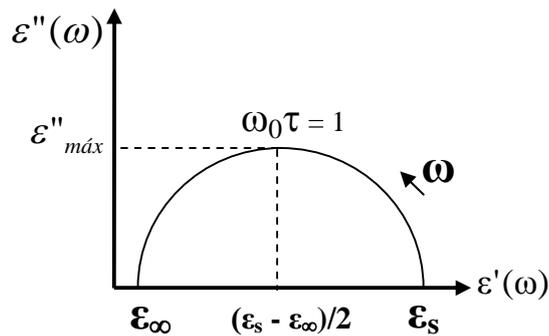


Figura 1.5. Diagrama ortnormalizado de Argand no qual a componente imaginária da permissividade é representada no eixo das coordenadas e a componente real da permissividade é representada no eixo das abscissas.

1.2.5 Permissividade dielétrica de misturas

Um método para estimar as propriedades dielétricas de óxidos pode ser realizado a partir da caracterização por espectroscopia de impedância de partículas suspensas em um fluido viscoso formando um sistema de duas fases no qual se determina as propriedades da suspensão [43, 44].

O modelo teórico utilizado para separar as contribuições das partículas e do líquido baseia-se em métodos de misturas. Em particular, o método de misturas desenvolvido por Lorentz-Lorenz^[44], que permite aferir uma estimativa da componente real da permissividade

dielétrica ou constante dielétrica ε_1 das nanopartículas em uma dada frequência a partir da componente real da permissividade dielétrica ε_{SP} da suspensão composta por dois componentes com distribuição uniforme de partículas esféricas no meio hospedeiro. A relação de mistura desenvolvida por Lorentz-Lorenz pode ser definida de acordo com a equação (1.14), no qual x_1 é a fração volumétrica de partículas no meio hospedeiro de componente real da permissividade dielétrica ou constante dielétrica ε_2 .

$$\frac{\varepsilon_{SP} - \varepsilon_2}{\varepsilon_{SP} + 2\varepsilon_2} = x_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \quad (1.14)$$

Evidenciando a constante dielétrica ε_1 das partículas obtêm-se a equação (1.15).

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 \frac{\varepsilon_{SP}(x_1 + 2) + 2\varepsilon_2(x_1 - 1)}{\varepsilon_{SP}(x_1 - 1) + \varepsilon_2(2x_1 + 1)} \quad (1.15)$$

O método de mistura de Lorentz-Lorenz pode ser uma aproximação adequada para estimar o valor da constante dielétrica de nanopartículas de óxidos simples em suspensões. Usando líquidos com uma baixa constante dielétrica ε_2 obtêm maior exatidão na estimativa de ε_1 para partículas com alta constante dielétrica (>1000), como as ferroelétricas. Ao utilizar a caracterização dielétrica, o movimento aleatório ou randômico das partículas não influencia nos parâmetros obtidos uma vez que o campo elétrico externo é uniforme ao longo dos eletrodos.

Para materiais pulverizados, compactados e para o polícatión $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ o modelo matemático proposto por Lorentz-Lorenz não é adequado. A constante dielétrica efetiva do material compactado é altamente sensível a interação partícula-partícula que pode levar a erros na estimativa da permissividade das partículas ^[45]. Cita-se ainda uma eventual interação entre solvente e partículas que deve ser considerado. Os fatores que afetam a confiança das medidas usando fluidos viscosos incluem contorno, aglomeração e sedimentação das partículas. Conseqüentemente, o modelo teórico pode ser modificado para introduzir vários outros parâmetros baseados no contorno e no tamanho da partícula para minimizar os desvios da suspensão para um sistema ideal.

1.3 Métodos de Preparação de Nanopós da Fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$

A área de nanociência tem se expandindo gradual mas continuamente como pesquisa fundamental e apresenta inúmeras aplicações industriais. Materiais nanoestruturados, nanopós e as nanopartículas são caracterizadas por possuir estrutura com dimensões nanométricas (1 a 100 nm) logo necessitam de formas refinadas de processamento. Sabe-se também que a técnica de processamento pode determinar as propriedades físicas do material. Originalmente, os processos de síntese química objetivam a preparação de pós monofásicos e finos. Tais requisitos foram adicionados com a necessidade de produção de pós nanométricos e nanoestruturados. Os processos mais comuns para a obtenção da fase cerâmica $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ na escala nanométrica são a moagem de alta energia e o processamento por rotas químicas.

1.3.1 Processamento de nanomateriais através de moagem de alta energia

A moagem de materiais tem sido um importante componente da indústria de processamento cerâmico e indústria do pó. O moinho do tipo atrito mecânico (*mechanical attrition*) conhecido como atritor, é um moinho de alta energia contendo internamente um meio de agitação. O atritor é uma variação do moinho agitador de bolas. Atualmente, o atritor é um dos equipamentos mais eficientes em moagem fina e dispersão ou trituração para o processamento de materiais cerâmicos ^[46]. A Figura 1.6 mostra imagens do moinho atritor de alta energia da marca Netch e comando danfoss em funcionamento no Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF.



Figura 1.6. Imagens do moinho *atritor*. a) comando; b) haste tipo molinex, c) controle, d) motor e e) câmara.

O processo de moagem de alta energia é realizado em moinho tipo atritor, é utilizado-se esferas de moagem, as quais moem o material no estado sólido (pós elementares ou ligas). Isso resulta em uma modificação na superfície das partículas e um grau de desordem estrutural ou amorfização para materiais cerâmicos. Já para materiais e ligas resulta na fragmentação e deformação das partículas, obtendo-se dessa forma uma estrutura extremamente fina em escala nanométrica ^[47]. O produto final do processo de moagem de alta eficiência depende das seguintes variáveis: classe do moinho, velocidade de rotação, tempo de moagem, meio de moagem e interação entre os reagentes de partida. Dependendo destas variáveis, é possível obter materiais estequiométricos, amorfos, semicristalinos e nanocristalinos e soluções sólidas metaestáveis e/ou supersaturadas.

A eficiência da moagem pelo atritor está relacionada com o fato de que toda energia inserida é destinada integralmente para a agitação do meio. O material a ser moído é colocado em um recipiente estacionário com esferas de moagem, os quais são agitados por um eixo central rotativo com varetas. A haste de agitação mais utilizada é a do tipo MOLINEX, uma haste tradicional de aço inox com oito braços. No moinho atritor as hastes trabalham em uma câmara cilíndrica de zircônia. As esferas de moagem são agitadas em uma direção radial e direção axial segundo um espectro de aceleração. Por intermédio de uma circulação vertical e uniforme, de todo o conteúdo da câmara, obtém-se um alto rendimento na moagem ^[48].

1.3.2 Processamento de nanomateriais por rotas químicas

Dentre as principais sínteses químicas utilizadas para a produção de materiais cerâmicos e nanopós polications destaca-se o Método Poliol Modificado ^[49, 50, 51] e Método de Combustão Modificado ^[52, 53]. As principais vantagens destes métodos são o aumento da homogeneidade química, a obtenção de pós monofásicos e a grande porção de material (10 a 100g) produzido em um único processo de síntese.

1.3.2.1 Método poliol modificado

O processo poliol consiste na redução de íons metálicos (Co^{2+} , Fe^{3+} e Ni^{2+} , por exemplo) em meio alcoólico, normalmente um poliálcool como o etilenoglicol. O poliol atua no meio reacional simultaneamente como solvente, agente redutor, passivante e meio para o crescimento de partículas. As principais vantagens deste método são o aumento da homogeneidade química, produção de material cristalino para elevadas temperaturas (a partir de 600°C), a obtenção de pós-monofásicos, pós nanométricos (≈ 30 nm) e submicrométrico (≈ 250 nm) para ciclos de calcinação específicos e grande porção de material (10 a 100 g) produzido em um único processo de síntese.

Essa rota química de processamento, pode ser utilizada para a produção de ferritas de zinco e do niobato de potássio estrôncio ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) a partir do carbonato de potássio (K_2CO_3), carbonato de estrôncio (SrCO_3), o sal complexo de nióbio ($\text{NH}_4\text{H}_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$), o ácido nítrico (HNO_3) e o etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) como reagentes de partida. Para preparar $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ deve-se realizar a dissolução em ácido nítrico de todos os cátions metálico que fazem parte da estequiometria da fase cerâmica estudada. Após a dissolução de todos reagentes de partida, adiciona-se ao sistema etilenoglicol. Em um agitador magnético aumenta-se gradualmente a temperatura até que se possa perceber a liberação de um gás amarelo, devido a decomposição do grupo NO_3 . O material deve ser colocado em um forno para a pré-calcinação realizada até 300°C , sob atmosfera de O_2 para que ocorra à eliminação significativa da fração de material orgânico e gases, obtendo-se o pó precursor na forma de carvão. O precursor deve ser então calcinado em diversas temperaturas e tempos.

1.3.2.2 Método de combustão modificado

O método consiste em um processo de combustão que ocorre devido a uma reação exotérmica de óxido-redução entre os íons nitratos e o combustível, em geral, uréia, glicina e ácido cítrico. O grande volume de gases produzidos na reação promove a desintegração do gel precursor produzindo nanopartículas com tamanho de aproximadamente 30 nm para a fase cerâmica LaGaO_3 , $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ e ferritas de zinco ^[54, 55]. A presença de moléculas inorgânicas ou partículas de óxidos atua amortecendo a propagação da reação introduzindo uma modificação no método. Nessa rota química de processamento para nanopós pode-se sintetizar o niobato de potássio estrôncio ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$), utilizando-se o nitrato de potássio (KNO_3), o nitrato de estrôncio ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$), o sal complexo de nióbio ($\text{NH}_4\text{H}_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$), o ácido nítrico (HNO_3) e a glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) como reagentes de partida. O procedimento experimental dos dois métodos será dividido entre três etapas: síntese dos precursores, tratamento térmico e caracterização estrutural.

O processo glicina-nitrato (PGN) é considerado um representante do Método de Combustão para a preparação de pós cerâmicos. Esta é uma técnica de preparação de baixo custo na produção de pós de excelente qualidade, altamente puros e homogêneos. Sendo utilizada para preparar óxidos simples e óxidos multicomponentes. Pode-se observar nessa técnica a pequena quantidade de etapas, rápida produção do material e a obtenção de pós – ultrafinos em grandes quantidades ^[56, 57]. PGN é uma técnica de combustão auto-sustentável, contendo nitratos como agente oxidante e glicina como um combustível. Para a preparação de pós de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (KSN) pelo PGN, frações estequiométricas de KNO_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ e sal complexo de nióbio devem ser dissolvidas em ácido nítrico diluído. Glicina ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$) deverá ser acrescentada na solução. A solução é aquecida sobre uma placa de aquecimento convertendo-se a um gel viscoso devido à evaporação. Após a formação do gel, o material sofre auto-ignição, de forma que o gel entre em um processo de queima, resultando em uma fina cinza de óxido. Neste caso, óxidos não são produzidos de forma direta. A cinza gerada do processo de combustão será então calcinada em um intervalo de temperatura para remover qualquer eventual fração de resíduo de carbono. A relação de metal/glicina possui um grande efeito na morfologia e na sinterização dos pós, como também na condutividade dos grãos sintetizados, sendo de grande importância para completar a reação de oxidação-redução.

1.4 Referências Bibliográficas

- [1] – L. Zhang, W. L. Zhong, C. L. Wang, P. L. Zhang, Y. G. Wang. **Finite-size effects in ferroelectric solid solution $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$** . *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32, 546 (1999).
- [2] – R. Moreno. **The role of slip additives in tape-casting technology: part I.** *American Ceramic Society Bulletin*, v.71, p.1521–1531, (1992).
- [3] – NextelTM. **Textiles – Ceramic Fiber Products for High Temperature Applications**, 3M, (1991)
- [4] – K. Mikeska and W.R.Cannon. **Advances in Ceramics. Forming in Ceramics**, v.9, p.164, (1983).
- [5] – F. S. Damos, R. K. Mendes, L. T. Kubota. **Aplicações de QCM, EIS e SPR na Investigação de Superfícies e Interfaces Para o Desenvolvimento de (Bio)Sensores.** *Quim. Nova*, v.27, n.6, p.970-979, (2004).
- [6] – J. Li, C. H. Wen, S. Gauza, R. Lu, S. T. Wu. **Refractive Indices of Liquid Crystals for Display Applications.** *J. Display Technology*, v.1, Issue 1, p.51, (2005).
- [7] – T. K. Bose, B. Campbel, S. Yagihara, J. Thoen. **Dielectric-relaxation study of alkylcyanobiphenyl liquid crystals using time-domain spectroscopy.** *Phys. Rev. A*, v.36, p.5767, (1987).
- [8] – O. G. D`yachenko, S. Ya. Istomin, M. M. Fedotov, E. V. Antipov. **Structure and properties of $Ba_{6-x}Ln_xNb_{10}O_{30}$, Ln = La, Ce and Nd compounds.** *Mater. Res. Bull.* v.32, p.409, (1997).
- [9] – T. Karaki, K. Miyashita, M. Nakatsuji, M. Adachi. **Growth and Optical properties of ferroelectric $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ singles crystals.** *Jpn. J. Appl. Phy.* v.37, p.5277, (1998).

- [10] – C. A. Paz Araujo, J. D. Cuchiari, L. D. McMillan, M. C. Scott, J. F. Scott. **Fatigue – free ferroelectric capacitors with platinum – electrodes.** *Nature*, v.371, p.627, (1995).
- [11] – N. Fujimura, T. Ishida, T. Yoshimura, T. Ito. **Epitaxially grow YMnO₃ film: new candidate for nonvolatile memory devices.** *Appl. Phys. Lett*, v.66, p.1011, (1996).
- [12] – Y. Fujimori, N. Izumi, T. Nakamura, A. Kamizama, Y. Shigematsu. **Application of Sr₂Nb₂O₇ family ferroelectric films for ferroelectric memory field effect transistor.** *Jpn. J. Appl. Phys.*, v.37, p.5207, (1998).
- [13] – Z. Somogyvari, E. Svab, Gy. Meszaros, K. Kreezhov, P. Konstantinov, I. Nedkov, F. Boureé. **Nanosize effects on the microstructure of BaFe_{10,3}Co_{0,85}Ti_{0,85}O₁₉ hexaferrite.** *J. Appl. Phys.*, v.91, p.6185, (2002).
- [14] – H. T. Martirena, J. C. Burfoot. **Grain-size effects on properties of some ferroelectrics ceramics.** *Solid State Phys.*, v.7, p.3182, (1974).
- [15] – K. Ishikawa, K. Yoshikawa, N. Okada. **Size effect on the ferroelectric phase transition in PbTiO₃ ultrafine particles.** *Phys. Rev. B*, v.37, p.5852, (1998).
- [16] – C. M. Xz. Yon, L. Zhang, C. Xie. **Infrared absorption spectra of nano-alumina.** *Nanostructure Materials*, v.2, p.47, (1993).
- [17] – Z. D. D. Mitrovic, A. Milutinovic, D. Popovic, D. V. Radovic, Z. V. Popovic, VT. **Variable energy gap of SiCN nanopowders.** *Appl. Phys. .*, v.84, p.197, (2006).
- [18] – K. Kinoshita, A. Yarmaji. **Grain – size effects on dielectric properties in barium titanate ceramics.** *J. Appl. Phys.*, v.47, p.371, (1976).

- [19] – W. L. Zhong, Y. G. Wang, P. L. Zhang, B. D. Qu. **Phenomenological study of size effect on phase transitions in ferroelectrics particles**, *Phys. Rev. B*, v.50 n.2, p 698 – 703, (1994).
- [20] – G. Arlt, D. Hennings, G. de With. **Dielectric properties of fine grained barium titanate ceramics**. *J. Appl. Phys.* v.58, p. 1619 – 1625, (1985).
- [21] – Z. Zhao, V. Buscaglia, M. Viviani, M. T. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Testino, M. Nygren, M. Johnsson, P. Nanni. **Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline BaTiO₃ ceramics**. *Phys. Rev. B*, v.70, n.024107, (2004).
- [22] – S. Lanfredi, L. R. Trindade, A. R. Barros, N. R. Feitosa, M. A. L. Nobre. **Síntese e Caracterização Estrutural do Niobato de Potássio e Estrôncio com Estrutura tipo Tetragonal Tungstênio Bronze (TTB)**. *Cerâmica*, v.51, n.318, p.151-156, (2005).
- [23] – B. Tribotté, J. M. Haussonne, G. Desgardin. **K₂Sr₄Nb₁₀O₃₀ based Dielectric Ceramics having the Tetragonal Tungsten Bronze Structure and Temperature-Stable High Permittivity**. *J. Europ. Ceram. Soc.*, v.19, p.1105-1109, (1999).
- [24] – B. G. Hyde, M. O' Keefe. **Relations between the DO₉(ReO₃) structure type and some 'bronze' and 'tunnel' structures**. *Acta. Crystallogr.*, v.A29, p.243, (1973).
- [25] – S. Lanfredi, C. X. Cardoso, M. A. L. Nobre. **Crystallographic Properties of KSr₂Nb₅O₁₅**. *Mater. Sci. Eng. B*, v.112, p.139-143, (2004).
- [26] – P. S. Das, P. K. Chakraborty, B. Behera, R. N. P. Choudhary. **Electrical properties of Li₂BiV₅O₁₅ ceramics**. *Physica B*, v.395, p.98-103, (2007).
- [27] – B. Behera, P. Nayakchoudhary, R. N. P. **Structural and impedance properties of KBa₂V₅O₁₅ ceramics**. *Mater. Res. Bull.*, v. 43, p. 401-410, (2008).

- [28] – P. S. Das, R. N. P. Choudhary, B. K. Samantray. **Diffuse ferroelectric phase transition in $\text{Na}_2\text{Pb}_2\text{Nd}_2\text{W}_2\text{Ti}_4\text{Nb}_4\text{O}_{30}$ ceramic.** *Journal of Alloys and Compounds*, v.448, p.32-37, (2008).
- [29] – B. Behera, P. Nayak, R. N. P. Choudhary. **Structural, dielectric and electrical properties of $\text{NaBa}_2\text{X}_5\text{O}_{15}$ (X=Nb and Ta) ceramics.** *Materials Letters*, v.59, p.3489-3493, (2005).
- [30] – S. Wada, H. Yasuno, T. Hoshina, H. Kakemoto, Y. Kameshima, T. Tsurumi. **Size dependence of THz region dielectric properties for barium titanate fine particles.** *J. Electroceram. Am. Chem. Soc.*, v.9 p.185, (2005).
- [31] – V. Buscaglia, M. T. Buscaglia, M. Viviani, L. Mitoseriu, P. Nanni, V. Trefiletti, P. Piaggio, I. Gregora, T. Ostapchuk, J. Pokorn, J. Petzelt. **Grain size and grain boundary-related effects on the properties of nanocrystalline barium titanate ceramics.** *J. Europ. Ceram. Soc.*, v.26, p.2889–2898, (2006).
- [32] – C. L. Wangtt, S. R. P. Smitht. **Landau theory of the size-driven phase transition in ferroelectrics.** *J. Phys: Condens. Matter.*, v.7, p.7163-7171, (1995).
- [33] – L. Zhang, W. L. Zhong, C. L. Wang, P. L. Zhang, Y. G. Wang. **Finite-size effects in ferroelectric solid solution $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$.** *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32, 546 (1999).
- [34] – K. Ishikawa, K. Yoshikawa, N. Okada. **Size effect on the ferroelectric phase transition in PbTiO_3 ultrafine particles.** *Phys. Rev. B*, v.37, p.5852, (1998).
- [35] – J. Q. Zhou, Y. L. Li, R. T. Zhu, Z. Z. Zhang. **The grain size and porosity dependent elastic moduli and yield strength of nanocrystalline ceramics.** *Mater. Sci. Eng. A*, v.445, p.717-724, (2007).

- [36] – L. L. Hench, J. K. West. **Principles of electronic ceramics**. Nova Iorque, Jonh Wiley & Sons, cap. 6, (1990).
- [37] – D. R. Askeland. **The Science and Engineering of Materials**. 3rd Edition, ITP, New York, cap. 6, (1994).
- [38] – **Basics of Measuring the Dielectric Proprieties of Materials**. *Hewlett-Packard Inc*, Application Note 1217-1.
- [39] – A. V. Hippel. **Dielectric Material and Applications - The Technology Press of MIT: Jonh Wiley & Sons Inc**. *New York; Chapman & Hall LTD*. London, cap. 3, (1954).
- [40] – F. F. Y. Wang. **Introduction to Solid State Eletronics**. Noeth-Holland, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo, cap. 2, (1989).
- [41] – W. D. Callister Jr. **Materials Science and Engineering: an introduction**. 3rd Edition, John Willey, New York, cap. 19, 1994.
- [42] – K. S. Cole, R. H. Cole. **Dispersion and absorption in dielectrics, alternating current characteristics**. *J. Chemic. Phys.*, v.9, p.341–351, (1941).
- [43] – V. Petrovsky, A. Manohar, F. Dogan. **Dielectric constant of particles determined by impedance spectroscopy**. *J. Appl. Phys.*, v.100, n.014102, (2006).
- [44] – D. J. Bergman. **The dielectric constant of a composite material: a problem in classical physics**. *Phys. Lett.*, v.43, p.377, (1978).
- [45] – A. K. Goswami. **Dielectric Properties of Unsintered Barium Titanate**. *J. Appl. Phys.*, v.40, p.619, (1969).
- [46] – J. E. Becker, **Attrition Mill Fine Grinding of Advanced Ceramic Powders: Technical Paper**. *Dearbon. Michigan.*, p.87–109, (1997).

[47] – B. L. Huang, E. J. Lavernia, **Materials Synthesis by Mechanical Alloying**, *Journal of Materials Synthesis and Processing*, v.3, n.1, p.1-10, (1995).

[48] - Netzsch do Brasil: Indústria – Comércio Ltda. **Manual de Operações: Moinho Molinex Netzsch PE075**.

[49] – F. Fievet, J. P. Lagier, M. Figlarz. **Preparing Monodisperse Metal Powders in Micrometer and Submicrometer sizes by the Polyol Process**. *J. Mater. Educ.*, v.13, p.79-94, (1999).

[50] – S. Vivekananghan, M. Venkateswarlu, N. Satyanarayana. **Effect of Ethylene Glycol on Polyacrylic Acid based Combustion Process for the Synthesis of Nano-cristalline Nickel Ferrite (NiFe₂O₄)**. *Materials Letters*, v. 58, p.2717-2720, (2004).

[51] – Y. Xu, G. Huang, H. Long. **Synthesis of Lanthanum Aluminate via the Ethylenediaminetetraacetic Acid Gel Route**, *Ceramics International*, v.29, p.837-840, (2003).

[52] – R. Peng, C. Xia, Q. Fu, G. Meng, D. Peng. **Sintering and Electrical Properties of Powders (CeO₂)_{0,8}(Sm₂O₃)_{0,1} Prepared by Glycine-Nitrate Process**. *Materials Letters*, v.56, p.1043-1047, (2002).

[53] – S. M. Zanetti, E. I. Santiago, L. O. S. Bulhões, J. A. Varela, E. R. Leite, E. Longo. **Preparation and Characterization of Nanosized SrBi₂Nb₂O₉ Power by the Combustion Synthesis**. *Materials Letters*, v.57, p.2812-2816, (2003).

[54] – H. Xue, L. Zhaohui, X. Wang, X. Fu. **Facile Synthesis of Nanocrystalline Zinc Ferrite via a Self-Propagating Combustion Method**. *Materials Letters*, v.61, p.347–350, (2007).

- [55] – M. Shi, N. Liu, Y. Xu, Y. Yuan, P. Majewski, F. Aldinger. **Synthesis and Characterization of Sr- and Mg-doped LaGaO₃ by Using Glycine – Nitrate Combustion Method.** *Journal of alloys and compounds*, v.425, p.348-352, (2006).
- [56] – R. P. T. Lula, P. S. Melo, B. S. Barros, L. Gama, W. A. Mariano, R. H. G. A. Kiminami, A. C. F. M. Costa. **Catalisadores cerâmicos de ZnAl_{2-x}Fe_xO₄: Síntese de Pós Nanométricos e sua Caracterização.** *Cerâmica*, v.51, p.102-106, (2005).
- [57] – F. Fievet, J. P. Lagier, M. Figlarz. **Preparing Monodisperse Metal Powders in Micrometer and Submicrometer Sizes by the Polyol Process.** *Mater. Res. Bull.*, v.32-33, p.29-34, (1989).

CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Este trabalho teve como objetivos gerais o desenvolvimento e a implantação da técnica de medida da permissividade dielétrica de nanopartículas e/ou nanoestruturas, bem como o desenvolvimento de metodologia (*know-how*) na construção e utilização de uma célula de medida capaz de caracterizar líquidos e nanofluidos.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Síntese da fase cristalina e monofásica niobato de potássio estrôncio ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) utilizando o Método Poliol Modificado;
- Otimização dos parâmetros macroscópicos temperatura, tempo e atmosfera para a obtenção de partículas no intervalo nanométrico de 50 a 250 nm;
- Construção de uma célula de medidas (recipiente de pequeno volume com geometria conhecida contendo dois eletrodos em faces opostas) para nanofluidos*;
- Aplicar a técnica de espectroscopia de impedância para a obtenção da função permissividade dielétrica do nanofluido e do fluido;
- A partir da permissividade dielétrica do nanofluido e conhecida a permissividade dielétrica do fluido, desenvolver e validar uma metodologia para o cálculo da permissividade dielétrica das nanopartículas;
- Investigar o efeito de tamanho ou de escala dos parâmetros elétricos e dielétricos nas partículas nanométricas e/ou nanoestruturadas.

* Nanofluidos são suspensões em que a fase discreta apresenta dimensões nanométricas.

CAPITULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.1 Materiais Utilizados

Neste trabalho foi utilizado o Método Poliol Modificado para a síntese química de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, tal método é adequado para obtenção de pós monofásicos e policátions além de ser um método já utilizado e conhecido pelo grupo de pesquisa. O processo para a preparação da fase cerâmica foi dividida em 2 etapas:

1° Etapa – Síntese do precursor: o método de síntese baseou-se na preparação do niobato $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ via Método Poliol Modificado realizando uma pré-calcinação dando origem ao material precursor da fase cerâmica.

2° Etapa – Calcinação do precursor: o precursor obtido na etapa anterior foi calcinado em temperaturas entre 350°C e 1100°C com intervalo de 50°C .

3.1.1 Síntese do precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$

A origem e o peso molecular dos reagentes de partida empregados na síntese do óxido ferroelétrico $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ via método poliol modificado encontram-se na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Reagentes utilizados na síntese do precursor da fase cerâmica KSN.

Nome	Fórmula Química	Pureza	Peso Molecular	Origem
Ácido Nítrico	HNO_3	99,5 %	63,010	NUCLEAR
Carbonato de Estrôncio	SrCO_3	P.A.	147,63	VETEC
Carbonato de Potássio	K_2CO_3	P.A.	138,210	VETEC
Etilenoglicol	CH_3O	P.A.	62,070	NUCLEAR
Sal Complexo de Nióbio	$\text{NH}_4\text{H}_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3].3\text{H}_2\text{O}$	P.A.	265,81	CBMM - Araxá

Em um béquer de dois litros foi realizada a dissolução em ácido nítrico de todos os sais precursores que fazem parte da estequiometria da fase cerâmica estudada. A quantidade de material óxido preparado por síntese foi de 50 g. Os cálculos estequiométricos foram baseados neste valor de massa. Após a dissolução de todos reagentes de partida, foi adicionado ao sistema cerca de 100 mL de etilenoglicol. Em capela, utilizou-se um agitador magnético com aquecimento para elevar a temperatura. Com o aumento gradual da temperatura percebeu-se uma liberação de um gás de cor amarela, devido à decomposição do grupo NO_3 , similar ao processo que se desenvolve em síntese via Método Pechini ^[1, 2]. Após esse processo inicial, o material gerado no béquer foi colocado em um forno tipo câmara (FL-1300/20 com volume de 12 litros), marca INTI.

A Figura 3.1 a) e b) mostram fotografias do forno onde foi realizado o ciclo de pré-calcinação do precursor da fase KSN.



Figura 3.1. Forno utilizado para a calcinação do precursor da fase cerâmica KSN. a) Forno fechado e b) Forno aberto.

A pré-calcinação do precursor foi realizada em duas etapas, sob atmosfera de O_2 com fluxo de 500 mL/min. Na primeira etapa, a partir da temperatura ambiente, a temperatura foi aumentada a uma taxa de 10 °C/min até atingir a temperatura de 150 °C, a qual foi mantida constante por 2 h para eliminação de moléculas de baixa massa molecular como vapor de água e alguns grupos orgânicos. Na seqüência, mantendo a mesma taxa de aquecimento, a temperatura foi elevada a 300 °C, sendo mantida nessa temperatura por 1 h para a eliminação parcial dos elementos não pertencente a estequiometria da fase.

O resfriamento foi realizado a taxa natural, mantendo o fluxo de oxigênio. Durante a pré-calcinação, ocorre a eliminação significativa da fração de material orgânico, obtendo-se o pó precursor na forma de carvão poroso de cor preta intensa. A Figura 3.2 mostra a rampa térmica para o processo de pré-calcinação da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

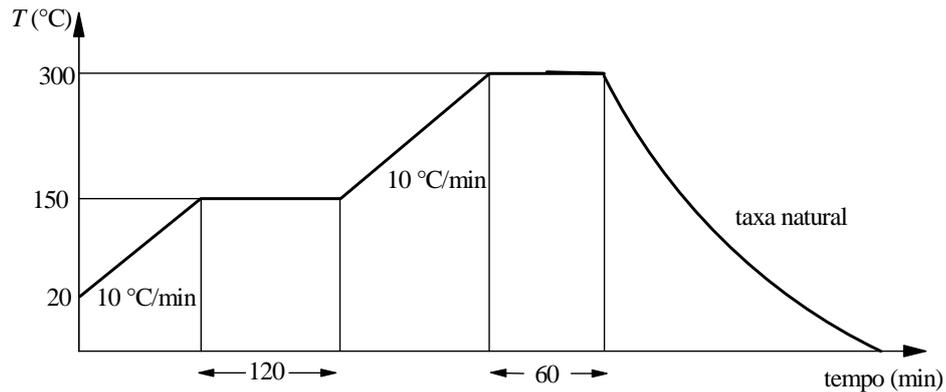


Figura 3.2. Gráfico para o ciclo térmico, processo de pré-calcinação do pó de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

O pó precursor foi então desaglomerado em almofariz de ágata e forçado a passar por peneira de 325 mesh com abertura de 45 μm . Após as etapas de desaglomeração e peneiramento, o pó precursor passou a apresentar coloração cinza escuro, exibindo um aspecto fino e homogêneo. Foram produzidas 6 sínteses de óxido, cada uma de 50 g, totalizando 300 g de precursor. Os materiais gerados nas 6 sínteses foram misturados em moinho tipo atritor de alta eficiência da marca Danfoss para mistura mecânica com bolinha de zircônia (diâmetro de 2 mm) na proporção em massa 1 de massa do precursor para 16 de massa de bolinhas por 20 min, garantindo assim a homogeneidade do pó precursor.

A Figura 3.3 mostra um fluxograma no qual estão descritos as etapas de preparação do precursor da fase KSN através do Método Poliol Modificado até a realização das caracterizações.

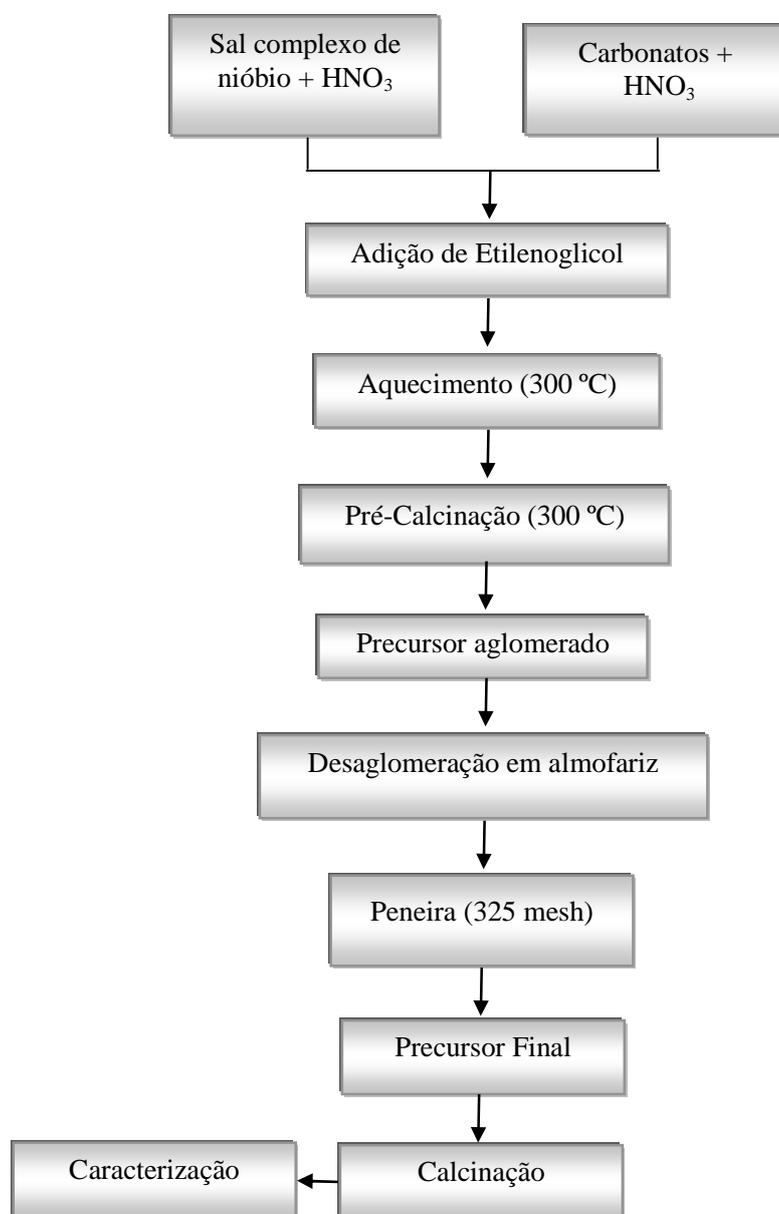


Figura 3.3. Fluxograma da preparação dos precursores da fase cerâmica $\text{K Sr}_2 \text{ Nb}_5 \text{ O}_{15}$ através do Método Poliol Modificado.

3.1.2 Calcinação do pó precursor

O pó precursor obtido através do Método Poliol Modificado foi tratado termicamente (calcinação) para a formação da fase cerâmica $\text{K Sr}_2 \text{ Nb}_5 \text{ O}_{15}$ monofásicos. Os

parâmetros temperatura e tempo de calcinação foram escolhidos em função da obtenção de pós monofásicos e com elevada cristalinidade sendo que tais parâmetros já eram de domínio do grupo de pesquisa. Foi necessária a realização desta síntese para que todas as amostras fossem provenientes da mesma síntese. A calcinação foi realizada em um forno tipo câmara (volume de 3 litros) da marca INTI. A Figura 3.4 a) e b) mostram as fotografias do forno onde foram realizados os ciclos de preparação do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.



Figura 3.4. Forno utilizado para as calcinações da fase cerâmica KSN. a) Forno fechado e b) forno aberto.

As calcinações do pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ foram realizadas entre 350 e 1100 °C, com intervalo de 50°C. Foi realizado um patamar de dez horas (600 min) em 300°C para a eliminação de resíduos orgânicos e um patamar de duas horas (120 min) na temperatura final de calcinação. Durante o aquecimento foi utilizando uma taxa de variação de temperatura de 5 °C/min e fluxo de nitrogênio de 150 mL/min para evitar que houvesse oxidação da amostra com formação de segunda fase. A Figura 3.5 mostra o ciclo térmico para o processo de calcinação do pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

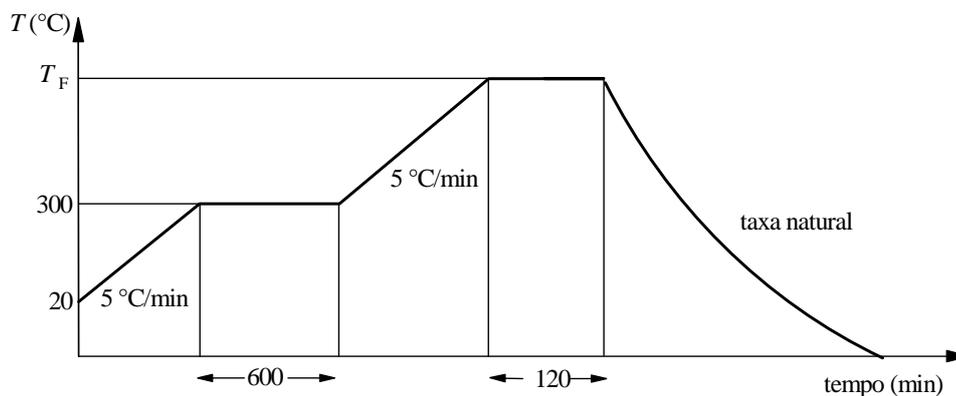


Figura 3.5. Gráfico da evolução da temperatura em função de taxas de aquecimento.

A Tabela 3.2 lista as amostras produzidas com suas respectivas temperaturas e tempos de calcinação empregadas para o precursor da fase cerâmica $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

Tabela 3.2. Temperaturas e tempo empregados na preparação da fase KSN a partir do precursor.

Código	Precursor	Temperatura Final (°C)	Tempo (h)
KSN ₃₅₀	$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	350	2
KSN ₄₀₀	$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	400	2
KSN ₄₅₀	$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	450	2
KSN ₅₀₀	$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	500	2
KSN ₅₅₀	$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	550 ^(*)	2
KSN ₆₀₀	$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	600	2
KSN ₆₅₀	$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	650	2
KSN ₇₀₀	$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	700	2
KSN ₇₅₀	$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	750	2
KSN ₈₀₀	$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	800	2
KSN ₈₅₀	$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	850	2
KSN ₉₀₀	$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	900	2
KSN ₉₅₀	$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	950	2
KSN ₁₀₀₀	$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	1000	2
KSN ₁₀₅₀	$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	1050	2
KSN ₁₁₀₀	$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	1100	2

(*) A estrutura é cristalina a partir desta temperatura

3.1.3 Líquidos utilizados para a validação da célula de medida

Após o desenvolvimento e usinagem da célula de medida para líquidos e nanofluidos foram realizadas caracterizações em líquidos polares para comparar com as caracterizações disponíveis na literatura científica. Tal procedimento foi realizado para avaliar se os valores obtidos na célula de medida condiziam com os valores disponíveis na literatura científica. A fórmula química, pureza, peso molecular e origem dos principais líquidos utilizados para a validação da célula de caracterização elétrica e dielétrica empregados no trabalho encontram-se na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Líquidos utilizados para a validação da célula de caracterização elétrica e dielétrica.

Nome	Fórmula Química	Pureza	Peso Molecular	Origem
Acetona	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	P.A.	58,08	VETEC
Água MilliQ	H_2O	-	16,02	MILLIPORE DIRECT-Q
Álcool Etílico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	P.A.	46,07	QEEL
Álcool Isopropílico	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	P.A.	60,10	QEEL
Butoxietanol	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	> 98%	118,2	FLUKA
Etilenoglicol	CH_3O	P.A.	62,07	NUCLEAR

3.1.4 Preparação dos nanofluidos

Os nanofluidos foram preparados utilizando o 2-butoxietanol (BTXOL) da marca Fluka, com pureza superior a 98%, como fase contínua ou meio hospedeiro para as nanopartículas de KSN. Foi utilizado 1% em peso de nanopartículas suspensas em BTXOL e a mistura foi homogeneizada em ultra-som durante 2 min. A caracterização elétrica e dielétrica dos nanofluidos foi realizada em um intervalo máximo de 30 min, evitando um eventual processo de sedimentação. Tal sedimentação pode ocorrer devido alta concentração de partículas

ou devido a não homogeneidade de tamanho de partícula fazendo com que as nanopartículas com maior tamanho nucleiem o processo de atração eletrostática levando a sedimentação.

O 2-butoxietanol pode ser encontrado comercialmente com os nomes ⁽³⁾: etilenoglicol monobutil, éter butilglicol, 2-butoxy-ethanol, 2-(1-butoxy)ethanol, butyl cellosolve, ethane-1,2-diol butyl ether, 3-oxaheptan-1-ol, ethylene glycol butyl ether, 2-butoxyäthanol-(1), butylglykol, äthylenglykolmonobutyläther, butylcellosolve, butyl-cellosolve glykolmonobutyläther e butylglykoläther

3.2 Métodos de Caracterização

A caracterização do pó precursor e da fase cerâmica niobato de potássio e estrôncio (KSN) envolveu as seguintes etapas de caracterização:

a) Ligações químicas

- Espectroscopia de absorção na região do infravermelho para análise das ligações químicas;

b) Aspectos estruturais

- Difractometria de raios X para analisar os parâmetros de rede, volume da cela, microdeformação, cristalinidade relativa e tamanho médio de cristalito;

- Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível para analisar a energia de *gap* das amostras;

c) Aspectos elétricos e dielétricos

- Espectroscopia de impedância para analisar a evolução dos parâmetros permissividade dielétrica, resistência, frequência de relaxação e módulo elétrico com relação a frequência de medida.

3.2.1 Ligações químicas

As ligações químicas e grupos de ligações apresentam modos vibracionais característicos os quais são detectados, como um espectro de absorção ou transmissão na região do infravermelho, com o auxílio de técnicas espectroscópicas de caracterização.

3.2.1.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) consiste em incidir um feixe monocromático coerente e colimado de radiação eletromagnética na amostra a ser analisada^[4, 5]. Monitora-se então a intensidade e o comprimento de onda da luz que atravessa a amostra ao longo do comprimento de onda varrido, obtendo-se um espectro de absorção ou transmissão, característico do material. A absorção de energia em determinados comprimentos de onda caracteriza o material, uma vez que esta absorção está relacionada ao tipo de ligação química existente no material. Dentre os diversos fatores que podem ser monitorados por essa espectroscopia pode-se citar a estrutura cristalina, coordenação, massa atômica dos átomos constituintes e a força da ligação ou grupos de ligações. Tal técnica é adequada na caracterização de pós cerâmicos, porém os espectros de absorção vibracional desses materiais, de modo geral, mostram-se complexos apresentando um grande número de bandas, correspondendo cada banda a uma particular transição vibracional^[6, 7]. A interpretação do espectro de pós cerâmicos pode ser realizando atribuindo frequências de vibração a determinados grupos de átomos, quando relacionados à estrutura. A utilização dessa interpretação apresenta algumas adversidades como, por exemplo, a sobreposição de bandas de absorção. Nesta sobreposição, absorções secundárias em frequências muito próximas a banda fundamental podem inclusas na banda aparente^[8].

A análise de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho realizada neste trabalho foi realizada em um espectrofotômetro da marca Digilab modelo Excalibur FTS 3100 HE série FTIR com periférico de reflectância difusa. O intervalo espectral utilizado foi de 1000 – 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 100 scans. As amostras foram dispersas em KBr na proporção de 1:100.

3.2.2 Aspectos estruturais

A caracterização estrutural envolvendo parâmetros de rede, tamanho de cristalito e cristalinidade foi realizado por difração de raios X. Uma análise qualitativa das fases presentes, também pode ser realizada a partir dos dados obtidos através da técnica de difração.

A energia de *gap* ou *gap* de Tauc, parâmetro associado ao espaçamento entre bandas de valência e condução e pode ser relacionado com as características elétricas e dielétricas da amostra. Foi determinado por espectroscopia de absorção na região do UV-Visível.

3.2.2.1 Difractometria de raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada na identificação e monitoramento da formação de fases. Nesta técnica, um feixe de radiação eletromagnética com comprimento de onda entre 5 pm e 1 nm (raios X), monocromático, incide em um ângulo θ_0 conhecido, sobre a estrutura cristalina da matéria.

Durante a interação radiação-estrutura ocorre uma série de interferências construtivas e destrutivas entre as ondas difratadas que transportam as informações estruturais. As interferências construtivas ocorrem em função da periodicidade atômica local ao longo da rede cristalina, a qual define os planos atômicos. As reflexões em direções específicas são melhores descritas matematicamente pela Lei de Bragg (3.1).

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta_0 \quad (3.1)$$

onde n , em geral 1, é um número inteiro que determina a ordem de difração, λ o comprimento de onda da radiação incidente, d a distância interplanar (distância entre os planos hkl) e $2\theta_0$ o ângulo de Bragg.

Neste trabalho, a caracterização por difração de raios X da fase KSN foi realizada no Instituto de Física da Universidade de São Paulo campus de São Carlos (IFSC – USP) em um difratômetro de raios X da marca Rigaku-Rotaflex modelo RU-200B com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54060$) com variação angular de $5^\circ \leq 2\theta_0 \leq 80^\circ$, com taxa de variação ou “passo” de $0,02^\circ$. Os

dados de difratometria foram refinados utilizando-se o programa FullProf. O $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, de estrutura tetragonal tungstênio bronze, foi indexado a ficha JCPDS - 34-0108.

3.2.2.1.1 Cálculo do tamanho médio de cristalito

A largura dos picos de difração permite a obtenção de informações relevantes à adequada caracterização de uma fase cristalina. O alargamento dos picos de difração pode ter origem em fatores instrumentais ou na própria característica do material. Para esse modelo de difratômetro, se o tamanho médio de cristalito for inferior a 2000 Å, um alargamento dos picos de difração ocorre. A alteração na largura dos picos de difração pode ser calculada pela equação de Scherrer (3.2):

$$\beta = \frac{K\lambda}{t_C \cos \theta_0} \quad (3.2)$$

sendo β a largura do pico onde a intensidade é a metade do seu valor máximo (denominada largura do pico a meia altura), K uma constante de proporcionalidade denominada fator de forma com valor de 0,9^[9] e t_C o tamanho médio de cristalito, as demais constantes são as citadas.

3.2.2.1.2 Cálculo da cristalinidade relativa

O parâmetro cristalinidade relativa (α_r)^[10] foi obtido a partir da relação entre a área dos picos de difração. A área do pico de maior intensidade do difratograma foi utilizada como padrão e adotada como sendo o pico de 100%. Para o mesmo pico nos demais difratogramas é realizado uma comparação com a área do pico padrão.

A determinação deste parâmetro mostra-se útil na avaliação da evolução da cristalinidade da série de amostras obtidas. O estudo da evolução de cristalinidade com a temperatura de calcinação foi realizado.

O parâmetro cristalinidade relativa (α_r) foi calculado de acordo com a relação (3.4):

$$\alpha_r (\%) = \frac{I^{hkl}}{I_0^{hkl}} \times 100 \quad (3.4)$$

onde I_0^{hkl} é a máxima área dos picos de difração associada ao plano hkl obtido na série calcinada e I^{hkl} a área do pico associada ao mesmo plano hkl dos demais componentes da série. Em geral, o pó precursor calcinado a temperatura mais elevada, neste trabalho 1100°C, apresenta a maior I^{hkl} .

3.2.2.1.3 Cálculo dos parâmetros de rede

Os parâmetros de rede forma calculados através do método dos “Mínimos Quadrados”. As posições $2\theta_0$, os planos hkl, o tipo da estrutura cristalina, o número de interações a serem executadas, são os dados de entrada no programa.

3.2.2.1.4 Cálculo da microdeformação

Os valores de microdeformação da rede cristalina podem ser obtidos através das medidas do alargamento de todos os picos apresentados nos padrões de difração de raios X. O alargamento do pico devido a microdeformação da rede está associado ao perfil Gaussiano e uma forma adequada de determinar a contribuição da microdeformação para o alargamento do pico é a equação de Williamsom-Hall (3.5).

$$\frac{\beta \cos \theta_0}{\lambda} = \frac{K}{t_c} + \frac{4\gamma}{\lambda} \sin \theta_0 \quad (3.5)$$

onde γ é microdeformação da rede e as demais constantes são as mesmas acima citadas.

Representando $\frac{\beta \cos \theta_0}{\lambda}$ no eixo das ordenadas e $\sin \theta_0$ no eixo das abscissas,

espera-se encontrar um gráfico na forma de reta no qual o coeficiente angular é igual a $\frac{4\gamma}{\lambda}$ a partir do qual pode-se determinar a microdeformação da rede (γ).

3.2.2.2 Espectroscopia de absorção na região no ultra-violeta e visível (UV-Vis)

A investigação realizada pela espectroscopia UV-Vis, consiste em mensurar a absorção de radiação de uma amostra, quando atravessada por uma determinada radiação contínua. A intensidade da luz antes de passar pela amostra é simbolizada por I_0 , e a intensidade da luz depois de passar pela amostra é simbolizada por I . O percentual de transmitância da amostra é definido pela razão (I/I_0) . O espectrofotômetro mede o quanto de radiação foi absorvida pela amostra. As transições que resultam da absorção da radiação eletromagnética nesta região do espectro são transições entre níveis de energia eletrônicos ^[11]. Quando uma molécula absorve energia, um elétron é promovido de um orbital ocupado para um orbital não ocupado de maior energia. A transição mais provável deve ocorrer a partir do orbital molecular ocupado mais alto (HOMO – *Highest occupied molecular orbital*) para o orbital molecular não ocupado mais baixo (LUMO – *Lowest unoccupied molecular orbital*). A diferença de energia entre os níveis eletrônicos na maioria das moléculas varia de 125 a 650 kJ/mol.

A priori, essa técnica pode ser utilizada para qualquer tipo de amostra, gás, líquido e sólido. Porém, as amostras líquidas são inseridas em recipientes na forma retangular denominada cubeta e esses recipientes são feitos de quartzo para que não haja absorção de radiação ultravioleta interferindo na medida.

Para a caracterização por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta/visível foi utilizado um espectrofotômetro marca Cary modelo 50 Conc, variando o comprimento de onda entre 700 nm e 200 nm e utilizando a fase cerâmica dispersa em ácido em cubeta de quartzo.

3.2.2.2.1 Determinação da energia de *gap*

Foram produzidas suspensões, com concentração de 0,20 mg/mL, de nanopartículas das fases cerâmicas em solução diluída de ácido fosfórico (H₃PO₄) a 10⁻⁵ molar. A absorvância da suspensão foi investigada no intervalo de comprimentos de onda de 200 nm a 700 nm. Tais dados foram analisados utilizando a lei de Lambert-Beer de acordo com a equação (3.5).

$$A = \alpha b' c' \quad (3.5)$$

onde A é a absorvância, α é o coeficiente de absorção, c' é a concentração e b' é o caminho óptico percorrido pelo feixe de radiação. A partir da lei de Lambert-Beer calcula-se o coeficiente de absorção α .

Para calcular a energia do fóton (E_f), em eV, utiliza-se a relação (3.6).

$$E_f = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \quad (3.6)$$

onde λ é o comprimento de onda em nanômetros, c é a velocidade da luz no vácuo $3,0 \times 10^8$ m/s e h é a constante de Planck $4,135 \times 10^{-15}$ eV.s.

Construindo o gráfico no qual $[(E_f \cdot \alpha)^2]$ esteja representado no eixo das coordenada e a energia do fóton (E_f) esteja representado no eixo das abscissas, a energia de *gap* pode ser determinada pela extrapolação da curva para $[(E_f \cdot \alpha)^2]$ igual a zero. Nesse ponto obtêm-se a energia de *gap* (E_g) em eletro-volt do óxido suspenso^[12].

3.2.3 Caracterização elétrica e dielétrica

As propriedades elétricas e dielétricas dos materiais cerâmicos, ou seja, sua resposta a aplicação de um campo elétrico constante ou alternado permite a obtenção de mais de 20 parâmetros físicos da amostra. Tais propriedades definem as possíveis aplicações do material. Neste trabalho, para realizar as medidas elétricas e dielétricas das suspensões, foi utilizada a técnica de espectroscopia de impedância.

3.2.3.1 Espectroscopia de impedância

A técnica de espectroscopia de impedância tem sido utilizada na caracterização de líquidos^[13], suspensões de partículas^[14], cerâmicas semicondutoras^[15], nanofluidos, materiais cosméticos, caracterização de tecidos e fluidos biológicos e cerâmicas ferroelétricas^[16]. A modelagem dos dados de impedância é realizada usualmente através de circuitos elétricos equivalentes, os quais descrevem os processos de polarização que ocorrem no material e tem significado físico.

Esta técnica consiste em submeter a amostra a uma tensão senoidal $V(\omega)$, como descrita na equação (3.8) e monitorando-se a resposta, ou seja, a corrente alternada $I(\omega)$, a qual evolui de acordo com a equação (3.9).

$$V(\omega) = V_0 \exp j\omega t \quad (3.8)$$

$$I(\omega) = I_0 \exp j(\omega t + \varphi) \quad (3.9)$$

onde, φ é o ângulo de fase entre a tensão e a corrente e ω é a frequência angular ($\omega = 2\pi f$). Algumas marcas ou modelos de impedancímetro realizam medidas em função do tempo e efetuam transformadas de Lagrange ou Fourier para obtenção dos valores em função da frequência. No impedancímetro utilizado neste trabalho os parâmetros $V(\omega)$ e $I(\omega)$ são obtidos diretamente em função da frequência sem a necessidade da utilização de ferramentas matemáticas.

Assim, a impedância $Z^*(\omega)$ pode ser escrita segundo a equação (3.10).

$$Z^*(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = \frac{V_0 \exp(j.\omega.t)}{I_0 \exp j(\omega.t + \varphi)} = |Z^*| \exp(-j\varphi) \quad (3.10)$$

$Z^*(\omega)$ é um número complexo que pode ser representado em coordenadas cartesianas conforme a equação (3.11).

$$Z^*(\omega) = \text{Re}(Z^*) + j \text{Im}(Z^*) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (3.11)$$

onde, $\text{Re}(Z^*)$ é a parte real, $\text{Im}(Z^*)$ a parte imaginária da impedância $Z^*(\omega)$, j é o operador imaginário $\sqrt{-1}$, $\varphi = \arctg[Z''(\omega)/Z'(\omega)]$ é definido como o ângulo de fase entre a corrente e a tensão e $|Z^*(\omega)|^2 = \{[Z'(\omega)]^2 + [Z''(\omega)]^2\}$ é o módulo quadrado da impedância.

Os dados de impedância podem ser modelados utilizando “circuitos elétricos equivalentes”, via modelagem ou ajustes teóricos, utilizando programas numéricos como o EQUIVCRT [17]. Tais circuitos determinam os parâmetros físicos da amostra como processos de relaxação, resistência (R) e capacitância (C). A impedância associada a esses parâmetros deve ser igual a impedância da amostra obtida experimentalmente.

3.2.3.2 Análise dos diagramas de impedância

A Figura 3.6 mostra o diagrama de impedância e seu circuito elétrico equivalente composto por uma resistência (R_∞) associada em série com um circuito R_0C em paralelo.

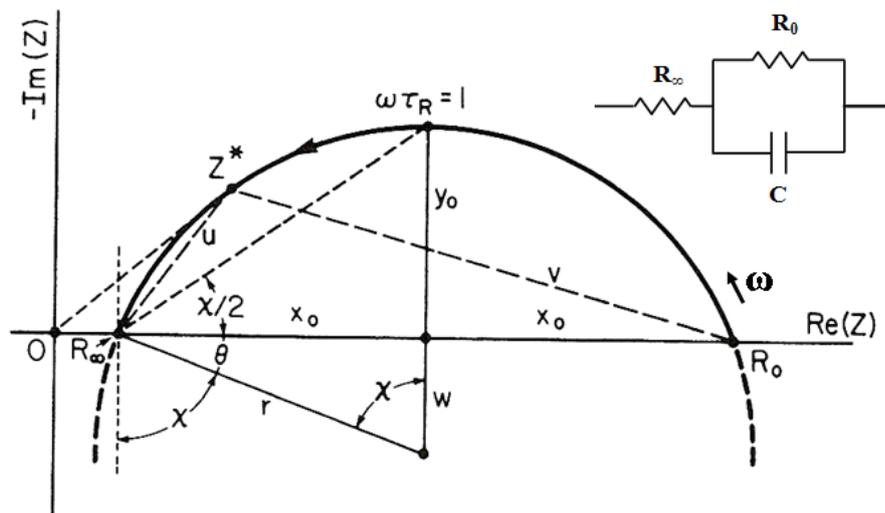


Figura 3.6. Diagrama de impedância e circuito equivalente associado.

Sendo o ângulo de descentralização Θ do semicírculo de impedância, pode-se determinar a impedância e suas componentes de acordo a equação (3.12) conhecida como teoria

de Cole-Cole ^[18]. O desenvolvimento das equações de Debye e Cole-Cole podem ser encontrado no Apêndice A.

$$Z^*(\omega) = R_\infty + \frac{(R_0 - R_\infty)}{1 + (j\omega RC)^{1-\theta}} = \begin{cases} Z'(\omega) = R_\infty + \frac{(R_0 - R_\infty) \left[1 + (\omega RC)^{1-\theta} \operatorname{sen} \frac{1}{2} \theta \pi \right]}{1 + 2(\omega RC)^{1-\theta} \operatorname{sen} \frac{1}{2} (\theta \pi) + (\omega RC)^{2(1-\theta)}} \\ Z''(\omega) = -\frac{(R_0 - R_\infty)(\omega RC)^{1-\theta} \cos \frac{1}{2} \theta \pi}{1 + 2(\omega RC)^{1-\theta} \operatorname{sen} \frac{1}{2} (\theta \pi) + (\omega RC)^{2(1-\theta)}} \end{cases} \quad (3.12)$$

Onde R_∞ é a resistência a alta frequência e R_0 é a resistência a baixa frequência.

Utilizando um ajuste numérico dos dados de impedância, via EQUIVCRT, pode-se determinar o parâmetro “n” que se relaciona com o ângulo de depressão ou rebaixamento do semicírculo através da equação (3.13).

$$\theta = 1 - n \Leftrightarrow n = 1 - \theta \quad (3.13)$$

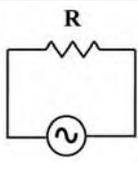
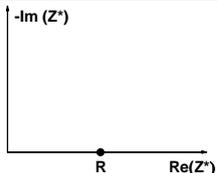
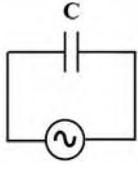
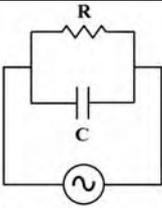
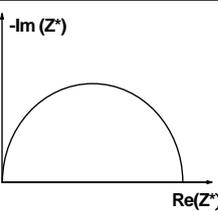
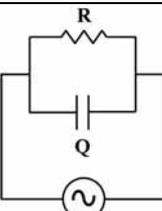
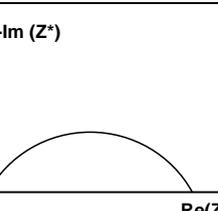
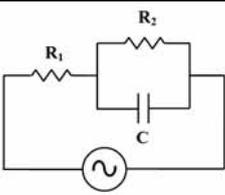
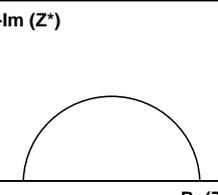
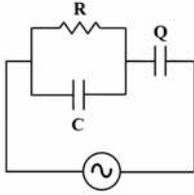
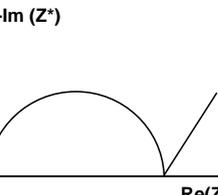
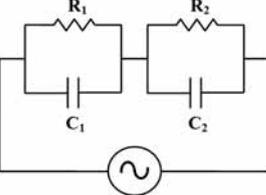
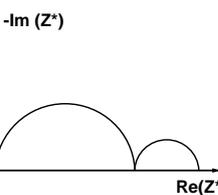
onde, n é um parâmetro de ajuste da curva.

Para os semicírculos que não apresentam rebaixamento ($\Theta = 0$), ou seja, o material só apresenta um único tempo de relaxação, de acordo com a equação (3.13), a equação (3.12) reduz-se a equação (3.14) conhecida como equação de Debye ^[19,20].

$$Z^*(\omega) = R_\infty + \frac{(R_0 - R_\infty)}{1 + (j\omega RC)} = \begin{cases} Z'(\omega) = R_\infty + \frac{(R_0 - R_\infty)}{1 + (\omega RC)^2} \\ Z''(\omega) = -\frac{(R_0 - R_\infty)(\omega RC)}{1 + (\omega RC)^2} \end{cases} \quad (3.14)$$

A Tabela 3.4 lista os principais circuitos elétricos equivalentes, os quais simulam o comportamento elétrico do material, o diagrama de impedância associado ao circuito e um tipo de amostra cujo espectro de impedância é modelado pelo circuito elétrico equivalente (CEE).

Tabela 3.4. Principais circuitos elétricos equivalentes (CEE), diagramas de impedância e exemplos de materiais cujos dados de impedância são modelados pelo circuito.

CEE	Diagrama de Impedância	Exemplos de Material	Referências
		Elemento Puramente Resistivo	[21]
		Elemento Puramente Capacitivo	[22]
		Líquidos Polares	[13, 20]
		Colóides, material biológico	[22,23]
		Cerâmicas	[24, 25]
		Cerâmicas e óleos	[26, 27]
		Suspensões e cerâmicas	[14, 26]

3.2.3.3 Funções relacionadas à impedância

A impedância é uma grandeza complexa que pode ser definida como um número complexo do tipo $Z^*(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega)$. Outros formalismos podem ser medidos ou derivados da impedância, como:

a) Módulo elétrico $M^*(\omega)$: função que relaciona-se com a impedância através da relação (3.15):

$$M^*(\omega) = j\omega\varepsilon_0\Lambda Z^*(\omega) = M'(\omega) + jM''(\omega) \quad (3.15)$$

onde $\varepsilon_0 = 8,8542 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ é a permissividade elétrica do espaço livre e Λ é o fator geométrico do periférico de medida.

b) Permissividade Dielétrica $\varepsilon^*(\omega)$: função que relaciona-se com a impedância através da relação (3.16):

$$\varepsilon^*(\omega) = [M^*(\omega)]^{-1} = \frac{1}{j\omega\varepsilon_0\Lambda Z^*(\omega)} = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) \quad (3.16)$$

Os vários mecanismos de polarização e transferência de carga que ocorrem em sistemas eletro-material, sobre um intervalo de frequência de medida, são visualizados pelos diferentes formalismos, os quais proporcionam à técnica de espectroscopia de impedância aplicabilidade no estudo das propriedades elétricas de sistemas.

A relação entre os três formalismos é apresentada na Tabela 3.5.

Tabela 3.5. Relações de conversão entre os formalismos correlacionados a impedância.

	$Z^*(\omega)$	$M^*(\omega)$	$\varepsilon^*(\omega)$
$Z^*(\omega)$	$Z^*(\omega)$	$(j\omega\varepsilon_0\Lambda)^{-1}M^*(\omega)$	$[j\omega\varepsilon_0\Lambda\varepsilon^*(\omega)]^{-1}$
$M^*(\omega)$	$j\omega\varepsilon_0\Lambda Z^*(\omega)$	$M^*(\omega)$	$[\varepsilon^*(\omega)]^{-1}$
$\varepsilon^*(\omega)$	$[j\omega\varepsilon_0\Lambda Z^*(\omega)]^{-1}$	$[M^*(\omega)]^{-1}$	$\varepsilon^*(\omega)$

Neste trabalho será utilizada a representação em impedância $Z^*(\omega)$ e permissividade dielétrica $\varepsilon^*(\omega)$.

3.2.3.4 Permissividade dielétrica complexa

A permissividade dielétrica complexa $\varepsilon^*(\omega)$ pode ser definida de acordo com a equação (3.17).

$$\varepsilon^*(\omega) = [j\omega\varepsilon_0\Lambda Z^*(\omega)]^{-1} = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) = \begin{cases} \varepsilon'(\omega) = -\frac{1}{\Lambda\varepsilon_0\omega} \left(\frac{Z''}{|Z^*|^2} \right) \\ \varepsilon''(\omega) = \frac{1}{\Lambda\varepsilon_0\omega} \left(\frac{Z'}{|Z^*|^2} \right) \end{cases} \quad (3.17)$$

Sendo, $\varepsilon^*(\omega)$ é a permissividade dielétrica complexa em função da frequência angular e Λ o fator geométrico.

Para diagramas de permissividade dielétrica geral em que o centro do semicírculo não encontra-se sobre o eixo das abscissas utiliza-se a teoria de Cole-Cole, equação (3.18).

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega RC)^{1-\theta}} = \begin{cases} \varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \left[1 + (\omega RC)^{1-\theta} \operatorname{sen} \frac{1}{2} \theta \pi \right]}{1 + 2(\omega RC)^{1-\theta} \operatorname{sen} \frac{1}{2} \theta \pi + (\omega RC)^{2(1-\theta)}} \\ \varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) (\omega RC)^{1-\theta} \cos \frac{1}{2} \theta \pi}{1 + 2(\omega RC)^{1-\theta} \operatorname{sen} \frac{1}{2} \theta \pi + (\omega RC)^{2(1-\theta)}} \end{cases} \quad (3.18)$$

onde Θ é o ângulo de depressão ou descentralização do semicírculo. Quando Θ tende a zero as equações de Cole-Cole convergem para as equações de Debye.

A teoria mais utilizada para a análise do diagrama de impedância em meios líquidos segue a teoria de Debye que pode ser aplicada com precisão nos casos em que o centro do semicírculo coincide com o eixo das abscissas.

A análise teórica desse caso pode ser representada pela equação (3.19).

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega RC)} = \begin{cases} \varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega RC)^2} \\ \varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) (\omega RC)}{1 + (\omega RC)^2} \end{cases} \quad (3.19)$$

onde ε_s representa a permissividade estacionária e ε_∞ representa a permissividade a frequência infinita.

A Figura 3.7 mostra a componente real e imaginária idealizada da permissividade dielétrica de Debye em função da frequência angular normalizada.

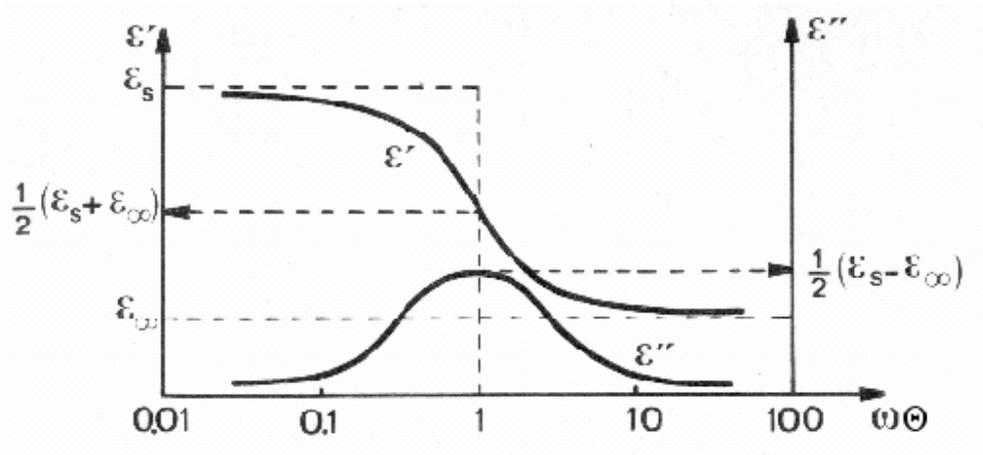


Figura 3.7. Espectro de dispersão dielétrica característico das perdas de Debye ^[28].

As curvas mostradas na Fig. 3.7 representam um caso idealizado em que há somente a existência de um mecanismo de polarização. Na investigação das amostras deste trabalho poderá coexistir mais de um mecanismo de polarização.

A permissividade infinita (ϵ_{∞}) é obtida através da curva da permissividade real a frequência de 1 MHz e a permissividade estáacionária (ϵ_s) através da equação (3.20).

$$\frac{1}{2}(\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) = \epsilon''(\omega_{m\acute{a}x}) \quad (3.20)$$

onde $\omega_{m\acute{a}x}$ representa a frequência angular em que a curva da componente imaginária da impedância é máxima.

3.2.3.5 Análise do diagrama de impedância em materiais

Em geral, a resposta de impedância de um sistema complexo é uma resposta aparente, desde que representa uma soma das impedâncias complexas associadas às contribuições de cada elemento eletroativo do sistema caracterizado, como mostrado na equação (3.21).

$$Z^*(\omega) = \sum_{i=1}^n Z^*_i(\omega) = Z^*_1(\omega) + Z^*_2(\omega) + \dots + Z^*_n(\omega) \quad (3.21)$$

onde n é o número total de elementos eletroativos que compõem o sistema analisado.

Assim $Z^*(\omega)$ é um número complexo, o qual pode ser representado em coordenadas cartesianas de acordo com a equação (3.22).

$$Z^*(\omega) = \sum_{i=1}^n \text{Re}_i(\omega) + j \sum_{i=1}^n \text{Im}_i(\omega) \quad (3.22)$$

onde $\text{Re}(\omega)$ e $\text{Im}(\omega)$ correspondem as partes real e imaginária da impedância complexa, respectivamente, e j é o operador imaginário ($\sqrt{-1}$).

Como exemplo, a Figura 3.8 mostra um diagrama de impedância típico de uma célula (eletrodo/amostra/eletrodo) contendo um eletrólito sólido cerâmico e o circuito elétrico equivalente associado a amostra.

De modo geral, os diagramas são constituídos por uma sucessão de semicírculos descentralizados por um ângulo Θ em relação ao eixo das abscissas. Também, podem estar presentes semi-retas inclinadas na região de baixas frequências, graficamente a região mais à direita no gráfico ou região de maiores valores de resistência. Ainda, os diagramas de impedância denotam curvas ou respostas elétricas características de associações de circuitos elétricos RC (Resistência-Capacitância) submetidos a uma diferença de potencial senoidal. Assim, a resposta elétrica pode ser modelada a partir de um circuito equivalente ou associação de circuitos.

O circuito elétrico equivalente adotado deve ser consistente com os processos físicos que ocorrem em uma célula de medida (eletrodo-amostra-eletrodo), portanto, para um dado diagrama pode-se associar mais de um circuito.

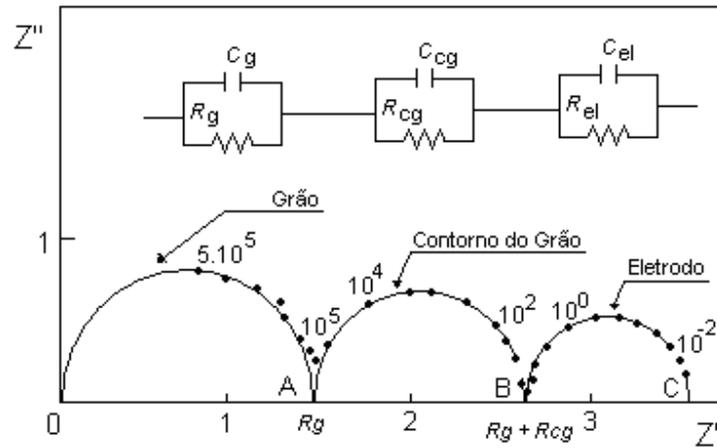


Figura 3.8. Diagrama de impedância e circuito equivalente de um condutor iônico policristalino ^[29].

No circuito da Fig. 3.8 estão representados R e C que significam resistência e capacitância, respectivamente. Os subscritos g, cg e el que representam o grão (parte intragranular) da amostra, o contorno de grão (parte intergranular) e o eletrodo, respectivamente. Portanto, como exemplo, R_g é a resistência do grão. Para cerâmicas não condutoras iônicas, o semicírculo C associado à polarização de eletrodo não é observado, a menos de problemas associados com a deposição dos eletrodos metálicos. A impedância total do sistema é dado, de acordo com a equação 3.21, como na equação (3.23).

$$Z^*(\omega) = Z_g^*(\omega) + Z_{cg}^*(\omega) + Z_{el}^*(\omega) \quad 3.23$$

Para o diagrama da Figura 3.8, tem-se que:

Semicírculo A: observado na parte de alta frequência é característico das propriedades elétricas e dielétricas específicas (condutividade σ e permissividade dielétrica ϵ) do material.

Semicírculo B: observado a frequências intermediárias geralmente é interpretado como a contribuição dos contornos de grão. Numa abordagem mais abrangente, as relaxações nesta faixa de frequência são interpretadas como a resposta iônica devido a defeitos microestruturais do material (contorno de grão, poros, trincas).

Semicírculo C: característico de fenômenos que ocorrem nas interfaces eletrodo-amostra, em específico acúmulo de portadores iônicos na interface.

3.2.3.6 Parâmetros elétricos e dielétricos

Para cada semicírculo, processo de polarização, observado nos diagramas de impedância (Fig. 3.7 e 3.8), podem ser extraídos os seguintes parâmetros físicos resistência (R), capacitância (C) e frequência de relaxação (f_0):

Resistência R: calculada através da diferença entre os pontos de intersecção do semicírculo com o eixo dos reais ou pelo ajuste dos dados.

Capacitância C: calculada utilizando a relação $f_0 = 1/2\pi RC$.

Frequência de Relaxação (f_0): frequência do ponto de máximo do semicírculo de impedância, no qual são válidas as relações (3.24) e (3.25).

$$\omega_0 \tau = 1 \quad (3.24)$$

$$f_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{1}{2\pi\tau} \quad (3.25)$$

onde $\tau = RC$ é o tempo de relaxação do material e ω_0 é a frequência angular de relaxação.

3.2.3.7 Definição dos semicírculos no diagrama de impedância

A definição dos semicírculos no diagrama de impedância pode ser analisada em função da frequência de relaxação de cada material que compõe o sistema. Considerando dois semicírculos consecutivos, no qual f_0^1 é a frequência de relaxação do semicírculo a mais alta frequência e f_0^2 é a frequência de relaxação do semicírculo a mais baixa frequência, tem-se:

a) Semicírculos são sobrepostos em certo grau se $\frac{f_0^1}{f_0^2} < 10^3$ como mostrado, como

exemplo, na Figura 3.9.

A Fig. 3.9 a) mostra o diagrama de impedância normalizado pelo fator geométrico no qual os pontos representam os dados experimentais e a linha cheia representa o ajuste teórico e a Fig. 3.9 b) mostra o diagrama de Bode associado ao ângulo de fase em função da frequência de medida, ambas para óxido de ferro dopado com cobalto a 200°C.

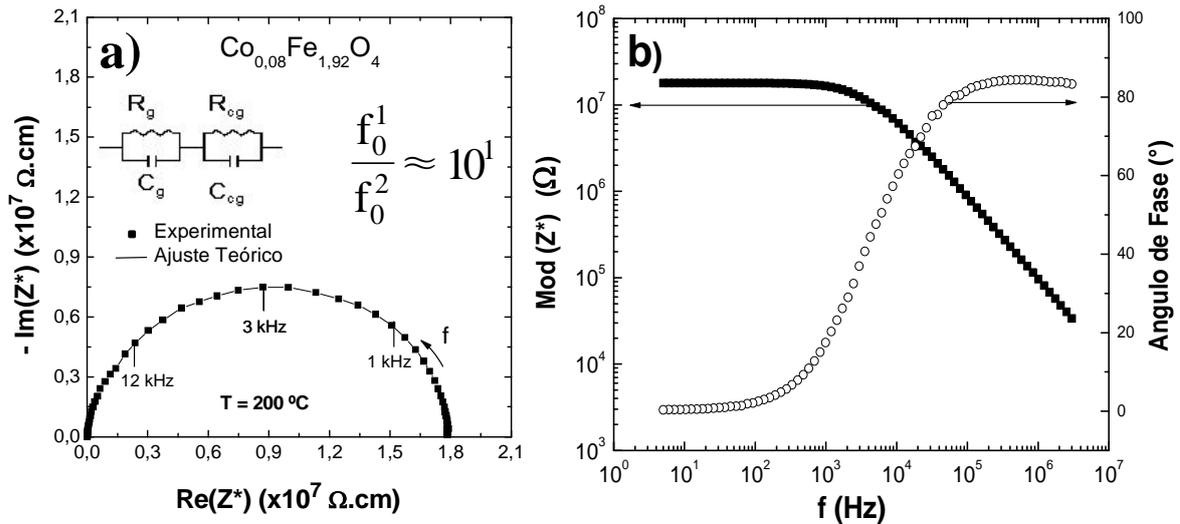


Figura 3.9. a) Diagrama de impedância e b) diagrama de Bode associado ao ângulo de fase em função da frequência de medida. Ambos os diagramas para o óxido de ferro dopado com cobalto.

De acordo com a Fig. 3.9 a) aparentemente o diagrama de impedância apresenta somente um semicírculo rebaixado. Em óxidos a impedância do sistema é a soma da contribuição do grão e do contorno de grão, mas para a temperatura de medida não sendo possível identificar os semicírculos associados a cada contribuição. O diagrama de Bode mostrado na Fig. 3.9 b) apresenta apenas uma região de decréscimo evidenciando a presença de apenas uma contribuição no sistema.

b) Semicírculos são definidos se $\frac{f_0^1}{f_0^2} \geq 10^3$ como mostrado na Figura 3.10, como

exemplo

A Fig. 3.10 a) mostra o diagrama de impedância normalizado pelo fator geométrico no qual os pontos representam os dados experimentais e a linha cheia representa o ajuste teórico e a Fig. 3.10 b) mostra o diagrama de Bode associado ao ângulo de fase em função da frequência de medida, ambas para óxido de ferro a 100°C.

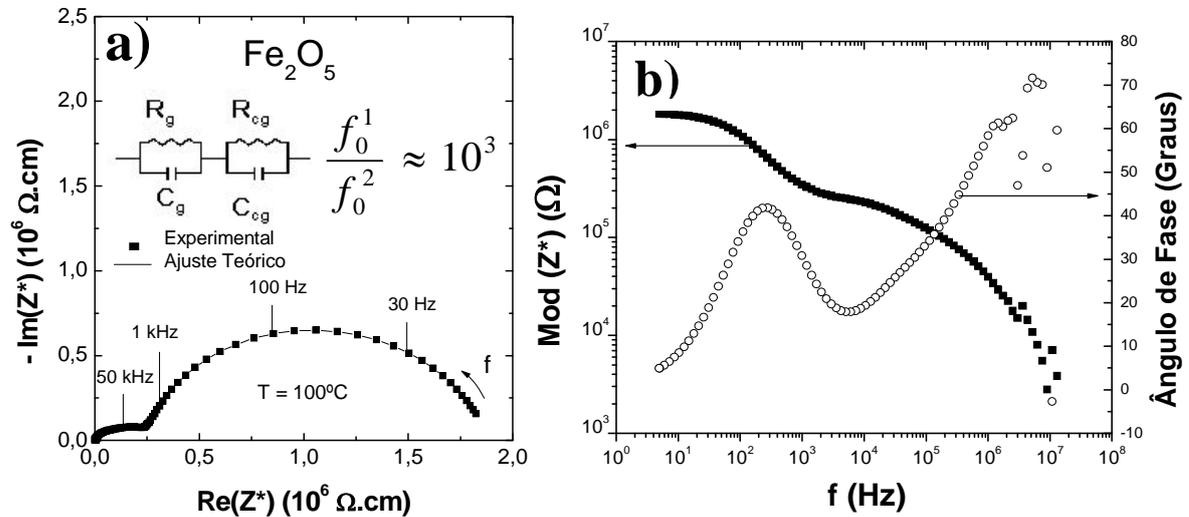


Figura 3.10. a) Diagrama de impedância e b) diagrama de Bode associado ao ângulo de fase em função da frequência de medida. Ambos os diagramas para o óxido de ferro.

De acordo com a Fig. 3.10 a) o diagrama de impedância apresenta dois semicírculos rebaixados sendo que o semicírculo a alta frequência está associado ao grão com frequência de relaxação $f_0^1 = 64$ kHz e o semicírculo a baixa frequência está associado ao contorno de grão com frequência de relaxação $f_0^2 = 75$ Hz. O diagrama de Bode mostrado na Fig. 3.10 b) apresenta duas regiões de decréscimo indicando a presença de duas contribuições no sistema.

3.2.3.8 Espectroscopia de módulo elétrico

O módulo elétrico pode ser associado com a determinação da frequência na qual o material apresenta um processo de relaxação elétrica. A equação (3.26) apresenta a relação utilizada para obter a função módulo elétrico em termos da função impedância.

$$M^*(\omega) = j\omega\varepsilon_0\Lambda Z^*(\omega) = \begin{cases} M'(\omega) = -\omega\varepsilon_0\Lambda Z''(\omega) \\ M''(\omega) = \omega\varepsilon_0\Lambda Z'(\omega) \end{cases} \quad (3.26)$$

A utilização do formalismo do módulo elétrico permite a investigação com detalhes dos processos elétricos para altas frequências.

Neste trabalho, a caracterização elétrica e dielétrica das suspensões foi realizada por espectroscopia de impedância utilizando uma célula de caracterização tipo capacitor coaxial acoplado a um analisador de impedância Novocontrol modelo α -analyser. O intervalo de frequência em que as medidas foram realizadas foi de 5 Hz a 13 MHz (precisão de 0,01%), com um potencial aplicado de 500 mV em temperatura ambiente e umidade relativa do ar controlada em 46%.

3.3 Referências Bibliográficas

- [1] – M. A. L. Nobre, **Estudo da formação de fases no sistema ZnO.Sb₂O₃ por síntese química e efeito de cátions de metais de transição sobre a cristalinidade.** Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 165p. (1995).
- [2] – M. A. L. Nobre. **Varistores a Base de ZnO Obtidos a Partir das Fases ZnSb₂O₆ e Zn₇Sb₂O₁₂: Correlação entre as Fases, Microestrutura e Propriedades Elétricas.** Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 203p. (1999).
- [3] – C. H. Wohlfarth **Dielectric constant of the mixture (1) ethanol; (2) 2-butoxyethanol.** *Supplement to IV/6*, 956p, (2008).
- [4] – S. Lanfredi. **Preparação por Via Úmida, Caracterização e Estudo das Propriedades Elétricas dos Metaniobatos de Lítio, de Sódio e de Potássio.** Dissertação (Mestrado em Química) Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos – SP, Universidade Federal de São Carlos. f.210, (1993).
- [5] – E. Wentrup-Byrne, C. A. Armstrong, R. S. Armstrong, B. M. Collins, **Fourier Transform Microscopic Mapping Raman of the Molecular Components in a Human Tooth.** *Journal of Raman Spectroscopy*, v.28, p.151-158, (1997).
- [6] – T. Rojac, M. Kosec, P. Segedin, B. Malic, J. Holc. **The Formation of a Carbonate Complex During the Mechanochemical Treatment of a Na₂CO₃–Nb₂O₅ Mixture.** *Solid State Ionics*, v.177, p.2987–2995, (2006).
- [7] – J. Garcia-Jaca, J. Satos, M. Insausti, M. I. Arriortua, T. Rojo. **Synthesis, Structure, Spectroscopic and Transport Properties of (Ba_{1-x}Sr_x)NbO₃.** *Mater. Res. Bull.*, v. 31, n.12, p.1551-1558, (1996).

- [8] – K. Nakamoto. **Infrared spectra of organic and coordination compounds**. *New York: John Wiley e Sons*, 3° ed. (1977).
- [9] – E. W. Nuffield. **X-ray diffraction methods**. *New York: John Wiley & Sons*, p.147, (1986).
- [10] – G. Machadoda, E. L. G. Denardina, E. J. Kinastb, M. C. Gonçalvesc, M. A. de Luca, S. R. Teixeira, D. Samiosa, **Crystalline properties and morphological changes in plastically deformed isotactic polypropylene evaluated by X-ray diffraction and transmission electron microscopy**. *European Polymer Journal*. v.41, p.129-138, (2005).
- [11] – D. C. Harris. **Análise Química Quantitativa**. Cap. 15, R.J, LTC, (2005).
- [12] – Z. D. Dohcevic, A. Milutinovic. **Variable energy gap of SiC nanopowders**. *Appl. Phys. A*, v.84, p.197-202, (2006).
- [13] – Y. Hayashi, A. Puzenko, I. Balin, Y. E. Ryabov, Y. Feldman. **Relaxation dynamics in glycerol-water mixtures. 2. Mesoscopic feature in water rich mixtures**. *J. Phys. Chem. B*, v. 109, p.9174-9177, (2005).
- [14] – V. Petrovsky, A. Manohar, F. Dogan. **Dielectric constant of particles determined by impedance spectroscopy**. *J. Appl. Phys.* v.100, n.014102, (2006).
- [15] – M. A. L. Nobre, S. Lanfredi. **Dielectric Properties of Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄ Ceramics at High Temperature**. *Materials Letters*, v.47, p.362-366, (2001).
- [16] – M. A. L. Nobre, S. Lanfredi. **Impedance Spectroscopy Analysis of High-Temperature Phase Transitions in Sodium Lithium Niobate Ceramic**. *Journal of Physics. Condensed Matter*, v.12, n.15, p.7833-7841, (2000).

- [17] – B. A. Boukamp. **Equivalent circuit—EQUIVCRT Program-Users Manual**. *University of Twente – Holand*, v.3, p.97, (1989).
- [18] – K. S. Cole, R. H. Cole. **Dispersion and Absorption in Dielectrics**. *Journal of Chemical Physics*, v.4, p.341, (1941).
- [19] – P. Debye. **Polar Molecules**. Chemical Catalogue Company, New York, (1929).
- [20] – J. C. C. Abrantes, J. A. Labrincha, J. R. Frade. **Representations of impedance spectra of ceramics part I. Simalates study cases**. *Mater. Res. Bull*, v.35, p.955-964, (2000).
- [21] – Agilent Technologies Co. Ltd. **Impedance Measurement Handbook**. 126p, (2006).
- [22] – A. V. Reis, M. R. Guilherme, O. A. Cavalcanti, A. F. Rubira, E. C. Muniz. **Synthesis and characterization of pH-responsive hydrogels based on chemically modified Arabic gum polysaccharide**. *Polymer*, v.47, p.2023–2029, (2006).
- [23] – J. L. Damez, S. Clerjon, S. Abouelkaram, J. Lepetit. **Dielectric behavior of beef meat in the 1–1500 kHz range: Simulation with the Fricke/Cole–Cole model**. *Meat Science*, v.77, p.512–519, (2007).
- [24] – A. Chandra Bose, P. Balaya, P. Thangadurai, S. Ramasamy. **Grain size effect on the universality of AC conductivity in SnO₂**. *J. Phys. Chem. Solids*, v.64, p.659–663, (2003).
- [25] – M. A. L. Nobre, S. Lanfredi. **Impedance spectroscopy analysis of high-temperature phase transitions in sodium lithium Niobate ceramics**. *J. Phys.: Condens. Matter.*, v.12, p.7833–7841, (2000).
- [26] – A. M. Cruz, A. C. M. Rodrigues. **Espectroscopia de impedância e microestrutura de vitrocerâmicas Li_{1+x}[Al_xGe_{2-x}(PO₄)₃] condutoras por íons lítio**. *Cerâmica*, v.53, p.180-186, (2007).

[27] – M. Aoki, Y. M. Chiang, I. Kosacki, L. J. R. Lee, H. Tuller, Y. Liu. **Solute Segregation and Grain-Boundary Impedance in High-purity stabilized Zirconia.** *J. Am. Ceram. Soc.*, v.79, n.5, p.1169 – 1180, (1996).

[28] – J. S. Guerra. **Dispersão dielétrica em materiais ferroelétricos.** Tese (doutorado em Física). Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos – SP, Universidade Federal de São Carlos. p.125, (2004).

[29] – J. E. Bauerle. **Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method.** *J. Phys. Chem. Solids*, v.30, p.2657, (1969).

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização Estrutural

4.1.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A identificação das ligações químicas, a formação da fase cerâmica $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e a evolução da cristalinidade foram avaliadas através da técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

Os espectros de absorção na região do infravermelho da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, obtidos via Método Poliol Modificado, calcinada em temperaturas entre 350°C e 1100°C durante 2 horas, são mostrados na Figura 4.1.

A Fig. 4.1 mostra a formação de curvas do tipo *shoulder*, o que caracteriza a formação da fase KSN. Pode-se observar as bandas de absorção associadas à ligação Nb–O em torno de 700 cm^{-1} e 500 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento do tipo simétrico (ν_s) e assimétrico (ν_{as}), respectivamente. Uma banda de absorção específica da ligação O–Nb–O pode ser observada em torno de 700 cm^{-1} e na região de 860 a 840 cm^{-1} a deformação δ (O–C=O).

A maior parte das bandas mostradas entre 1250 cm^{-1} e 1750 cm^{-1} na Figura 4.1 (a), abaixo de 500°C , provavelmente estão associadas às vibrações pertencentes às moléculas orgânicas formadas durante o processo de síntese e perdem intensidade com o aumento da temperatura de calcinação. Abaixo de 650°C , Fig. 4.1 (a) e (b), a fase possui diversas bandas com ruídos, principalmente abaixo de 500 cm^{-1} , o que indica que o material possui baixa simetria sendo que esse efeito é reduzido com o aumento da temperatura de calcinação. Na região de 500 a 1000 cm^{-1} estão localizadas as bandas características dos niobatos no qual encontram-se as ligações nióbio-oxigênio (Nb–O) e pode-se observar que a largura do conjunto de bandas reduz com o aumento da temperatura, principalmente acima de 600°C , indicando o aumento do grau de simetria da fase.

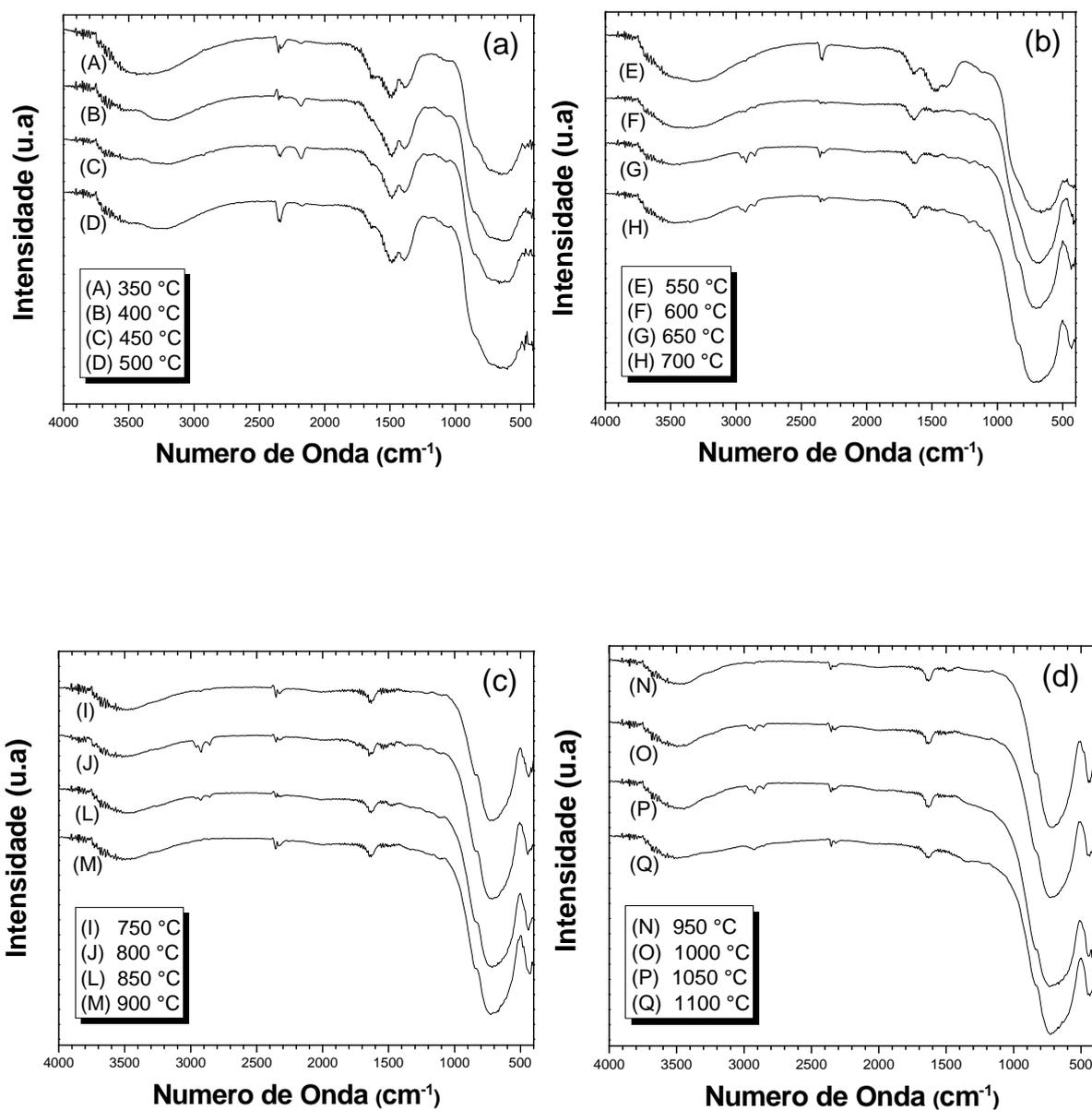


Figura 4.1. FTIR, entre 4000 a 400 cm^{-1} , para as fases de KSN, calcinados nas temperaturas de 350°C a 1150°C. (a) mostra de 350°C a 500°C, (b) mostra de 550°C a 700°C, (c) mostra de 750°C a 900°C e (d) mostra de 950°C a 1100°C.

As atribuições das bandas de absorção referentes à região entre 4000 e 400 cm^{-1} estão listadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Atribuição de bandas de absorção na região do infravermelho para a fase KSN após tratamento térmico entre 350°C e 1100°C.

Bandas de absorção (cm^{-1})	Atribuição
400-550	ν_{as} (Nb-O), ν_s (C-C)
690-720	ν_s (O-Nb-O)
860-865	δ (O-C=O)
900-915	ν_s (C-C), ν_s (C-O)
1070 - 1075	ν_s (C-O)
1300 a 1700	$[\nu_s$ (C=O), ν_s (C-O)] _{Adsorvido}
2300 a 2500	ν_s (C=O)
3000 a 3800	$[\nu_s$ (O-H)] _{Adsorvido}

* ν_s indica estiramento simétrico, ν_{as} estiramento assimétrico e δ deformação.

De acordo com a Fig. 4.1, na região entre 1300 a 1700 cm^{-1} ocorre uma diminuição do número de bandas associadas à ligações carbônicas C-H, C-O e C=O com a evolução da temperatura de calcinação principalmente para as amostras tratadas termicamente acima de 650 °C. Para temperaturas acima de 950°C, Fig. 4.1 (d), identifica-se as bandas atribuídas aos estiramentos ν_s (C-C) e ν_s (C-O) observadas na região de 1600 cm^{-1} . Devido a baixa intensidade de tais bandas, conclui-se que esse material orgânico encontra-se fortemente adsorvido a rede uma vez que o tratamento térmico foi realizado em temperatura elevada para materiais orgânicos.

Em todas as amostras investigadas observou-se um conjunto de bandas próximas a 2500 cm^{-1} associadas ao estiramento simétrico do dióxido de carbono ν_s (C=O) presente na atmosfera de medida. As bandas acima de 2800 cm^{-1} são referentes ao estiramento simétrico das moléculas de vapor de água ν_s (O-H) e monóxido de carbono adsorvido na estrutura.

Através dos espectros de absorção no infravermelho foi possível acompanhar a redução das bandas orgânicas e um aumento da simetria do material em função da temperatura de calcinação. Em temperaturas elevadas, observa-se a persistência de algumas bandas de pequena intensidade relacionada a grupos carbônicos adsorvidos nas amostras. O aumento do tempo de calcinação pode ser uma alternativa para a eliminação destes compostos, bem como a utilização de atmosfera de nitrogênio no tratamento térmico das amostras.

4.1.2 Difratomia de Raios x

A Figura 4.2 mostra, como exemplo, o difratograma do pó de óxido niobato (KSN) calcinado a 1100°C no qual é possível identificar a fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ utilizando a ficha JCPDS - 34-0108. Todas demais amostras também foram identificadas utilizando a mesma ficha.

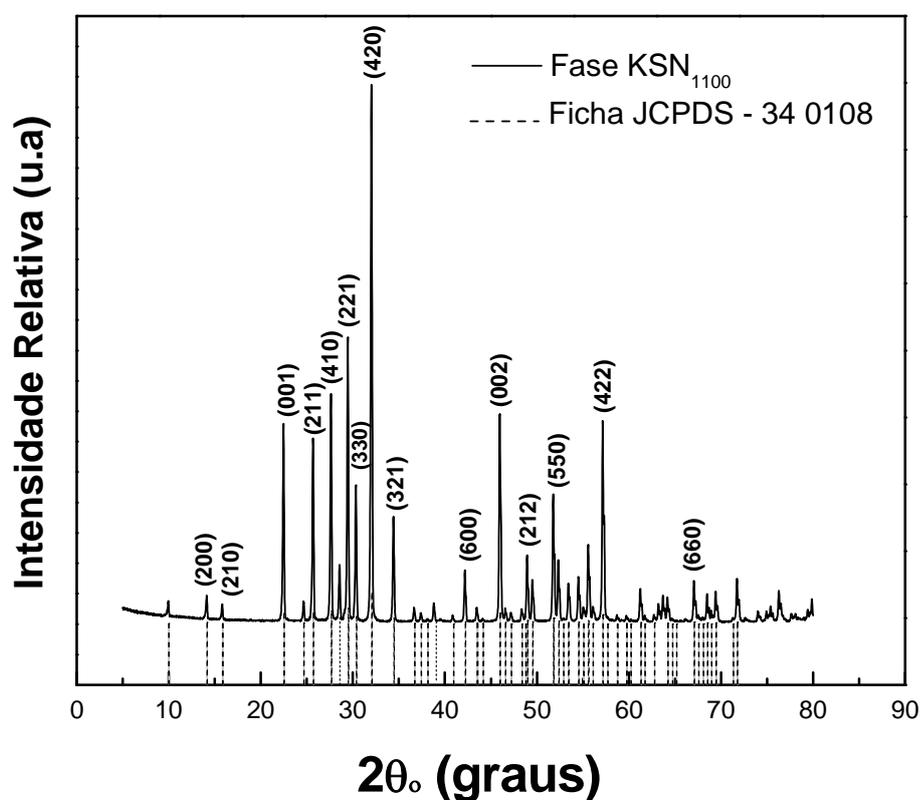


Figura 4.2. Difrátograma de raios x modelo para a fase KSN, calcinado na temperatura de 1100°C, junto a ficha de identificação JCPDS – 34-0108.

De acordo com a Fig 4.2 todos os picos do difratogramas da amostra KSN₁₁₀₀ apresentam indexação com a ficha JCPDS 34-0108. Como não há picos sem indexação a fase obtida é única na amostra. A mesma investigação foi realizada para os difratogramas das demais amostras e o mesmo resultado foi obtido.

A Tabela 4.2 lista os planos atômicos hkl para os principais picos do difratograma mostrado na Fig 4.2 do KSN₁₁₀₀ com as posições $2\Theta_0$ obtidas no difratograma, na ficha JCPDS 34-0108 e a diferença entre os dois valores.

Tabela 4.2. Planos atômicos hkl dos principais picos do difratograma de raios X da amostra KSN₁₁₀₀, ângulo de difração experimental, da ficha JCPDS – 34 0108 e diferença entre os dois valores.

Plano (hkl)	Posição Experimental (2 θ) (°)	Posição da Ficha JCPDS (2 θ) (°)	Diferença (°)
(110)	9,971	10,025	0,054
(200)	14,137	14,189	0,052
(210)	15,817	15,876	0,059
(001)/(310)	22,478	22,527	0,049
(111)	24,67	24,7	0,03
(320)	25,687	25,745	0,058
(211)	27,64	27,687	0,047
(400)	28,568	28,627	0,059
(410)	29,47	29,521	0,051
(221)/(330)	30,341	30,392	0,051
(311)/(420)	32,031	32,077	0,046
(321)	34,424	34,472	0,048
((401)/(510)	36,677	36,711	0,034
(411)	37,377	37,454	0,077
(331)	38,1	38,176	0,076
(520)	38,807	38,875	0,068
(440)	40,858	40,96	0,102
(530)	42,184	42,252	0,068
(511)/(600)	43,463	43,539	0,076
(610)	44,1	44,179	0,079
(002)/(620)	45,96	46,014	0,054
(540)	46,54	46,616	0,076
(112)/(441)	47,16	47,231	0,071
(202)/(531)	48,32	48,414	0,094
(212)/(630)	48,908	48,998	0,09

(621)/(550)	51,755	51,831	0,076
(541)	52,342	52,385	0,043
(640)	52,86	52,918	0,058
(322)	53,402	53,456	0,054
(631)	54,473	54,563	0,09
(402)	55,04	55,093	0,053
(412)	55,557	55,613	0,056
(332)	56,05	56,116	0,066
(422)/(551)	57,138	57,206	0,068
(650)	57,64	57,714	0,074
(721)	58,68	58,771	0,091
(432)/(740)	59,679	59,774	0,095
(512)	60,2	60,241	0,041
(820)	61,204	61,299	0,095
(522)	61,686	61,764	0,078
(651)	62,7	62,798	0,098
(660)	63,175	63,281	0,106
(830)	63,653	63,768	0,115
(532)/(801)	64,171	64,229	0,058
(741)	64,7	64,736	0,036
(602)	65,14	65,194	0,054
(840)	67,06	67,114	0,054
(542)	67,52	67,594	0,074
(661)/(910)	68,04	68,097	0,057
(831)	68,48	68,556	0,076
(751)	68,93	69,002	0,072
(632)/(920)	69,421	69,468	0,047
(850)	71,28	71,358	0,078
(552)/(841)	71,741	71,795	0,054

De acordo com a Tab 4.2 todos os picos experimentais possuem respectivas indexações mostrando que a fase investigada é o niobato de potássio estrôncio ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) e as diferenças obtidas entre os ângulos de difração experimental e da ficha JCPDS 34-0108 são inferiores a $0,12^\circ$ e em média $0,066^\circ$.

A Figura 4.3 a) e b) mostra os difratogramas obtidos para os pós de óxido niobato (KSN) calcinados de 350°C a 1100°C no qual para todas as temperaturas foi possível identificar a fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ utilizando-se a ficha JCPDS - 34-0108.

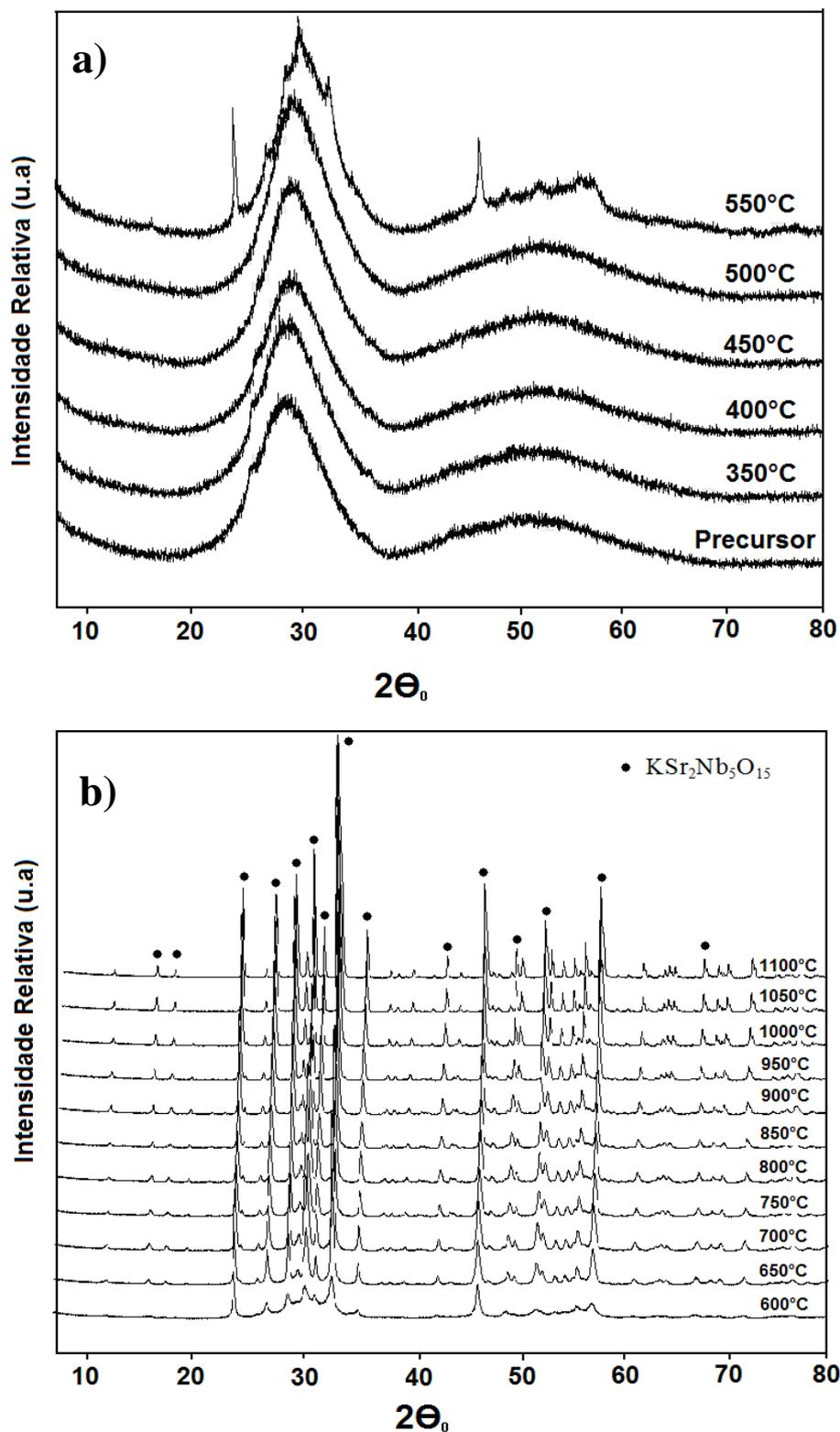


Figura 4.3. Difratogramas de Raios x para a fase KSN, identificados pela ficha JCPDS – 34-0108, calcinadas nas temperaturas: a) 350°C a 550°C e b) 600°C a 1100°C.

De acordo com Fig. 4.3 a) mostra que, para o pó precursor calcinado abaixo de 550°C, a fase apresenta picos não definidos indicando um grande caráter amorfo da fase. Para as amostras até 550°C não houve formação dos cristalitos da fase que pode ser comprovado uma vez que os picos do difratograma não estão bem definidos. Na Fig 4.3 b) é possível observar, em decorrência dos picos bem definidos, a formação da fase e formação dos cristalitos. O aumento da temperatura de 600°C a 1100°C ocasiona uma formação bem definida e alta cristalinidade da fase. Picos de baixa intensidade relativa que aparecem apenas em alguns dos difratogramas estão associados a não cristalinidade total da fase KSN porém podem ser indexado a ficha JCPDS indicando que não são decorrentes da formação de uma fase secundária.

A Tabela 4.3 lista os valores de tamanho de cristalito (nm), a microdeformação (%), a cristalinidade relativa (%), os parâmetros de rede (Å) e o volume da cela unitária (Å³) para todas as amostras investigadas de KSN.

Tabela 4.3. Valores de tamanho de cristalito (nm), microdeformação da cela unitária (%) e cristalinidade relativa para a fase KSN após tratamento térmico entre 350°C e 1100°C.

Código	Temperatura de calcinação	Tamanho de Cristalito (nm)	Microdeformação (%)	Cristalinidade Relativa (%)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
KSN ₃₅₀	350	0,3	-	-	12,47	12,47	3,944	612,8
KSN ₄₀₀	400	0,5	-	-	12,47	12,47	3,944	612,8
KSN ₄₅₀	450	0,8	-	-	12,47	12,47	3,944	612,9
KSN ₅₀₀	500	0,9	0,173	-	12,47	12,47	3,944	613,0
KSN ₅₅₀	550 ^(*)	9,0	0,525	6,68	12,47	12,47	3,945	613,4
KSN ₆₀₀	600	11	0,471	10,80	12,47	12,47	3,943	613,4
KSN ₆₅₀	650	20	0,323	42,63	12,47	12,47	3,942	612,9
KSN ₇₀₀	700	22	0,294	55,52	12,47	12,47	3,942	612,8
KSN ₇₅₀	750	24	0,277	50,94	12,47	12,47	3,942	612,7
KSN ₈₀₀	800	26	0,264	60,24	12,47	12,47	3,941	612,6
KSN ₈₅₀	850	27	0,256	52,88	12,47	12,47	3,942	612,7
KSN ₉₀₀	900	30	0,239	70,34	12,47	12,47	3,942	612,7
KSN ₉₅₀	950	36	0,211	70,83	12,46	12,46	3,942	612,4
KSN ₁₀₀₀	1000	42	0,193	92,87	12,46	12,46	3,943	612,4
KSN ₁₀₅₀	1050	46	0,183	92,48	12,46	12,46	3,942	612,2
KSN ₁₁₀₀	1100	49	0,178	100,00	12,46	12,46	3,942	612,1

(-) Não foi possível determinar devido a não definição dos picos

(*) A estrutura é cristalina a partir desta temperatura

A partir dos dados listados na Tab. 4.3 foram gerados os gráficos da Figura 4.4. A Fig 4.4 a) mostra a evolução do tamanho de cristalito (nm) da fase KSN em função da temperatura. A Figura 4.4 b) mostra a curva da microdeformação percentual da rede em função da temperatura. A Figura 4.4 c) mostra a curva da cristalinidade relativa (%) em função da temperatura de calcinação e a Figura 4.4 d) mostra a curva do volume da cela unitária (\AA^3) em função da temperatura de calcinação.

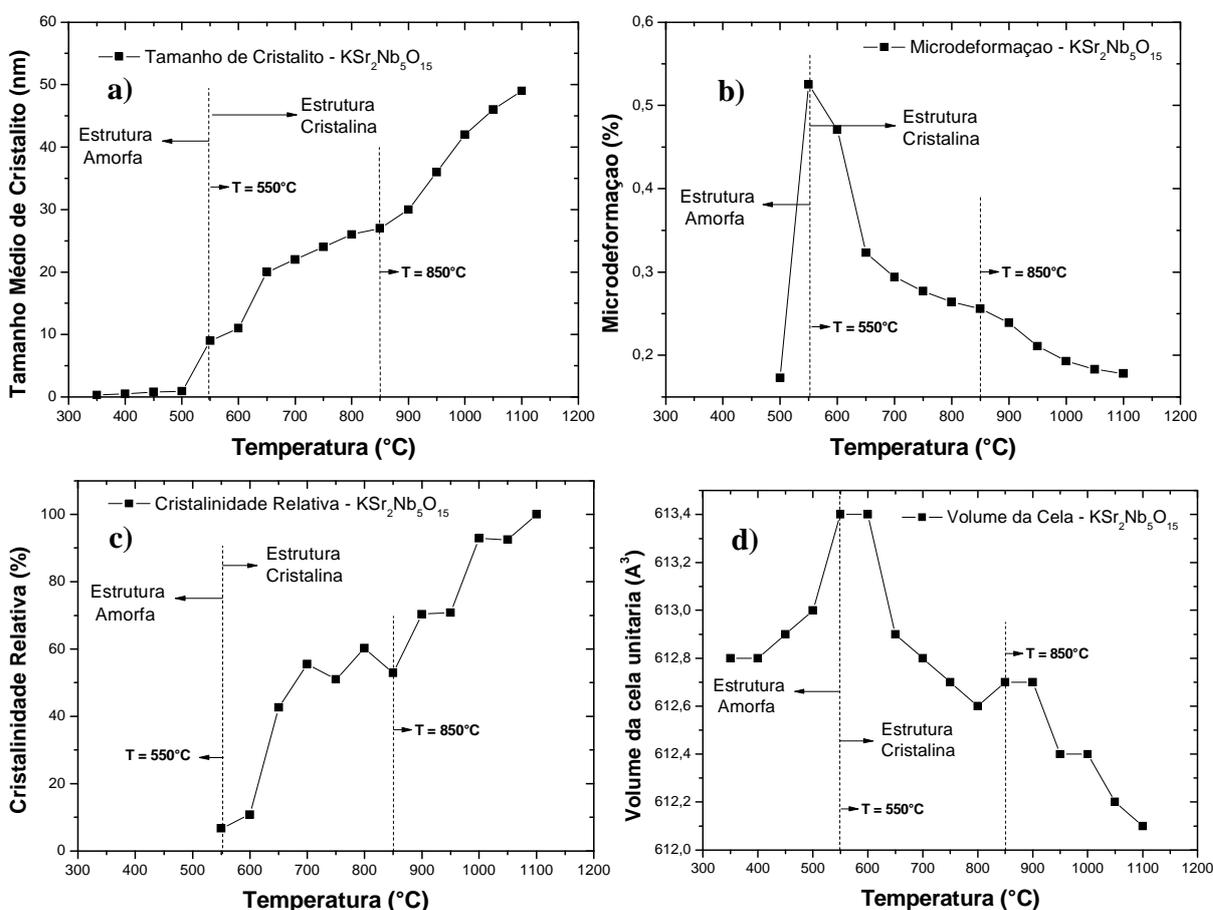


Figura 4.4. a) Tamanho de médio de cristalito (nm) b) microdeformação percentual da rede c) cristalinidade relativa e d) volume da cela unitária (\AA^3) em função da temperatura de calcinação.

De acordo com a Figura 4.4 a), é possível identificar que o tamanho de cristalito da amostra cresce em função da temperatura segundo taxas distintas de crescimento. A primeira linha pontilhada, em 550°C, separa as regiões amorfa e cristalina e a segunda linha pontilhada, em 850°C, separa regiões de evolução diferentes indicando que provavelmente há uma transição

de fase próxima a tal temperatura. A transição em geral leva a mudança da simetria do grupo espacial, o que modifica o transporte de massa no cristal. Provavelmente processos de difusão, que ocorrem de forma diferente em função da temperatura, podem contribuir na evolução apresentada. Na Fig. 4.4 b), a evolução da microdeformação da rede é decrescente com a temperatura, o que é compatível com o aumento da cristalinidade e aumento do tamanho médio de cristalito das amostras. Na Figura 4.4 c) a curva de cristalinidade relativa mostra, como esperado, um crescimento com a temperatura, no qual é possível identificar entre uma ou duas retas de tendência sendo a primeira de maior taxa. Nos itens b e c a falta dos primeiros pontos é decorrente da impossibilidade de obtenção dos parâmetros através dos difratogramas referentes ao material com estrutura amorfa. Na Fig. 4.4 d), até 550°C há um aumento no volume da cela provavelmente associado a baixa cristalinidade da amostra e a partir dessa temperatura o volume da cela decresce com o aumento da temperatura em decorrência do aumento da cristalinidade e possível redução dos defeitos da rede.

4.1.3 Espectroscopia vibracional na região do UV - visível

A Figura 4.5 mostra a estimativa da energia de transição direta entre as bandas de condução e valência (*gap*) para o KSN₃₅₀ dada em elétron-volt (eV). A determinação da energia de *gap* para as demais amostras foram obtidas utilizando a mesma metodologia.

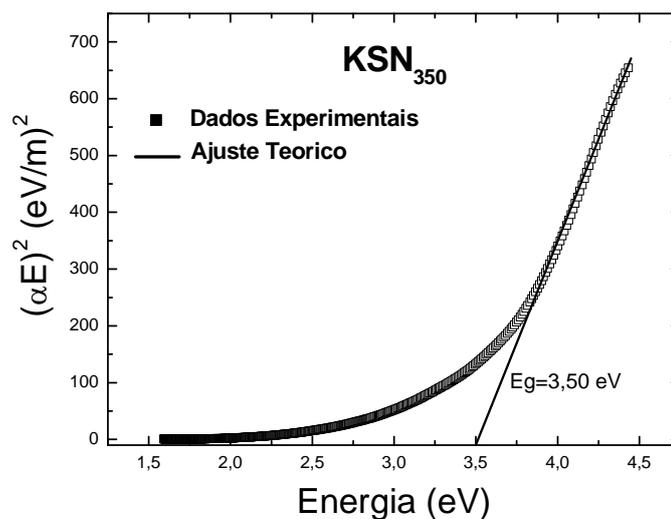


Figura 4.5. Gráfico da $(\alpha E_f)^2$ em função da energia do fóton com o prolongamento da parte linear da curva determinado a energia de *gap* para o KSN₃₅₀.

De acordo com a Figura 4.5, o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ calcinado a 350°C é um semicondutor por apresentar valores de energia de gap compreendidos entre 1 e 5 eV [8].

A Tabela 4.4 lista os valores de energia de gap frente à temperatura de calcinação do nanopó $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ para as temperaturas de calcinação de 350 a 1100°C .

Tabela 4.4. Energia de *gap* em relação à temperatura de calcinação do KSN.

Código	Temperatura de calcinação ($^\circ\text{C}$)	Energia de <i>gap</i> (eV)
KSN_{Prec}	Precursor	3,61
KSN_{350}	350	3,50
KSN_{400}	400	3,48
KSN_{450}	450	3,46
KSN_{500}	500	3,42
KSN_{550}	550^(**)	3,40
KSN_{600}	600	3,10
KSN_{650}	650	3,00
KSN_{700}	700	2,87
KSN_{750}	750	2,78
KSN_{800}	800	2,70
KSN_{850}	850	2,66
KSN_{900}	900	2,66
KSN_{950}	950	2,66
KSN_{1000}	1000	2,65
KSN_{1050}	1050	2,65
KSN_{1100}	1100	2,56

(**) A estrutura é cristalina a partir desta temperatura

De acordo com a Tab. 4.4, a energia de *gap* decresce com o aumento da temperatura de calcinação. O aumento de temperatura leva a uma maior organização estrutural do material (grau de cristalinidade), de acordo com isso a transição eletrônica é facilitada e a energia de *gap*

* W. D. Callister. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Cap.19, 5ª ed; R.J. LTC, (2002).

é diminuída. Com o aumento da temperatura de calcinação do KSN ocorre um aumento do caráter semicondutor do material.

A Figura 4.6 a) mostra a evolução do valor de gap da mesma fase em função do tamanho médio de cristalito da amostra e a Figura 4.6 b) mostra a evolução do valor da energia de gap da fase cerâmica $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ em função da temperatura final de calcinação. A correlação entre tamanho médio de cristalito e temperatura de calcinação foi determinada, ver Fig. 4.4. a).

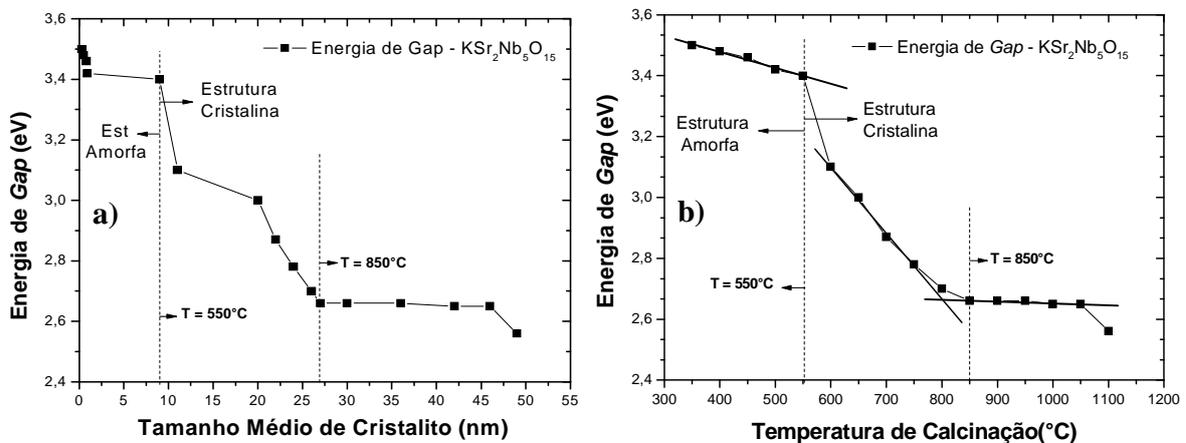


Figura 4.6. Gráfico da energia de *gap* de nanopartículas de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ a) em função do tamanho médio de cristalito e b) em função da temperatura de calcinação das amostras.

De acordo com a Fig. 4.6 a), a energia de *gap* da fase cerâmica diminui de forma linear com o aumento da temperatura segundo três taxas distintas. Em geral, essa característica pode ser interpretada associando o aumento da temperatura de calcinação ao aumento da cristalinidade da amostra diminuindo assim, seu caráter isolante. A curva da energia de *gap* em função da temperatura final de calcinação apresenta três diferentes inclinações de decrescimento. A evolução observada está de acordo com a discussão da Fig. 4.4 a). No gráfico da Fig. 4.6 b), identifica-se uma evolução decrescente da energia de *gap* com o aumento do tamanho médio de cristalito da amostra. O aumento do tamanho médio de cristalito sugere que estão sendo gerados clusters mais estáveis, com menor densidade de defeitos, provavelmente vacâncias de oxigênio, e com maior simetria na célula sendo compatível com a redução da energia de *gap*.

4.2 Desenvolvimento e Validação do Periférico de Caracterização Elétrica e Dielétrica

Células com geometria cilíndrica formando um capacitor do tipo coaxial, em decorrência da sua forma, possibilitam a caracterização de amostras com altas e baixas viscosidades, soluções salinas, líquidos polares e apolares, moléculas de pequeno a grande porte, óleos com alta viscosidade além de misturas líquido-líquido e suspensões líquido-partícula. As principais vantagens da utilização das células cilíndricas estão associadas a boa reprodutibilidade de medidas, possibilidade de controle da expansão térmica e a minimização dos efeitos de campo elétrico parasita nas bordas dos eletrodos.

4.2.1 Projeto e construção do periférico de medida para fluidos e nanofluidos

A célula de caracterização elétrica e dielétrica para líquidos e suspensões possui geometria cilíndrica e forma um capacitor do tipo coaxial. A Figura 4.7 a) mostra a geometria do capacitor coaxial e a Figura 4.7 b) mostra um corte transversal da célula de medida.

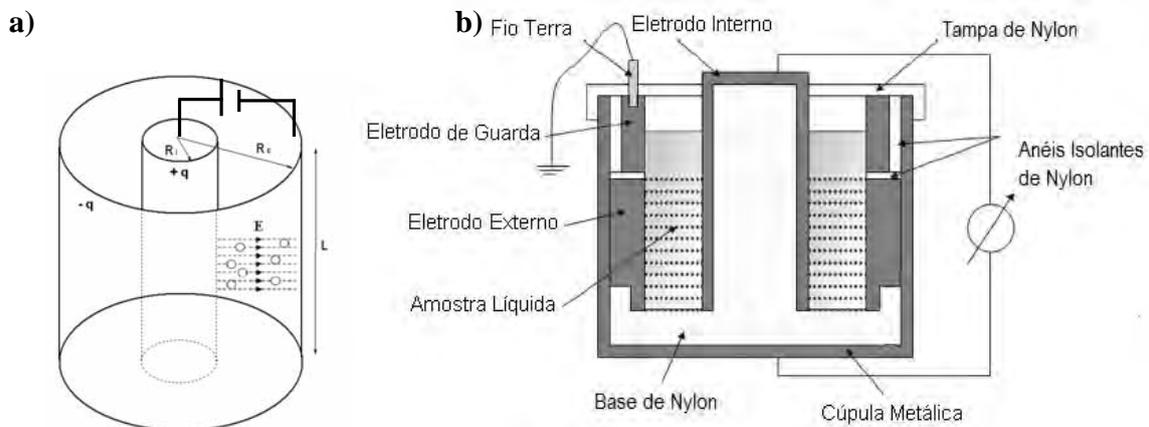


Figura 4.7. a) Geometria tipo capacitor coaxial com espaçamento ($R_E - R_i$) entre os eletrodos. b) corte transversal da célula de medidas elétricas e de permissividade dielétrica.

O fator geométrico Λ que caracteriza o periférico de medida pode ser determinado considerando o acúmulo de cargas (q) entre os cilindros concêntricos gerando um campo elétrico (\vec{E}) entre os cilindros que pode ser determinado utilizando a forma integral da Lei de Gauss como na equação (4.1) e a equação (4.2) determina o módulo do campo elétrico ($|\vec{E}|$) utilizando a simetria cilíndrica da superfície gaussiana.

$$\varepsilon_0 \oint \vec{E} \cdot d\vec{A} = q \quad (4.1)$$

$$|\vec{E}| = \frac{q}{2\pi\varepsilon_0 L(R_E - R_i)} \quad (4.2)$$

onde $d\vec{A}$ representa um elemento infinitesimal de área, R_i raio do cilindro interno, R_E raio do cilindro externo e altura da região que conterá a amostra.

A diferença de potencial entre as armaduras está associada ao campo elétrico (\vec{E}) de acordo com a equação (4.3), no qual a integral é calculada ao longo de qualquer caminho, e substituindo o valor do campo elétrico ($|\vec{E}|$) definido através da equação (4.2). Formando um caminho em que \vec{E} e $d\vec{r}$ são paralelos, obtêm-se a equação (4.4)

$$\Delta V = V_E - V_i = - \int_i^E \vec{E} \cdot d\vec{r} \quad (4.3)$$

$$\Delta V = V_E - V_i = \frac{q}{2\pi\varepsilon_0 L} \int_{R_i}^{R_E} \frac{dr}{r} \quad (4.4)$$

onde ΔV representa a diferença de potencial entre as armaduras ou cilindros, V_E representa o potencial no cilindro externo, V_i representa o potencial no cilindro interno, $d\vec{r}$ representa um elemento infinitesimal no caminho entre os dois cilindros.

O resultado da integral em 4.4 é dado pela equação (4.5).

$$\Delta V = \frac{q}{2\pi\varepsilon_0 L} \ln\left(\frac{R_E}{R_i}\right) \quad (4.5)$$

Comparando a equação (4.5) com a relação $\Delta V = q / \Lambda\varepsilon_0$, o fator geométrico Λ pode ser determinado como mostrado na equação (4.6).

$$\Lambda = \frac{2.\pi.L}{\ln\left(\frac{R_E}{R_i}\right)} \quad (4.6)$$

O conjunto de anéis utilizado nas medidas proporcionaram um espaçamento entre os eletrodos de 5 mm com um fator geométrico $\Lambda = 0,3329m$.

A célula é constituída de oito peças em inox e nylon. Em inox têm-se a cúpula no formato de um copo, o eletrodo externo, o eletrodo interno e o anel de guarda, responsável pelo aterramento. Em nylon têm-se a base para o eletrodo interno, a tampa da célula e dois anéis de isolamento acoplados ao anel interno e ao anel de guarda. Os desenhos técnicos utilizados para a usinagem é mostrado na Figura 4.8.

Diagrama das partes componentes do periférico	
Célula montada e fechada	Cúpula - Inox
Tampa - Nylon	Eletrodo interno - Inox
Base - Nylon	Eletrodo Externo - Inox
Anel isolante - Nylon	Eletrodo de guarda - Inox
Anel isolante - Nylon	

Figura 4.8. Desenhos técnicos da célula de medida com oito peças sendo quatro em inox e quatro em nylon.

A Figura 4.9 mostra a célula de caracterização dielétrica fechada (a), a célula montada mas sem tampa (b), suas partes internas (c) e a célula fechada acoplada ao suporte com os cabos de medida (d).

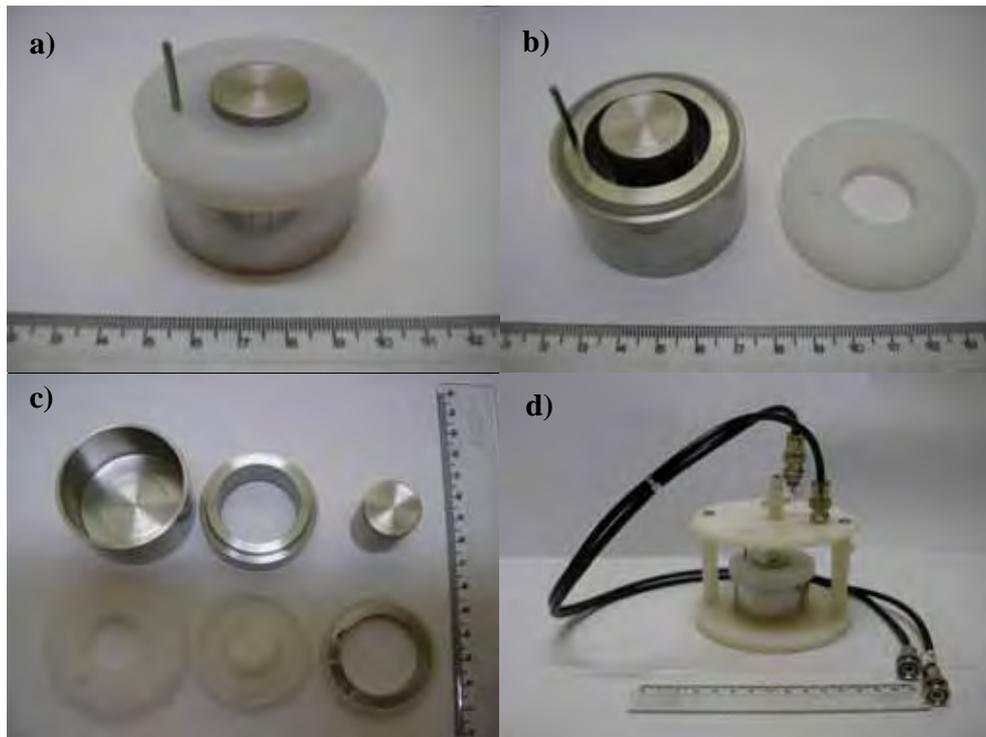


Figura 4.9 - Fotografia a) célula de medida de permissividade dielétrica fechada, b) célula de medida montada mas sem a tampa, c) suas peças constituintes e d) a célula fechada acoplada ao suporte do impedancímetro.

Todas as medidas elétricas foram realizadas em temperatura ambiente igual a 24 °C, umidade relativa do ar igual a 40% e com aterramento. Os parâmetros característicos, resistência e capacitância, associados a cada um dos processos de relaxação foram obtidos realizando medidas de impedância com a célula acoplada ao impedancímetro realizando modelagem numérica dos dados de impedância e/ou análise direta do diagrama de impedância.

4.2.2 Validação do periférico

A validação do periférico de caracterização elétrica e dielétrica foi realizado no intervalo de frequências entre 5 Hz e 13 MHz utilizando cinco líquidos polares, comuns em aplicações industriais e laboratoriais. A Tabela 4.5 lista a permissividade dielétrica para os cinco líquidos utilizados na validação do periférico. O parâmetro utilizado para validar os dados, comparando-os com os valores padrão, foi a permissividade real ou constante dielétrica obtida a 1 MHz, frequência no qual a componente real da permissividade apresenta valor independente da frequência.

Tabela 4.5. Constante dielétrica: comparação entre os valores da obtidos no periférico de medida e obtidos na literatura.

Líquido	Valor Experimental obtida no periférico	Valor obtido na literatura*	Diferença percentual
Acetona	21,0	20,7	1,43%
Água MilliQ	75,1	78,5	4,53%
Álcool Etílico	25,6	24,3	5,08%
Álcool Isopropílico	18,9	18,3	3,28%
Butoxietanol	9,88	9,87**	0,10%
Etilenoglicol	39,9	37,4	6,68%

* C. Polk, E. Postow. "Handbook of Biological Effects of Electromagnetic Fields". Ed. CRC Press, (1986).

** C. H. Wohlfarth. Dielectric constant of the mixture (1) ethanol; (2) 2-butoxyethanol. *Supplement to IV/6*, 956p, (2008).

De acordo com a Tab 4.5 é possível constatar que para os cinco líquidos caracterizados no periférico de medida o valor obtido é próximo do valor encontrado na literatura científica apresentando diferença percentual entre 0,1% e 7% dependendo do fluido. As diferenças percentuais apresentadas são atribuídas, em específico, a possíveis impurezas dos líquidos e a influência da temperatura, uma vez que na sala de caracterização a temperatura é de aproximadamente 24°C enquanto na literatura os valores são reportados para a temperatura de 22°C.

A Figura 4.10 mostra a componente real da permissividade ou constante dielétrica em função da frequência de medida, de 5 Hz a 13 MHz (item a) e 1 kHz a 13 MHz (item b), para os líquidos polares listados na Tab. 4.5.

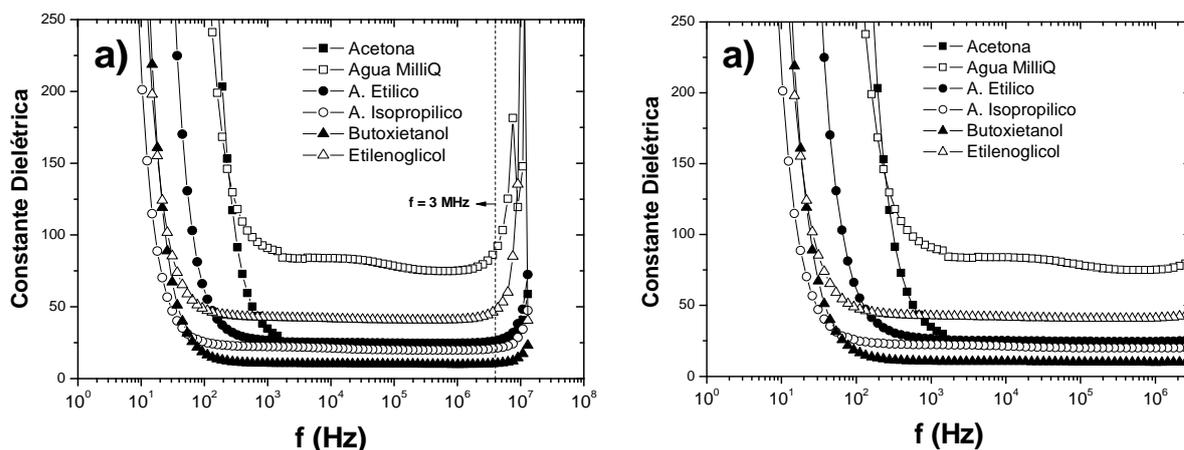


Figura 4.10. Componente real da permissividade em função da frequência de medida para os fluidos: acetona, água milliQ, álcool etílico, álcool isopropílico, butoxietanol e etilenoglicol obtida a temperatura ambiente (24°C).

De acordo com a Fig. 4.10 a) e b) com o aumento da frequência de medida, de 5 Hz a 1 kHz, a constante dielétrica decai exponencialmente com a frequência. A partir de 1 kHz a constante dielétrica evoluem quase independente da frequência.

De acordo com a Fig. 4.10 a) identifica-se uma dispersão anômala em altas frequências, a partir de 3 MHz. Esta dispersão, associada a processos possivelmente de caráter indutivo da célula, representa o limite superior de frequências de medida. Logo, o intervalo de medida adequado para realizações de caracterizações elétricas e dielétricas no periférico desenvolvido é de 5 Hz a 3 MHz.

4.2.3 Caracterização elétrica e dielétrica da fase contínua: Butoxietanol

Dentre os líquidos polares analisados, o líquido selecionado como fase contínua para a preparação dos nanofluidos foi o butoxietanol (2-Butoxyethanol - $C_6H_{14}O_2$) em decorrência da baixa constante dielétrica, menor que 10. O butoxietanol é um éter glicol com massa molar igual a $118,17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, densidade igual a $0,90 \text{ g}/\text{cm}^3$, ponto de fusão igual a -77°C e ponto de ebulição igual a 171°C .

As Figuras 4.11 mostram as curvas de caracterização elétrica e dielétrica em função da frequência para o butoxietanol sendo Fig. 4.11 a) diagrama de impedância, Fig. 4.11 b) componente real e imaginária da impedância, Fig. 4.11 c) componente imaginária do módulo elétrico e Fig. 4.11 d) componentes real e imaginária da permissividade dielétrica.

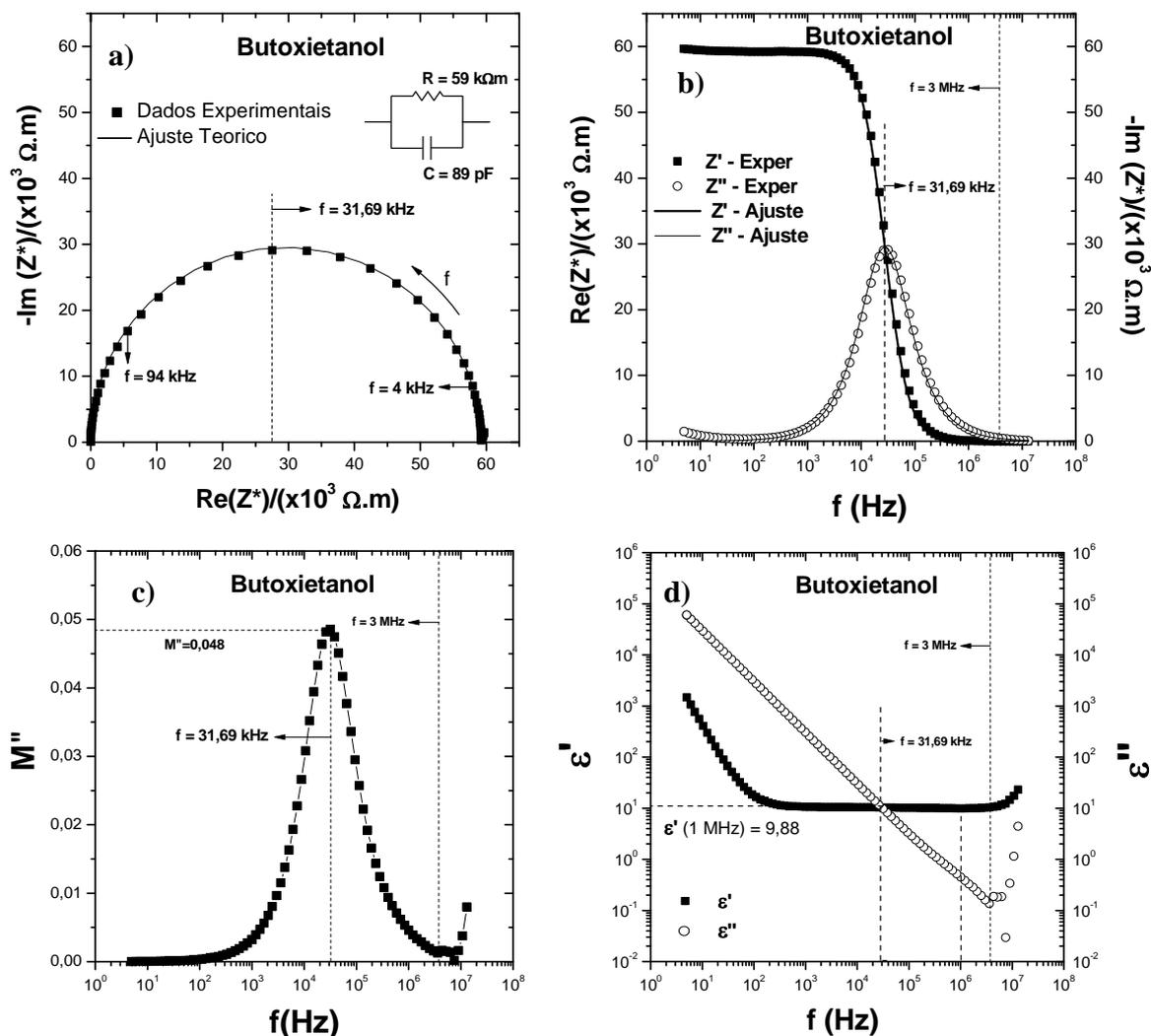


Figura 4.11. Caracterização elétrica e dielétrica em função da frequência para o butoxietanol a temperatura ambiente. a) Diagrama de impedância, b) componente real e imaginária da impedância, c) componente imaginária do módulo elétrico e d) componentes real e imaginária da permissividade dielétrica.

A Fig. 4.11 a) mostra o diagrama de impedância do butoxietanol normalizado pelo fator geométrico. Os pontos representam os dados experimentais e a linha cheia o ajuste teórico utilizando o programa de ajuste EQUIVCRT. Apenas uma contribuição foi identificada, exibindo a forma de semicírculo com ângulo de descentralização igual a zero o que indica um processo de relaxação do tipo Debye. O semicírculo foi modelado utilizando um circuito com resistência e capacitância associados em paralelo cujos valores são iguais a $R_B = 59,01 \text{ k}\Omega$ e $C_B = 89,79 \text{ pF}$. A Fig. 4.11 b) mostra as componente real e imaginária da impedância em função da frequência de medida. Por inspeção visual, na curva da componente imaginária da impedância, apenas um ponto de máximo simétrico na frequência de 31,69 kHz é observado. Nessa frequência, o ponto de máximo da curva $\text{Im}(Z^*) \times f$ coincide com o ponto de inflexão da curva $\text{Re}(Z^*) \times f$ evidenciando o processo de polarização. A Fig. 4.11 c) mostra a dependência da componente imaginária do módulo elétrico com a frequência. Apenas um ponto de máximo simétrico na frequência de 31,69 kHz pode ser observado cujo módulo elétrico é igual a 0.048. Tal frequência é a mesma daquela associada ao ponto de máximo da curva $\text{Im}(Z^*) \times f$, Fig. 4.11 b). A Fig 4.11 d) mostra a dependência da componente real e imaginária da permissividade dielétrica com a frequência. Os pontos representam os dados experimentais. O ponto de encontro entre as duas curvas ocorre a frequência de 31,69 kHz sendo igual a frequência do ponto de máximo das curvas $\text{Im}(Z^*) \times f$, Fig. 4.11 b) e $M'' \times f$, Fig. 4.11 c). A permissividade dielétrica ou constante dielétrica do butoxietanol a 1 MHz é igual a 9,88.

4.3 Caracterização Elétrica e Dielétrica dos Nanofluidos com Nanopartículas de KSN

4.3.1 Caracterização elétrica e dielétrica dos nanofluidos

A Figura 4.12 mostra os diagramas de impedância, normalizados pelo fator geométrico, dos nanofluidos com 1% em peso de óxido niobato (KSN) calcinados entre 350°C e 1100°C suspensos em butoxietanol, obtidos a temperatura ambiente e plotados na mesma escala. Os pontos do diagrama representam os dados experimentais, enquanto que a linha contínua representa o ajuste teórico para os pontos. Observa-se um excelente ajuste entre os dados experimentais e o ajuste teórico. Para os nanofluidos, na região de frequência entre 5 Hz e 3 MHz, identifica-se apenas uma contribuição aparente que exibe a forma de semicírculo oriundo das propriedades de relaxação do nanofluido. A análise das curvas mostra que os semicírculos não apresentam rebaixamento em relação ao eixo das abscissas, comportamento tipo Debye. Tal contribuição foi ajustada através de um circuito elétrico equivalente (CEE) tipo RC em paralelo. De acordo com o ajuste, obteve-se os valores de resistência e capacitância para o nanofluido e utilizando a relação $f_0 = 1/2\pi R_{NF} C_{NF}$ foi calculado a frequência de relaxação do nanofluido. O valor de resistência para todos os nanofluidos, ponto mais a direita onde a curva toca o eixo das abscissas, diminui com relação ao butoxietanol puro devido a efeitos de adsorção de moléculas de álcool na superfície das nanopartículas.

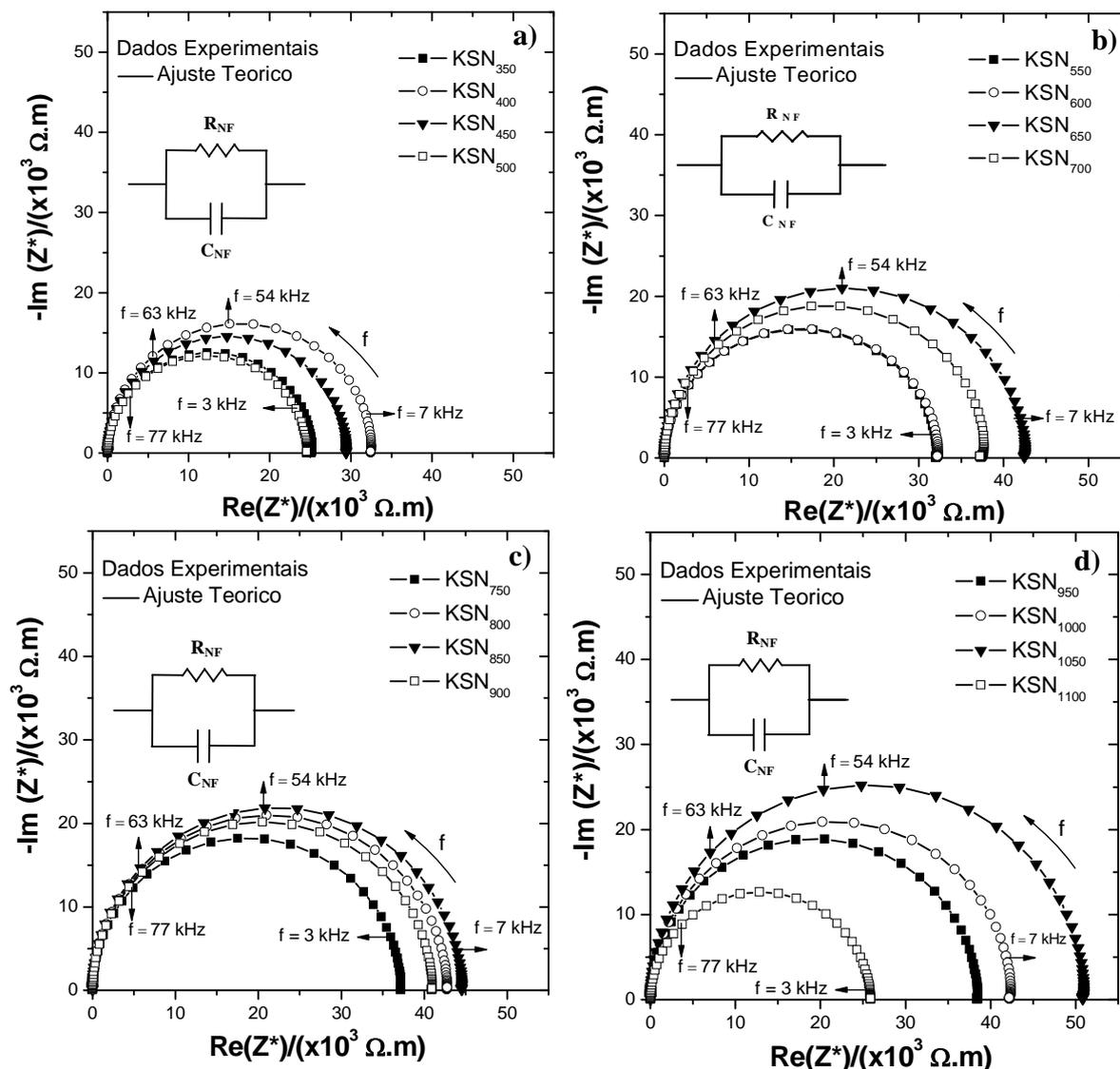


Figura 4.12. Diagramas de impedância para os nanofluidos com 1% em peso de óxido niobato (KSN) calcinado entre a) 350°C e 500°C, b) 550°C e 700°C, c) 750°C e 900°C e d) 950°C e 1100°C, suspensos em butoxietanol, obtidos a temperatura ambiente.

De acordo com a Fig. 4.12 os nanofluidos que contêm as amostras KSN₁₀₅₀ e KSN₁₁₀₀ apresentam maior resistência dentre os nanofluidos investigados o que pode estar associado ao maior tamanho, a menor quantidade de defeitos na superfície, e/ou aumento na simetria cristalina da partícula.

A Figura 4.13 mostra os gráficos da componente real $Z'_{NF}(\omega)$ da impedância do nanofluido em função da frequência, normalizada pelo fator geométrico, para os nanofluidos com 1% em peso de óxido niobato (KSN) calcinado em temperaturas entre 350°C e 1100°C

suspensos em butoxietanol, obtidos a temperatura ambiente. Os pontos no gráfico representam os dados experimentais.

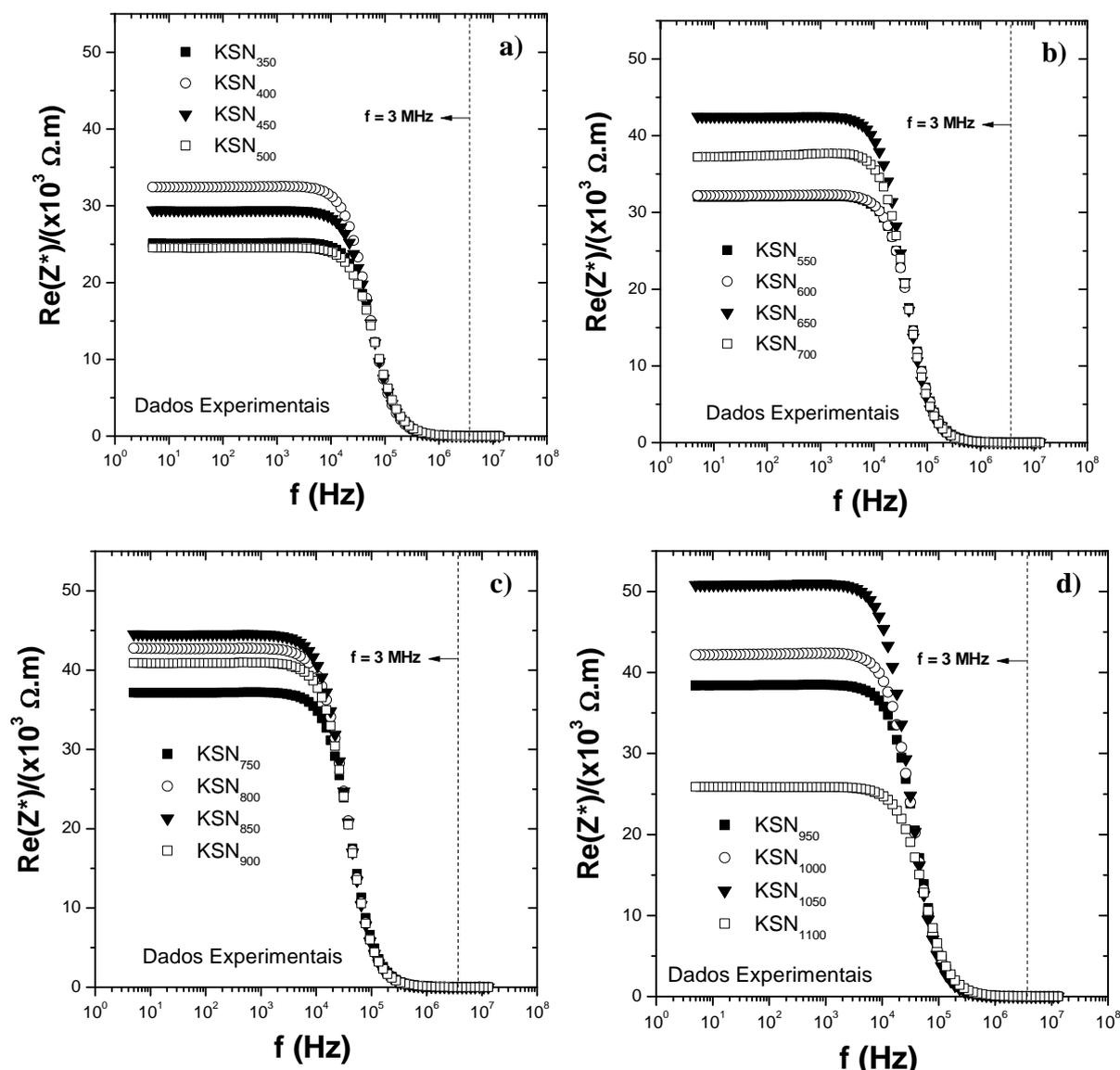


Figura 4.13. Componente real da impedância em função da frequência de medida para os nanofluidos com 1% em peso de óxido niobato (KSN) calcinado entre a) 350°C e 500°C, b) 550°C e 700°C, c) 750°C e 900°C e d) 950°C e 1100°C, suspensos em butoxietanol, obtidos a temperatura ambiente.

De acordo com a Fig. 4.13, as curvas da componente real da impedância $Z'(\omega)$ mostram uma evolução similar para todas as amostras investigadas, sendo que tais curvas são idênticas para frequências acima de 50 kHz. Para a região de baixas frequências, menores que

50 kHz, as curvas mostram uma forma similar, porém com valores diferentes indicando que o mecanismo é o mesmo, mas com quantidade de portadores ou mobilidade de portadores diferentes. Cada curva investigada exibe um valor distinto de frequência no ponto de inflexão.

A Figura 4.14 mostra os gráficos da componente imaginária da impedância em função da frequência, para os nanofluidos com 1% em peso de óxido niobato (KSN) calcinado entre 350°C e 1100°C suspensos em butoxietanol, obtidos a temperatura ambiente.

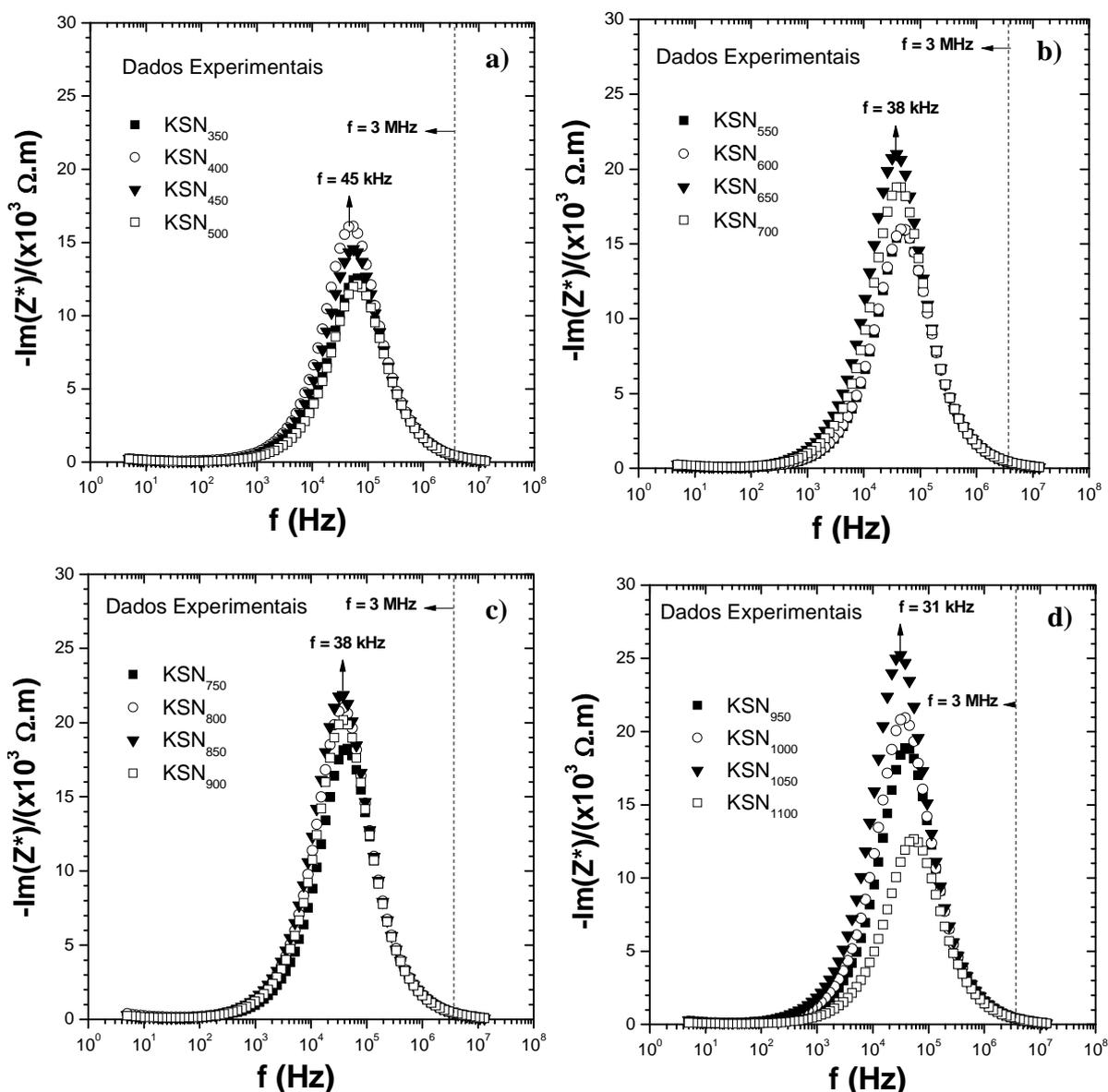


Figura 4.14. Componente imaginária da impedância em função da frequência de medida para os nanofluidos com 1% em peso de óxido niobato (KSN) calcinado entre a) 350°C e 500°C, b) 550°C e 700°C, c) 750°C e 900°C e d) 950°C e 1100°C, suspensos em butoxietanol, obtidos a temperatura ambiente.

Na Fig 4.14, a componente imaginária da impedância $Z''(\omega)$ apresenta apenas um ponto de máximo simétrico na curva no intervalo de frequência investigado. Tal máximo coincide com o ponto de inflexão da curva para a componente real da impedância, $Z'(\omega)$, ver discussão da Fig. 4.13. O ponto de máximo está associado ao efeito de polarização devido a condução local no processo de relaxação dipolar. A largura média do pico tomada a meia altura é próximo a 1,12 décadas de frequência indicando um processo de polarização tipo Debye.

A Tabela 4.6 lista os valores de resistência (R_{NF}) e capacitância (C_{NF}) calculados pela modelagem numérica dos dados utilizando o programa numérico EQUIVCRT dos nanofluidos investigados além da frequência de relaxação (f_0) calculada pela equação (3.25) para as mesmas amostras.

Tabela 4.6. Parâmetros: resistência (R), capacitância (C) e frequência de relaxação (f_0) para os nanofluidos investigados.

Código	Temperatura (°C)	Nanofluido		
		R_{NF} (k Ω)	C_{NF} (pF)	f_0 (kHz)
KSN ₃₅₀	350	25,28	104,8	60,07
KSN ₄₀₀	400	32,57	101,3	48,24
KSN ₄₅₀	450	29,42	103,6	52,20
KSN ₅₀₀	500	24,54	105,0	61,77
KSN ₅₅₀	550 (*)	32,15	103,8	47,69
KSN ₆₀₀	600	32,35	106,9	46,15
KSN ₆₅₀	650	42,54	106,8	35,03
KSN ₇₀₀	700	37,95	106,5	39,38
KSN ₇₅₀	750	37,14	107,8	39,75
KSN ₈₀₀	800	42,70	109,7	33,98
KSN ₈₅₀	850	44,48	108,8	32,89
KSN ₉₀₀	900	40,94	111,4	34,90
KSN ₉₅₀	950	38,44	109,7	37,74
KSN ₁₀₀₀	1000	42,47	111,3	33,67
KSN ₁₀₅₀	1050	51,06	108,3	28,78
KSN ₁₁₀₀	1100	25,77	121,9	50,66

(*) A estrutura é cristalina a partir desta temperatura

A veracidade física dos parâmetros elétricos R_{NF} e C_{NF} foi avaliada através da simulação das componentes real e imaginária da impedância.

A Figura 4.15 a) mostra, como modelo, o diagrama de impedância, normalizados pelo fator geométrico, para a amostra KSN_{750} e a Fig. 4.15 b) mostra as componentes real e imaginária, normalizadas pelo fator geométrico, para a amostra KSN_{750} em função da frequência. Os pontos do diagrama representam os dados experimentais, enquanto que a linha cheia representa a simulação realizada utilizando a equação de Debye (3.14) considerando um circuito elétrico equivalente com resistência e capacitância associados em paralelo. Os parâmetros utilizados na simulação foram $R_{\infty} = 0$, $R_0 = 37,14 \text{ k}\Omega$ e $C = 107,8 \text{ pF}$ e a equação utilizada foi a equação (4.7). Os valores simulados compõem a curva cheia da Fig. 4.15. As frequências utilizadas foram aquelas da aquisição dos dados experimentais, ver Apêndice C.

$$Z^*_{NF}(\omega) = \begin{cases} Z'_{NF}(\omega) = \frac{37,14 \times 10^3}{1 + [\omega(37,14 \times 10^3)(107,8 \times 10^{-12})]^2} \\ Z''_{NF}(\omega) = -\frac{(37,14 \times 10^3)[\omega(37,14 \times 10^3)(107,8 \times 10^{-12})]}{1 + [\omega(37,14 \times 10^3)(107,8 \times 10^{-12})]^2} \end{cases} \quad (4.7)$$

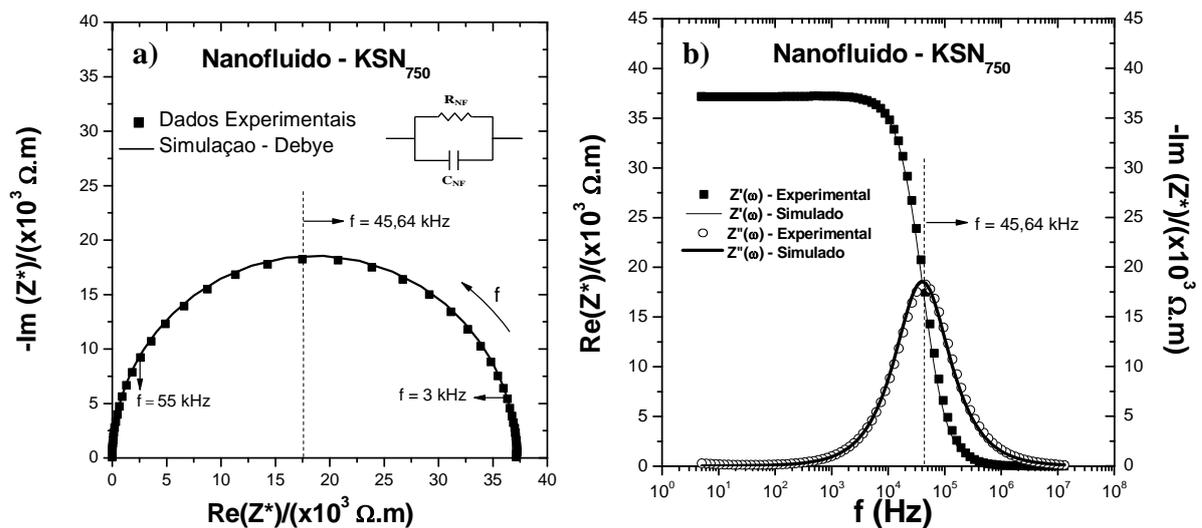


Figura 4.15. a) Diagrama de impedância para o nanofluido com amostra KSN_{750} . b) Componentes real e imaginária da impedância em função da frequência para o nanofluido com amostra KSN_{750} .

De acordo com a Fig. 4.15, existe uma ótima concordância entre os dados experimentais e a simulação realizada utilizando os valores da Tab. 4.5 e a equação de Debye (3.14) validando as simulações e os parâmetros elétricos dos nanofluidos. O mesmo procedimento foi realizado para os demais nanofluidos.

A Figura 4.16 mostra os gráficos da resistência, obtida via modelagem numéricas dos dados, das amostras de nanofluidos analisadas em função do tamanho médio de cristalito (item a) e temperatura de calcinação das nanopartículas (item b). A correlação entre tamanho médio de cristalito e temperatura de calcinação foi determinada, ver discussão da Fig. 4.4. a).

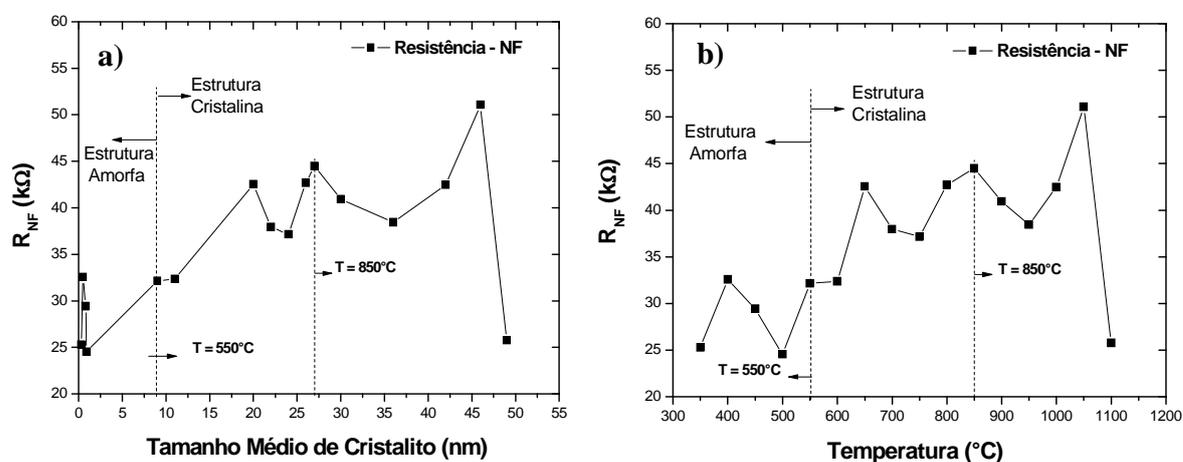


Figura 4.16. Resistência do nanofluido (R_{NF}) em função do tamanho médio de cristalito (item a) e da temperatura de calcinação das nanopartículas (item b).

De acordo com a Fig. 4.16, em ambos os gráficos, identifica-se uma tendência de aumento da resistência do nanofluido com a temperatura de calcinação e com o tamanho médio de cristalito das nanopartículas. Este aumento está associado ao crescimento do tamanho de partícula que passa a ocupar uma maior fração volumétrica no nanofluido e a quantidade de líquido adsorvido na superfície das nanopartículas. Nos dois gráficos observa-se regiões distintas de evolução de R_{NF} possivelmente associadas as características físico-químicas distintas das nanopartículas.

A Figura 4.17 mostra a evolução da frequência de relaxação (f_0) dos nanofluidos investigados calculada pela equação (3.25) utilizando os dados de R e C , obtidos via modelagem numéricas dos dados, em função do tamanho médio de cristalito (item a) e da temperatura de

calcinação (item b). A correlação entre tamanho médio de cristalito e temperatura de calcinação foi determinada, ver discussão da Fig. 4.4. a).

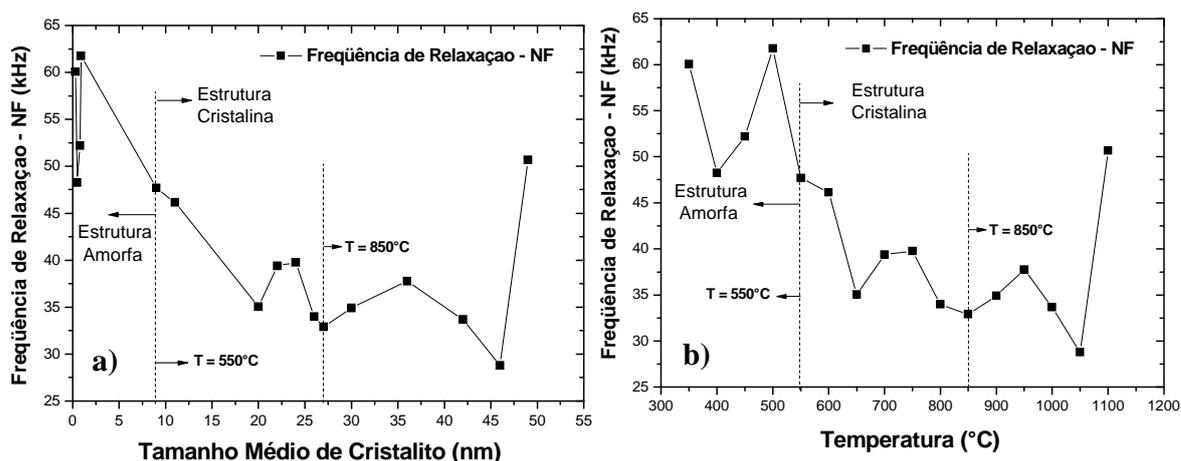


Figura 4.17. Frequência de relaxação obtida pela equação (3.25) em função do tamanho médio de cristalito (item a) e da temperatura de calcinação das nanopartículas (item b) para os nanofluidos com 1% em peso de óxido niobato (KSN) calcinado entre 350 °C e 1100 °C suspensos em butoxietanol, obtidos a temperatura ambiente.

De acordo com a Fig. 4.17 uma diminuição da frequência de relaxação dos nanofluidos com a temperatura de calcinação e com o tamanho médio de cristalito é observada. Provavelmente, com o aumento do tamanho médio de cristalito, o caminho que os portadores de carga tem que se deslocar para alinhar-se ao campo externo é cada vez maior fazendo com que a densidade de carga só acompanhe a alternância do campo para frequências cada vez menores. Nos dois gráficos observa-se regiões distintas de crescimento possivelmente associadas a regiões de variação no *stress* da rede cristalina e/ou transições de fase ou transições de grupos espaciais das nanopartículas modulando as propriedades dos nanofluidos investigados.

4.3.2 Caracterização dielétrica dos nanofluidos

A Figura 4.18 mostra os gráficos da componente real da permissividade, calculado pela equação $\varepsilon^*(\omega) = [j\omega\varepsilon_0\Lambda Z^*(\omega)]^{-1}$, em função da frequência, normalizada pelo fator geométrico, para os nanofluidos com 1% em peso de óxido niobato (KSN) calcinado entre

350°C e 1100°C suspensos em butoxietanol, obtidos a temperatura ambiente. Os pontos no gráfico representam os dados experimentais.

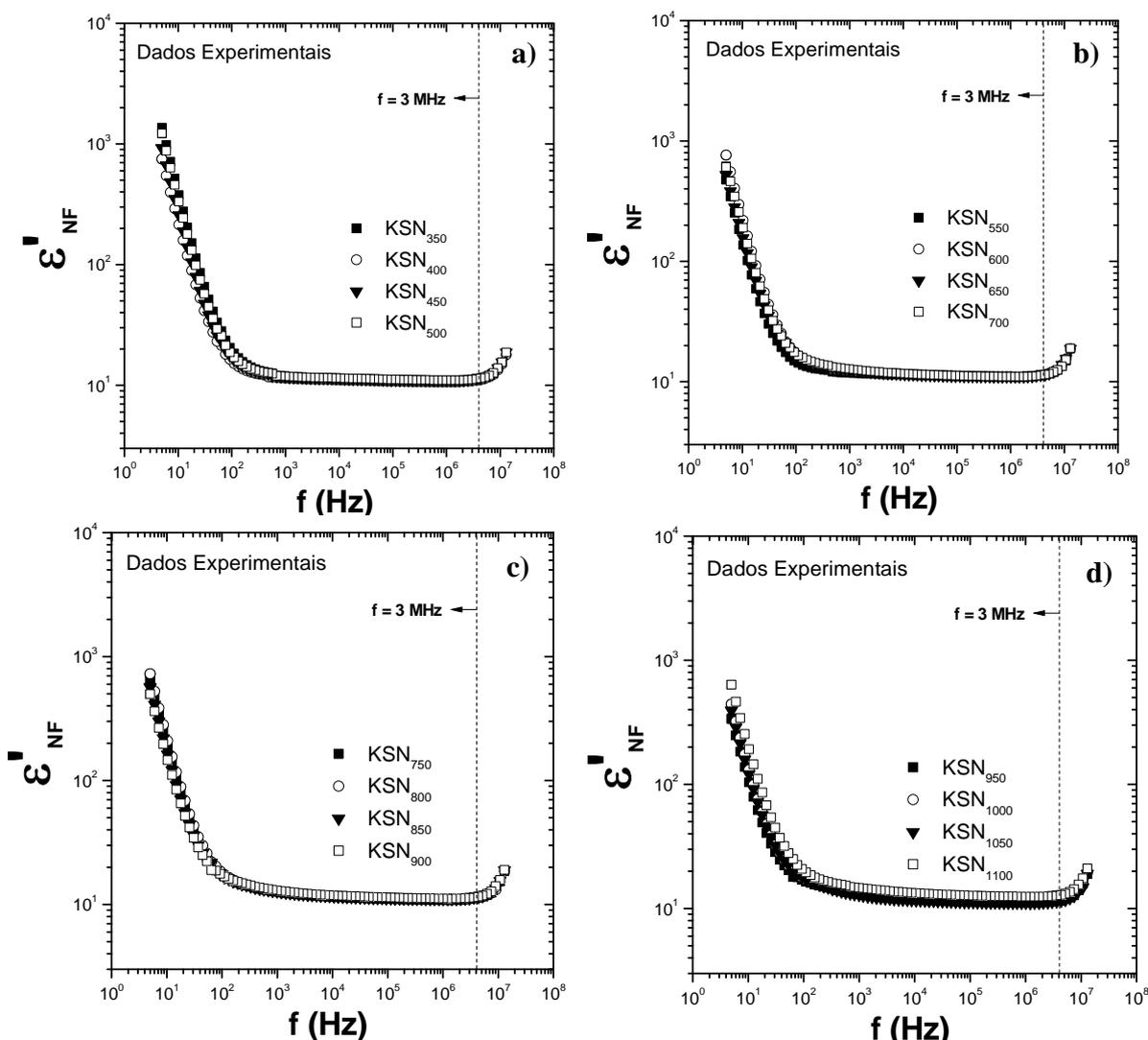


Figura 4.18. Componente real da permissividade em função da frequência de medida para os nanofluidos com 1% em peso de óxido niobato (KSN) calcinado entre a) 350°C e 500°C, b) 550°C e 700°C, c) 750°C e 900°C e d) 950°C e 1100°C, suspensos em butoxietanol, obtidos a temperatura ambiente.

De acordo com a Fig. 4.18, a componente real da permissividade $\epsilon'(\omega)$ apresenta a mesma forma de curva para todas as amostras investigadas indicando que para todas as amostras estão presentes os mesmo mecanismos de polarização sendo que variações na intensidade estão

associadas a quantidade ou mobilidade de portadores. Próximo a frequência de 70 Hz a mudança de comportamento das curvas indica uma possível mudança do tipo de portador majoritário sendo que antes dessa frequência provavelmente os portadores eram íons H^+ do fluido e posterior a tal frequência os portadores passam a ser a densidade eletrônica das moléculas do fluido e das partículas. Para temperaturas acima de 700 °C e dentro do limite de validade do periférico de medida observa-se uma curva quase constante, ou seja, quase independente da frequência.

As Figuras 4.19 a) e b) mostram os gráficos da constante dielétrica ou permissividade relativa dos nanofluidos com 1% em peso de óxido niobato (KSN) calcinado entre 350°C e 1100°C suspensos em butoxietanol, obtidos a temperatura ambiente, em função do tamanho médio de cristalito e da temperatura de calcinação das nanopartículas. A correlação entre tamanho médio de cristalito e temperatura de calcinação foi determinada, ver discussão da Fig. 4.4. a).

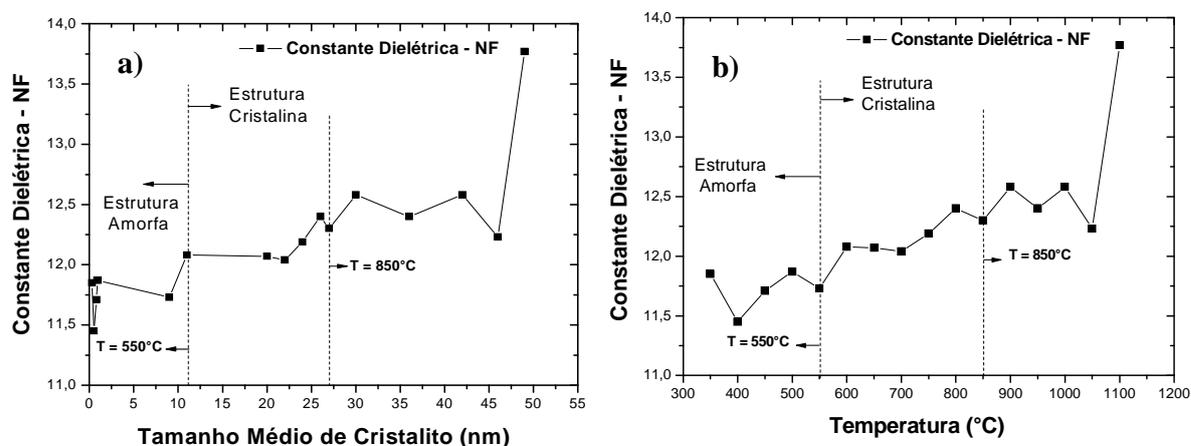


Figura 4.19. Constante dielétrica ou permissividade relativa em função do tamanho médio de cristalito (item a) e da temperatura de calcinação das nanopartículas (item b) para os nanofluidos com 1% em peso de óxido niobato (KSN) calcinado entre 350°C e 1100°C suspensos em butoxietanol, obtidos a temperatura ambiente.

De acordo com a Fig. 4.19, ambos os gráficos apresentam um crescimento da constante dielétrica dos nanofluidos com a temperatura de calcinação e com o tamanho de cristalito. Com o aumento do tamanho de partícula, a fração volumétrica por elas ocupada no nanofluido é maior contribuindo mais intensamente na constante dielétrica efetiva.

Capítulo 4 – Resultados e Discussões

Os gráficos da componente imaginária da permissividade calculado pela equação $\varepsilon''(\omega)=[j\omega\varepsilon_0\Lambda Z^*(\omega)]^{-1}$, em função da frequência, normalizada pelo fator geométrico, para os nanofluidos com 1% em peso de óxido niobato (KSN) calcinado entre 350°C e 1100°C suspensos em butoxietanol são mostrados na Figura 4.20. Os pontos no gráfico representam os dados experimentais.

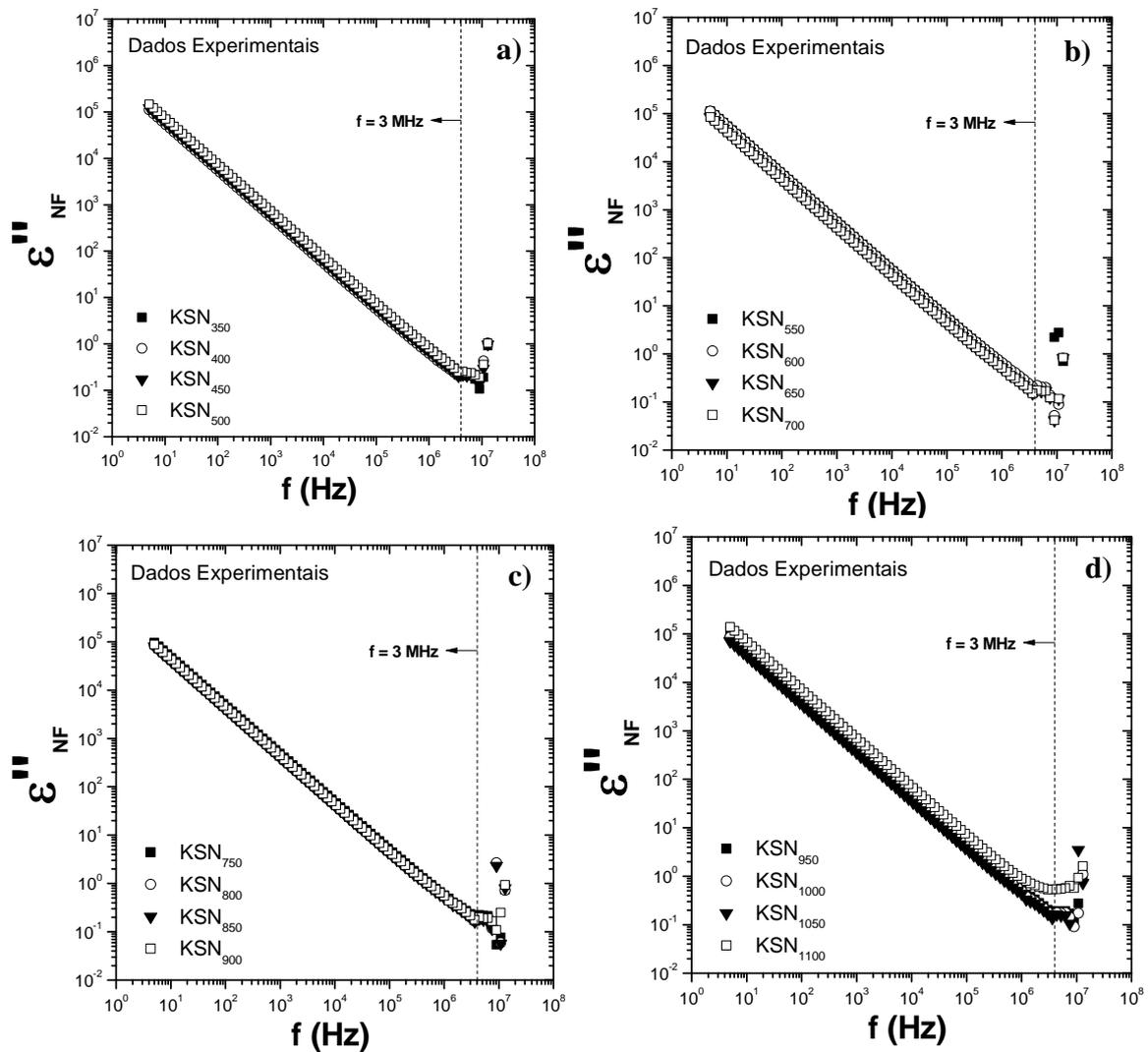


Figura 4.20. Componente imaginária da permissividade em função da frequência de medida para os nanofluidos com 1% em peso de óxido niobato (KSN) calcinado entre a) 350°C e 500°C, b) 550°C e 700°C, c) 750°C e 900°C e d) 950°C e 1100°C, suspensos em butoxietanol, obtidos a temperatura ambiente.

Na Fig 4.20, a componente imaginária da permissividade $\epsilon''(\omega)$, associada as perdas dielétricas, apresenta uma evolução decrescente linearmente com a frequência de medida com valores compreendidos entre 10^{-1} e 10^5 sem valores de máximos. A dispersão anômala para frequências acima de 3 MHz está associada ao limite de validade da célula de medida. Todas as curvas apresentam a mesma forma, decréscimo linear, indicando que para todas as amostras estão presentes os mesmo mecanismos de polarização sendo que variações na intensidade estão associadas a quantidade ou mobilidade de portadores.

4.3.3 Determinação da contribuição dos elementos eletroativos no nanofluido

Para os nanofluidos apresentados na Fig. 4.12, na região de frequência entre 5 Hz e 3 MHz, existe apenas uma contribuição aparente para a impedância associada ao nanofluido ($Z_{NF}^*(\omega)$), porém propõe-se que tal resposta aparente seja a soma da impedância da nanopartícula ($Z_{NP}^*(\omega)$) à impedância do fluido ($Z_F^*(\omega)$). A discussão realizada no item 4.3, análise do nanofluido com apenas uma contribuição, foi realizada para que houvesse uma sistemática de investigação dos componentes do nanofluido.

A Figura 4.21 mostra uma representação equivalente a secção transversal da célula de medida com nanofluido. Os círculos preenchidos representam as nanopartículas de KSN e as figuras elípticas representam as moléculas de fluido butoxietanol.

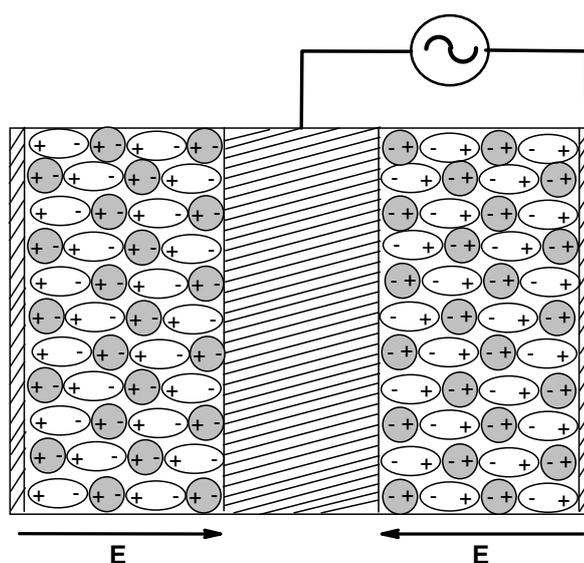


Figura 4.21. Secção transversal da célula de caracterização com nanofluidos no qual os círculos preenchidos representam as nanopartículas e as figuras elípticas representam as moléculas de butoxietanol.

A impedância $Z^*(\omega)$ associada a cada linha de campo elétrico é dada pela equação (4.8), uma vez que a distribuição das nanopartículas no fluido é homogênea e cada nanopartícula ou conjunto de nanopartículas possui moléculas de líquido de ambos os lados.

$$Z^*(\omega) = Z_{NP1}^*(\omega) + Z_{L1}^*(\omega) + Z_{NP2}^*(\omega) + Z_{L2}^*(\omega) + \dots + Z_{NPn}^*(\omega) + Z_{Ln}^*(\omega) \quad (4.8)$$

onde $Z_{NP1}^*(\omega)$, $Z_{NP2}^*(\omega)$ e $Z_{NPn}^*(\omega)$ representa a impedância das nanopartículas 1, 2 e n, respectivamente. $Z_{F1}^*(\omega)$, $Z_{F2}^*(\omega)$ e $Z_{Fn}^*(\omega)$ representa a impedância das moléculas 1, 2 e n do fluido, respectivamente.

Agrupando as parcelas de impedância associadas as nanopartículas e ao fluido obtém-se a equação (4.9).

$$Z^*(\omega) = \sum_{i=1}^n Z_{NPi}^*(\omega) + \sum_{i=1}^n Z_{Fi}^*(\omega) \quad (4.9)$$

A partir da equação (4.9) tem-se que o sistema mostrado na Fig. 21 é equivalente ao sistema mostrado pela Figura 22.

A Fig. 22 mostra uma representação da secção transversal da célula de medida com nanofluido equivalente a Fig. 21.

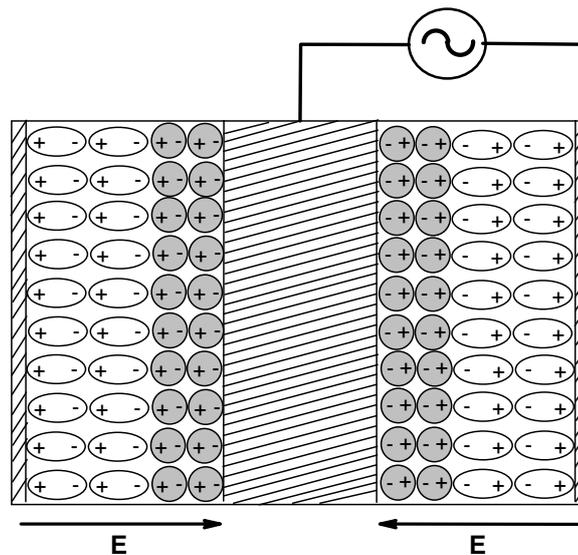


Figura 4.22. Secção transversal da célula de caracterização com os componentes do nanofluido rearranjados.

Para a obtenção das contribuições individuais associadas as nanopartículas (NP) e ao fluido (F) foi utilizado o procedimento de ajuste teórico, similar aquele da Fig 4.15, apenas que considerando as contribuições de impedância do fluido e nanopartículas associados.

Como exemplo, a Figura 4.23 mostra o espectro de impedância, normalizado pelo fator geométrico, para o nanofluido de KSN₄₀₀ onde os pontos representam os dados experimentais e a linha contínua representam as contribuições individuais do fluido e da nanopartícula.

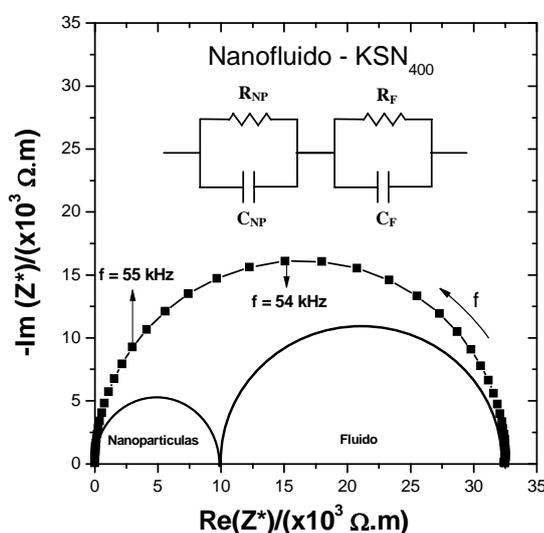


Figura 4.23. Diagrama de impedância modelo para os nanofluidos com 1% em peso de óxido niobato (KSN) calcinado a 400°C suspenso em butoxietanol, obtidos a temperatura ambiente, com a separação, via modelagem numérica, das contribuições dos elementos eletroativos do sistema.

A primeira contribuição exibe a forma de um semicírculo, de menor raio, oriundo das propriedades de relaxação e foi atribuída as nanopartículas do nanofluido que estão em menor quantidade e a segunda contribuição exibe a forma de um semicírculo de maior raio, oriundo das propriedades de relaxação, obtida pela deconvolução dos dados ou modelagem numérica, foi atribuído ao fluido que está com maior massa no nanofluido. Como os dois processos de relaxação ocorrem em frequências muito próximas, diferença próxima a uma ordem de grandeza, observa-se aparentemente apenas um processo de relaxação (item 4.3). A impedância aparente do sistema pode ser escrito como nas equações 4.10 e 4.11 em função das componentes do nanofluido.

$$Z_{NF}^*(\omega) = Z_{NP}^*(\omega) + Z_F^*(\omega) \quad (4.10)$$

$$Z_{NF}^*(\omega) = [Z'_{NP}(\omega) + Z'_F(\omega)] + j[Z''_{NP}(\omega) + Z''_F(\omega)] \quad (4.11)$$

As contribuições individuais foram modeladas através de circuitos elétricos equivalentes (CEE), via programa numérico EQUIVCRT, no qual associou-se em série um circuito tipo $R_{NP}C_{NP}$ em paralelo atribuído as nanopartículas com um circuito tipo R_FC_F em paralelo atribuído ao fluido. Logo é proposto que os nanofluidos podem ser modelados, via circuitos elétricos equivalentes, no qual o circuito é uma associação em série de um circuito RC associado as nanopartículas e outro circuito RC em paralelo associado ao fluido.

Para a validação dos parâmetros elétricos associados a nanopartícula e ao fluido foi simulado as componentes real e imaginária da impedância utilizando a equação de Debye e a equação (4.11) referente a associação de dois circuitos elétricos RC em série como mostrado na equação (4.12).

$$Z_{NF}^*(\omega) = \begin{cases} Z'_{NF}(\omega) = \frac{R_{NP}}{1 + (\omega R_{NP} C_{NP})^2} + \frac{R_F}{1 + (\omega R_F C_F)^2} \\ Z''_{NF}(\omega) = -\frac{R_{NP}(\omega R_{NP} C_{NP})}{1 + (\omega R_{NP} C_{NP})^2} + \frac{R_F(\omega R_F C_F)}{1 + (\omega R_F C_F)^2} \end{cases} \quad (4.12)$$

Os parâmetros utilizados na simulação obtidos a partir da modelagem dos dados via EQUIVCRT, da amostra de KSN₄₀₀, foram $R_{NP} = 2,160 \text{ k}\Omega$ e $C_{NP} = 946,8 \text{ pF}$, para as nanopartículas e $R_F = 30,34 \text{ k}\Omega$ e $C_F = 105 \text{ pF}$, para o fluidos. A equação utilizada foi a equação (4.13). As frequências utilizadas foram aquelas da aquisição dos dados experimentais, ver Apêndice C.

$$Z^*_{NF}(\omega) = \begin{cases} Z'_{NF}(\omega) = \frac{2,160 \times 10^3}{1 + [\omega(2,16 \times 10^3)(946,8 \times 10^{-12})]^2} + \\ + \frac{30,34 \times 10^3}{1 + [\omega(30,34 \times 10^3)(105,0 \times 10^{-12})]^2} \\ Z''_{NF}(\omega) = -\frac{(2,160 \times 10^3)[\omega(2,16 \times 10^3)(946,8 \times 10^{-12})]}{1 + [\omega(2,16 \times 10^3)(946,8 \times 10^{-12})]^2} + \\ + \frac{(30,34 \times 10^3)[\omega(30,34 \times 10^3)(105,0 \times 10^{-12})]}{1 + [\omega(30,34 \times 10^3)(105,0 \times 10^{-12})]^2} \end{cases} \quad (4.13)$$

A Figura 4.24 a) mostra, como modelo, o diagrama de impedância, normalizados pelo fator geométrico, para a amostra KSN₄₀₀. A Figura 4.24 b) mostra as componentes real e imaginária, normalizadas pelo fator geométrico, em função da frequência para a mesma amostra sendo que para ambas as figuras os pontos representam os dados experimentais e a linha cheia a simulação realizada a partir da equação (4.13).

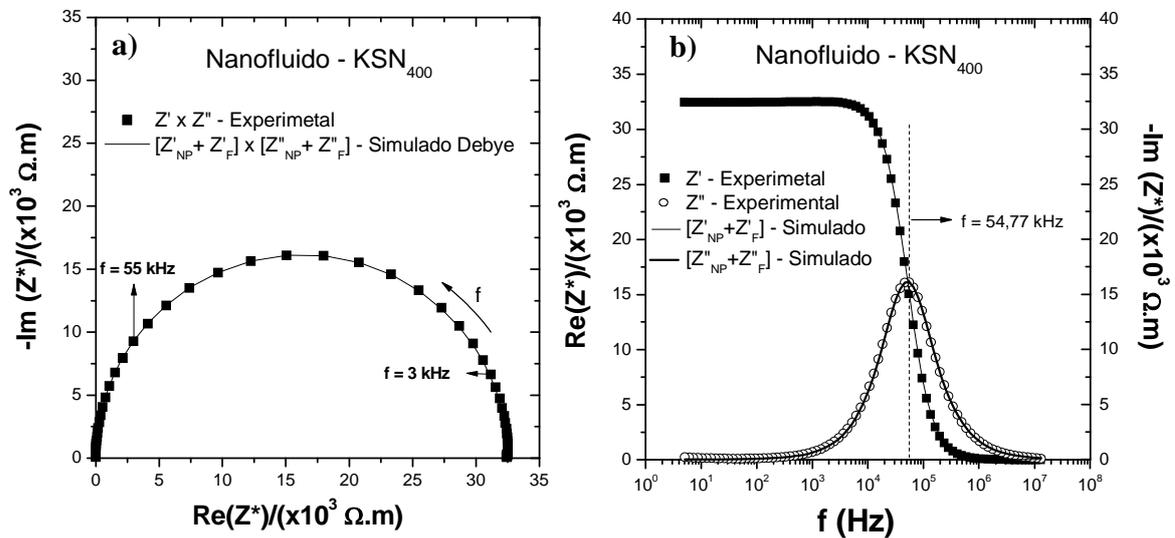


Figura 4.24. a) Diagrama de impedância experimental, pontos, para o nanofluido com KSN₄₀₀ e o diagrama de impedância simulado, via equação de Debye, utilizando os parâmetros elétricos R e C das nanopartículas e do fluido. b) Componente real e imaginária da impedância em função da frequência para o nanofluido com KSN₄₀₀ experimental e simulado, via equação de Debye, utilizando os parâmetros elétricos R e C das nanopartículas e do fluido.

Na Fig 4.24, é possível identificar, por inspeção visual, que não há dois picos na curva da componente imaginária da impedância devido a proximidade das frequências de relaxação e há uma concordância entre os dados experimentais e a simulação realizada validando as simulações e os dados obtidos como parâmetros elétricos das nanopartículas e do fluido. O mesmo procedimento foi realizado para validar os dados dos parâmetros elétricos dos demais nanofluidos.

4.3.4 Circuito elétrico equivalente proposto

Após realizar as modelagens numéricas utilizando o circuito proposto para o nanofluido observou-se que a capacitância associada ao componente fluido (F) do nanofluido, ao ser comparado com a capacitância dos dados experimentais do líquido puro, butoxietanol, apresentava discordância sendo que os valores associados a capacitância do fluido do nanofluido eram superiores ao da capacitância do butoxietanol. Logo, como o nanofluido apresentava características diferenciadas com relação ao líquido puro foi sugerido que o líquido no nanofluido apresenta uma pequena fração adsorvida ou organizada na superfície da nanopartícula contribuindo capacitivamente ao nanofluido. Foram realizados ensaios numéricos e de termogravimetria (Apêndice D) para confirmar tal hipótese. A capacitância extra deve ser associada ao líquido uma vez que tal líquido é organizado e está ligado eletrostaticamente a nanopartículas, mas quimicamente ainda é líquido. Logo é equivalente escrever que a capacitância do fluido (C_F) no nanofluido é uma soma da capacitância do butoxietanol (C_B) com a capacitância do fluido adsorvido na nanopartícula (C_{Ads}) como mostrado na equação (4.14).

$$C_F = C_B + C_{Ads} \quad (4.14)$$

De acordo com a teoria de capacitores, em específico a teoria de soma de capacitores, como a capacitância do fluido é maior que a capacitância do butoxietanol ($C_F > C_B$), a associação entre a capacitância do butoxietanol com a capacitância do líquido adsorvido deve ser necessariamente em paralelo ($C_F^{-1} = C_B^{-1} + C_{Ads}^{-1}$). De fato o aumento do valor de

capacitância associada ao fluido (C_F) com relação ao valor de permissividade associado ao butoxietanol (C_B) deve-se ao fenômeno de permissividade de excedente, ver Apêndice E.

As Figuras 4.25 a) e b) mostram os circuitos elétricos equivalentes propostos para modelar numericamente a resposta de impedância do nanofluido.

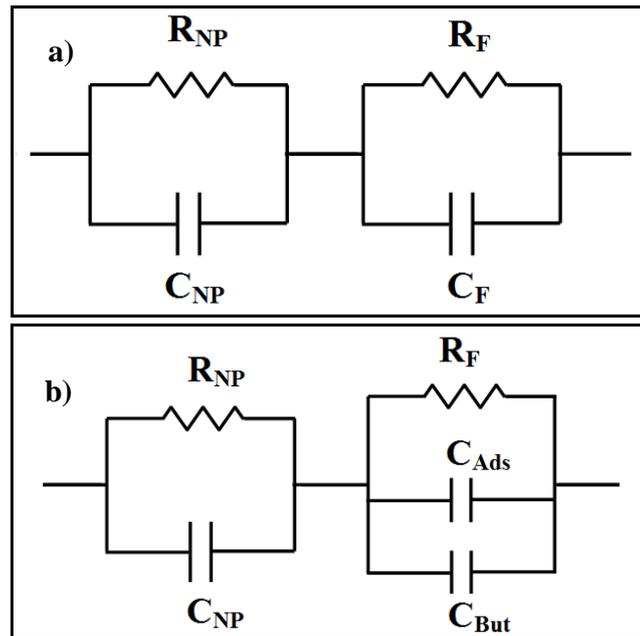


Figura 4.25. a) e b) Circuitos elétricos equivalentes propostos para modelar numericamente a resposta de impedância dos nanofluidos investigados.

4.4 Caracterização Elétrica e Dielétrica das Nanopartículas de KSN

4.4.1 Parâmetros elétricos e dielétricos das nanopartículas de KSN

Os valores da resistência das nanopartículas (R_{NP}) e capacitância das nanopartículas (C_{NP}), obtidos através da deconvolução do diagrama de impedância dos nanofluidos (Fig. 4.12), de acordo com a discussão da Fig. 4.23 e utilizando o circuito proposto na Fig. 4.25 b), são listados Tabela 4.7. A frequência de relaxação das nanopartículas (f_0) foi calculada utilizando-se a equação (3.25). Os valores de resistência do fluido (R_F), capacitância absorvida (C_{Ads}) e capacitância do butoxietanol (C_B), obtidos na deconvolução do diagrama, são listadas no Apêndice F.

Foram realizadas medidas de termogravimetria para avaliar a temperatura e a quantidade em que as moléculas adsorvidas nas nanopartículas se desorvem da superfície do material. O resultado para o KSN_{1000} encontra-se no Apêndice D.

Tabela 4.7. Parâmetros: resistência (R), capacitância (C), frequência de relaxação calculada (f_0) e qui-quadrado (χ^2) das nanopartículas de KSN.

Código	Temperatura (°C)	Nanopartículas			
		χ^2 *	R_{NP} (k Ω)	C_{NP} (pF)	f_0 (kHz)
KSN ₃₅₀	350	$1,2 \times 10^{-2}$	1,550	1057	97,14
KSN ₄₀₀	400	$1,6 \times 10^{-3}$	2,160	946,8	77,82
KSN ₄₅₀	450	$4,2 \times 10^{-2}$	3,330	1305	36,63
KSN ₅₀₀	500	$7,2 \times 10^{-2}$	1,260	1181	107,0
KSN ₅₅₀	550	$1,4 \times 10^{-2}$	2,300	888,2	77,91
KSN ₆₀₀	600	$1,2 \times 10^{-2}$	4,004	523,3	75,96
KSN ₆₅₀	650	$7,2 \times 10^{-4}$	5,890	483,0	55,94
KSN ₇₀₀	700	$6,5 \times 10^{-2}$	1,560	1127	90,55
KSN ₇₅₀	750	$1,4 \times 10^{-4}$	2,940	1195	45,30
KSN ₈₀₀	800	$1,3 \times 10^{-2}$	3,696	716,5	60,10
KSN ₈₅₀	850	$1,3 \times 10^{-2}$	4,240	1056	35,55
KSN ₉₀₀	900	$1,5 \times 10^{-2}$	3,246	816,8	60,03
KSN ₉₅₀	950	$1,2 \times 10^{-5}$	1,482	1235	86,96
KSN ₁₀₀₀	1000	$7,2 \times 10^{-4}$	3,212	740,6	66,91
KSN ₁₀₅₀	1050	$1,4 \times 10^{-2}$	1,783	1524	58,57
KSN ₁₁₀₀	1100	$1,3 \times 10^{-2}$	1,724	3634	25,40

* Valor do teste qui-quadrado associada a matriz qui-quadrado.

Os parâmetros físicos foram calculados via modelagem numérica dos dados, utilizando o programa numérico EQUIVCRT e os circuitos elétricos equivalentes propostos na Fig 4.25.

4.4.2 Validação dos parâmetros elétricos e dielétricos das nanopartículas

No item 4.3.3 a contribuição individual do fluido (F) e das nanopartículas (NP) foi obtido. Para tanto um circuito elétrico equivalente foi proposto. Os parâmetros referentes a R e

C das nanopartículas listados na Tab. 4.6 foram validados através do seguinte procedimento. Foram comparados os dados experimentais de permissividade dielétrica do butoxietanol, $\epsilon_B^{EXPERIMENTAL}$, com os dados simulados pela equação de Debye do butoxietanol, $\epsilon_B^{SIMULADO}$, obtidos a partir da resistência e capacitância determinados via modelagem numérica. Se os dados obtidos possuem significado físico, então espera-se que $\epsilon_B^{SIMULADO} = \epsilon_B^{EXPERIMENTAL}$ e que $\epsilon_{NF}^{SIMULADO} = \epsilon_B^{SIMULADO} + \epsilon_{NP}^{SIMULADO}$ para o maior intervalo de frequência.

A Figura 4.26 a) mostra a componente real da permissividade e a curva de simulação em função da frequência de medida para o butoxietanol e a Figura 4.26 b) mostra a componente imaginária da permissividade e a curva de simulação em função da frequência para o butoxietanol. Os pontos do diagrama representam os dados experimentais, enquanto que a linha cheia representa a curva simulada.

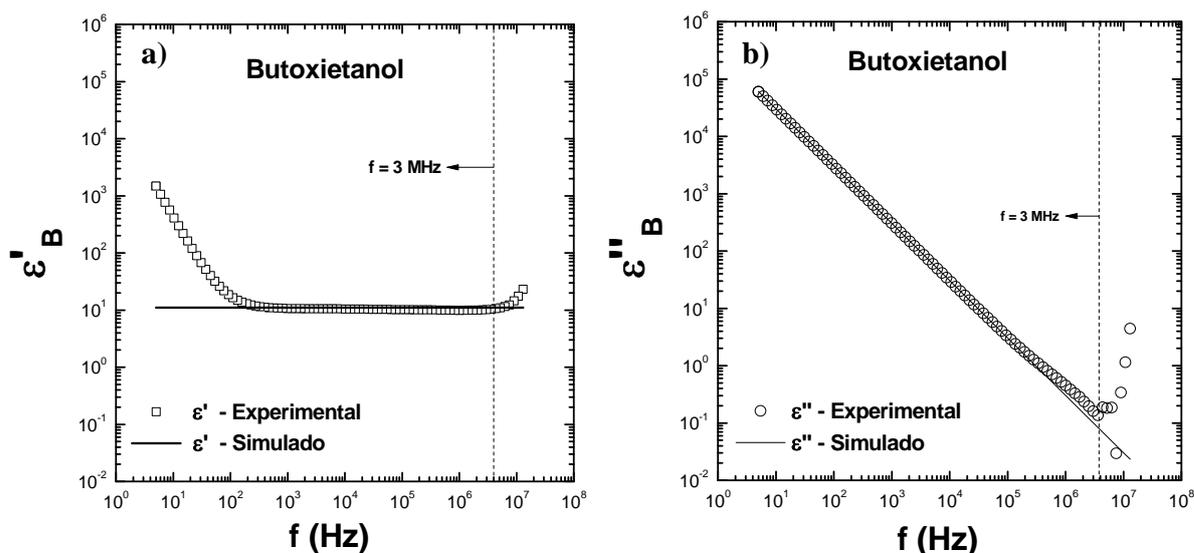


Figura 4.26. a) Componente real da permissividade em função da frequência para o butoxietanol experimental e simulado. b) Componente imaginária da permissividade em função da frequência para o butoxietanol experimental e simulado.

De acordo com a Fig. 4.26, há uma concordância entre os dados experimentais e a simulação dos dados para o butoxietanol na região de alta frequência até 200 Hz. Abaixo desta frequência muda-se o mecanismo de polarização dominante o que não pode ser previsto pela simulação via equação de Debye. A simulação foi realizada utilizando os valores de $R_B = 38,93$ k Ω e $C_B = 89,75$ pF correspondentes ao circuito da Fig. 4.25 b) referentes a amostra KSN₈₀₀. Os

dados de impedância foram simulados para o mesmo intervalo de frequência da medida experimental utilizando a equação de Debye (3.14) e transformado em permissividade através da equação (3.17). Como o nanofluido é constituído apenas por dois componentes, logo se o primeiro componente apresenta os dados semelhantes aos dados experimentais do butoxietanol conseqüentemente a contribuição restante é referente às nanopartículas, como previsto na simulação.

A Figura 4.27 a) mostra a componente real da permissividade e a curva de simulação em função da frequência de medida para o nanofluido com KSN₈₀₀ e a Figura 4.27 b) mostra a componente imaginária da permissividade e a curva de simulação em função da frequência para o nanofluido com KSN₈₀₀. Os pontos do diagrama representam os dados experimentais, enquanto que a linha cheia representa a curva simulada.

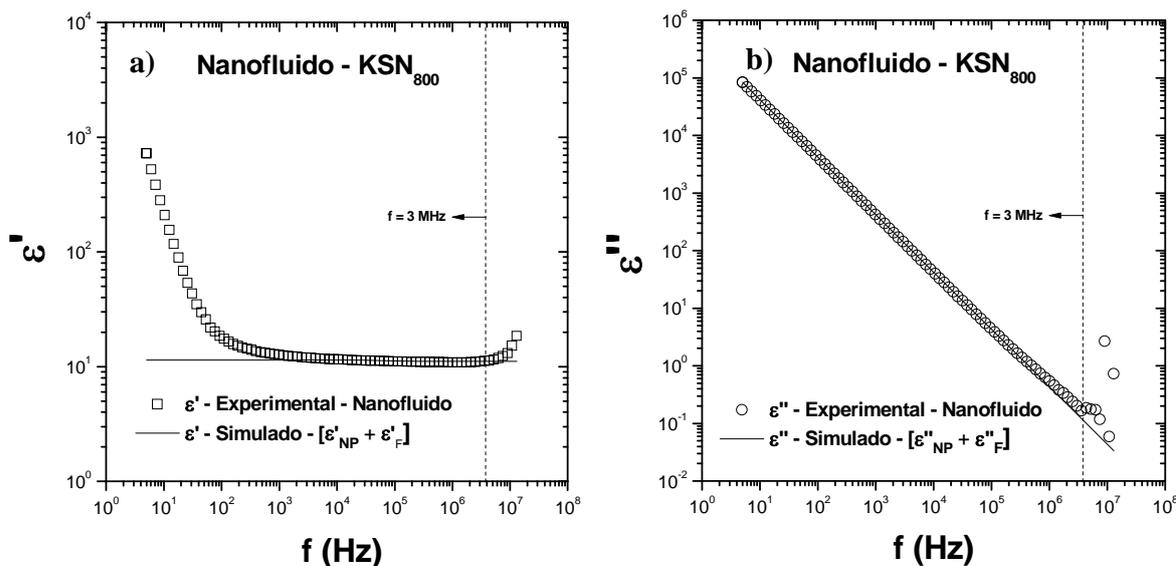


Figura 4.27. a) Componente real da permissividade em função da frequência para o nanofluido com KSN₈₀₀ experimental e simulado. b) Componente imaginária da permissividade em função da frequência para o nanofluido com KSN₈₀₀ experimental e simulado.

De acordo com a Fig 4.27, identifica-se uma concordância entre os dados experimentais e a simulação dos dados para o nanofluido com KSN₈₀₀ na região de alta frequência até 200 Hz. Abaixo desta frequência muda-se o mecanismo de polarização dominante o que não pode ser previsto pela simulação. A simulação foi realizada utilizando os valores de $R_{NP} = 3,695 \text{ k}\Omega$ e $C_{NP} = 716,5 \text{ pF}$ e $R_F = R_B = 38,93 \text{ k}\Omega$, $C_F = [C_B = 89,75 \text{ pF} + C_{Ads} = 24,90$

pF], correspondentes ao circuito da Fig. 4.25 b) referentes a amostra KSN₈₀₀. Os dados de impedância foram simulados para o mesmo intervalo de frequência da medida experimental utilizando a equação de Debye (3.14) e transformado em permissividade através da equação (3.17). Como o nanofluido é constituído por apenas dois componentes, se o primeiro componente apresenta os dados semelhantes aos dados experimentais do butoxietanol e a soma das contribuições é semelhante aos dados experimentais do nanofluido, conseqüentemente a contribuição restante é referente às nanopartículas, como previsto na simulação.

As Fig 4.26 a) e b) e as Fig 4.27 a) e b) mostram a validação dos parâmetros elétricos para uma amostra específica, (KSN₈₀₀), uma vez que há a concordância entre os valores simulados a partir dos parâmetros elétricos com os dados experimentais para a grande parte do espectro de frequência, porém foram realizados os mesmos procedimentos e as mesmas validações para as demais amostras investigadas e resultados semelhantes foram obtidos.

4.4.3 Determinação de $Z'(\omega)$ e $Z''(\omega)$ para as nanopartículas de KSN

Utilizando a equação de Debye (3.14) e os parâmetros elétricos resistência e capacitância listados na Tab. 4.6, foi possível recuperar as componentes real e imaginária para o mesmo intervalo de frequências experimentais, ver Apêndice C.

Como exemplo, a Figura 4.28 mostra o diagrama de impedância, normalizados pelo fator geométrico, da nanopartícula de óxido niobato (KSN) calcinada a 1100°C. Os valores de R_{NP} e C_{NP} utilizados para a simulação encontram-se na Tab. 4.6.

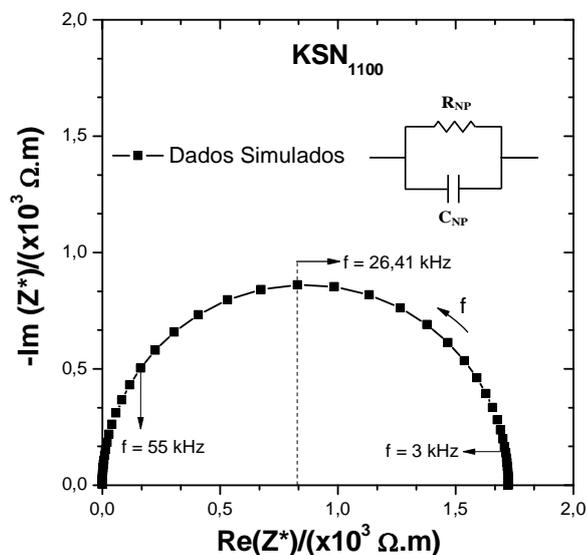


Figura 4.28. Diagrama de impedância da nanopartícula de óxido niobato (KSN) calcinada a 1100°C.

A Figura 4.29 mostra os diagramas de impedância, normalizados pelo fator geométrico, das nanopartículas de óxido niobato (KSN) calcinados entre 350°C e 1100°C. Os dados de impedância foram simulados para o mesmo intervalo de frequência das medidas experimentais (Apêndice C) utilizando-se a equação de Debye (3.14) e os dados de resistência e capacitância para nanopartículas listados na Tab. 4.6.

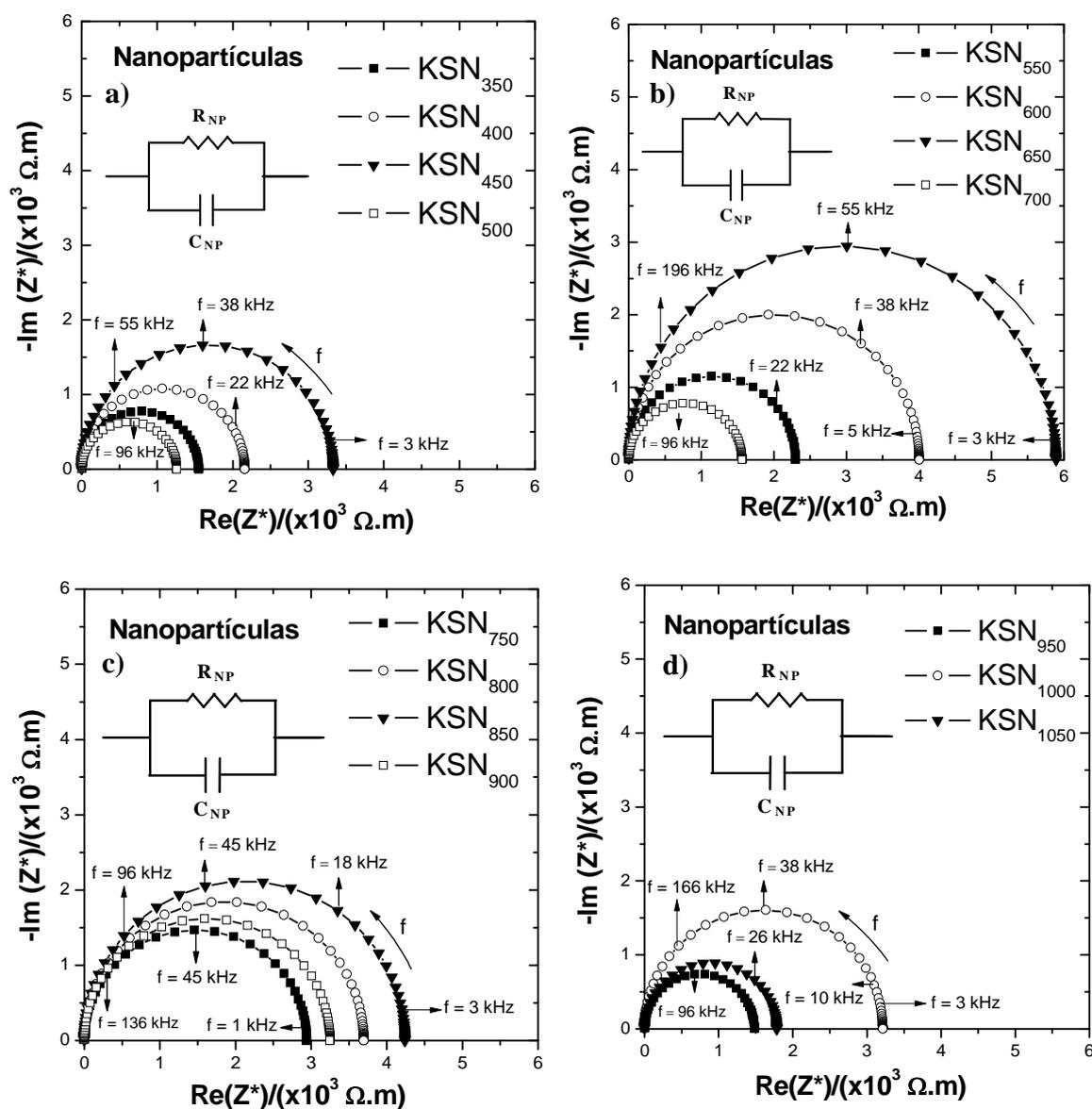


Figura 4.29. Diagramas de impedância das nanopartículas de óxido niobato (KSN) calcinado entre a) 350°C e 500°C, b) 550°C e 700°C, c) 750°C e 900°C e d) 950°C e 1100°C.

Para as nanopartículas, Fig. 4.29, na região de frequência entre 5 Hz e 3 MHz, identifica-se apenas uma contribuição aparente caracterizada por um semicírculo oriundo das propriedades de relaxação das nanopartículas. A análise das curvas mostra que os semicírculos não apresentam rebaixamento em relação ao eixo das abscissas indicando a presença de apenas uma frequência de relaxação.

A Figura 4.30 mostra os gráficos da componente real da impedância em função da frequência, normalizada pelo fator geométrico, para as nanopartículas de óxido niobato (KSN) calcinado entre 350°C e 1100°C. Os pontos no gráfico representam os dados simulados utilizando-se os parâmetros R e C listados na Tab. 4.7 de acordo com a equação de Debye (3.14). O conjunto de frequências angulares (ω) utilizado está listado no Apêndice C.

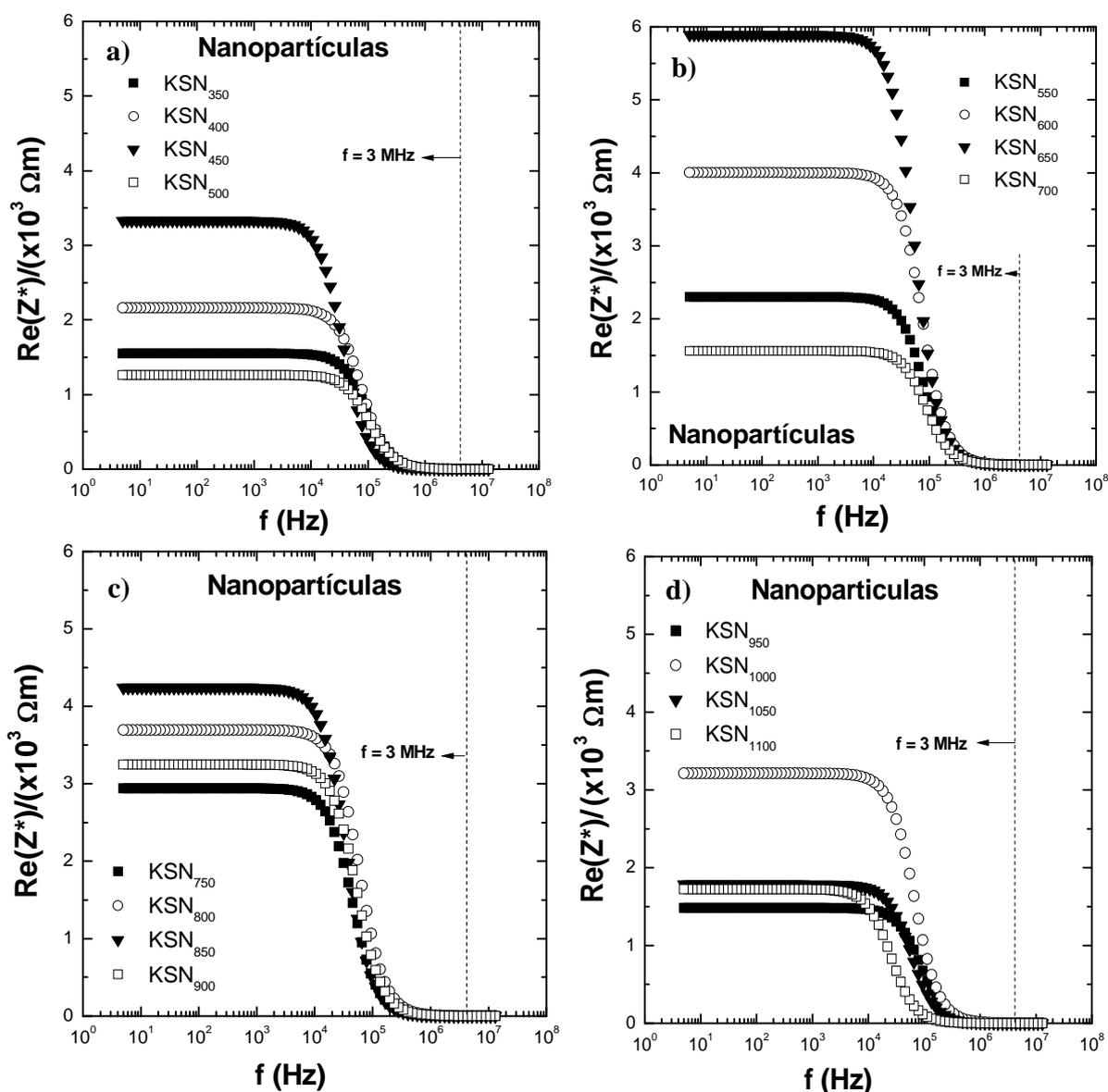


Figura 4.30. Componente real da impedância em função da frequência de medida para as nanopartículas de óxido niobato (KSN) calcinado entre a) 350°C e 500°C, b) 550°C e 700°C, c) 750°C e 900°C e d) 950°C e 1100°C.

De acordo com a Fig 4.30, a componente real da impedância $Z'(\omega)$ apresenta a mesma forma de curva para todas as amostras investigadas sendo tais curvas idênticas para frequências acima de 100 kHz. Para a região de baixas frequências ($100 < \text{kHz}$) as curvas continuam com a mesma forma, porém com valores diferentes indicando que o mecanismo é o mesmo, mas com quantidade ou mobilidade de portadores diferentes.

De acordo com a Tab. 4.6, a Figura 4.31 mostra os gráficos da resistência normalizada, obtida via modelagem numérica dos dados, para as nanopartículas em função do tamanho médio de cristalito (item a) e temperatura de calcinação (item b). A correlação entre tamanho médio de cristalito e temperatura de calcinação foi determinada, ver discussão da Fig. 4.4. a). Os pontos no gráfico representam os dados simulados.

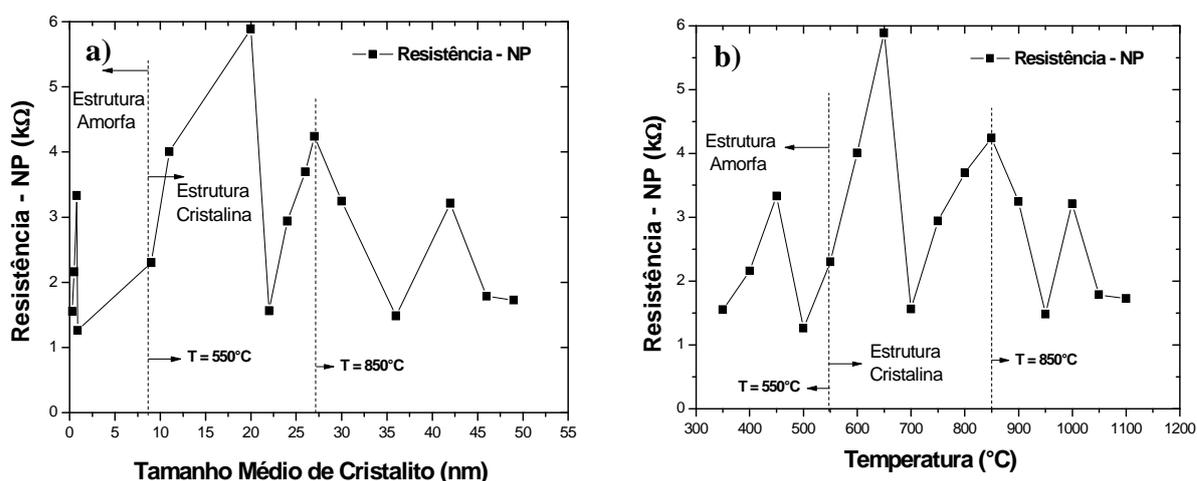


Figura 4.31. Resistência das nanopartículas em função do tamanho médio de cristalito (item a) e da temperatura de calcinação (item b).

Na Fig 4.31 a) é possível identificar regiões de crescimento e decréscimo da resistência das nanopartículas em função da temperatura e no na Fig. 4.31 b) é possível identificar as mesmas regiões de crescimento e decréscimo da resistência em função do tamanho de cristalito. Tais regiões podem estar associadas a variações no *stress* da rede cristalina e o decréscimo da energia de *gap* não é predominante na determinação da evolução de tal parâmetro. Tal evolução sugere que a interação portador/rede cristalina (mecanismo de condução tipo *small polaron holpping*) seja a maior responsável pelos valores observados.

Mesmo que o material seja o mesmo tal variação de resistência é particular de cada fase que pode apresentar fase ou grupo espacial diferente.

A Figura 4.32 mostra os gráficos da componente imaginária da impedância em função da frequência, normalizada pelo fator geométrico, para as nanopartículas de óxido niobato (KSN) calcinado entre 350°C e 1100°C. Os pontos no gráfico representam os dados simulados utilizando-se os parâmetros R e C listados na Tab. 4.7 de acordo com a equação de Debye (3.14). O conjunto de frequências angulares (ω) utilizado está listado no Apêndice C.

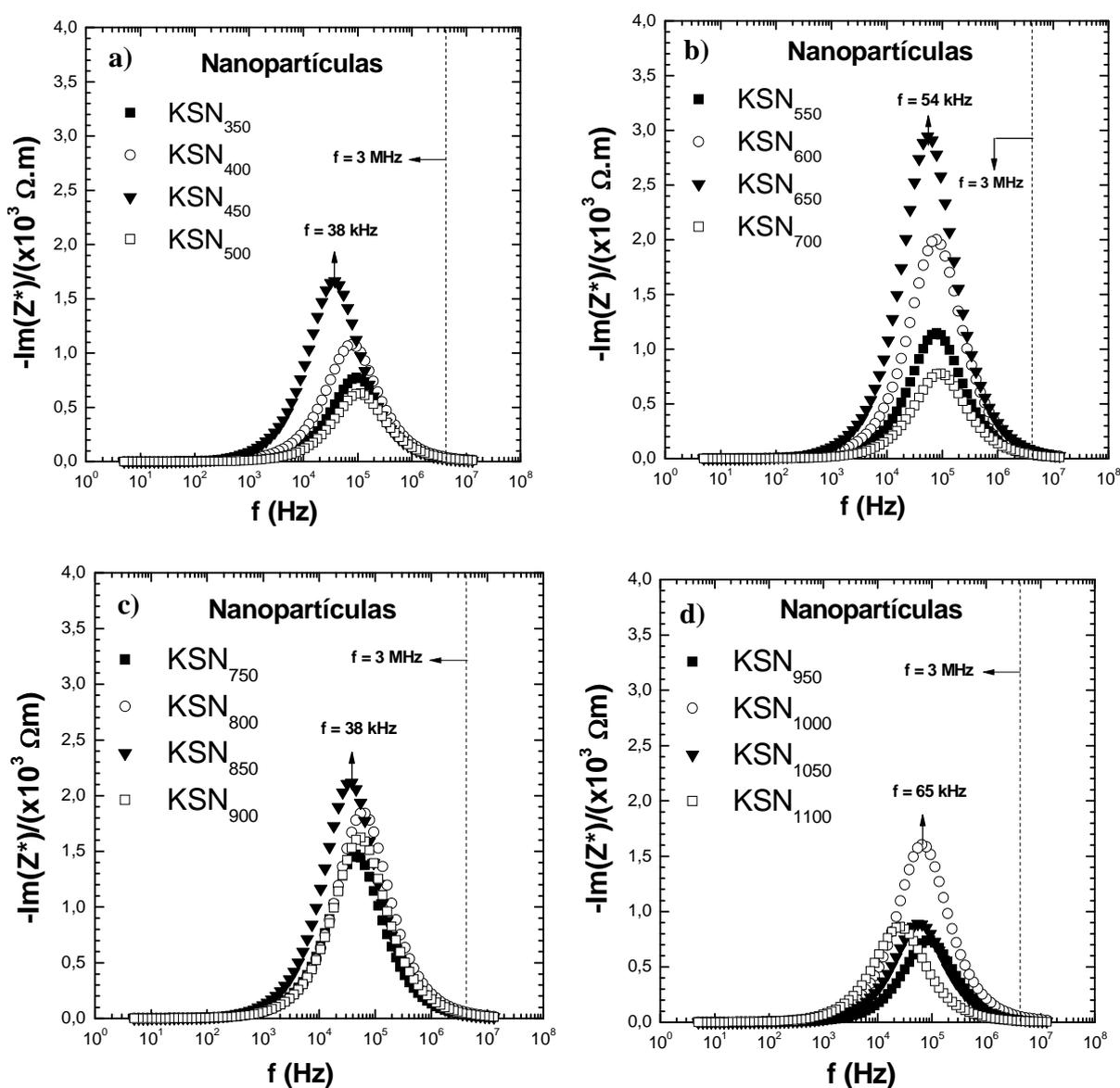


Figura 4.32. Componente imaginária da impedância em função da frequência de medida para as nanopartículas de óxido niobato (KSN) calcinado entre a) 350°C e 500°C, b) 550°C e 700°C, c) 750°C e 900°C e d) 950°C e 1100°C.

De acordo com a Fig. 4.32, a componente imaginária da impedância $Z''(\omega)$ apresenta apenas um ponto de máximo simétrico na curva no intervalo investigado. Por inspeção visual, o ponto de máximo está posicionado na frequência em torno da frequência de relaxação. Tal máximo coincide com o ponto de inflexão da curva para a componente real da impedância, $Z'(\omega)$, e está associado ao efeito de polarização devido a orientação dipolar de carga espacial. Todos os valores de frequência de relaxação ficaram compreendidos no intervalo de 35 kHz a 110 kHz, variação ocorrida em decorrência da variação no tamanho de partículas e cristalinidade das partículas.

A Figura 4.33 mostra a evolução da frequência de relaxação (f_0) das nanopartículas calculada pela equação (3.25) utilizando os dados de R e C, obtidos via modelagem numérica dos dados em função do tamanho médio de cristalito (item a) e temperatura de calcinação da nanopartículas (item b). A correlação entre tamanho médio de cristalito e temperatura de calcinação foi determinada, ver discussão da Fig. 4.4. a). Os pontos no gráfico representam os dados calculados.

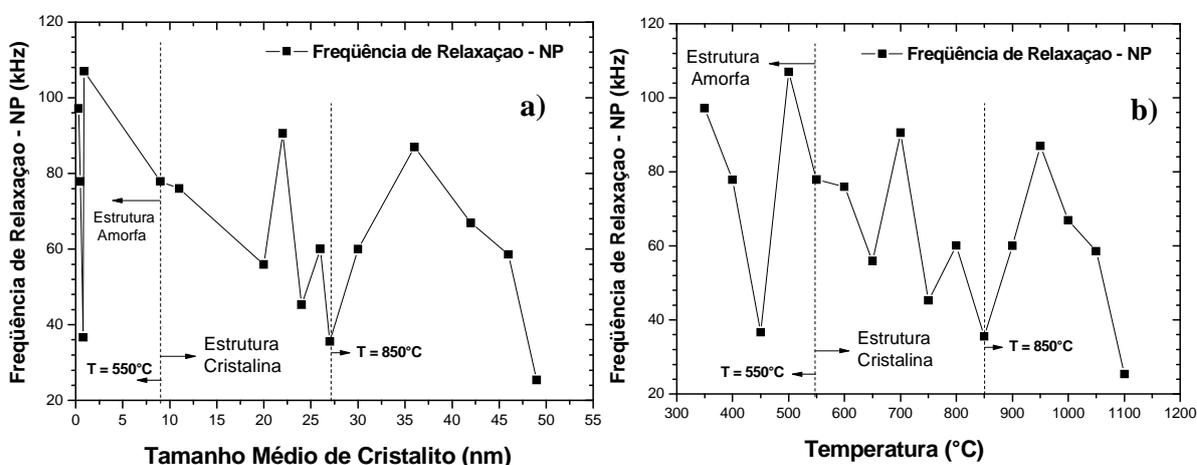


Figura 4.33. Frequência de relaxação obtida pela equação (3.25) em função do tamanho médio de cristalito (item a) e da temperatura de calcinação (item b) para as nanopartículas de óxido niobato (KSN) calcinado entre 350°C e 1100°C.

Em ambos os itens da Fig. 33 identificar regiões de decrescimento da frequência de relaxação em função do crescimento da temperatura e do tamanho de cristalito possivelmente associadas a regiões de variação no stress da rede cristalina. Com o aumento do tamanho de partícula, o caminho que a densidade de carga precisa se desloca para alinhar-se ao campo

externo passa a ser maior fazendo com que a densidade só acompanhe a alternância do campo para frequências cada vez menores além do fato que densidade de cargas superficiais pode influenciar no efeito global.

A Figura 4.34 mostra a evolução da componente imaginária do módulo elétrico para as nanopartículas de KSN, calcinado entre 350 °C e 1100 °C, em função da frequência de medida calculada pela equação (3.27). Os pontos no gráfico representam os dados simulados utilizando-se os parâmetros R e C listados na Tab. 4.7 de acordo com a equação de Debye (3.14) e equação (3.15). O conjunto de frequências angulares (ω) utilizado está listado no Apêndice C.

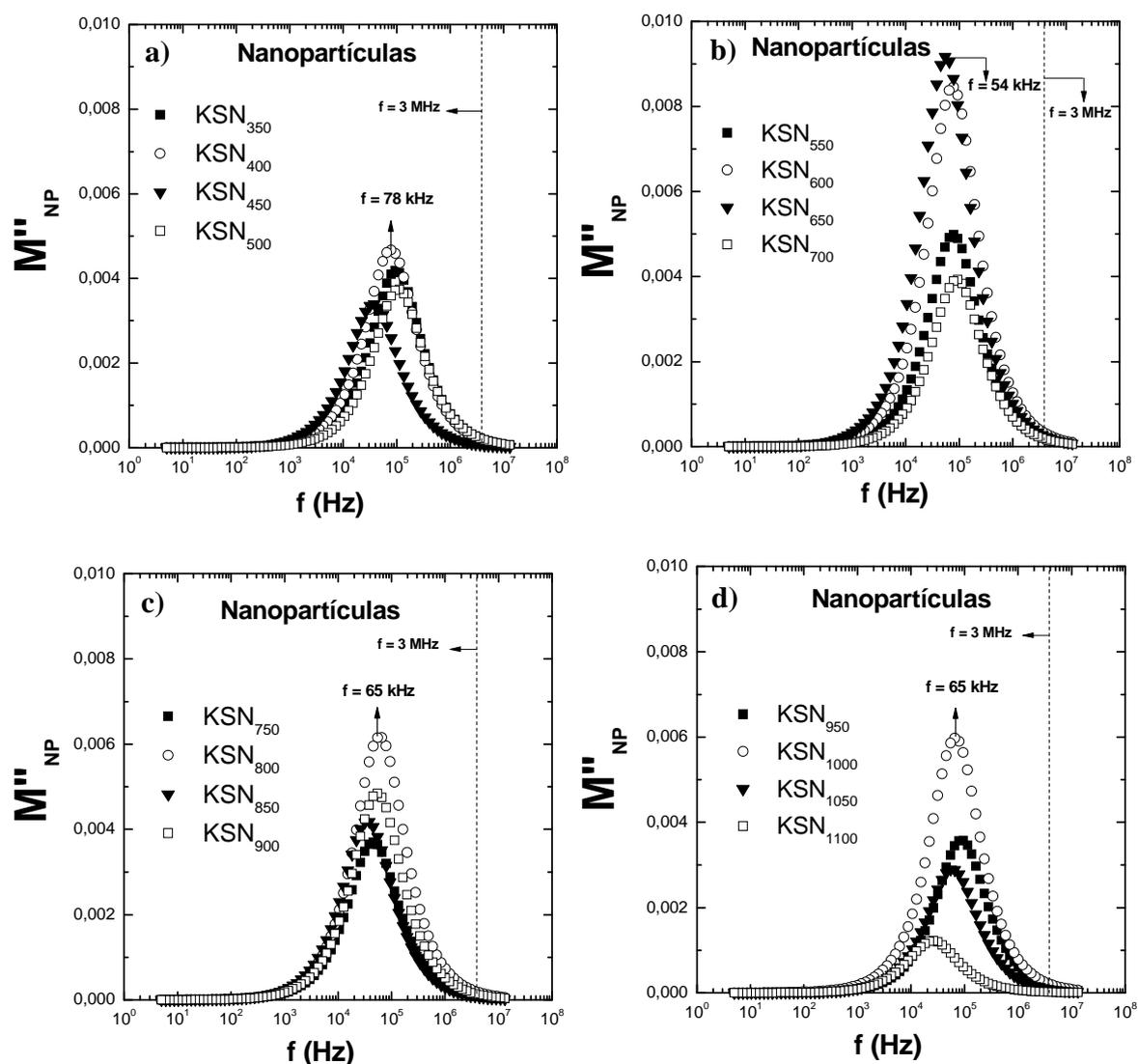


Figura 4.34. Componente imaginária do módulo elétrico em função da frequência para as nanopartículas de óxido niobato (KSN) calcinado entre a) 350°C e 500°C, b) 550°C e 700°C, c) 750°C e 900°C e d) 950°C e 1100°C.

De acordo com a Fig. 4.34, no intervalo de frequência investigado, observa-se apenas um ponto de máximo na curva da componente imaginária do módulo elétrico indicando a presença de apenas um processo de polarização. Tal processo está associado, provavelmente, a orientação dipolar de carga espacial na superfície da nanopartícula. Todos os valores de máximo na curva apresentaram valores compreendidos dentro do intervalo de 0,003 e 0,01 e as frequências correspondentes ao ponto de máximo da curva estão próximos as frequências de relaxação das nanopartículas listadas na Tab. 4.6.

4.4.4 Caracterização dielétrica das nanopartículas

A Figura 4.35 mostra os gráficos da componente real da permissividade em função da frequência, normalizada pelo fator geométrico, para as nanopartículas de óxido niobato (KSN) calcinado entre 350°C e 1100°C. Os pontos no gráfico representam os dados simulados utilizando-se os parâmetros R e C listados na Tab. 4.7 de acordo com a equação de Debye (3.14) e equação (3.17). O conjunto de frequências angulares (ω) utilizado está listado no Apêndice C.

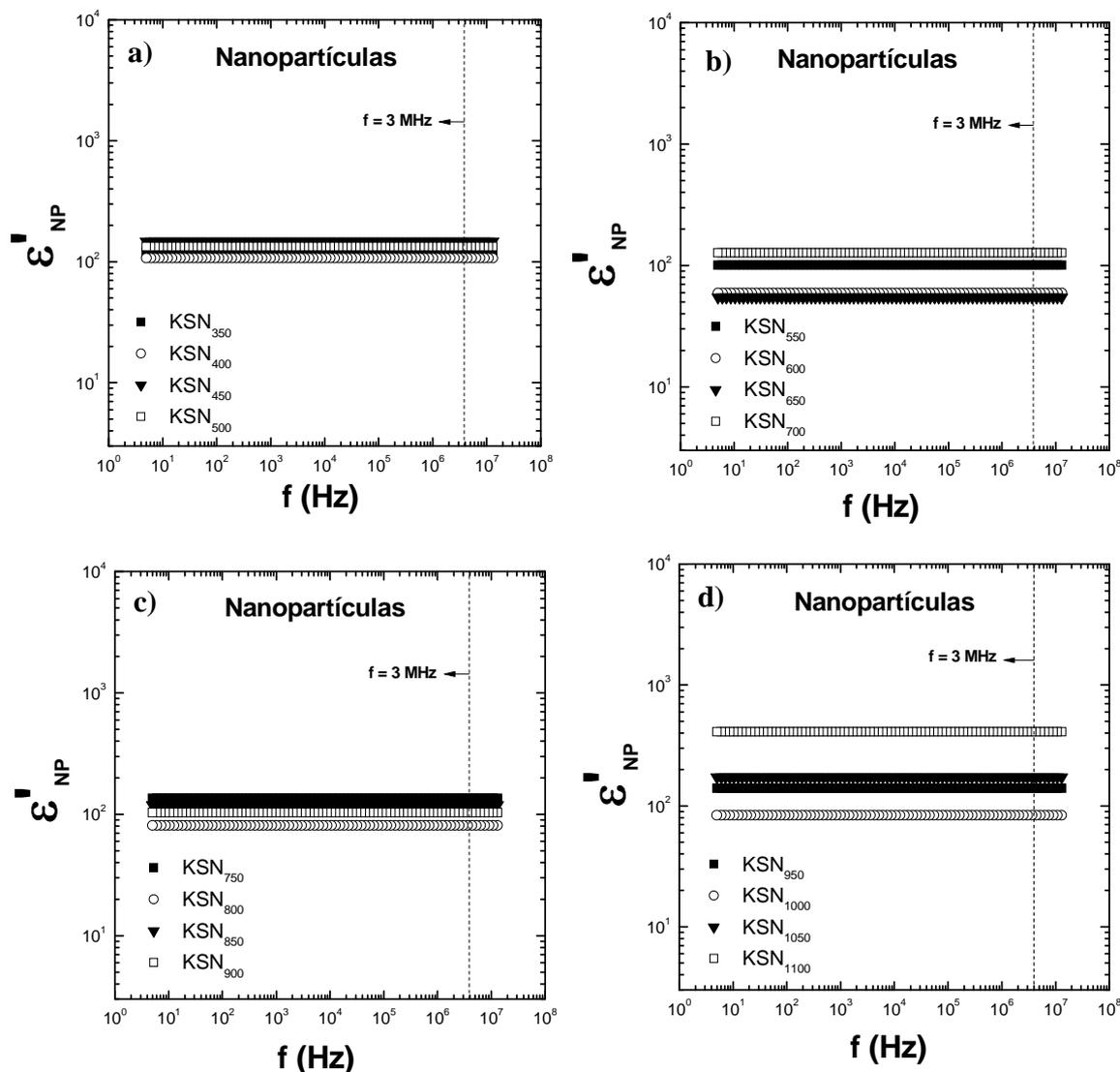


Figura 4.35. Componente real da permissividade ($\epsilon'(\omega)$) em função da frequência de medida para as nanopartículas de óxido niobato (KSN) calcinado entre a) 350°C e 500°C, b) 550°C e 700°C, c) 750°C e 900°C e d) 950°C e 1100°C.

De acordo com a Fig. 4.35, a componente real da permissividade $\epsilon'(\omega)$ mostra-se independente da frequência de medida e todas as curvas apresentam a mesma forma indicando que estão presentes os mesmos mecanismos de polarização majoritários. Como a curva apresenta uma evolução sem alterações de inclinação conclui-se que existe um mecanismo de polarização majoritário associado a organização das cargas espaciais. Este resultado está de acordo com a presença de apenas um pico nas curvas $-\text{Im}(Z^*) \times f$ e $M'' \times f$, Fig. 4.32 e 4.34 respectivamente. As variações de magnitude podem estar associadas a variações na quantidade

de portadores, tal variação foi identificada na evolução dos valores de resistência das nanopartículas (Fig. 4.31), ou mobilidade de portadores. Para valores de permissividade maiores que 100 possivelmente há a formação de domínios ferroelétricos nas nanopartículas sendo estes domínios responsáveis pela intensidade deste parâmetro.

A Figura 4.36 mostra os gráficos da permissividade dielétrica ou permissividade relativa das nanopartículas de óxido niobato (KSN) calcinado entre 350°C e 1100°C. A correlação entre tamanho médio de cristalito e temperatura de calcinação foi determinada, ver discussão da Fig. 4.4. a).

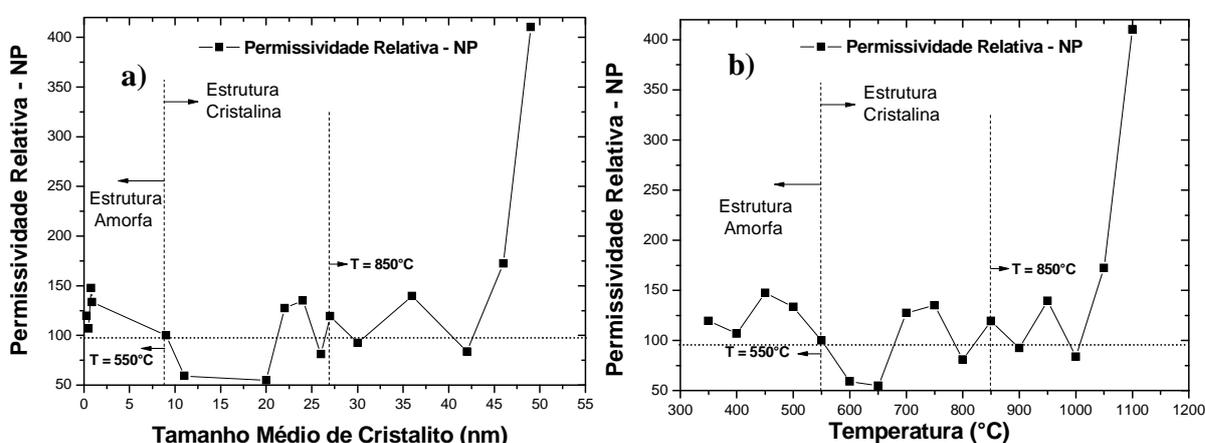


Figura 4.36. Permissividade relativa em função do tamanho médio de cristalito (item a) e da temperatura de calcinação das nanopartículas (item b) para as nanopartículas de óxido niobato (KSN) calcinado entre 350°C e 1100°C.

De acordo com a Fig 4.36 a) e b) é possível identificar para ambos os gráficos apenas uma região de decrescimento bem definida e regiões com flutuações da permissividade dielétrica das nanopartículas em função da temperatura de calcinação e com o tamanho de cristalito. Possivelmente as flutuações observadas nos valores da constante dielétrica estão associadas a transições de fase das amostras investigadas. Com o aumento do tamanho do tamanho de cristalito, Fig. 4.4 a), possivelmente existe a formação de domínios ferroelétricos responsáveis por conferir as partículas um caráter ferroelétrico e observa-se tal formação para as amostras com constante dielétrica maiores que 100. Isso ocorre para amostras cujos pontos encontram-se acima da linha tracejada.

A Figura 4.37 mostra os gráficos da componente imaginária da permissividade, em função da frequência, normalizada pelo fator geométrico, para as nanopartículas de óxido niobato (KSN) investigadas. Os pontos no gráfico representam os dados simulados utilizando-se os parâmetros R e C listados na Tab. 4.7 de acordo com a equação de Debye (3.14) e equação (3.17). O conjunto de frequências angulares (ω) utilizado está listado no Apêndice C.

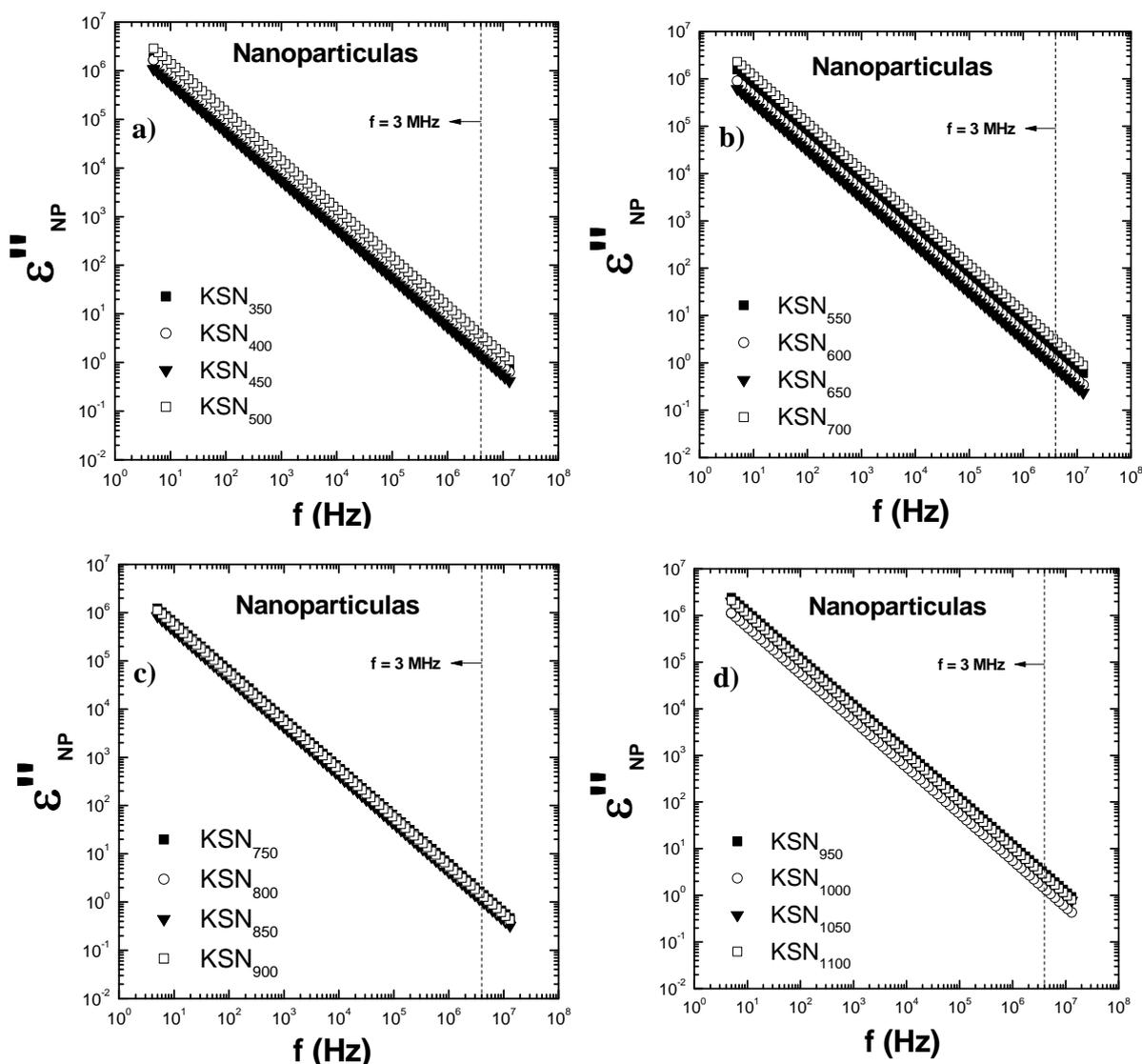


Figura 4.37. Componente imaginária da permissividade em função da frequência de medida para as nanopartículas óxido niobato (KSN) calcinado entre a) 350°C e 500°C, b) 550°C e 700°C, c) 750°C e 900°C e d) 950°C e 1100°C.

Por inspeção visual da Fig 4.37 é possível observar que a componente imaginária da permissividade $\varepsilon''(\omega)$ em função da frequência das nanopartículas apresenta um comportamento similar para todas as amostras investigadas. $\varepsilon''(\omega)$ está associada às perdas dielétricas e os valores deste parâmetro apresentam uma dependência linearmente decrescente com evolução crescente da frequência de medida. Os valores de $\varepsilon''(\omega)$ para as nanopartículas estão compreendidos entre 10^{-1} e 10^7 sendo duas ordens de grandeza maiores com relação aos valores obtidos para os nanofluidos (Fig 4.20). O ângulo da curva é de 54° e a componente real da permissividade possui dependência com a frequência.

A Tabela 4.8 lista os valores de permissividade infinita (ε_∞) obtidas na curva da permissividade real a 1 MHz, permissividade estática (ε_s) calculada pela equação (3.21) e o parâmetro *dielectric strength* ($\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$) para as nanopartículas investigadas.

Tabela 4.8. Lista de valores de permissividade infinita (ε_∞), permissividade estática (ε_s) e *dielectric strength* ($\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$) para as nanopartículas de óxido niobato (KSN).

Amostra	KSN ₃₅₀	KSN ₄₀₀	KSN ₄₅₀	KSN ₅₀₀	KSN ₅₅₀	KSN ₆₀₀	KSN ₆₅₀	KSN ₇₀₀
ε_∞	119,4	106,9	147,4	133,4	100,3	59,10	54,55	127,3
ε_s	364,5	318,0	431,5	384,6	298,5	173,0	166,0	370,8
$\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$	245,1	211,1	283,9	251,2	198,2	113,9	111,5	243,5
Amostra	KSN ₇₅₀	KSN ₈₀₀	KSN ₈₅₀	KSN ₉₀₀	KSN ₉₅₀	KSN ₁₀₀₀	KSN ₁₀₅₀	KSN ₁₁₀₀
ε_∞	135,0	80,92	119,2	103,2	139,4	83,64	172,1	410,4
ε_s	402,9	229,0	342,2	305,4	395,7	254,0	540,3	789,5
$\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$	267,9	148,1	223,0	202,2	256,3	170,3	368,2	379,1

As Figuras 4.38 a) e b) mostram a evolução dos parâmetros permissividade infinita (ε_∞) adotado como a permissividade real a 1 MHz e da permissividade estática (ε_s) calculada pela equação (3.20) para as nanopartículas investigadas em função do tamanho médio de cristalito da amostra (nm) (item a) e da temperatura de calcinação ($^\circ\text{C}$) (item b). A correlação entre tamanho médio de cristalito e temperatura de calcinação foi determinada, ver discussão da Fig. 4.4. a).

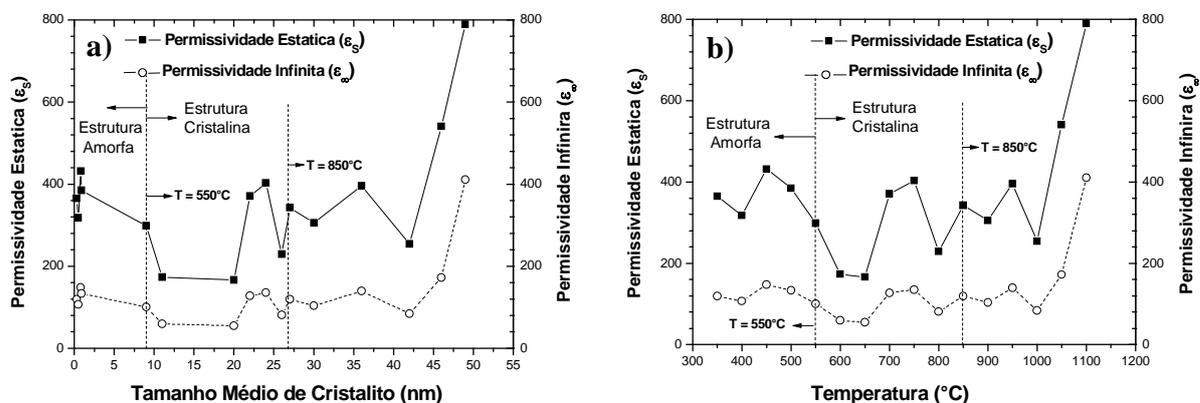


Figura 4.38. Gráficos da permissividade infinita (ϵ_∞) e da permissividade estática (ϵ_S) em função do tamanho médio de cristalito da amostra (nm) (item a) e da temperatura de calcinação (°C) (item b) para as nanopartículas de óxido niobato (KSN) calcinado entre 350°C e 1100°C.

De acordo com a Fig 4.38 a) e b), as curvas apresentam uma mesma tendência de evolução e é possível identificar nos gráficos uma região de diminuição (de 1 nm e 12 nm e de 400 °C a 600 °C) e uma região de crescimento (de 650 °C a 750 °C e de 20 nm a 25 nm) da permissividade infinita (ϵ_∞) e da permissividade estática (ϵ_S) para as nanopartículas respectivamente. Ambos as regiões são compatíveis com os intervalos observados para o parâmetro permissividade relativa das nanopartículas uma vez que ambos os parâmetros estão associados a separação de cargas a altas frequências, ver discussão da Fig. 4.36. Os valores de permissividade infinita (ϵ_∞) ficaram compreendidos entre 50 e 420 e os valores de permissividade estática (ϵ_S) ficaram compreendidos entre 150 e 800.

As Figuras 4.39 a) e b) mostram os gráficos do *dielectric strength* ($\epsilon_S - \epsilon_\infty$) para as nanopartículas em função do tamanho médio de cristalito da amostra (item a) e da temperatura de calcinação (item b). A correlação entre tamanho médio de cristalito e temperatura de calcinação foi determinada, ver discussão da Fig. 4.4. a). A priori espera-se que a evolução do *dielectric strength* ($\epsilon_S - \epsilon_\infty$) seja semelhante a evolução da permissividade estática e infinita, Fig. 4.38.

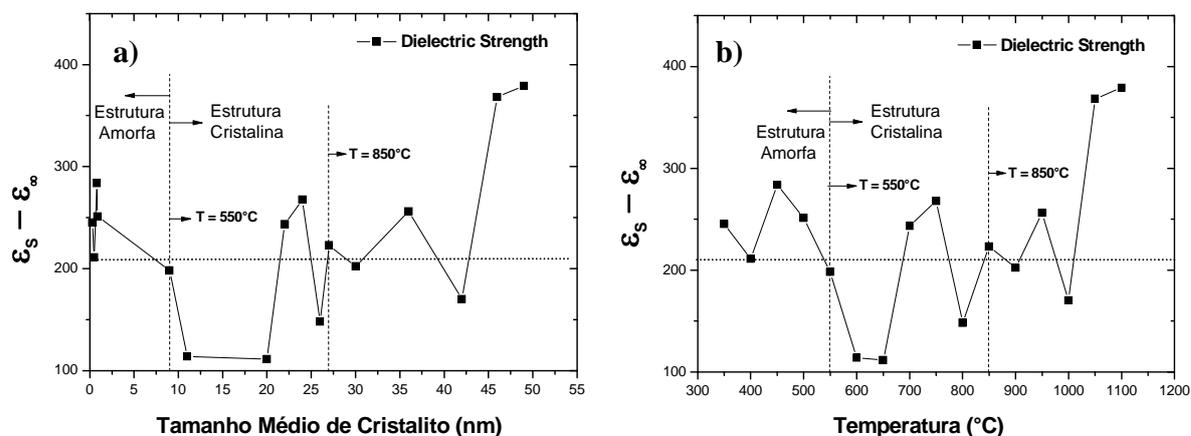


Figura 4.39. Gráficos do *dielectric strength* ($\epsilon_s - \epsilon_\infty$) em função do tamanho médio de cristalito da amostra (nm) (item a) e da temperatura de calcinação ($^\circ\text{C}$) (item b) para as nanopartículas de óxido niobato (KSN) calcinado entre 350°C e 1100°C .

De acordo com a Fig 4.39 as amostras cujos pontos estão acima da linha tracejada apresentam permissividade dielétrica ou relativa superior a 100 sendo que o valor correspondente do *dielectric strength* é 212. Os valores do *dielectric strength* ($\epsilon_s - \epsilon_\infty$) ficaram compreendidos entre 100 e 400. Como o parâmetro físico *dielectric strength* está associado a rigidez de separação das densidades de carga nas partículas quanto maior for o valor do *dielectric strength* maior será a capacidade de separação das densidades de carga implicando em maiores permissividades dielétricas.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

O Método Poliol Modificado foi utilizado na síntese química do óxido niobato de potássio e estrôncio com estequiometria $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. Utilizando a espectroscopia vibracional no infravermelho foi possível mostrar um conjunto de bandas características dos materiais óxido niobato e investigar qualitativamente a evolução da cristalinidade das amostras. De acordo com a espectroscopia na região do UV visível o valor da energia de *gap* decresceram de 3,50 eV até 2,56 eV com o aumento da temperatura de calcinação das partículas, evento associado ao aumento da cristalinidade das amostras investigadas.

Um periférico de caracterização elétrica e dielétrica baseado na geometria de cilindros concêntricos tipo capacitor coaxial para a caracterização de líquidos, suspensões e nanofluidos foi desenvolvido. Os parâmetros elétricos e dielétricos obtidos para os líquidos investigados são coincidentes com os publicados na literatura científica.

Foram obtidos os diagramas de permissividade dielétrica e a constante dielétrica dos nanofluidos de óxido ferroelétrico no qual o efeito da temperatura e do tamanho médio de cristalito foi analisado concluindo que as existem regiões de flutuação dos parâmetros dielétricos provenientes das possíveis transições de fase das nanopartículas.

Uma metodologia para a obtenção dos parâmetros elétricos e dielétricos das nanopartículas foi desenvolvido baseada na deconvolução dos espectros de impedância dos nanofluidos. Foi proposto um circuito elétrico equivalente capaz de representar a resposta elétrica do nanofluido a partir das componentes individuais do sistema, em específico a adsorção na superfície. A validação dos dados obtidos na deconvolução e do circuito elétrico equivalente foi realizada a partir da comparação dos parâmetros elétricos e dielétricos experimentais do nanofluido e do butoxietanol com os parâmetros elétricos e dielétricos simulados do nanofluido.

Para cada uma das nanopartículas sintetizadas com diferentes temperaturas de calcinação foram obtidos os parâmetros: resistência (R), capacitância (C), frequência de relaxação (f_0), constante dielétrica (ϵ_r), permissividade infinita (ϵ_∞), permissividade estática (ϵ_s) e *dielectric strainght* ($\epsilon_s - \epsilon_\infty$). A evolução dos parâmetros elétricos e dielétricos em função do tamanho médio de cristalito foi avaliada concluindo que o efeito observado é efeito de tamanho e não efeito de escala.

CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

a) Aprimorar o periférico de caracterização elétrica e dielétrica para realizar medidas com variação de temperatura, no qual devem ser avaliados fenômenos de evaporação do meio hospedeiro, controle de pressão interna e expansão térmica;

b) Realizar um estudo para utilização de novos meios hospedeiros e matrizes diferenciadas para aplicações diversificadas;

c) Identificar e implantar a utilização de agentes estabilizantes para os nanofluidos visando a estabilidade da fase dispersa;

d) Realizar caracterizações elétricas e dielétricas em pigmentos cerâmicos e tintas identificando a contribuição característica de cada elemento;

e) Desenvolver uma nova metodologia para análise de materiais nanocompósitos polímero/cerâmica.

APÊNDICE A

Determinação das componentes real e imaginária da impedância para um dielétrico com comportamento de Debye

Para dielétricos com comportamento de Cole-Cole, o que implica em mais de uma frequência de relaxação, a impedância complexa pode ser escrita com na equação (A.1).

$$Z^*(\omega) = R_\infty + \frac{(R_0 - R_\infty)}{1 + (j\omega RC)^{1-\theta}} \quad (\text{A.1})$$

Aplicando a relação de Moivre (equação A.2) no termo mais a direita do denominador da equação (A.1) obtêm-se a equação (A.3).

$$(j\omega t)^n = (\omega t)^n \left[\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + j \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right] \quad (\text{A.2})$$

$$Z^*(\omega) = R_\infty + \frac{(R_0 - R_\infty)}{\{1 + (\omega RC)^{1-\theta} \cos[\frac{1}{2}(1-\theta)\pi]\} + \{j(\omega RC)^{1-\theta} \operatorname{sen}[\frac{1}{2}(1-\theta)\pi]\}} \quad (\text{A.3})$$

Multiplicando o termo mais a direita da equação (A.3) pelo complexo conjugado obtêm-se a equação (A.4).

$$Z^*(\omega) = R_\infty + \frac{(R_0 - R_\infty) \{ [1 + (\omega RC)^{1-\theta} \cos[\frac{1}{2}(1-\theta)\pi]] - j(\omega RC)^{1-\theta} \operatorname{sen}[\frac{1}{2}(1-\theta)\pi] \}}{\{1 + (\omega RC)^{1-\theta} \cos[\frac{1}{2}(1-\theta)\pi]\}^2 + \{(\omega RC)^{1-\theta} \operatorname{sen}[\frac{1}{2}(1-\theta)\pi]\}^2} \quad (\text{A.4})$$

Separando parte real e parte imaginária da equação (A.4), comparando com a definição $Z^*(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega)$ e utilizando relações trigonométricas de subtração de arcos obtêm-se a parte real (equação A.5) e imaginária (equação A.6) da impedância em função da frequência.

$$Z'(\omega) = R_\infty + \frac{(R_0 - R_\infty) \left[1 + (\omega RC)^{1-\theta} \operatorname{sen} \frac{1}{2} \theta \pi \right]}{1 + 2(\omega RC)^{1-\theta} \operatorname{sen} \frac{1}{2} (\theta \pi) + (\omega RC)^{2(1-\theta)}} \quad (\text{A.5})$$

$$Z''(\omega) = -\frac{(R_0 - R_\infty)(\omega RC)^{1-\theta} \cos \frac{1}{2} \theta \pi}{1 + 2(\omega RC)^{1-\theta} \operatorname{sen} \frac{1}{2} (\theta \pi) + (\omega RC)^{2(1-\theta)}} \quad (\text{A.6})$$

Para dielétricos com comportamento de Debye, o que implica em apenas uma frequência de relaxação, a impedância complexa pode ser escrita com na equação (A.7).

$$Z^*(\omega) = R_\infty + \frac{R_0 - R_\infty}{(1 + j\omega\tau)} \quad (\text{A.7})$$

Multiplicando o termo mais a direita da Eq. (A.7) pelo complexo conjugado, $(1 - j\omega\tau)$, obtêm-se a equação (A.8).

$$Z^*(\omega) = R_\infty + \frac{R_0 - R_\infty (1 - j\omega\tau)}{1^2 - (j\omega\tau)^2} = R_\infty + \frac{R_0 - R_\infty}{1 - (j\omega\tau)^2} - j \frac{(R_0 - R_\infty)(\omega\tau)}{1 - (j\omega\tau)^2} \quad (\text{A.8})$$

Comparando a equação (A.8) com a definição $Z^*(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega)$, obtêm-se a parte real (equação A.9) e imaginária (equação A.10) da impedância em função da frequência.

$$Z'(\omega) = R_\infty + \frac{R_0 - R_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (\text{A.9})$$

$$Z''(\omega) = -\frac{(R_0 - R_\infty)(\omega\tau)}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (\text{A.10})$$

Pode-se mostrar que, derivando a expressão de $Z''(\omega)$ em relação a ω e igualando a zero encontra-se que, o máximo da função $Z''(\omega)$ ocorre quando para $\omega\tau = 1$, ou seja, $\omega = \frac{1}{\tau}$.

Sendo $Z''(\omega)$ dado pela equação (A.10) e para $\frac{dZ''(\omega)}{d\omega} = 0$ obtêm-se as equações (A.11), (A.12), (A.13) e (A.14).

$$\frac{dZ''(\omega)}{d\omega} = \frac{-(R_0 - R_\infty)\tau(I + (\omega\tau)^2) + 2\omega\tau^2(R_0 - R_\infty)(\omega\tau)}{[I + (\omega\tau)^2]^2} = 0 \quad (\text{A.11})$$

$$\Leftrightarrow 2\omega\tau^2(R_0 - R_\infty)(\omega\tau) = (R_0 - R_\infty)\tau(I + (\omega\tau)^2) \quad (\text{A.12})$$

$$2\omega\tau = I + \omega\tau \quad (\text{A.13})$$

$$\omega\tau = 1 \quad (\text{A.14})$$

A equação (A.14) recupera a relação $\omega = \frac{1}{\tau}$ como pretendia-se demonstrar.

Os valores de $Z'_{m\acute{a}x}(\omega)$ e $Z''_{m\acute{a}x}(\omega)$ obtidos quando a frequência angular assume o valor $\omega = \frac{1}{\tau}$ são mostrados nas equações (A.15) e (A.16).

$$Z'_{m\acute{a}x}\left(\frac{1}{\tau}\right) = R_\infty + \frac{R_0 - R_\infty}{I + \left(\frac{1}{\tau}\right)^2} = R_\infty + \frac{R_0 - R_\infty}{2} \quad (\text{A.15})$$

$$Z''_{m\acute{a}x}\left(\frac{1}{\tau}\right) = -\frac{(R_0 - R_\infty)\left(\frac{1}{\tau}\right)}{I + \left(\frac{1}{\tau}\right)^2} = -\frac{(R_0 - R_\infty)}{2} \quad (\text{A.16})$$

APÊNDICE B

Determinação da função transformação de impedância em permissividade dielétrica.

Em um dielétrico submetido a uma tensão alternada $V(\omega, t) = V_0 e^{j\omega t}$, a densidade de corrente (\vec{J}) pode ser definida como*:

$$\vec{J} = n_p q_p \vec{V}_p \quad (\text{B.1})$$

onde \vec{V}_p é a velocidade de deslocamento do portador de carga, q_p é a carga do portador, n_p é o número de portadores e j é o operador imaginário ($j = \sqrt{-1}$).

O módulo da densidade de corrente pode ser reescrita como:

$$|\vec{J}| = \frac{I(\omega, t)}{\Lambda} \quad (\text{B.2})$$

A velocidade de deslocamento dos portadores pode ser reescrito como:

$$V_p = \frac{\partial V(\omega, t)}{\partial t} = j\omega V_0 e^{j\omega t} = j\omega V(\omega, t) \quad (\text{B.3})$$

A carga do portador e o número de portadores podem ser reescritos como:

$$n_p q_p = \varepsilon^*(\omega) \varepsilon_0 \quad (\text{B.4})$$

onde $\varepsilon^*(\omega)$ é a permissividade complexa do dielétrico e ε_0 é a permissividade dielétrica do vácuo.

Substituindo as equações (B.2), (B.3) e (B.4) em (B.1) obtêm-se:

* D. Halliday, R. Resnick, K, Krane. *Física 3*. cap. 35, 4ed, Ed. LTC, (1992).

$$I(\omega, t) = j\Lambda\omega\varepsilon^* \varepsilon_0 V(\omega, t) \quad (\text{B.5})$$

$\varepsilon^*(\omega)$ pode ser reescrita como $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega)$ e aplicada em (B.5).

$$I(\omega, t) = j\Lambda\omega\varepsilon_0 V(\omega, t)(\varepsilon' - j\varepsilon'') = \Lambda\omega\varepsilon_0 V(\omega, t)\varepsilon''(\omega) + j\Lambda\omega\varepsilon_0 V(\omega, t)\varepsilon'(\omega) \quad (\text{B.6})$$

Considerando “t” como o tempo necessário para uma oscilação completa logo $I(\omega, t)$ e $V(\omega, t)$ podem ser escritos como $I(\omega)$ e $V(\omega)$.

Rearranjando a definição de impedância tem-se:

$$Z^*(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} \Rightarrow I(\omega) = \frac{V(\omega)}{Z^*(\omega)} \quad (\text{B.7})$$

Sendo $Z^*(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega)$ a impedância complexa. Tem-se que:

$$I(\omega) = \frac{V(\omega)}{Z'(\omega) + jZ''(\omega)} \quad (\text{B.8})$$

Em (B.8), multiplicando-se o termo mais a direita pelo complexo conjugado $[Z'(\omega) - jZ''(\omega)]$ obtêm-se:

$$I(\omega) = \frac{Z'(\omega)V(\omega)}{Z'^2(\omega) + Z''^2(\omega)} - j \frac{Z''(\omega)V(\omega)}{Z'^2(\omega) + Z''^2(\omega)} \quad (\text{B.9})$$

Comparando as equações (B.6) e (B.9) obtêm-se componentes real $[\varepsilon'(\omega)]$, equação (B.10), e imaginária $[\varepsilon''(\omega)]$, equação (B.11), da permissividade dielétrica:

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{1}{\Lambda\omega\varepsilon_0} \frac{Z''(\omega)}{[Z'^2(\omega) + Z''^2(\omega)]} \quad (\text{B.10})$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{1}{\Lambda\omega\varepsilon_0} \frac{Z'(\omega)}{[Z'^2(\omega) + Z''^2(\omega)]} \quad (\text{B.11})$$

APÊNDICE C

Frequências lineares e angulares utilizadas para obtenção dos dados.

Ponto	Frequência Linear (Hz) *	Frequência angular (rad/s) *	Ponto	Frequência Linear (Hz) *	Frequência angular (rad/s) *
1	1,3000E7	8,16814E7	43	6142,3	38593,20911
2	1,0833E7	6,80657E7	44	5118,6	32161,11231
3	9,0278E6	5,67233E7	45	4265,5	26800,92693
4	7,5231E6	4,7269E7	46	3554,6	22334,21049
5	6,2693E6	3,93912E7	47	2962,1	18611,4232
6	5,2244E6	3,28259E7	48	2468,4	15509,41461
7	4,3537E6	2,73551E7	49	2057	12924,51218
8	3,6281E6	2,2796E7	50	1714,2	10770,63625
9	3,0234E6	1,89966E7	51	1428,5	8975,53021
10	2,5195E6	1,58305E7	52	1190,4	7479,50379
11	2,0996E6	1,31922E7	53	992,01	6232,98266
12	1,7496E6	1,09931E7	54	826,68	5194,18363
13	1,458E6	9,16088E6	55	688,9	4328,48636
14	1,215E6	7,63407E6	56	574,08	3607,05102
15	1,0125E6	6,36173E6	57	478,4	3005,87585
16	843770	5,30156E6	58	398,67	2504,91749
17	703140	4,41796E6	59	332,22	2087,39982
18	585950	3,68163E6	60	276,85	1739,49985
19	488290	3,06802E6	61	230,71	1449,59368
20	406910	2,55669E6	62	192,26	1208,00521
21	339090	2,13057E6	63	160,22	1006,69195
22	282580	1,7755E6	64	133,51	838,86807
23	235480	1,47956E6	65	111,26	699,0672
24	196230	1,23295E6	66	92,717	582,55809
25	163530	1,02749E6	67	77,265	485,47031
26	136270	856209,66181	68	64,387	404,55545
27	113560	713518,52348	69	53,656	337,13059
28	94634	594602,95836	70	44,713	280,94006
29	78862	495504,55969	71	37,261	234,11777
30	65718	412918,37202	72	31,051	195,09919
31	54765	344098,64335	73	25,876	162,5837
32	45638	286752,01105	74	21,563	135,48432
33	38031	238955,82042	75	17,969	112,90256
34	31693	199132,99194	76	14,974	94,08442
35	26411	165945,20715	77	12,479	78,40787
36	22009	138286,62543	78	10,399	65,33884
37	18341	115239,90172	79	8,6657	54,4482
38	15284	96032,20423	80	7,2214	45,37339
39	12737	80028,93126	81	6,0179	37,81158
40	10614	66689,72885	82	5,0149	31,50955
41	8844,9	55574,14572	83	5	31,41593
42	7370,7	46311,47394			

* Quantidade de algarismos significativos utilizados no equipamento de impedância

APÊNDICE D

Análise termogravimétrica para o KSN₁₀₀₀.

Para verificar a presença de moléculas de butoxietanol adsorvidas na superfície das nanopartículas foi realizada a análise termogravimétrica. As moléculas de butoxietanol não adsorvidas evaporam completamente antes de 150°C, enquanto as moléculas adsorvidas, por estarem ligadas as nanopartículas por forças eletrostáticas, evaporam totalmente próximo a temperatura de 350°C. As medidas foram realizadas em um termoanalisador modelo SDTQ600 (TA Instruments), com fluxo contínuo de 100 mL/min de ar, taxa de aquecimento de 10 °C/min e temperatura entre 20 e 600 °C.

A Figura D.1 a) e b) mostram a evolução da perda de massa em porcentagem com o aumento da temperatura (termogravimetria) para o butoxietanol, Fig. D.1 a), para o KSN₁₀₀₀ sem contato com o butoxietanol e o KSN₁₀₀₀ com contato com o butoxietanol, Fig. D.1 b).

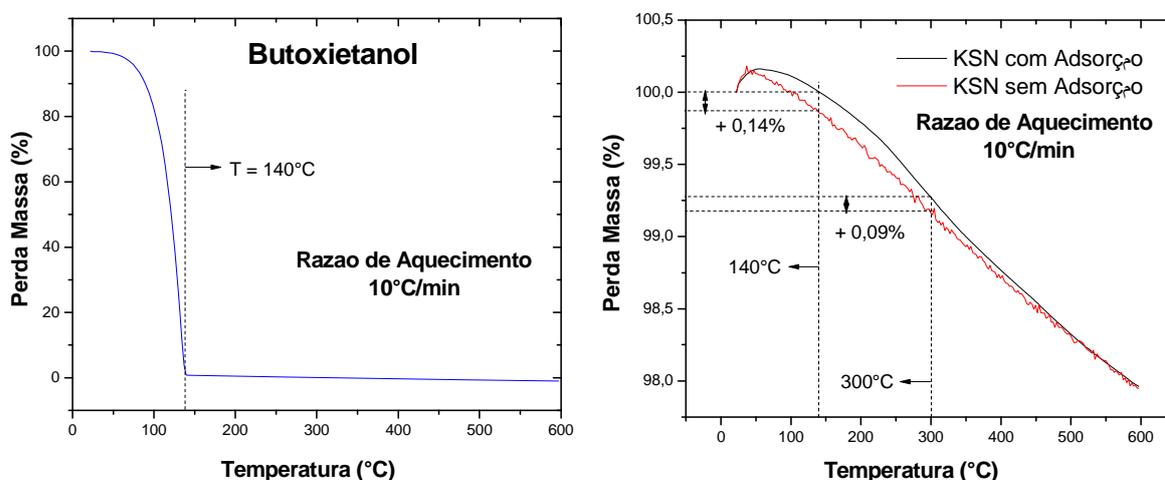


Figura D.1. Análise termogravimétrica a) butoxietanol e b) KSN₁₀₀₀ sem contato com o butoxietanol e KSN₁₀₀₀ que foi posto em contato com o butoxietanol.

De acordo com a Fig. D.1 a) o butoxietanol evapora completamente em 140°C valor que está de acordo com *handbook* (*). Na Fig. D.1 b) o KSN₁₀₀₀ exposto ao butoxietanol apresenta um excesso de massa entre a temperatura ambiente e 400°C em relação ao KSN₁₀₀₀ não exposto ao butoxietanol atribuída a existência de moléculas de butoxietanol adsorvidas.

* D. R. Lide. **CRC Handbook of Chemistry & Physics**. 89 Ed. CRC Press, (2008).

APÊNDICE E

Cálculo da permissividade excedente para o nanofluido com KSN₁₀₀₀.

Para verificar a influência da presença de moléculas de butoxietanol adsorvidas na superfície das nanopartículas foi realizado o cálculo da “Permissividade Excedente^{*†}” considerando o fluido do nanofluido com sendo uma mistura de butoxietanol e butoxietanol adsorvido (organizado). O parâmetro “Permissividade Excedente” permite acessar informações sobre as interações entre os componentes da mistura de líquidos polar-polar. Estas propriedades são relevantes para detecção do domínio cooperativo na mistura como a formação de dímeros e múltímeros atribuídos à interação intermolecular específica. O parâmetro excesso de permissividade ε^E é definido pela equação (E.1)

$$\varepsilon^E = (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)_m - [(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)_A X_A + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)_B X_B] \quad (\text{E.1})$$

onde “X” é a fração molar, e o índice “m” representa a mistura dos líquidos A e B.

Considerando a existência de duas camadas de butoxietanol adsorvidas foi possível determinar a fração molar de butoxietanol adsorvido como sendo igual a $X_A = 4,811 \times 10^{-4}$ e a fração molar do butoxietanol cujo valor é igual a $X_B = 0,9995$. Utilizando os dados de resistência e capacitância do fluido referente ao nanofluido com KSN₁₀₀₀, do butoxietanol e do butoxietanol adsorvido foi possível determinar o *dielectric strength* de ambos os líquidos. Os valores obtidos são iguais a $(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)_m = 29,27$, $(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)_B = 16,28$ e $(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)_A = 5,607$, respectivamente.

Calculado o parâmetro permissividade excedente (ε^E) do sistema obtêm-se um valor igual a 12,99 que diferencia em 2,25% da permissividade dielétrica do fluido que compõe o nanofluido com partículas de KSN₁₀₀₀ cujo valor é de 13,28 (Apêndice F). Esse resultado evidencia que o evento da permissividade do fluido ser maior que permissividade do butoxietanol se deve ao desenvolvimento do fenômeno de permissividade excedente.

* A. Chaudhari, et al. *Bull. Korean Chem. Soc.*, v. 25, n. 9, p. 1403, (2004).

† R. J. Sengwa, et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.353, p.4570–4574, (2007).

APÊNDICE F

Lista de valores para a R_F , C_{Ads} e C_B obtidos via modelagem numérica utilizando o circuito descrito na Fig. 4.25.

Código	Temperatura (°C)	Deconvolução		
		R_F (k Ω)	C_{Ads} (pF)	C_B (pF)
KSN ₃₅₀	350	23,73	24,86	89,61
KSN ₄₀₀	400	30,34	14,36	91,22
KSN ₄₅₀	450	26,15	20,54	89,61
KSN ₅₀₀	500	23,24	17,61	89,96
KSN ₅₅₀	550	29,89	25,82	88,87
KSN ₆₀₀	600	28,34	31,68	89,60
KSN ₆₅₀	650	36,64	31,05	92,88
KSN ₇₀₀	700	36,35	16,00	91,59
KSN ₇₅₀	750	34,08	19,02	92,56
KSN ₈₀₀	800	39,93	24,90	89,75
KSN ₈₅₀	850	40,01	20,01	92,80
KSN ₉₀₀	900	37,51	24,79	87,98
KSN ₉₅₀	950	36,74	20,01	92,30
KSN ₁₀₀₀	1000	39,23	25,00	92,54
KSN ₁₀₅₀	1050	49,14	17,34	89,13
KSN ₁₁₀₀	1100	24,10	22,96	89,75

APÊNDICE G

Lista de trabalhos científicos publicados no período.

Trabalhos completos publicados em anais

- 1 – **F. S. Bellucci**, M. A. L. Nobre. **Análise do efeito de escala sobre algumas propriedades físicas em materiais cerâmicos.** *52° Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 12p. (2008).
- 2 – **F. S. Bellucci**, L. O. Salmazo, M. A. L. Nobre. **Desenvolvimento e calibração de uma célula de medida para caracterização de pós nanométricos e nanoestruturados por espectroscopia de impedância.** *52° Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 12p. (2008).
- 3 - L. O. Salmazo, A. R. F. Lima, **F. S. Bellucci**, D. Gouvêa, S. Lanfredi, M. A. L. Nobre. **Análise estrutural e do crescimento de cristalito de ferritas com estequiometria $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sinterizada via método poliol modificado.** *52° Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 12p. (2008).
- 4 - G. D. Silva, R. C. G. Castanha, L. O. Salmazo, **F. S. Bellucci**, S. Lanfredi, M. A. L. Nobre. **Efeito das hastes de moagem utilizadas no processamento via moagem de alta energia sobre o grau de distorção estrutural "gap" óptico de pós de óxido polication ferroelétrico $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ dopado com cátion Ni.** *52° Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 12p. (2008).
- 5 - P. S. Castro, L. O. Salmazo, **F. S. Bellucci**, D. Gouvêa, S. Lanfredi, M. A. L. Nobre. **Caracterização estrutural e de tamanho de partícula do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ dopado com níquel sintetizado pelo método de moagem de alta eficiência.** *52° Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 12p. (2008).
- 6 - L. L. Donha, **F. S. Bellucci**, D. A. Lacerda, A. R. Salvetti. **Utilização de resíduos de vidro como componentes de esmalte cerâmico de baixo custo.** *52° Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 20p. (2008).

7 - D. A. Lacerda, L. L. Donha, **F. S. Bellucci**, A. R. Salvetti. **Desenvolvimento de engobes de baixo custo para uso em produtos cerâmicos estruturais.** *52° Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 12p. (2008).

8 - G. R. Santos, **F. S. Bellucci**, E. M. Anselmo, A. R. Salvetti, B. Chencarek. **Análise comparativa das propriedades física em argilas de formação rochosa e de várzea.** *52° Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 12p. (2008).

9 – L. O. Salmazo, I. A. Brito, **F. S. Bellucci**, M. A. L. Nobre. **Comportamento dielétrico por espectroscopia de impedância de nanopartículas de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ em suspensão alcoólica.** *18° Congresso Brasileiro de Ciências e Engenharia de Materiais*, 848-859p, (2008).

10 – **F. S. Bellucci**, I. A. Brito, L. O. Salmazo, M. A. L. Nobre. **Caracterização elétrica e dielétrica por espectroscopia de impedância de nanopartículas de ferrita em suspensão alcoólica.** In: *18° Congresso Brasileiro de Ciências e Engenharia de Materiais*, 824-835p. (2008).

11 – L. O. Salmazo, I. A. Brito, **F. S. Bellucci**, M. A. L. Nobre. **Caracterização dielétrica de misturas alcoólicas de butoxietanol e etanol anidro.** *18° Congresso Brasileiro de Ciências e Engenharia de Materiais*, 836-847p. (2008).

12 – **F. S. Bellucci**, I. A. Brito, L. O. Salmazo, M. A. L. Nobre. **Evolução da frequência de relaxação das misturas alcoólicas de butoxietanol e etanol anidro.** *18° Congresso Brasileiro de Ciências e Engenharia de Materiais*, 812-823p. (2008).

13 – L. O. Salmazo, **F. S. Bellucci**, D. Gouvêa, S. Lanfredi, M. A. L. Nobre, **Crescimento e análise de correlação do tamanho de partícula em Óxidos Polications sintetizados pelo Método Poliol Modificado.** *XV Encontro de Química da Região Sul - SBQ Sul*, ISSN: 1807-4472, (2007)

14 – L. O. Salmazo, J. C. R. S. Fiorillo, A. R. F. Lima, **F. S. Bellucci**, S. Lanfredi, M. A. L. Nobre. **Análise Estrutural em Óxidos Policátion Niobato Sintetizado via Método Poliol Modificado.** *XV Encontro de Química da Região Sul - SBQ Sul*, ISSN: 1807-4472, (2007)

Resumos expandidos publicados em anais

1 - **F. S. Bellucci**; I. A. Brito, L. O. Salmazo, M. A. L. Nobre. **Characterization of the Dielectric Permittivity of Nanoparticles of Ferroelectric Oxide Niobate with Stoichiometry $\text{KSr}_2\text{NiNb}_4\text{O}_{15-\delta}$ by Impedance Spectroscopy.** *7th Brazilian MRS Meeting - SBPMat*, 1p. (2008).

2 - **F. S. Bellucci**; I. A. Brito, L. O. Salmazo, M. A. L. Nobre. **Electric resistivity and relaxation behavior of a biodiesel derived from soy oil by impedance spectroscopy.** *7th Brazilian MRS Meeting - SBPMat*, 1p. (2008).

3 - **F. S. Bellucci**; I. A. Brito, L. O. Salmazo, M. A. L. Nobre. **Characterization of the Dielectric Permittivity of Nanoparticles of Ferroelectric Oxide Niobate with Stoichiometry $\text{KSr}_2\text{NiNb}_4\text{O}_{15-\delta}$ by Impedance Spectroscopy.** *7th Brazilian MRS Meeting - SBPMat*, 1p. (2008).

4 - I. A. Brito, L. O. Salmazo, **F. S. Bellucci**, M. A. L. Nobre. **Dielectric Behavior and Dimer-Multimer Formation in Mixtures of Polar Liquids Based on the Butoxyethanol and Ethanol by Impedance Spectroscopy.** *7th Brazilian MRS Meeting - SBPMat*, 1p. (2008).

5 - L. O. Salmazo, I. A. Brito, **F. S. Bellucci**, M. A. L. Nobre. **Electrical Characterization of Nanofluid based on the Suspension of Nanoparticles of $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ in the Butoxyethanol by Impedance Spectroscopy.** *7th Brazilian MRS Meeting - SBPMat*, 1p. (2008).

- 6 - G. D. Silva, L. O. Salmazo, **F. S. Bellucci**, C. J. L. Constantino, M. A. L. Nobre. **Estudo da potencialidade de utilização de partículas de antimoniato de zinco dopadas com metais de transição para o tratamento de efluentes líquidos.** *IV Simpósio de engenharia ambiental da UNESP de Presidente Prudente*, 4p. (2008).
- 7 - M. A. L. Nobre, R. L. Grosso, L. O. Salmazo ; **F. S. Bellucci**, S. Lanfredi. **Evolution of the Grain Boundary Electric Resistivity at High Temperature in K_{Sr}2Nb₅O₁₅ Ferroelectric Ceramic Doped with Fe Cations.** In: *Electroceramics. Manchester - UK. Electroceramics XI*, 1p.(2008).
- 8 - G. D. Silva, D. H. M. Genova, **F. S. Bellucci**, L. O. Salmazo, M. A. L. Nobre, **Investigação via fotocatalise heterogênea de nanopartículas semicondutoras como fotocatalisadores.** *II Congresso de Iniciação Científica das Faculdades Adamantinenses Integradas - FAI*, 1p. (2008).
- 9 - J. C. R. S. Fiorillo, M. A. L. Nobre, L. O. Salmazo, A. R. F. Lima, **F. S. Bellucci.** **Análise do grau de microdeformação da rede cristalina de óxidos polications sintetizados via método polioli modificado.** *XIX Congresso de Iniciação Científica da Unesp*, 4p. (2007).
- 10 - R. C. G. Castanha, M. A. L. Nobre, G. D. Silva, P. H. Vitro, **F. S. Bellucci**, C. J. L. Constantino. **Cálculo do gap óptico de óxidos cristalinos da família tetragonal tungstênio bronze dopadas com níquel.** *XIX Congresso de Iniciação Científica da Unesp*, 4p. (2007).
- 11 - P. H. Vitro, M. A. L. Nobre, C. S. Martin, G. D. Silva, **F. S. Bellucci**, S. Lanfredi. **Influência da haste de transferência de energia em moagem de alta eficiência sobre o fenômeno de amorfização de soluções sólidas de óxidos niobatos ferroelétricos com estrutura do tipo tetragonal tungstênio bronze dopado.** *XIX Congresso de Iniciação Científica da Unesp*, 4p. (2007).

12 - G. F. Morello, M. A. L. Nobre, L. O. Salmazo, **F. S. Bellucci**, D. Gouvêa. **Efeito de parâmetros macroscópicos sobre o tamanho de partículas de nanopós nanocristalinos com estequiometria $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$** . *XIX Congresso de Iniciação Científica da Unesp*, 4p. (2007).

13 - L. O. Salmazo, M. A. L. Nobre, S. Lanfredi, A. R. F. Lima, **F. S. Bellucci**, D. Gouvêa. **Evolução do crescimento de cristalito em nanopós de óxidos ferroelétricos polications com estrutura tipo tetragonal tungstênio bronze**. *XIX Congresso de Iniciação Científica da Unesp*, 4p. (2007).

14 - R. C. G. Castanha, **F. S. Bellucci**, L. O. Salmazo, M. A. L. Nobre. **Síntese e processamentos de nanopartículas no intervalo de 50 nm de óxido niobato polication através do método polioliol modificado**. *Congresso de Iniciação Científica da FAI*, 1p. (2007).

15 - R. C. G. Castanha, **F. S. Bellucci**, G. D. Silva, L. O. Salmazo, M. A. L. Nobre. **Modificação do caráter semicondutor em nanopartículas nanocristalinas de óxido niobato polication ferroelétrico por dopagem com níquel**. *Congresso de Iniciação Científica da FAI*, 1p. (2007).

16 - S. Lanfredi, **F. S. Bellucci**, M. A. L. Nobre, R. C. G. Castanha, R. L. Grosso. **Identifying grain boundary contribution to the electric relaxation frequency**. *6 Brazilian MRS Meeting - SBPMat*, 1p. (2007).

17 - S. Lanfredi, R. L. Grosso, **F. S. Bellucci**, R. C. G. Castanha, M. A. L. Nobre. **Effect of the grain boundary on the dispersive behavior of the imaginary component of the electric modulus**. *6 Brazilian MRS Meeting - SBPMat*, 1p. (2007).

Resumos publicados em anais

1 – I. A. Brito, L. O. Salmazo, **F. S. Bellucci**, M. A. L. Nobre. **Caracterização dielétrica por espectroscopia de impedância complexa de misturas alcoólicas de butoxietanol e Etilenoglicol**. *18º Congresso Brasileiro de Ciências e Engenharia de Materiais*, 873p. (2008).

2 – A. Brito, L. O. Salmazo, **F. S. Bellucci**, M. A. L. Nobre. **Determinação da frequência de relaxação elétrica por espectroscopia de impedância de biodiesel.** *18º Congresso Brasileiro de Ciências e Engenharia de Materiais*, 874p. (2008).