



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

JACIELE MARCIA ROSSO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS POLI (FLUORETO DE VINILIDENO) $Ba_{0,3}Na_{0,7}Ti_{0,3}Nb_{0,7}O_3$

Este exemplar compreende a redação final da dissertação de mestrado defendida pela Jaciele Marcia Rosso.

Maringá, 26 de abril de 2013.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos – presidente

Prof. Dr. Juraci Aparecido Sampaio – UENF

Prof. Dr. Jurandir Hillmann Rohling – UEM

Maringá
2013



Universidade Estadual de Maringá

Pós-graduação em Física

Jaciele Marcia Rosso

Síntese e caracterização de compósitos

Poli(fluoreto de vinilideno)/

$Ba_{0,3}Na_{0,7}Ti_{0,3}Nb_{0,7}O_3$

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos

Maringá, abril de 2013



Universidade Estadual de Maringá

Pós-graduação em Física

Jaciele Marcia Rosso

Síntese e caracterização de compósitos

Poli(fluoreto de vinilideno)/

$Ba_{0,3}Na_{0,7}Ti_{0,3}Nb_{0,7}O_3$

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Maringá, abril de 2013



Universidade Estadual de Maringá

Pós-graduação em Física

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

R838s Rosso, Jaciele Márcia
Síntese e caracterização de compósitos
Poli(fluoreto de vinilideno)/Ba_{0,3}Na_{0,7}Ti_{0,3}Nb_{0,7}O₃ /
Jaciele Márcia Rosso. -- Maringá, 2013.
130 f. : il. col., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de
Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2013.

1. Compósitos. 2. Fluoreto de polivinilideno
(PVDF). 3. Solução sólida BTNN30/70. 4.
Caracterização dielétrica. 5. Polímeros. 6. Medidas
dielétricas. I. Santos, Ivair Aparecido dos, orient.
II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de
Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física.
III. Título.

CDD 22.ed. 530.413

*Dedico este trabalho àqueles que sempre
me incentivaram*

*Meus pais Noimar e Dejanir
Meus irmãos Giovanni e Giliardi
Meu esposo Guto*

Agradecimentos

Expressar formalmente agradecimentos às pessoas que me cercam não é uma tarefa fácil, posso cometer omissões ou ser injusta. Gostaria de agradecer a todos pela incondicional ajuda, apoio e solidariedade nas horas mais difíceis de minha vida.

- **Agradeço a Deus, por chegar até aqui, e por poder continuar.**
 - **ao meu orientador, Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos, sou muito grata pela compreensão, dedicação na orientação, paciência, estímulo. Professor, muito obrigado pela sua contribuição para a minha formação acadêmica.**
 - **aos meus pais, pelo amor, carinho, apoio e incentivo nos estudos.**
 - **ao meu esposo José Augusto Burato (Guto), pelo carinho, amor, paciência e pelo companheirismo.**
 - **às minhas amigas, em ordem alfabética, Ana Claudia Nogueira, Mayara A. T. de Souza (Mah) e Taiana Bonadio (Tai) obrigada por tudo. Sei que sempre posso contar com vocês e por isso, às vezes abuso.**
 - **à minha família, e em especial a tia Lorena e a avó Virgínia pelas orações e pedidos à Santo Antônio.**
 - **à Tai, agora como profissional, que neste trabalho foi fundamental. Tai obrigada por ajudar-me na obtenção dos espectros de FTIR, pelos MEV e pelas discussões.**
 - **aos colegas do Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais do DFI-UEM. Graças à ajuda e contribuição de vocês que este trabalho pode ser realizado.**
 - **ao Valdirlei Fernandes Freitas que além de ajudar-me nas medidas dielétricas, me emprestou a Tai por vários e vários dias.**
 - **ao Leandro Herculano por ajudar-me com os ajustes teóricos.**
 - **a todos os funcionários do DFI-UEM, e em especial à Akiko;**
 - **ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP/UEM), pelo suporte nas análises de microscopia e FTIR.**
-

-
- à Capes, CNPq, Fundação Araucária e UEM pelo apoio financeiro.

Muito Obrigada a todos!

Resumo

Neste trabalho sintetizamos e caracterizamos cerâmicas de $Ba_{0,3}Na_{0,7}Ti_{0,3}Nb_{0,7}O_3$ (BTNN30/70) e compósitos poli(fluoreto) de vinilideno (PVDF)/BTNN30/70, na proporção 1:1. Suas propriedades estruturais, microestruturais, espectroscópicas (na região do infravermelho (IR)) e dielétricas foram também determinadas em função de temperatura e/ou frequência. Os resultados advindos das caracterizações do PVDF por IR revelam que esse polímero apresenta bandas características das fases α e β , que não foram identificadas por difratometria de raios X (DRX), e que possivelmente há um aumento percentual da fase β em relação à fase α após o processo de consolidação do polímero, efetuada a 180 °C. Com relação aos compósitos, os resultados de caracterização por IR revelam que não ocorreu um deslocamento significativo das bandas características do PVDF e da cerâmica BTNN30/70 após a consolidação à 180 °C. No entanto, as bandas em torno de 1200, 1152, 854 cm^{-1} , relativas ao compósito, foram suprimidas após a consolidação. As caracterizações dielétricas, por sua vez, revelam que o polímero aparentemente bloqueia a resposta dielétrica da cerâmica contida no compósito. Além disso, dos quatro compósitos estudados neste trabalho, àquele que apresenta as melhores propriedades dielétricas à temperatura ambiente é o compósito consolidado a 170 °C. Esse compósito, quando comparado ao compósito consolidado a 180 °C, apresenta a mesma constante dielétrica e a mesma perda dielétrica a 1 MHz ($\epsilon' = 22$ e $\text{tg } \delta = 15\%$). Todavia, para a frequência de 1 kHz, o compósito consolidado a 180 °C apresenta uma constante dielétrica 12,5 % maior que o consolidado a 170 °C ($\epsilon'_{180} = 48$ e $\epsilon'_{170} = 42$), só que com um aumento de 90 % na perda dielétrica ($\text{tg}\delta_{170} = 4\%$, $\text{tg}\delta_{180} = 37\%$).

Palavras chaves: compósitos, PVDF, solução sólida BTNN30/70, caracterização dielétrica.

Abstrat

In this work, $Ba_{0,3}Na_{0,7}Ti_{0,3}Nb_{0,7}O_3$ (BTNN30/70) ceramics and polyvinylidene fluoride (PVDF)/BTNN30/70 composites, with 1:1 ratio, were synthesized and characterized. Their structural, microstructural, spectroscopic (infrared region (IR)) and dielectric properties were determined as a function of temperature and/or frequency. The IR characterizations for the PVDF sample show that this polymer presents characteristic bands of the α and β phases that were not identified by performing X-ray diffraction (XRD). Furthermore, the percentage of the β phase, in relation to the α phase, possibly increased after the consolidation of the polymer at 180 °C. Considering the composites, the IR characterizations show that there was not a significant shift of the characteristic IR bands for PVDF and BTNN30/70 ceramics consolidated at 180 °C. However, the polymer's IR bands around 1200, 1152, 854 cm^{-1} were suppressed after consolidation. Dielectric characterizations show that the polymer somewhat blocks the dielectric response of the ceramic contained in the composite. Besides, of the four composites studied in this work, the better one, considering the dielectric response, is that consolidated at 170 °C, because when compared to that consolidated at 180 °C it presents the same dielectric constant and the same dielectric loss at 1 MHz ($\epsilon' = 22$ e $tg \delta = 15\%$). However, for 1 kHz, the composite consolidated at 180 °C presents a dielectric constant 12,5% higher than that consolidated at 170 °C ($\epsilon'_{180} = 48$ e $\epsilon'_{170} = 42$), while its dielectric loss increased of about 90% ($tg \delta_{170} = 4\%$, $tg \delta_{180} = 37\%$).

Keywords: composites, PVDF, solid solution BTNN30/70 dielectric characterization

Sumário

CAPÍTULO 1

1.INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	2

CAPÍTULO 2

2.MATERIAIS FERROELÉTRICOS.....	4
2.1 Aspectos Históricos Sobre a Ferroeletricidade	4
2.2 Característica dos Materiais Ferroelétricos.....	5
2.2.1 Domínios Ferroelétricos.....	5
2.2.2 Histerese Ferroelétrica	7
2.2.3 Transições de Fase	8
2.2.4 Ferroelétricos Relaxores.....	12
2.3 Estrutura dos Materiais Ferroelétricos.....	14
2.3.1 Estrutura Perovskita	14
2.4 Propriedades dos Materiais Ferroelétricos.....	17
2.4.1 Efeito Piezelétrico.....	17
2.4.2 Efeito Piroelétrico.....	20
2.4.2.1 Efeito Piroelétrico Secundário.....	22
2.4.3 Efeito Eletroestritivo.....	22
2.4.4 Efeito Eletrocalórico.....	23

CAPÍTULO 3

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
--------------------------------------	-----------

3.1. A Solução Sólida Titanato Niobato de Bário Sódio [(1-x)BaTiO₃-(x)NaNbO₃ –BTNN 1-x/x]	25
3.2 Poli(fluoreto de Vinilideno)-PVDF	34
3.2.1 Fase α	35
3.2.2 Fase β	37
3.2.3 Fase γ	38
3.2.4 Fase δ	39
3.3 Compósitos	40
3.3.1 <i>Compósitos livre de chumbo</i>	41

CAPÍTULO 4

4.TÉCNICAS DE PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	46
4.1. Moagem em Altas Energias	46
4.2 Processo de Sinterização.....	47
4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura	48
4.4 Difractometria de Raios X.....	50
4.5. Espectroscopia no Infravermelho	53
4.6 Caracterização Dielétrica.....	55

CAPÍTULO 5

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	57
5.1 Preparação das Amostras Cerâmicas Fase Policristalina de BTNN30/70.	57
5.1.1 <i>Moagem em Altas Energias</i>	58
5.1.2 <i>Tratamento Térmico</i>	50
5.1.3 <i>Difractometria de Raios X</i>	59
5.1.4 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	59
5.1.5 <i>Preparação do Compósito BTNN30/70*11-PVDF</i>	59
5.1.6 <i>Espectroscopia no Infravermelho</i>	61
5.1.7 <i>Caracterização Dielétrica</i>	61

CAPÍTULO 6

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
6.1 Caracterização da Amostra BTNN30/70.....	63
6.1.1 <i>Difratometria de raios X.....</i>	63
6.1.2 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	63
6.1.2.1 Primeiro teste	64
6.1.2.2 Segundo teste	65
6.1.2.3 Terceiro teste	67
6.1.3 <i>Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR).....</i>	67
6.2 Caracterização do PVDF.....	69
6.2.1 <i>Difratometria de Raios X.....</i>	69
6.2.2 <i>Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....</i>	71
6.2.3 <i>Caracterização Dielétrica.....</i>	74
6.3 Caracterização da Mistura Física PVDF- BTNN30/70	76
6.3.1 <i>Análise por Difratometria de Raios X.....</i>	76
6.3.2 <i>Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....</i>	77
6.4 Caracterização do Compósito PVDF-BTNN30/70	79
6.4.1 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	79
6.4.2 <i>Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....</i>	80
6.4.3 <i>Caracterização Dielétrica.....</i>	82
6.4.3.1 <i>Análise da condutividade</i>	91

CAPÍTULO 7

7. CONCLUSÕES	98
7.1 Perspectivas de Trabalhos Futuros.....	99

Lista de Figuras

CAPÍTULO 2

- Figura 2.1:** Primeiro ciclo de histerese registrado por Valasek4
- Figura 2.2:** (a) Representação de um cristal centrossimétrico, (b) cristal com centro de simetria deslocado, dando origem a um dipolo elétrico5
- Figura 2.3:** Cella unitária de Titanato de Bário (BaTiO_3) em uma projeção isométrica e segundo a vista lateral de uma das faces, a qual ilustra o deslocamento do centro da face6
- Figura 2.4:** Representação dos domínios ferroelétricos para uma amostra hipotética. Em (a) há orientação espontânea na ausência de campo elétrico externo, em (b) com a aplicação de um campo elétrico externo os domínios tendem a se alinhar com o campo elétrico externo, em (c) mesmo com a remoção do campo elétrico externo os dipolos permanecem orientados.....7
- Figura 2.5:** Ciclo de histerese ferroelétrica e orientação dos domínios ferroelétricos para um cristal ferroelétrico7
- Figura 2.6:** Comportamento das curvas de polarização e constante dielétrica em função da temperatura para transição de fase de primeira e segunda ordem9
- Figura 2.7:** Comportamento das curvas de polarização e constante dielétrica em função da temperatura para transição de fase difusa observada em materiais ferroelétricos relaxores.....13
- Figura 2.8:** Constante dielétrica em função da temperatura e frequência para ferroelétricos relaxores14
-

Figura 2.9: (a) cela unitária da estrutura perovskita. (b) Visualização a partir dos octaedros BO_6 15

Figura 2.10: Possíveis simetrias apresentadas pela estrutura perovskita e as relações entre os parâmetros de rede e os ângulos entre os eixos16

Figura 2.11: Ilustração da origem da piezeletricidade: (a) No cristal em equilíbrio o momento de dipolo elétrico total é nulo; (b) o dipolo elétrico resultante da deformação mecânica não é nulo18

Figura 2.12: Diagrama com a classificação cristalográfica de acordo com a simetria de um cristal18

Figura 2.13: Desenho esquemático do efeito eletrocalórico. Quando $E=0$, os dipolos estão desorientados. Quando $E>0$ especialmente maior do que o campo coercitivo elétrico, os dipolos orientam ao longo da direção do campo elétrico ...24

CAPÍTULO 3

Figura 3.1: Fase α apolar do PVDF. Representação esquemática da conformação molecular (em cima) e da cela unitária com momento dipolar, representado pelas setas cinzentas, (em baixo)35

Figura 3.2 Constante dielétrica, ϵ' , e perda dielétrica, $\text{tg}\delta$, em função da temperatura de uma amostra de α - PVDF, para a frequência de 1 kHz.....36

Figura 3.3: Fase β do PVDF. Representação esquemática da conformação molecular (em cima) e da cela unitária com momento dipolar, representado pelas setas cinzentas, (em baixo)37

Figura 3.4 Constante dielétrica, ϵ' , e perda dielétrica, $\text{tg}\delta$, em função da temperatura de uma amostra de β - PVDF, para a frequência de 1 kHz38

Figura 3.5: Representação esquemática da conformação molecular da fase γ do PVDF	39
Figura 3.6: Representação esquemática da cela unitária da fase δ do PVDF com momento dipolar representado pelas setas cinzentas	39
Figura 3.7: Representação esquemática da conformação molecular da fase δ do PVDF	40
Figura 3.8: Termogramas de calorimetria diferencial por varredura de temperatura para o compósito: (a) (90/10) PVDF/BaTiO ₃ e (b) (10/90) PVDF/BaTiO ₃	41
Figura 3.9: Constante dielétrica do compósito PVDF + 55% vol. CCTO em função da frequência para diferentes temperaturas	44
Figura 3.10: Perda dielétrica do compósito PVDF + 55% vol. CCTO em função da frequência para diferentes temperaturas	45

CAPÍTULO 4

Figura 4.1: Micrografia ilustrando a formação de pescoços entre partículas esféricas na primeira etapa de sinterização	48
Figura 4.2: (a) Representação de um material antes da sinterização. (b) etapa inicial, formação dos pescoços (c) intermediária, crescimento do tamanho dos pescoços e (d) etapa final do processo de sinterização, fechamento dos poros ..	48
Figura 4.3: Desenho esquemático da coluna do MEV	49
Figura 4.4: Processos de interações possíveis durante a incidência de um feixe de elétrons em uma amostra sólida	50
Figura 4.5: Feixe de raios X com comprimento de onda λ incidindo sobre um conjunto de planos cristalinos a um ângulo θ , cuja distância interplanar é d	51
Figura 4.6: Esquema de um difratômetro de raios X	52
Figura 4.7: Espectro de difração de um sólido cristalino	53

Figura 4.8: Arranjo típico de um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier54

CAPÍTULO 5

Figura 5.1: Moinho planetário Retsch PM 100 utilizado no processo de moagem 58

Figura 5.2: Fluxograma contendo todos os passos de processamento e caracterização das amostras estudadas neste trabalho62

CAPÍTULO 6

Figura 6.1: Difratoograma do composto cerâmico $Ba_{0.3}Na_{0.7}Ti_{0.3}Nb_{0.7}O_3$ (BTNN30/70) policristalino, com simetria tetragonal e grupo espacial $P4mm$, à temperatura ambiente63

Figura 6.2: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para BTNN30/70 **(a)** 15 minutos, **(b)** 2 horas, **(c)** 4 horas, **(d)** 8 horas, **(e)** 16 horas, **(f)** 20 horas de moagem65

Figura 6.3: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para BTNN70/30: (a) 1 hora, (b) 2 horas, (c) 4 horas, (d) 8 horas, (e) 12 horas e (f) 16 horas de moagem. Com razão massa de amostra, massa de esfera 1:566

Figura 6.4: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura para BTNN30/70 moída por 8 horas com razão massa de amostra e massa de esfera 1:10.67

Figura 6.5: Espectro na região do infravermelho da amostra BTNN30/7069

Figura 6.6: Difratoogramas obtidos da análise do PVDF em pó, conformado, pó e consolidado à temperatura de 180 °C, permanecendo nesta temperatura por 1 hora70

Figura 6.7: Espectro na região do infravermelho, do PVDF pulverizado..... 71

-
- Figura 6.8:** Espectros, na região do infravermelho, do PVDF em pó (linha pink) e consolidado a 180 °C (linha cinza). Gráfico inserido: ampliação das regiões onde as bandas foram suprimidas. 73
- Figura 6.9:** Constante dielétrica real, ϵ' , e imaginária, ϵ'' , em função da temperatura para o polímero PVDF consolidado a 180 °C.....75
- Figura 6.10:** Perda dielétrica em função da temperatura para o polímero PVDF consolidado a 180 °C.76
- Figura 6.11:** Difratoograma de raios X da mistura BTNN30/70 com PVDF.....77
- Figura 6.12:** (a) Espectro na região do infravermelho da mistura física de BTNN30/70 com PVDF; (b) e (c) ampliação das regiões onde as bandas do PVDF foram encobertas pela banda larga da cerâmica BTNN30/70.....78
- Figura 6.13:** Micrografias do compósito BTNN30/70-PVDF: (a) imagem obtida com elétrons secundários e (b) imagem obtida com elétrons retroespalhados80
- Figura 6.14:** Espectro na região do infravermelho à temperatura ambiente do compósito BTNN30/70 –PVDF consolidado a 180 °C.....80
- Figura 6.15:** Espectros na região do infravermelho: (a) compósito PVDF-BTNN30/70 (b) mistura BTNN30/70 com PVDF e (c) cerâmica BTNN30/70.....81
- Figura 6.16:** Espectros na região do infravermelho: (a) compósito PVDF-BTNN30/70 consolidado a 180 °C (b) polímero (PVDF) consolidado a 180 °C e (c) cerâmica BTNN30/7082
- Figura 6.17:** Constante dielétrica real, ϵ' , e imaginária, ϵ'' , em função da temperatura para o compósito polímero cerâmica PVDF-BTNN30/70 conformado a 150 °C84
- Figura 6.18:** Perda dielétrica em função da temperatura para o compósito polímero cerâmica PVDF-BTNN30/70 conformado a 150 °C.84
-

-
- Figura 6.19:** Constante dielétrica real, ϵ' , e imaginária, ϵ'' , em função da temperatura para o compósito polímero cerâmica PVDF-BTNN30/70 consolidado a 160 °C.....**85**
- Figura 6.20:** Perda dielétrica em função da temperatura para o compósito polímero cerâmica PVDF-BTNN30/70 consolidado a 160 °C.....**86**
- Figura 6.21:** Constante dielétrica real ϵ' e imaginária ϵ'' em função da temperatura para o compósito polímero cerâmica PVDF-BTNN30/70 consolidado a 170 °C....**87**
- Figura 6.22:** Perda dielétrica em função da temperatura para o compósito polímero cerâmica PVDF-BTNN30/70 consolidado a 170 °C**87**
- Figura 6.23:** Constante dielétrica real, ϵ' , e imaginária, ϵ'' , em função da temperatura para o compósito polímero cerâmica PVDF-BTNN30/70 consolidado a 180 °C.**88**
- Figura 6.24:** Perda dielétrica em função da temperatura para o compósito polímero cerâmica PVDF-BTNN30/70 conformado a 180 °C.**89**
- Figura 6.25:** Constante dielétrica real à temperatura ambiente em função da temperatura de consolidação para os compósitos PVDF-BTNN30/70. As linhas são guias para os olhos**90**
- Figura 6.26:** Perda dielétrica à temperatura ambiente em função da temperatura de consolidação dos compósitos PVDF-BTNN30/70. As linhas são guias para os olhos.....**90**
- Figura 6.27:** Ajuste da condutividade real em função da frequência angular para o compósito polímero cerâmica PVDF-BTNN30/70 consolidado a 150 °C**93**
- Figura 6.28:** Ajuste da condutividade real em função da frequência angular para o compósito polímero cerâmica PVDF-BTNN30/70 consolidado a 160 °C**93**
- Figura 6.29:** Ajuste da condutividade real em função da frequência angular para o compósito polímero cerâmica PVDF-BTNN30/70 consolidado a 170 °C**94**
-

-
- Figura 6.30:** Ajuste da condutividade real em função da frequência angular para o compósito polímero cerâmica PVDF-BTNN30/70 consolidado a 180 °C95
- Figura 6.31:** Parâmetro de ajuste n , em função da temperatura de consolidação para as temperaturas 31 °C, 51 °C, 102 °C e 127 °C. As linhas são guias para os olhos e o erro para cada n está representado em vermelho96
- Figura 6.32:** Parâmetro de ajuste σ_0 , em função da temperatura de consolidação para as temperaturas 31 °C, 51 °C, 102 °C e 127 °C. As linhas são guias para os olhos e o erro para cada σ_0 está representado em vermelho97
- Figura 6.33:** Parâmetro de ajuste a , em função da temperatura de consolidação para as temperaturas 31 °C, 51 °C, 102 °C e 127 °C. As linhas são guias para os olhos e o erro para cada a está representado em vermelho98
-

Lista de Tabelas

CAPÍTULO 2

Tabela 2.1: Fatores fundamentais para diferenciar o efeito eletroestritivo e o efeito piezoelétrico	23
--	-----------

CAPÍTULO 3

Tabela 3.1: Dados obtidos literatura referente às soluções sólidas de (1-x)BaTiO ₃ -(x)NaNbO ₃	32
---	-----------

CAPÍTULO 5

Tabela 5.1: Pureza e marca dos precursores utilizados na preparação do compósito	57
---	-----------

Tabela 5.2: Temperatura de conformação estabelecida para cada pastilha do compósito BTNN70*11/PVDF	60
---	-----------

CAPÍTULO 6

Tabela 6.1: Número de onda (cm) ⁻¹ com a correspondente fase	71
--	-----------

Tabela 6.2: Razão entre os módulos das intensidades das bandas características da fase β e α para o polímero não sinterizado e para o polímero sinterizado a 180 °C, seguida do percentual da fase β em relação à fase α , após o processo de sinterização.	73
---	-----------

Tabela 6.3: Perda e constante dielétrica a temperatura ambiente para 1 kHz e 1 MHz dos compósitos PVDF-BTNN30/70 consolidados a 150 °C, 160 °C, 170 °C, 180 °C.	90
Tabela 6.4: Tabela dos valores obtidos nos ajustes dos gráficos da figura 6.26 com a equação 6.1.....	92
Tabela 6.5: Tabela dos valores obtidos nos ajustes dos gráficos da figura 6.27 com a equação 6.1.....	92
Tabela 6.6: Tabela dos valores obtidos nos ajustes dos gráficos da figura 6.28 com a equação 6.1.....	93
Tabela 6.7: Tabela dos valores obtidos nos ajustes dos gráficos da figura 6.29 com a equação 6.1.....	94

Lista de Abreviaturas e Símbolos

PVDF	Poli (fluoreto de Vinilideno)
PZT	Titanato Niobato de Chumbo
BTNN	Titanato Niobato de Bário Sódio
DRX	Difratometria de Raios X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
FTIR Fourier	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de
EDX	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
P_{Sat}	Polarização de Saturação
P_r	Polarização Remanescente
P_s	Polarização Espontânea
E_c	Campo Coercitivo.
T_c	Temperatura de Curie
ε	Constante Dielétrica
C	Constante de Curie- Weiss
T	Temperatura
T₀	Temperatura de Curie - Weiss
F	Energia Livre

P	Polarização
χ	Susceptibilidade Dielétrica
T_m	Temperatura de Máxima constante Dielétrica
ϵ_{\max}	Constante Dielétrica Máxima
T_D	Temperatura de Despolarização
t	Fator de tolerância
r_A	Raio Iônico dos Átomos que Ocupa o Sítio A
r_B	Raio Iônico dos Átomos que Ocupa o Sítio B
r_O	Raio Iônico dos Átomos que Ocupa o Sítio O
D	Vetor Deslocamento Elétrico
E	Campo Elétrico
T	Tensão Mecânica
d	Coefficiente piezelétrico
S	Deformação provocada
s	Coefficiente elástico
g	Constante piezelétrica
ϵ^*	Permissividade Complexa
ϵ_0	Permissividade Elétrica no Vácuo
ϵ'	Permissividade Elétrica no Vácuo
ϵ''	Permissividade Elétrica Imaginária
K	Coefficiente de Acoplamento Eletro-Mecânico
\vec{P}_m	Coefficiente Piroelétrico
T	Temperatura
C	Coulomb
m	Metro
K	Kelvin

i_d	Corrente de despolarização
s	Área do eletrodo
b	Variação de temperatura em relação ao tempo
FOMP	Figura de Mérito Piroelétrica
ECE	Efeito Eletrocalórico
Q	Calor
ΔS	Variação de Entropia
ΔT	Variação de Temperatura
C	Capacidade de Calor Específico
E_a	Energia de ativação
T_g	Temperatura de Transição Vítrea
PEI	Polieterimida
MAE	Moagem em Altas Energias
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
h	Constante de Planck
ω	Frequência Angular
C	Capacitância
Y	Admitância complexa
G	Condutância
B	Susceptância
ρ	Densidade Volumétrica
φ	Porcentagem de Material

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

Compósitos confeccionados com cerâmicas ferroelétricas dispersas em matrizes poliméricas são, nos dias atuais, uma alternativa bem estabelecida aos materiais cerâmicos, e aos polímeros. A grande vantagem desses compósitos em relação a cada um de seus materiais constituintes reside na possibilidade de combinar o elevado coeficiente piezométrico, o proeminente alcance da constante dielétrica e as baixas perdas dielétricas da cerâmica com os benefícios das propriedades poliméricas baixa densidade, alta resistividade, adaptabilidade, baixo custo [1].

Os compósitos de polímeros, em especial os compósitos de polímero PVDF, possuem excelente resistência à corrosão química, e à oxidação. Além disso, possuem elevada resistência mecânica e alta dureza. As suas propriedades elétricas tais como constante dielétrica, coeficiente piezométrico e piezométrico são superiores às da matriz polimérica, com a vantagem de possuir a sua flexibilidade, o que tem um impacto positivo nas mais variadas aplicações. Compósitos de PVDF são excelentes candidatos para aplicações científica – tecnológicas, como conversores de electroacústica e electromecânica, atuadores eletromecânico, memórias ferroelétricas e sensores, entre muitas outras [2].

Na literatura existem informações sobre o preparo e caracterização de compósitos cerâmica/polímero, especialmente aquela voltada à utilização de cerâmicas $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) devido as suas excelentes propriedades piezométricas [3]. No entanto, os materiais que contêm óxido de chumbo são nocivos à saúde humana e ao meio ambiente e, por essa razão, a comunidade científica vem se esforçando para solucionar tais problemas, pesquisando cerâmicas piezométricas e conseqüentemente compósitos livres de metais pesados como o chumbo [4].

1.1 Objetivos

- Sintetizar a amostra $Ba_{0,3}Na_{0,7}Ti_{0,3}Nb_{0,7}O_3$ (BTNN 30/70) monofásica via moagem em altas energias seguida por tratamentos térmicos; pós-moagem.
 - Caracterizar as propriedades estruturais e microestruturais dessas amostras por meio das técnicas de difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR);
 - Obter o compósito BTNN30/70-PVDF na composição 1:1 (vol%) e caracterizar algumas de suas propriedades físicas, tais como, morfologia, homogeneidade, mudança de fase estrutural, com as técnicas citadas acima, além de caracterizar o comportamento dielétrico.
-

CAPÍTULO 2

2. MATERIAIS FERROELÉTRICOS

2.1 Aspectos Históricos Sobre a Ferroeletricidade

Por volta de 1920 Joseph Valasek, estudando as propriedades dielétricas do sal de Rochelle, verificou que a polarização espontânea apresentada por esse material poderia ser invertida pela ação de um campo elétrico externo [5]. Este fenômeno foi então denominado como eletricidade de Seignette, e mais tarde, na década de 1940 seu nome tornou-se ferroeletricidade em analogia com o ferromagnetismo. Essa determinação pareceu adequada devido ao fato dos ciclos das histereses ferroelétricas e ferromagnéticas apresentarem semelhanças. Na figura 2.1 é ilustrado o ciclo de histerese registrado por Joseph Valasek.

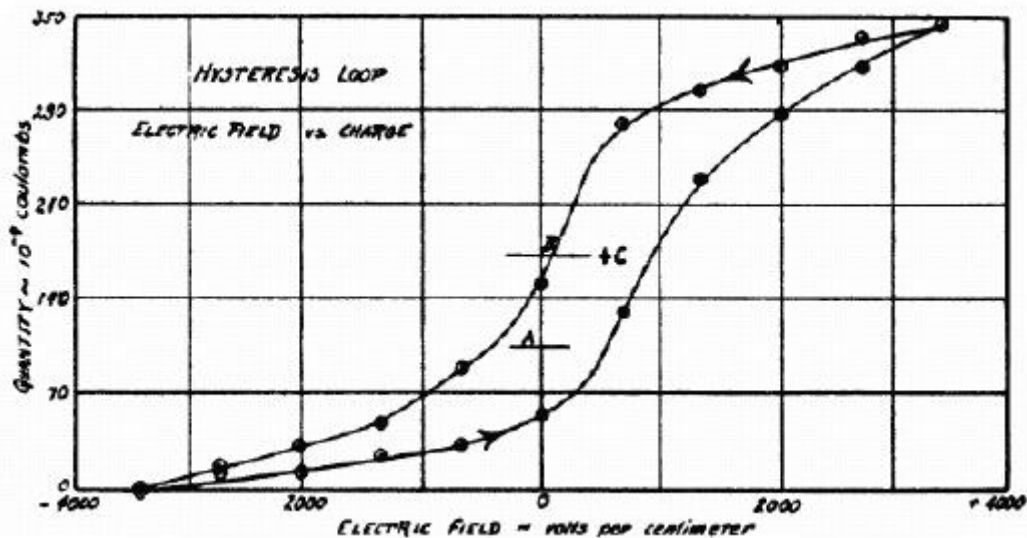


Figura 2.1: Primeiro ciclo de histerese registrado por Valasek, adaptado de [5].

No entanto, até o início de 1940 o estudo dos materiais ferroelétricos permaneceu latente e poucos trabalhos foram realizados, já que poucos materiais ferroelétricos eram conhecidos e havia a falta de uma interpretação teórica para o fenômeno. Este quadro se alterou em 1942 com a descoberta da ferroeletricidade em monocristais de titanato de bário (BaTiO_3). Essa descoberta possibilitou uma

melhor compreensão do fenômeno da ferroeletricidade, principalmente devido a simplicidade da estrutura do composto BaTiO_3 , que é do tipo perovskita ABO_3 [6]

Atualmente os materiais que apresentam o fenômeno da ferroeletricidade, e associado a ele os fenômenos da piezeletricidade e da piroeletricidade, têm levado a uma revolução na tecnologia de transdutores, sensores, atuadores e memórias não voláteis devido aos avanços das técnicas de processamento de materiais e das teorias utilizadas para a compreensão dos fenômenos físicos que permeiam tais aplicações práticas [6].

2.2 Características dos Materiais Ferroelétricos

2.2.1 Domínios Ferroelétricos

O fenômeno da ferroeletricidade está associado a não coincidência do centro de cargas positivas com o centro de cargas negativas [7], ou seja, há um deslocamento do centro de simetria, (figura 2.2) dando origem a um dipolo elétrico em uma dada direção [8].

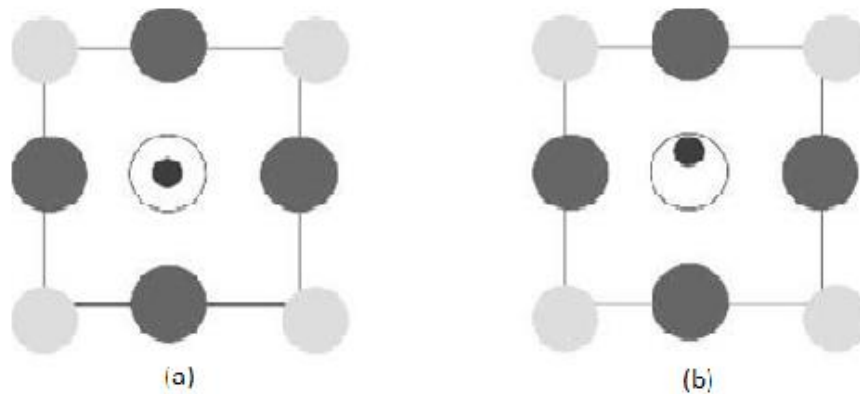


Figura 2.2: (a) Representação de um cristal centrossimétrico, (b) cristal com centro de simetria deslocado, dando origem a um dipolo elétrico [9].

Para exemplificar considere a cela unitária de um dos materiais ferroelétricos mais comuns, o BaTiO_3 , à 390 K, figura 2.3 :

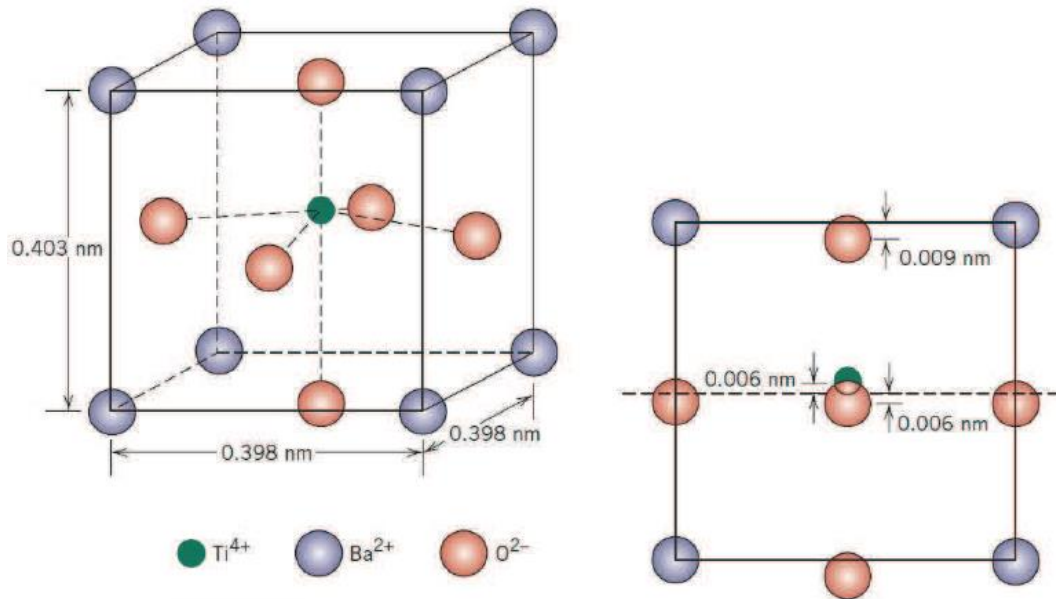


Figura 2.3: Cella unitária de Titanato de Bário (BaTiO₃) em uma projeção isométrica e segundo a vista lateral de uma das faces, a qual ilustra o deslocamento do centro da face [10].

Na figura 2.3 observa-se, os íons Ba²⁺ estão localizados nos vértices da célula unitária, que possui simetria tetragonal. O momento de dipolo resulta dos deslocamentos relativos dos íons O²⁻ e Ti⁴⁺ das suas posições simétricas, como ilustrado na vista lateral da célula unitária. Os íons O²⁻ estão localizados próximos, porém ligeiramente abaixo, dos centros de cada uma das seis faces, enquanto o íon Ti⁴⁺ está localizado logo acima do centro da célula unitária. Dessa forma, um momento de dipolo permanente está associado com cada célula unitária. Contudo, acima de 390 K a célula unitária se torna cúbica e os íons assumem posições simétricas fazendo com que o comportamento ferroelétrico deixe de [10].

Se for considerado não somente a célula unitária mas, um volume do cristal em um material ferroelétrico, é possível perceber que esse volume está dividido em diversas regiões, cada qual polarizada em uma direção qualquer, sendo que a resultante dessa polarização é zero [10] figura 2.4 (a). Essas regiões são chamadas de domínios ferroelétricos. A aplicação de um campo elétrico externo faz com que todos os domínios se alinhem na mesma direção do campo aplicado gerando uma polarização macroscópica no material, figura 2.4 (b). Com a remoção do campo elétrico externo aplicado grande parte dos domínios ferroelétricos tendem a permanecer orientados (polarizados). Essa é a principal característica do efeito de memória nos ferroelétricos. Figura 2.4 (c).

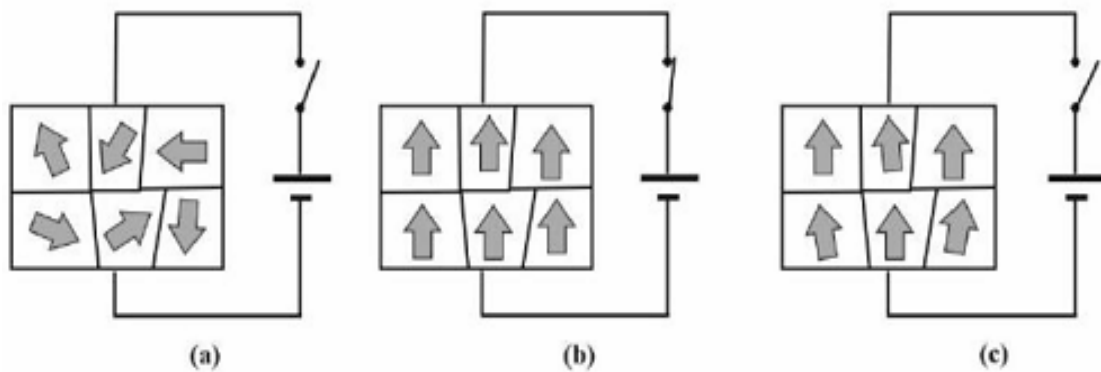


Figura 2.4: Representação dos domínios ferroelétricos para uma amostra hipotética. Em (a) há orientação espontânea na ausência de campo elétrico externo, em (b) com a aplicação de um campo elétrico externo os domínios tendem a se alinhar com o campo elétrico externo, em (c) mesmo com a remoção do campo elétrico externo os dipolos permanecem orientados [11].

2.2.2 Histerese Ferroelétrica

A curva denominada ciclo de histerese ferroelétrica pode ser entendida como a resposta dos domínios ferroelétricos frente a um campo elétrico externo aplicado em um material ferroelétrico. Na figura 2.5 é apresentada uma representação típica entre a polarização e o campo elétrico externo aplicado.

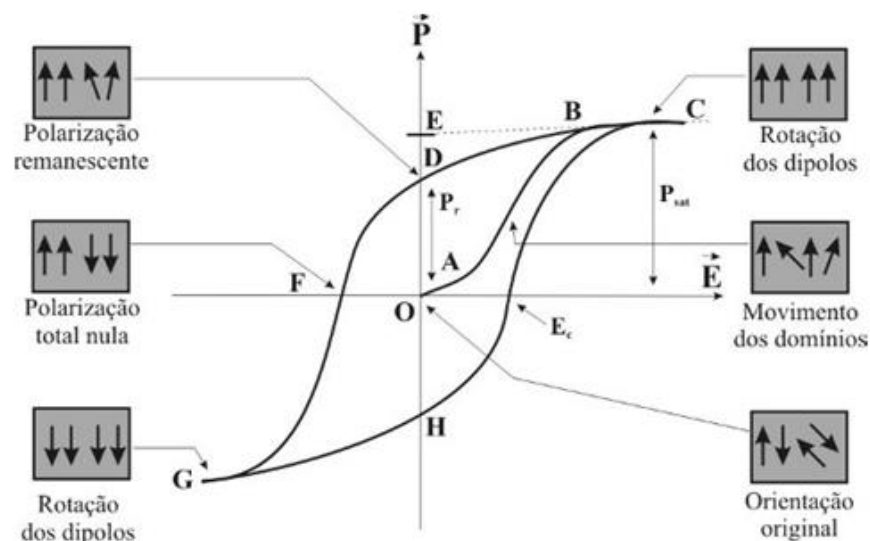


Figura 2.5: Ciclo de histerese ferroelétrica e orientação dos domínios ferroelétricos para um cristal ferroelétrico [12].

O ponto (O) representa a configuração original dos domínios ferroelétricos desorientados no material. Se primeiramente for aplicado um campo elétrico

pequeno, existe somente uma relação linear entre a polarização e o campo elétrico (segmento OA). Isso ocorre porque os domínios ficam em sua configuração inicial [11]. No entanto, se o campo elétrico externo for maior, os domínios se orientam na direção do campo, representado pelo segmento AB, gerando uma polarização total não nula que aumenta rapidamente e tende a uma saturação em C, (polarização de saturação, P_{Sat}).

Os pontos (D) e (H) são as configurações estáveis que ocorrem após a remoção do campo elétrico, pois a polarização adquirida não é eliminada completamente, de forma que uma polarização remanescente (P_r) é retida no cristal, representada pelo segmento OD. A extrapolação do segmento BC até o eixo de polarização (ponto E) nos indica a polarização espontânea (P_s) para campos nulos. O valor do campo elétrico externo, com polaridade oposta, necessário para que a polarização resultante seja reduzida à zero, em (F), chama-se campo coercitivo (E_c). Se o campo elétrico aumentar na direção negativa, até (G), uma nova rotação dos dipolos ocorrerá. De forma geral, o ciclo de histerese caracteriza-se pela reversibilidade da polarização na presença de um campo elétrico externo e por uma polarização espontânea na ausência desse campo [13]. De fato o que caracteriza um material ferroelétrico, e o diferencia de um material piezelétrico, por exemplo; não é o fato de ele ter uma polarização espontânea, mas sim desta polarização poder ser revertida pela aplicação de um campo elétrico externo [9].

2.2.3 Transições de Fases

Outra característica dos materiais ferroelétricos comuns é a existência de uma temperatura de transição de fases de primeira ou segunda ordem bem definida, denominada temperatura de Curie (T_c), [10]. Para valores de temperatura próximos a T_c o material passa de um estado polarizado, em temperaturas abaixo de T_c , para um estado não polarizado, em temperaturas acima de T_c [10], ou seja, o material deixa de ser ferroelétrico e passa a ser paraelétrico.

É importante ressaltar que quando há duas ou mais fases ferroelétricas em um cristal a temperatura de Curie determina somente qual a temperatura da

transição ferroelétrico–paraelétrica. A temperatura a qual o cristal passa de uma fase ferroelétrica para outra fase ferroelétrica é denominada somente de temperatura de transição [10]. A transição de fase ferroelétrico-paraelétrica está sempre associada a uma mudança de uma estrutura cristalina de menor simetria, (por exemplo, tetragonal), para uma de maior simetria cristalina, (por exemplo, cúbica) [14].

Para distinguir se a transição de fases é de primeira ou segunda ordem o comportamento da constante dielétrica e da polarização em função da temperatura é observado. A curva de constante dielétrica em função da temperatura apresenta uma anomalia em T_c , assumindo seu máximo valor nessa temperatura, enquanto a curva de polarização espontânea apresenta um decaimento abrupto na temperatura de transição, T_c , em transições de primeira ordem, ou apresenta uma diminuição contínua à medida que a temperatura se aproxima de T_c em transições de fase de segunda ordem. O comportamento das curvas de polarização e constante dielétrica em função da temperatura para ferroelétricos normais com transição de fase de primeira e segunda ordem, é ilustrado figura 2.6 (a) e 2.6 (b), respectivamente.

Ainda, a permissividade dielétrica possui uma dependência com a temperatura, manifestando um comportamento linear (tipo Curie-Weiss eq.(2.1)), a temperaturas superiores à T_c em materiais que apresentam transição de fase de primeira ou segunda ordem [15].

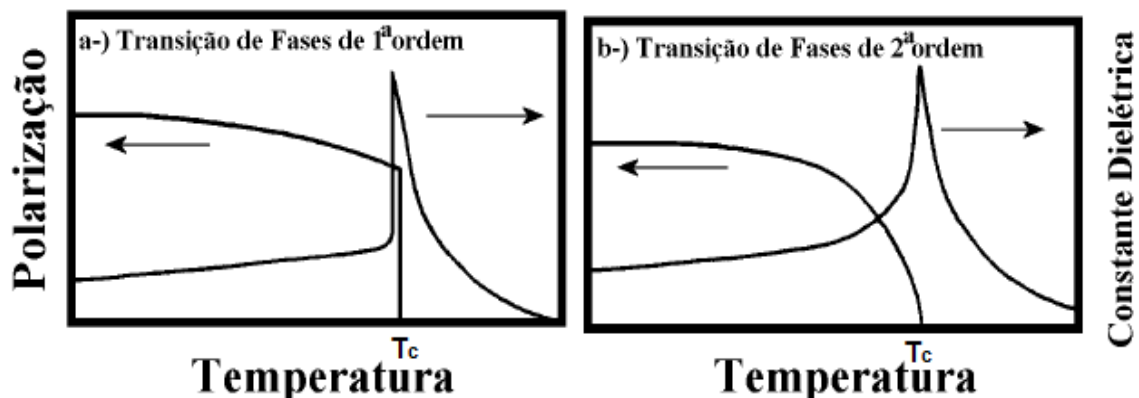


Figura 2.6: Comportamento das curvas de polarização e constante dielétrica em função da temperatura para transição de fase: **(a)** de primeira ordem, **(b)** de segunda ordem [15].

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_0} \quad (2.1)$$

Sendo:

ε - constante dielétrica;

C- a constante de Curie- Weiss;

T- temperatura;

T_0 -temperatura de Curie – Weiss;

É importante evidenciar que a temperatura de Curie-Weiss é diferente da temperatura de Curie. Para transições de fase de primeira ordem $T_0 < T_c$, e para transições de fase de segunda ordem, $T_0 = T_c$ [16].

O formalismo das transições de fase consiste na descrição da teoria termodinâmica do comportamento de um cristal ferroelétrico. No entanto, há duas limitações nessa teoria. A primeira é que ela dá uma interpretação puramente macroscópica. A segunda é que ela só é válida em situações de equilíbrio [17].

Normalmente a função potencial mais conveniente a ser usada é a energia livre de Landau, F , expressa em função da temperatura, da tensão mecânica e da polarização. Se assumirmos que não há tensão mecânica e que a polarização só pode assumir dois valores simétricos, a energia livre dos cristais é independente da direção de polarização. Assim, somente os termos pares da polarização serão significantes [7] e, portanto, a função F pode ser expandida em uma série de potências pares de P . Uma boa aproximação do valor exato é obtido truncando-se essa série com apenas alguns termos, como apresentado abaixo por meio da relação 2.2:

$$F(P,T) = -EP + \frac{1}{2}a(T)P^2 + \frac{1}{4}b(T)P^4 + \frac{1}{6}c(T)P^6 \quad (2.2)$$

Ao encontrar-se uma posição de mínima energia para o cristal

$$\frac{\partial F}{\partial P} = 0, \frac{\partial^2 F}{\partial P^2} > 0 \quad (2.3)$$

A equação para o campo elétrico em função da polarização é obtida:

$$E = a(T)P + b(T)P^3 + c(T)P^5 \quad (2.4)$$

Diferenciando (2.4) em relação à polarização:

$$\frac{\partial E}{\partial P} = a(T) + 3b(T)P^2 + 5c(T)P^4 \quad (2.5)$$

Tomando-se $P = 0$ na equação (2.5) e considerando o fato de que $P \approx \chi E$, a susceptibilidade dielétrica acima da temperatura de transição é obtida:

$$\chi = \frac{\partial P}{\partial E} = \frac{1}{a(T)} \quad (2.6)$$

Para que o material seja considerado ferroelétrico, em geral, é preciso que em torno da temperatura de transição $a(T)$ seja descrito por uma função linear da temperatura, ou seja, a condição de contorno $a(T)|_{T_0} \geq 0$ é expandida como uma série de Taylor em $(T - T_0)$. Considerando-se somente a primeira ordem do termo, temos:

$$a(T) = a_0(T - T_0) \quad (2.7)$$

Os coeficientes de ordem superior na expansão da energia livre, são considerados independentes da temperatura. Combinando as equações (2.6) e (2.7), uma expressão para a susceptibilidade dielétrica é obtida.

$$\chi = \frac{1}{a_0(T - T_0)} \quad (2.8)$$

que é a lei de Curie observada para a maioria dos ferroelétricos para $T > T_0$. A mesma relação disposta na equação (2.1).

O termo linear da temperatura pode ser incluído na expressão geral para a energia livre [8]:

$$F(P, T) = -EP + \frac{1}{2}a_0(T - T_0)P^2 + \frac{1}{4}b(T)P^4 + \frac{1}{6}c(T)P^6 \quad (2.9)$$

O termo b contém informações da transição de fase. Analisando os possíveis valores positivos e negativos de b , percebe-se que se b é negativo, a equação (2.9) descreve uma transição de primeira ordem. Por outro lado, se b é positivo, a equação (2.9) descreve uma transição de segunda ordem.

2.2.4 Ferroelétricos Relaxores

Na década de 1950 Smolenskii [18] apresentou a descoberta de uma nova classe de materiais ferroelétricos, os chamados materiais ferroelétricos relaxores, que são caracterizados por apresentarem uma transição de fases ferro-paraelétrica difusa (em relação à temperatura e à frequência).

Essa transição difusa acontece devido a dois tipos de distorções: a distorção de origem eletrostática e a de origem mecânica. A primeira delas é gerada devido a um desbalanço de cargas na rede cristalina, enquanto a outra é atribuída às diferenças entre os raios atômicos dos cátions. Estas duas distorções provocam uma destruição da simetria do cristal que produz dipolos permanentes e aleatórios, frustrando o crescimento de domínios e causando uma transição de fases difusa, [19], [20] e [21], que caracteriza-se pelo fato de que ela não ocorre em uma temperatura definida. Em outras palavras, existe um amplo intervalo de temperaturas distribuído em torno da temperatura de máxima constante dielétrica (T_m), no qual a transição de fases se estende.

Na figura 2.7 é ilustrado o comportamento típico da constante dielétrica e da polarização para um ferroelétrico relaxor. As principais características que distinguem esses materiais de outros ferroelétricos comuns estão ilustradas nessa figura. Nesses materiais, ainda, é definida uma constante dielétrica máxima, ϵ' , com sua correspondente temperatura de máximo, T_m [15]. Também se observa que a polarização não decai a zero abruptamente em T_m , como no caso de transições de primeira ordem em T_c . Na verdade, ela decai continua e lentamente até atingir um valor nulo em T_D , que é a temperatura de despolarização [15].

Além disso, o comportamento tipo Curie-Weiss, observado nos ferroelétricos normais na fase paraelétrica para a constante dielétrica, só é observado nos ferroelétricos relaxores a temperaturas muito superiores à temperatura de máxima constante dielétrica (T_m).

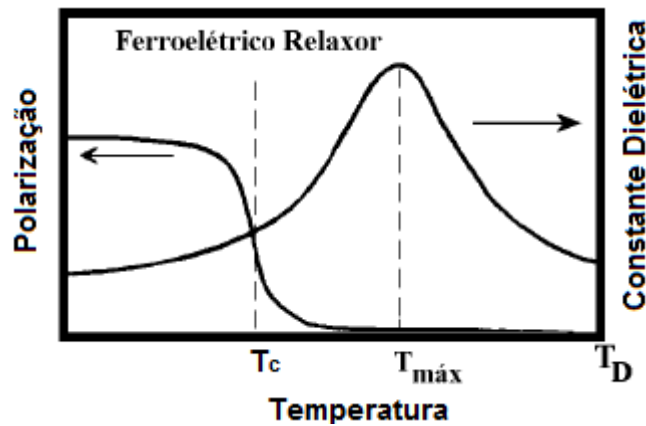


Figura 2.7: Comportamento das curvas de polarização e constante dielétrica em função da temperatura para transição de fase difusa observada em materiais ferroelétricos relaxores adaptado de [15].

Outra característica importante observada nesse tipo de material ferroelétrico é a dependência das temperaturas de máxima permissividade dielétrica com a frequência do campo elétrico de excitação. Na figura 2.8 é ilustrado o comportamento das constantes dielétricas real, ϵ' , e imaginária, ϵ'' , em função da temperatura em diferentes frequências para ferroelétricos relaxores. Observa-se que a constante dielétrica apresenta uma dispersão com a frequência, sendo que essa dispersão ocorre de maneira distinta para a constante dielétrica real e imaginária. No caso da permissividade real a dispersão acontece em temperaturas inferiores a T_m enquanto para a permissividade imaginária ela é observada para temperaturas acima daquela em que a curva apresenta seu valor máximo (T_m). Ocorre também a diminuição dos valores de permissividade real e aumento da permissividade imaginária com o aumento da frequência.

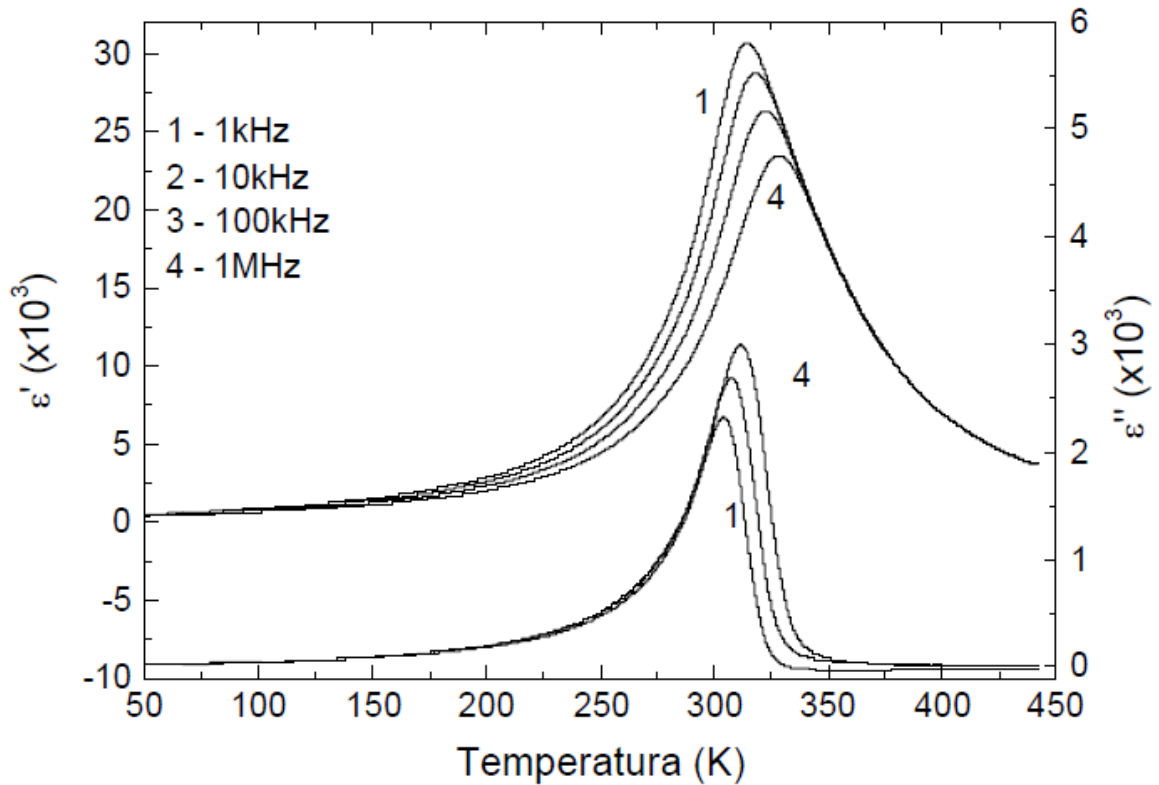


Figura 2.8: Constante dielétrica em função da temperatura e frequência para ferroelétricos relaxores adaptado de [15].

2.3 Estrutura dos Materiais Ferroelétricos

Os materiais que apresentam propriedades ferroelétricas são fundamentalmente encontrados em quatro tipos de configurações estruturais, conforme o tipo de cela unitária do cristal: tungstênio-bronze, pirocloro, camadas de bismuto e perovskita.

2.3.1 Estrutura Perovskita

Perovskita foi o nome inicialmente usado para o mineral titanato de cálcio (CaTiO_3). As perovskitas encontram-se entre os materiais mais estudados em razão de suas aplicações tecnológicas e de suas propriedades físicas interessantes, tais como a ferroeletricidade, o ferromagnetismo, a supercondutividade, entre outras [9].

As perovskitas apresentam uma estrutura com fórmula química geral muito simples, ABO_3 . O sítio A pode ser ocupado por cátions monovalentes, bivalentes

ou trivalentes. Exemplos de átomos tipicamente utilizados no preenchimento desses sítios são Ca, Ba, Pb, Sr e Bi; enquanto que o sítio B pode ser preenchido por cátions metálicos, trivalentes, tetravalentes ou pentavalentes, com raio atômico menor do que o raio atômico dos cátions que ocupam o sítio A. Os átomos tipicamente utilizados são Nb, Mg, Ti, Zr e o Fe.

A cela unitária ideal de uma estrutura perovskita está representada na Figura 2.9 (a).

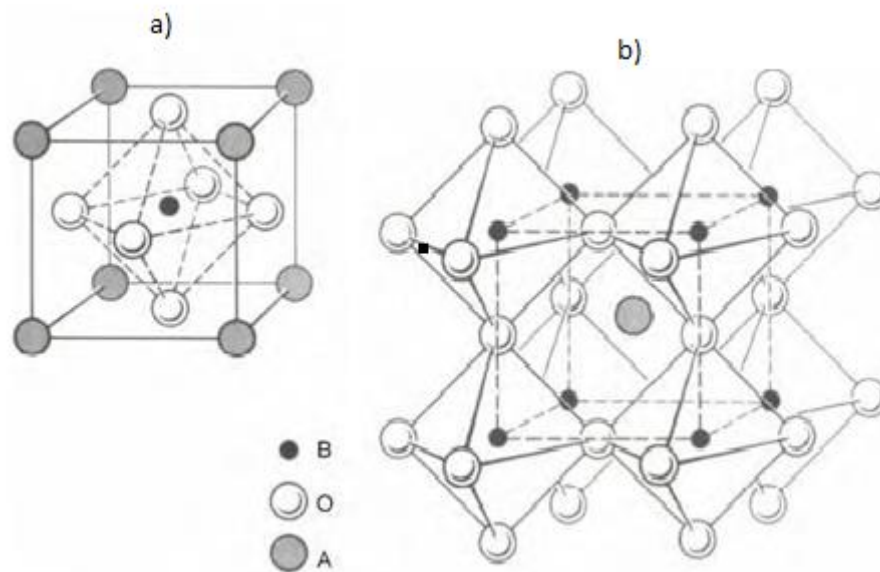


Figura 2.9: (a) cela unitária da estrutura perovskita. (b) Visualização a partir dos octaedros BO₆ [11].

Outra maneira de visualizar a estrutura cúbica perovskita é em termos dos octaedros BO₆, que têm seus centros situados nos oito vértices do cubo e unidos entre si por seus vértices [12] para formar um arranjo tridimensional com uma cavidade na posição central entre esses octaedros, que é ocupada pelo cátion A.

A combinação dos átomos que ocupam o sítio A e o sítio B deve satisfazer a estabilidade das estruturas perovskitas. Sendo assim, o primeiro pré-requisito para estabilizar uma estrutura perovskita é a existência de um arranjo BO₆ estável. O segundo é que o cátion A tenha um raio iônico adequado para ocupar o interstício gerado pelos octaedros. Neste sentido, Goldschmidt [22], na década de 1920, estabeleceu um fator de tolerância para a estabilidade estrutural de estruturas perovskitas na forma:

$$t = \frac{(r_A + r_B)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.10)$$

Sendo:

t - o fator de tolerância;

r_A - o raio iônico do átomo que ocupa o sítio A;

r_B - o raio iônico do átomo que ocupa o sítio B;

r_o - o raio iônico do átomo que ocupa o sítio O;

Se o fator de tolerância é próximo de um ($0.95 < t < 1$) considera-se que as estruturas são cúbicas. Quando $t < 1$, a distância entre os sítios B-O é maior que a distância A-O, como no caso do NaNbO_3 ($t = 0,86$). Valores de $t > 1$ indicam que a distância dos íons O aos cátions A é maior do que a distância em relação aos cátions B, como no caso do BaTiO_3 ($t = 1.06$).

Embora a maioria dos materiais ferroelétricos de estrutura perovskita apresentem uma estrutura cúbica quando observados em sua fase paraelétrica, após sofrerem uma transição de fases paraelétrica-ferroelétrica, temperaturas inferiores a temperatura de Curie, a maioria das perovskitas apresentam distorções com perda de simetria (cúbica) devido aos deslocamentos atômicos. Essa redução na simetria da cela unitária é de extrema importância no que diz respeito a propriedade ferroelétrica, já que essas distorções provocam um desequilíbrio de cargas que irá proporcionar o fenômeno da ferroeletricidade em grande parte dos materiais ferroelétricos. As possíveis simetrias apresentadas pela estrutura perovskita para um ferroelétrico estão apresentadas no esquema apresentado da figura 2.10:

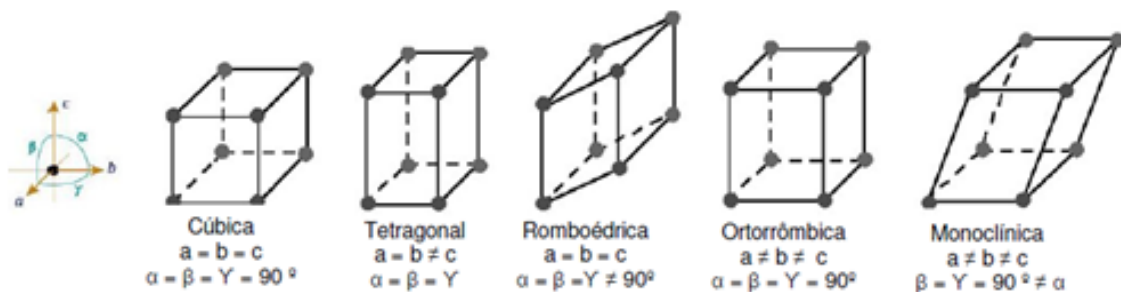


Figura 2.10: Possíveis simetrias apresentadas pela estrutura perovskita e as relações entre os parâmetros de rede e os ângulos entre os eixos [23].

2.4 Propriedades dos Materiais Ferroelétricos

2.4.1 Efeito Piezelétrico

A piezeletricidade, ou efeito piezelétrico, consiste na capacidade que alguns materiais possuem de transformar energia mecânica em energia elétrica. O seu nome vem do prefixo grego “*piezen*”, que significa pressão. Ao sofrer uma compressão, ou tração em certas direções, o material responde a esse estímulo com o acúmulo de cargas elétricas em sua superfície. Esse efeito piezelétrico foi descoberto em 1880 pelos irmãos Curie em cristais de quartzo. No ano seguinte Lippman descobriu o efeito piezelétrico inverso, que consiste no aparecimento de uma deformação mecânica do material quando submetido a um campo elétrico [24].

A primeira aplicação tecnológica de um elemento piezelétrico pode ser atribuída a Paul Langevin que, durante a primeira guerra mundial, utilizou o quartzo como elemento piezelétrico para o desenvolvimento de sonares [25]. Atualmente esse efeito é explorado em microfones, controle-remotos, microbalanças, sensores, detectores de ondas em radares ultrasensíveis, entre outras aplicações [22].

A piezeletricidade está intrinsecamente ligada à estrutura e à capacidade de polarização do material. Na figura 2.11 (a) é ilustrada a estrutura de um material sem deformação mecânica, no qual as cargas elétricas estão distribuídas de maneira a proporcionar uma resultante elétrica nula. Na figura 2.11 (b) tem-se a ilustração do mesmo material quando submetido a uma tensão mecânica de compressão ou de estiramento, no qual um rearranjo de cargas é observado. Esse rearranjo polariza a estrutura e gera uma diferença de potencial nos extremos da mesma [26].

Contudo, vale ressaltar que, apesar de ser uma condição essencial, a ausência de um centro de simetria não é definitiva para classificar um material como piezelétrico [27].

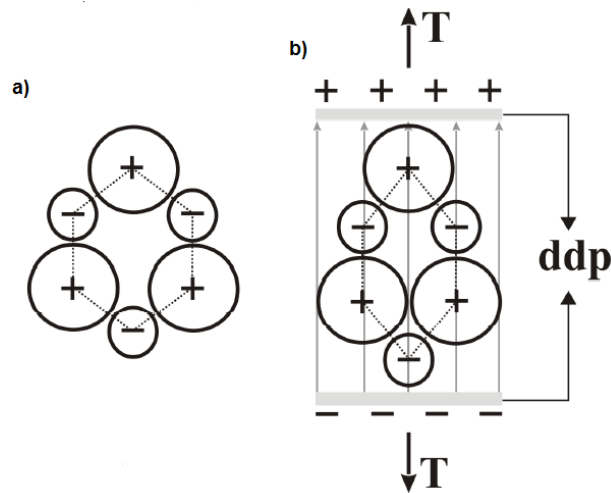


Figura 2.11: Ilustração da origem da piezeletricidade: **(a)** No cristal em equilíbrio o momento de dipolo elétrico total é nulo; **(b)** o dipolo elétrico resultante da deformação mecânica não é nulo, adaptado de [26].

Das 32 classes, ou grupos pontuais, possíveis para os cristais, 11 possuem centro de simetria (centrossimétrico) e 21 não são simétricos. Entre os não centrossimétricos, 20 deles exibem a piezeletricidade. Desses 20, 10 tipos são piroelétricos, possuindo uma polarização espontânea que depende da temperatura. O grupo dos piroelétricos é composto por um subgrupo denominado ferroelétrico. Esses subgrupo apresenta uma polarização espontânea, que depende da temperatura, e pode ser revertida pela aplicação de um campo elétrico externo [28]. Na figura 2.12 é apresentado um diagrama com as diferentes classes dos cristais.

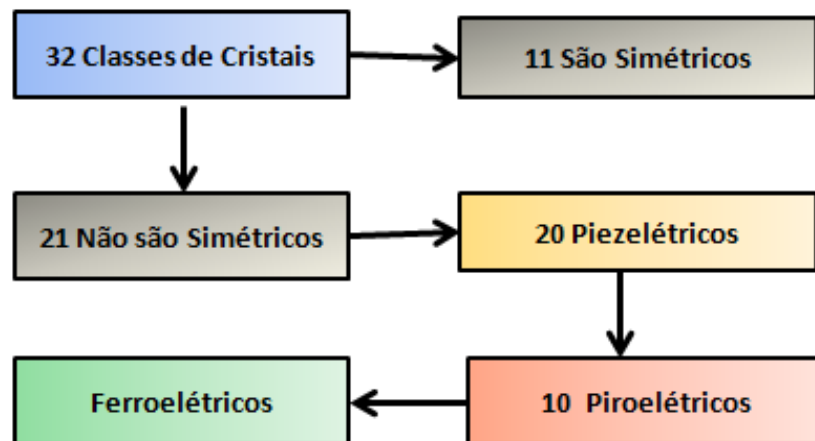


Figura 2.12: Diagrama com a classificação cristalográfica de acordo com a simetria de um cristal [16].

Matematicamente a interação entre as variáveis elétricas e mecânicas, para um meio piezelétrico, pode ser representada por tensores como as equações descritas abaixo:

$$D_n = d_{mi} T_i + \varepsilon_{mn}^T E_m \quad (2.11)$$

$$S_i = s_{ij}^E T_j + d_{mi} E_m \quad (2.12)$$

A equação 2.11 representa o efeito piezelétrico direto, sendo:

D - o vetor deslocamento elétrico (polarização induzida);

E - o campo elétrico aplicado;

ε - a permissividade dielétrica;

T - a tensão mecânica;

d - o coeficiente piezelétrico;

Os índices i, m e n referem-se à direção elétrica e à deformação mecânica, e assumindo os valores numéricos $i = 1, 2, \dots, 6$; n e $m = 1, 2, 3$ [8].

A equação 2.12 representa o efeito piezelétrico inverso, que se dá com a conversão de energia elétrica em energia mecânica, sendo:

S - a deformação provocada;

s - o coeficiente elástico;

E - o campo elétrico aplicado;

d - coeficiente piezelétrico [8].

Da equação 2.12 pode se verificar que o efeito piezelétrico apresenta uma dependência linear da deformação com o campo elétrico aplicado. Portanto, se o sentido do campo elétrico for invertido, o sentido da deformação também será invertido [24].

Outra constante piezelétrica usada com frequência é o “ g ”, que nos proporciona o valor do campo elétrico produzido pelo sólido como resposta a uma força externa. Essa constante está relacionada com d da seguinte forma [29]:

$$g = \frac{d}{\varepsilon} = \frac{d}{\varepsilon' \varepsilon_0} \quad (2.13)$$

Sendo:

ε - a permissividade elétrica no meio;

ε' - a permissividade elétrica no vácuo;

ε_0 - a permissividade elétrica relativa;

Valores altos do coeficiente piezelétrico g são desejados em materiais destinados a gerar corrente elétrica em resposta a uma tensão mecânica [29]. Existem outras constantes piezelétricas que relacionam, por exemplo, a força com o campo elétrico, deformação com o campo elétrico, que são usadas em ocasiões específicas, e não serão abordadas neste trabalho.

Além dos coeficientes piezelétricos citados, há também o coeficiente de acoplamento eletro-mecânico K , que é uma grandeza física que proporciona quantitativamente a potencialidade da aplicação de um material como sendo piezelétrico, ou seja, é a habilidade do material piezelétrico em converter energia elétrica em mecânica, ou vice versa.

$$K^2 = \frac{\text{energia elétrica convertida em energia mecânica}}{\text{energia elétrica total}} \quad (2.14)$$

$$K^2 = \frac{\text{energia mecânica convertida em energia. elétrica}}{\text{energia. mecânica total}} \quad (2.15)$$

O coeficiente de acoplamento eletro-mecânico é uma quantidade sempre menor que um [29].

2.4.2 Efeito Piroelétrico

O efeito piroelétrico primário é a propriedade que certos materiais têm de gerar uma corrente elétrica quando submetidos a uma variação de temperatura . Isto é, a mudança de temperatura modifica ligeiramente as posições dos átomos na estrutura cristalina de tal modo que a polarização do material se altera e dá origem a um potencial elétrico temporário em sua superfície. Para que o fenômeno da piroeletricidade seja verificado o material deve apresentar polarização espontânea [25], ou seja, deve apresentar polarização na ausência de um campo elétrico externo. Portanto, o conjunto de materiais piroelétricos é um

subconjunto dos materiais piezelétricos, formado apenas pelos cristais de polaridade espontânea. Os piezelétricos não polares são incapazes de apresentar piroeletricidade primária, pois os efeitos térmicos se manifestarão igualmente em todos os seus eixos, mantendo a polarização nula.

Em um material piroelétrico pode-se determinar o coeficiente piroelétrico, também conhecido como coeficiente eletrocalórico, da seguinte forma:

$$\vec{p}_m(T) = \left(\frac{\vec{\partial P}_{s,m}}{\partial T} \right) \quad (m = 1,2,3) \quad (2.16)$$

Sendo:

\vec{p}_m - coeficiente piroelétrico;

\vec{P}_s - a polarização espontânea;

T - a temperatura;

A unidade de medida do coeficiente piroelétrico no sistema internacional de medidas (S.I.) é em Coulomb por metro quadrado Kelvin (C.m⁻².K⁻¹).

Por meio de caracterizações experimentais é possível calcular o coeficiente piroelétrico (ou eletrocalórico) para cerâmicas piroelétricas (na forma de um capacitor), com o uso da seguinte relação:

$$p = \frac{i_d}{sb} \quad (2.17)$$

Sendo:

i - a corrente de despolarização;

s - a área do eletrodo;

b - a variação de temperatura em relação ao tempo ($b = dT/dt$).

A partir do coeficiente piroelétrico pode-se definir um importante parâmetro para avaliar as possibilidades de utilização de um material como sensor piroelétrico. Esse parâmetro, denominado figura de mérito piroelétrica, [30] é determinado pela razão entre o coeficiente piroelétrico e a permissividade dielétrica do material, ou seja:

$$FOM_p = \frac{\vec{p}_m(T)}{\kappa} \quad (2.18)$$

2.4.2.1 Efeito Piroelétrico Secundário

Anteriormente foi dito que os piroelétricos são um subgrupo dos piezelétricos, também comentou-se que os piezelétricos têm a propriedade de se deformar ao serem submetidos a um campo elétrico externo, e têm a propriedade inversa, de gerar um campo elétrico ao serem deformados. Dessa maneira, ao aumentar a temperatura de um material piroelétrico, este pode se deformar por dilatação térmica e essa deformação pode gerar um campo elétrico em duas superfícies opostas do material. Assim, depositando eletrodos nessas superfícies e as curto-circuitando, uma corrente elétrica flui através de um fio [25]. E este é o efeito chamado de efeito piroelétrico secundário.

2.4.3 Efeito Eletroestritivo

O efeito eletroestritivo ou eletrostricção é uma deformação geométrica proporcional ao quadrado da intensidade do campo elétrico aplicado em estruturas centrossimétricas.

A eletrostricção tem sua resposta mecânica invariante a inversões na direção do campo elétrico aplicado, e inexistência de efeito reverso. A invariância é uma consequência da centrossimetria das cargas, resultando em deformações mecânicas idênticas para os campos com direções opostas. A ausência de efeito reverso ocorre porque a aplicação de uma tensão na estrutura centrossimétrica resultará em pequenos movimentos de cargas simetricamente distribuídos em volta do centro de simetria, compensando qualquer deslocamento relativo [31]. Portanto, a diferenciação entre efeito eletroestritivo e o efeito piezelétrico ocorre por meio de 3 fatores fundamentais que estão dispostos na tabela 2.1.

Tabela 2.1: Fatores fundamentais para diferenciar o efeito eletroestritivo e o efeito piezométrico

Efeito Eletroestritivo	Efeito Piezométrico
Deformação geométrica proporcional ao quadrado do campo elétrico externo	Deformação linear proporcional ao campo elétrico externo
Independentemente da direção do campo, a deformação mecânica sempre será observada na mesma direção	A deformação (estiramento ou compressão) depende da direção do campo elétrico externo aplicado
Pode ser observado em todos os materiais dielétricos	É observado somente em materiais dielétricos não centrossimétricos

2.4.4 Efeito Eletrocalórico

O efeito eletrocalórico (ECE) pode ser definido como a variação de temperatura adiabática de um material dielétrico quando submetido à variação de um campo elétrico externo [32], em condições reversíveis e adiabáticas. Ou seja, a aplicação de um campo elétrico em um material eletricamente polarizável causa um alinhamento parcial dos dipolos elétricos e, conseqüentemente, uma mudança na entropia. Por sua vez, para manter a entropia total constante ocorre um aumento na temperatura do material [33].

Assim, uma grande mudança de polarização é altamente desejável a fim de obter-se um grande ECE. O que torna os materiais ferroelétricos os principais candidatos para o desenvolvimento de materiais com grande ECE [32].

A figura 2.13 ilustra esquematicamente o efeito eletrocalórico:

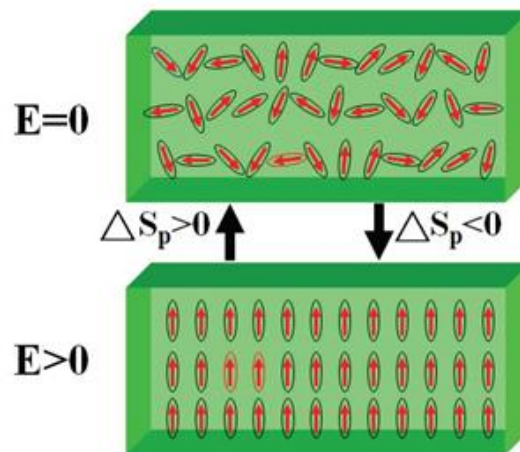


Figura 2.13: Desenho esquemático do efeito eletrocalórico. Quando $E=0$, os dipolos estão desorientados. Quando $E>0$ especialmente maior do que o campo coercitivo elétrico, os dipolos orientam ao longo da direção do campo elétrico [34].

Na figura 2.13, a aplicação de um campo elétrico causa um alinhamento parcial dos dipolos do material e, conseqüentemente, a redução da entropia do sistema dipolar. Em uma condição isotérmica o material dipolar rejeita calor $Q = T\Delta S$ para o ambiente, sendo T a temperatura e ΔS a mudança de entropia isotérmica. Em um processo adiabático, para manter a entropia total do material constante, a temperatura do dielétrico aumenta ΔT , e a mudança adiabática de temperatura relaciona-se na forma $Q = C\Delta T$, sendo C a capacidade de calor específico do dielétrico [34].

CAPÍTULO 3

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. A Solução Sólida Titanato Niobato de Bário Sódio



Os primeiros trabalhos publicados a respeito da solução sólida $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{NaNbO}_3$ apareceram na década de setenta. No entanto, segundo Raevskii e colaboradores [35] até 1978 esse sistema foi pouco investigado, pois até essa data a literatura contém apenas informações sobre a dependência da temperatura de transição de fase com a concentração perto de seus componentes extremos.

Em 1978 Raevskii e colaboradores [35] determinaram o diagrama de fases do sistema $\text{NaNbO}_3\text{-BaTiO}_3$ para diferentes composições, o tipo de estrutura, o tipo de simetria e a constante dielétrica em 1 kHz no intervalo de temperatura entre 190-400 °C. Quanto à estrutura, eles observaram que havia a formação de uma série contínua de soluções sólidas de estrutura perovskita. Já a simetria variava com a estequiometria da solução sólida, para valores de x pertencentes ao intervalo 0,05 – 0,07 a simetria é monoclinica. Um aumento em x para $x < 0,20$ faz ocorrer uma transição para a fase tetragonal. Para valores de x nos intervalos entre $x = 0,20 - 0,34$ e $x = 0,94 - 0,98$ a fase identificada possui simetria pseudocúbica, com parâmetros de rede cada vez maiores com o aumento de x , atingindo a fase tetragonal para $x > 0,98$.

Nos anos de 2000, e 2001. Khemakhem e colaboradores [36], [37] exploraram as propriedades dielétricas de $\text{BTNN}_{1-x/x}$ para diferentes valores de x . Nesse estudo, as cerâmicas foram produzidas por reação de estado sólido, com calcinação à 1423 K por 15 horas, seguida de sinterização à 1473-1673 K por 3 horas. Ambos os tratamentos foram realizados em atmosfera de oxigênio. Caracterizações dielétricas revelaram que para composições no intervalo $0 \leq x < 0,075$ e $x > 0,55$ não ocorre dispersão da constante dielétrica com a frequência, o que implica um comportamento ferroelétrico clássico. Já para as

composições no intervalo $0,075 \leq x \leq 0,55$ os autores observaram que quando a frequência aumenta a constante dielétrica diminui, ou seja, há uma dispersão da constante dielétrica em função da frequência, indicando que essas amostras são ferroelétricas relaxoras. Os autores perceberam que a temperatura de máxima constante dielétrica, T_m apresentava um mínimo em $x = 0,3$, e após esse valor aumentava com o aumento de x . Além disso, para $x = 0,9$ foi observado o maior valor da constante dielétrica, na temperatura de transição ferroelétrica paraelétrica ($T_c = 500$ K) sendo ε'_{\max} aproximadamente 9500 em 1 kHz. O valor de ε' para $x = 0,3$ a aproximadamente 160 K na frequência de 1 kHz é 3250. Para $x = 0,025$, $\varepsilon' = 5750$ a 325 K na frequência 1 kHz.

Em 2003 Khemakhem e colaboradores [38] concentraram seu trabalho na composição $Ba_{0,7}Na_{0,3}Ti_{0,7}Nb_{0,3}O_3$, (BTNN70/30). A cerâmica foi obtida por reação de estado sólido, com calcinação à 1423 K por 15 horas em atmosfera de oxigênio e sinterização à 1553 K por 3 horas também em atmosfera de oxigênio. Os autores determinaram por Refinamento Rietvelt que a composição BTNN70/30 possui simetria cúbica e grupo espacial $Pm\bar{3}m$. As medidas de constante dielétrica são típicas de um ferroelétrico relaxor, com constante dielétrica, ε' , de aproximadamente 3200 à 160 K na frequência de 1 kHz. Medidas de DSC mostraram um pico endotérmico em 160 K, caracterizando uma transição de fases, que segundo os autores parece ser de segunda ordem, ou seja, ferroelétrica – paraelétrica.

Ainda em 2003 Bahri e colaboradores [39] publicaram um trabalho em que obtiveram a solução sólida BTNN1 – x/x para $x = 0,025$, $x = 0,3$, $x = 0,7$ por reação de estado sólido, misturadas por 1 hora e sinterizadas por 3 horas à 1573 K - 1523 K, em atmosfera de oxigênio. As caracterizações dielétricas efetuadas nas cerâmicas BTNN2,5/97,5 BTNN30/70 e BTNN70/30 revelaram que as composições da solução sólida BTNN1 – x/x podem ser classificadas em três regiões:

Região $x < 0,075$, apresenta comportamento ferroelétrico clássico, com o máximo da constante dielétrica independente da frequência, e a temperatura de máxima constante dielétrica é igual à temperatura de transição da fase cúbica

paraelétrica para a fase tetragonal ferroelétrica (Temperatura de Curie). Para $x = 0,025$ a constante dielétrica, ε' , foi de aproximadamente 5750 a temperatura $T_c = 332$ K.

Região no intervalo entre $0,075 < x < 0,55$, apresenta comportamento característico de ferroelétrico relaxor, dispersão com a frequência antes do pico de máxima constante dielétrica, e com o aumento da frequência há um deslocamento da temperatura de máxima constante dielétrica (T_m). Para $x = 0,3$, $\varepsilon' \cong 3200$ a aproximadamente 160 K e frequência de 1 kHz.

Região $x > 0,55$, apresenta comportamento ferroelétrico clássico assim como o da região $x < 0,075$. Para $x = 0,7$, $\varepsilon' \cong 3750$ a aproximadamente 375 K e frequência de 1 kHz.

No ano seguinte, 2004, Benlahrache e colaboradores [40] prepararam a solução sólida titanato niobato de bário sódio para diferentes estequiometrias. A mistura dos pós, titanato de bário e niobato de sódio, foi realizada variando-se a quantidade de niobato de sódio entre 1 e 10 mol%. A temperatura de calcinação não foi revelada e a temperatura de sinterização das amostras, em forma de discos, variou de 1673 K a 1773 K para tempos de 30 minutos a 2 horas. Esses autores observaram que a constante dielétrica à temperatura ambiente para $x = 0,03$ tem um leve aumento quando o tempo de sinterização aumenta de 30 minutos para 2 horas, mas aumenta consideravelmente próximo à temperatura de Curie, em que o pico é mais pronunciado variando de aproximadamente 2500 para 5600 à 1 kHz. Eles também observaram que para $x = 0,05$ a constante dielétrica aumentava com o aumento de temperatura variando de 3000 para 4200 para as amostras sinterizadas à 1673 K e 1773 K, respectivamente, na frequência de 1 kHz, e o fator de perda diminui com o aumento da temperatura de sinterização. Em 1989 Sarkar e Sharma [41] atribuíram esse comportamento ao fato da quantidade de fase líquida formada de niobato de sódio à 1673 K não ser suficiente para revestir os grãos de titanato de bário. Essa hipótese foi confirmada por Benlahrache e colaboradores por meio de análises de espectroscopia raios X por dispersão de energia (EDX).

Neste mesmo ano, em 2004, Abdelkefi e colaboradores [42] obtiveram as cerâmicas de $Ba_{1-x}Na_xTi_{1-x}Nb_xO_3$ para $x = 0,025$, $x = 0,4$ e $x = 0,7$, calcinadas a

1423 K por 15 horas e sinterizadas de 1473 a 1573 K por 2 horas em atmosfera de oxigênio. Esses autores observaram que a constante dielétrica para $x = 0,4$, tem característica de ferroelétrico relaxor e atingiu valores próximo a 4000 a 179 K e frequência de 1 kHz. Os valores de máxima constante dielétrica para $x = 0,025$ e $x = 0,7$ foram próximos de 6000 e 4000, respectivamente, ambas à 330 K, a frequência de 1 kHz.

No ano de 2006 Zhang e colaboradores [43] investigaram o sistema BTNN1- x/x para $x = 0,025$, $x = 0,050$ e $x = 0,075$ na forma de filme fino. Os filmes foram crescidos em substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si à 973 K pelo método de deposição por laser pulsante. Esses filmes apresentaram espessura de 360, 370 e 350 nm, e uma polarização remanescente (P_r), à temperatura ambiente, de 4,1 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 2,7 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ e 0,6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, para $x = 0,025$, 0,050 e 0,075, respectivamente. Essa diminuição da polarização remanescente em relação ao aumento de x é atribuída à transição gradual de um estado ferroelétrico normal para um estado relaxor. Contudo, as medidas de constante dielétrica para as três composições não apresentaram variações significativas.

Em 2007 Abdelkefi e colaboradores [44] publicaram um trabalho, focando concentrado no composto $\text{Ba}_{0,3}\text{Na}_{0,7}\text{Ti}_{0,3}\text{Nb}_{0,7}\text{O}_3$, que foi calcinado por 15 horas à 1423 K e sinterizado por 3 h à 1523 K. Ambos os tratamentos foram realizados sob atmosfera de oxigênio. Estudos de difração de raios X revelaram uma amostra monofásica, com simetria cúbica e grupo espacial $Pm\bar{3}m$. O valor de máxima constante dielétrica foi próximo de 4000 a 300 K, e frequência de 1 kHz.. A polarização remanescente (P_r) e o campo coercitivo (E_c), determinados à temperatura ambiente, foram de 1,5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ e 5 kV/cm , respectivamente. O coeficiente piezelétrico, d_{31} , atingiu o valor de 40 pC/N a 175 K e diminuiu a zero próximo à temperatura de Curie (≈ 300 K) pois, essa é a temperatura em que a estrutura cristalina do material sofre uma transição de fase e o mesmo deixa de apresentar propriedades piezelétricas. Para a medida do coeficiente piroelétrico, reportou-se que o mesmo atinge valores próximos a 150 $\text{nC}/\text{cm}^2\text{K}$, a 300 K.

No ano seguinte, em 2008, Abdelkefi e colaboradores [45] apresentaram um estudo sobre difração de raios X no sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$, mais

particularmente para $x = 0,015$, $x = 0,40$ e $x = 0,70$. Essas três composições foram calcinadas por 15 horas, a primeira a 1443 K, e as outras duas a 1373 K, e sinterizadas a 1718 K por 3 horas; 1493 K por 2 horas e 1523 K por 3 horas, respectivamente. As três composições foram submetidas a refinamento estrutural Rietveld, e os autores concluíram que o sistema BTNN possui simetria tetragonal para $x = 0,015$ e cúbica para $x = 0,40$ e $x = 0,70$. Ainda nesse trabalho, os autores apresentaram medidas dielétricas para $x = 0,075$ e $x = 0,55$, sendo que os valores de máxima constante dielétrica obtidos situaram-se próximos de 5500 e 3300 respectivamente, para a frequência de 1 kHz.

Nesse mesmo ano, 2008, outros dois trabalhos foram publicados por Bak. [46], [47]. Nesses trabalhos, Bak estudou as características relaxoras do sistema $Ba_{1-x}Na_xTi_{1-x}Nb_xO_3$ para $x = 0,30$, $x = 0,35$ e $x = 0,40$. As amostras foram preparadas usando $BaTiO_3$ e $NaNbO_3$, e sinterizadas à 1573 K. O autor não informou o tempo de calcinação e em que atmosfera essa foi realizada. Para as cerâmicas BTNN60/40 e BTNN70/30 as medidas dielétricas revelaram que elas apresentam características típicas de um ferroelétrico relaxor, ou seja, com o aumento da frequência há uma diminuição no máximo da constante dielétrica, e a máxima constante dielétrica se desloca para temperaturas mais altas. Para o BTNN60/40 e o BTNN70/30 a constante dielétrica máxima para esses compósitos é próxima de 2000 a temperatura próxima a 150 K na frequência de 1 kHz. A energia de ativação, E_a , encontrada pela fórmula de Arrhenius, [42] foi de 0,79 eV para o BTNN70/30 e 0,48 eV para BTNN40/60 [46]. Já as caracterizações dielétricas do composto BTNN35/65 revelaram que a constante dielétrica é independente da frequência para a temperatura na região próxima a 200 K (fase ferroelétrica). Contudo, acima de 280 K há uma forte dependência da constante dielétrica com a frequência, ou seja, são reveladas características de um ferroelétrico relaxor [47], o que segundo o autor contradiz com a literatura. De fato, para $x > 0,55$ deve-se esperar uma transição clássica do tipo paraelétrica - ferroelétrica [36], [39]. O autor atribui esse fato à falta de homogeneidade e a contornos de nano grãos, além disso, diz que para uma melhor compreensão desse comportamento é necessário uma abordagem envolvendo os aspectos estruturais da cerâmica BTNN35/65.

Exatamente um ano depois, em 2009, Bak apresentou novamente seus estudos para o sistema $Ba_{1-x}Na_xTi_{1-x}Nb_xO_3$, só que desta vez para $x = 0,32$ [48] e com o auxílio de colaboradores para $x = 0,02$ [49] e $x = 0,04$ [50]. Os compostos foram produzidos por meio da calcinação dos precursores obtidos por 15 horas, à 1320 K, para $Ba_{0,68}Na_{0,32}Ti_{0,68}Nb_{0,32}O_3$, 1370 K para $Ba_{0,98}Na_{0,02}Ti_{0,98}Nb_{0,02}O_3$ e 1340 K, para $Ba_{0,96}Na_{0,04}Ti_{0,96}Nb_{0,04}O_3$. Posteriormente, o pó calcinado foi prensado e as cerâmicas $Ba_{0,68}Na_{0,32}Ti_{0,68}Nb_{0,32}O_3$ e $Ba_{0,98}Na_{0,02}Ti_{0,98}Nb_{0,02}O_3$ foram sinterizadas por 1 hora e 2 horas, respectivamente à 1420 K e a amostra $Ba_{0,96}Na_{0,04}Ti_{0,96}Nb_{0,04}O_3$ foi sinterizada por 2 horas à 1460 K. Para o composto $Ba_{0,68}Na_{0,32}Ti_{0,68}Nb_{0,32}O_3$, os autores observaram que com o aumento da frequência os valores de máxima constante dielétrica descolaram para uma maior temperatura. Eles observaram, também, que a máxima constante dielétrica diminui para frequências maiores, o que é uma característica típica de um sistema relaxor. A amostra apresentou uma T_m em aproximadamente 150 K, com constante dielétrica próxima de 1450 para a frequência de 11,3 kHz [48]. O composto $Ba_{0,98}Na_{0,02}Ti_{0,98}Nb_{0,02}O_3$ também apresentou um comportamento típico de um relaxor, com T_m em aproximadamente 308 K e constante dielétrica próxima a 2500 para a frequência de 11,3 kHz [49]. Já para o composto $Ba_{0,96}Na_{0,04}Ti_{0,96}Nb_{0,04}O_3$ que também apresentou comportamento típico de ferroelétrico relaxor o valor máximo da constante dielétrica foi próximo a 1700 a 225 K para a frequência de 11.3 kHz [50].

Nesse mesmo ano, Xie e colaboradores [51] investigaram o sistema BTNN $1-x/x$ para os seguintes valores de x : 0,96, 0,94, 0,92, 0,90, 0,88, 0,86, 0,84. e 0,80. O método de reação de estado sólido foi utilizado para preparar o $NaNbO_3$. O $BaTiO_3$, por sua vez, foi sintetizado por um método hidrotérmico. O $NaNbO_3$ e o $BaTiO_3$ foram misturados e submetidos à moagem. Após esse processo, os autores produziram pastilhas que foram sinterizadas à 1523 K, sem informar por quanto tempo e em qual atmosfera a sinterização foi realizada. Os resultados obtidos por difratometria de raios X indicaram que para $x \geq 0,92$ o sistema apresenta simetria ortorrômbica e para $x < 0,90$, tetragonal. Contudo, para o

intervalo $0,90 \leq x < 0,92$, há coexistência das simetrias ortorrômbica e tetragonal. Além disso, o composto BTNN10/90 foi o que apresentou os melhores resultados, ou seja: densidade relativa de 90 %, campo coercitivo (E_c) $1,8 \text{ kV/mm}$, coeficiente piezoelétrico $d_{33} = 120 \text{ pC/N}$ e polarização remanescente (P_r) de $10,7 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$.

Recentemente Zampiere e colaboradores [52] publicaram um trabalho sobre o composto $Ba_{0,30}Na_{0,70}Ti_{0,30}Nb_{0,70}O_3$ sintetizado por moagem em altas energias em um moinho de bolas planetário por 3 horas, com razão massa bola de 12:1 e velocidade de rotação de 32 rad/s. Após processo de moagem as amostras foram calcinadas à 1373 K por 1 hora em atmosfera de oxigênio e sinterizadas à 1493 K por 1 hora também em atmosfera de oxigênio. Os autores desse trabalho concluíram, por DRX e refinamento estrutural com o método de Le Bail que a simetria é do tipo tetragonal com grupo espacial $P4mm$, que é mais favorável para ordem ferroelétrica a temperatura ambiente. Medidas dielétricas apresentaram valores próximos a 6000 para a constante dielétrica em torno de 300 K, e frequência de 1 kHz. A polarização remanescente (P_r) foi de $1,5 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$ e o campo coercitivo de $1,8 \text{ kV/cm}$ a temperatura ambiente. Para Zampiere e colaboradores [18] esses resultados podem ser atribuídos a fatores estruturais e microestruturais, como a fixação da fase tetragonal grupo espacial $P4mm$ e a baixa porosidade.

A seguir é apresentado um resumo em forma de tabela, tabela 3.1, dos parâmetros obtidos na literatura. Sendo:

T_c - temperatura de Curie;

T_m -temperatura de máxima constante dielétrica;

$\epsilon'_{\text{máx}}$ - máxima constante dielétrica;

P_r - polarização remanescente;

FE- tipo de ferroeletricidade;

Ref- Referências utilizadas;

Tabela 3.1: Dados obtidos da literatura referente às soluções sólidas de $(1-x)\text{BaTiO}_3$ - $(x)\text{NaNbO}_3$

Amostra x(%)	T_c (K)	T_m (K)	$\varepsilon'_{\text{máx}}$	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	P (nC/cm ² K)	Simetria (300 K)	Grupo espacial	FE	Ref.
1,5							Tetragonal	$P4mm$	Normal	[45]
2		308	2500						Relaxor	[49]
2,5	325		5750						Normal	[36]
2,5	332		5750						Normal	[39]
2,5	330		6000						Normal	[42]
2,5			550	4,1					Normal	[43]
4		225	1700				Ortorrômbica			[50]
5			530	2,7					Normal	[43]
7,5			540	0,6					Relaxor	[43]
7,5		150	5500				Tetragonal		Relaxor	[45]
30		160	3200				Cúbica	$Pm\bar{3}m$	Relaxor	[38]
30		160	3200						Relaxor	[39]
30		150	2000						Relaxor	[46]
32		150	1450						Relaxor	[48]
40		179	4000						Relaxor	[42]
40		150	2000						Relaxor	[46]
40							Cúbica	$Pm\bar{3}m$	Relaxor	[45]
55		210	3300						Relaxor	[45]
65	220	400							Ambos	[47]
70	375		3750						Normal	[39]
70	330		4000						Normal	[42]
70	300		4000	1,5	5	150	Cúbica	$Pm\bar{3}m$	Normal	[44]
70							Cúbica	$Pm\bar{3}m$	Normal	[45]
70		300	6000	1,5	1,8		Tetragonal	$P4mm$	Relaxor	[52]
80							Tetragonal		Normal	[51]
84							Tetragonal		Normal	[51]

86					Tetragonal	Normal	[51]
88					Tetragonal	Normal	[51]
90	500	9500				Normal	[37]
90							
90		10,7	18		Ortorrômbica / Tetragonal	Normal	[51]
92					Ortorrômbico	Normal	[51]
94					Ortorrômbico	Normal	[51]
96					Ortorrômbico	Normal	[51]

3.2. Poli(fluoreto de Vinilideno) - PVDF

O poli(fluoreto de vinilideno), PVDF, é um material polimérico conhecido desde a década de 40, que possui importantes propriedades piroelétricas e piezelétricas, além de diversas fases cristalinas [53]. Esse polímero tem sido extensivamente estudado desde a descoberta da piezeletricidade, em 1969 por Kawai [54].

Em 1974, Tamura e colaboradores [55] relataram a observação da histerese que é a evidência da existência da ferroeletricidade. Entretanto, um estudo detalhado da histerese do PVDF só foi apresentado em 1980 por Furukawa e colaboradores [56], que realizando medidas com elevados campos elétricos, puderam avaliar o valor da polarização remanescente (P_r). Esses autores observaram que P_r diminui levemente com o aumento da temperatura, como ocorre nos materiais ferroelétricos tradicionais. Furukawa [56] também mediu o valor do campo coercitivo e observou que ele aumenta com o decréscimo da temperatura.

O PVDF é um material de particular interesse científico e tecnológico, uma vez que consegue combinar as características de um plástico com as de um elemento piezelétrico e piroelétrico, além de apresentar uma excelente combinação de processabilidade, resistência mecânica e resistência à ação de agentes químicos. É um material flexível, de baixa densidade ($\approx 1,9 \text{ g/cm}^3$), quando comparado aos materiais cerâmicos [57]. O PVDF é formado por unidades repetidas de $(-H_2C-CF_2-)_n$, apresenta peso molecular em torno de 10^5 g/mol [57], grau de cristalinidade de 40 a 60 %, dependendo do método de obtenção [57], a temperatura de fusão situa-se entre 160 a 190 °C e a temperatura de transição vítrea em torno de -35 °C (T_g), temperatura em que o PVDF apresenta um processo de relaxação [58].

Além dessas propriedades, esse polímero exibe ainda pelo menos quatro fases cristalinas diferentes, conhecidas como α , β , γ e δ , que são diferenciadas pela conformação da ligação C-C ao longo da cadeia principal do polímero.

3.2.1 Fase α

Das quatro fases do PVDF a fase α é a mais comum. A cela unitária dessa fase é ortorrômbica e apresenta os parâmetros de rede $a = 4,96 \text{ \AA}$, $b = 9,64 \text{ \AA}$, $c = 4,62 \text{ \AA}$, com $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [59]. Essa fase é apolar devido ao empacotamento das moléculas que a compõe, resultando em momentos dipolares dispostos em arranjos antiparalelos (representado na figura 3.1 pelas setas cinzentas) [60].

Na fase α , as cadeias organizam-se em uma estrutura conformacional do tipo trans - cis (TCTC') com as moléculas na forma helicoidal permitindo um maior distanciamento entre os átomos de flúor dispostos ao longo da cadeia [61]. Assim, a fase α apresenta a menor energia potencial em relação às outras fases cristalinas desse polímero [61]. Na figura 3.1 é ilustrado a configuração das cadeias do PVDF na fase α , bem como a cela unitária desta fase.

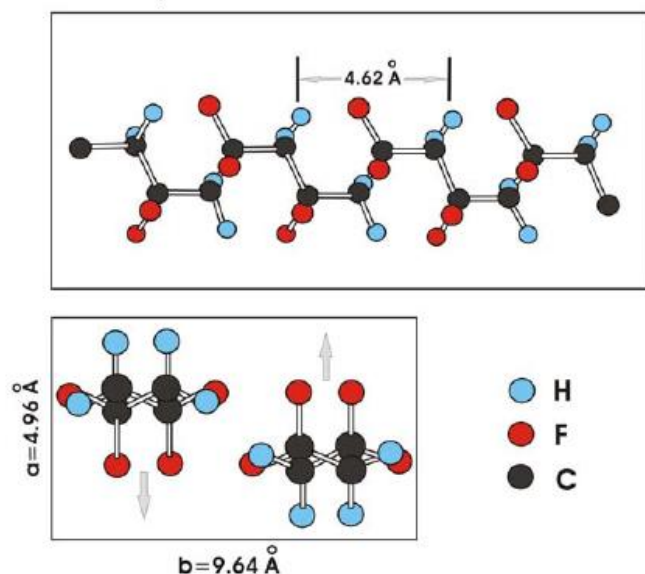


Figura 3.1: Fase α apolar do PVDF. Representação esquemática da conformação molecular (em cima) e da cela unitária com momento dipolar, representado pelas setas cinzentas, (em baixo) [60].

Em 2003, Baranov e colaboradores [62] publicaram um trabalho em que mostra a constante dielétrica e o fator de perdas da fase α do PVDF em função da temperatura para a frequência de 1 kHz, como ilustrado na figura 3.2

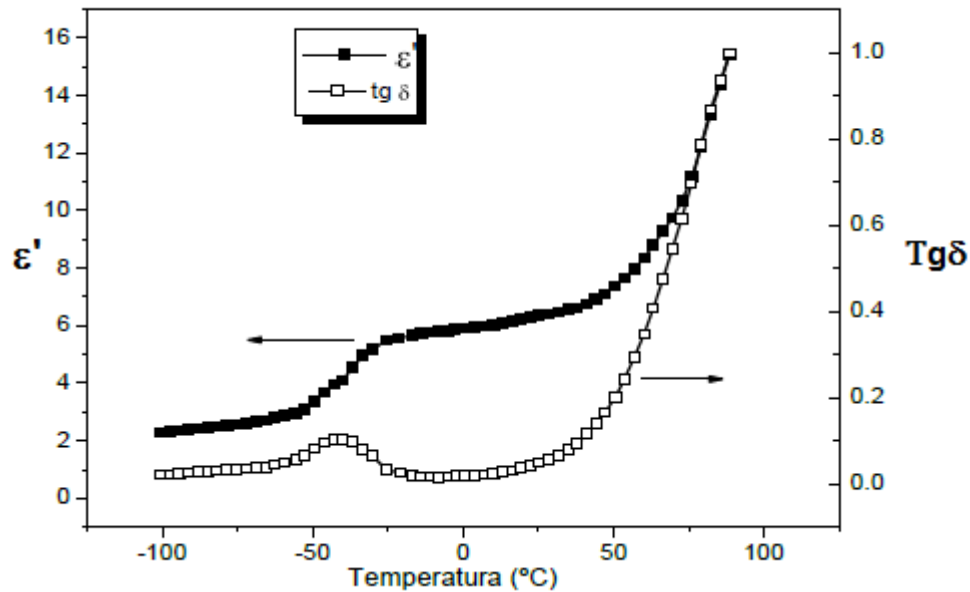


Figura 3.2 Constante dielétrica, ϵ' , e perda dielétrica, $\text{tg}\delta$, em função da temperatura de uma amostra de α -PVDF, para a frequência de 1 kHz [62].

Observa-se na figura 3.2 que a constante dielétrica aumenta com o aumento da temperatura atingindo o máximo de 14 para a temperatura próxima a 90 °C. As perdas dielétricas têm uma relaxação em torno de - 40 °C e a partir dos 25 °C as perdas dielétricas aumentam bastante atingindo o máximo de 1 para a temperatura próxima a 90°.

3.2.2 Fase β

A fase β do PVDF é a mais desejável sob o ponto de vista tecnológico para aplicações como em sensores, atuadores e transdutor por apresentar atividades piezelétricas e piroelétricas mais intensas. A cela unitária dessa fase é polar, tem simetria ortorrômbica com parâmetros de rede $a = 8,58 \text{ \AA}$, $b = 4,91 \text{ \AA}$, $c = 2,56 \text{ \AA}$ [59].

A configuração dessa fase caracteriza-se por todos os átomos de flúor estarem no mesmo lado da cadeia e os átomos de hidrogênio no outro, como ilustrado na figura 3.3.

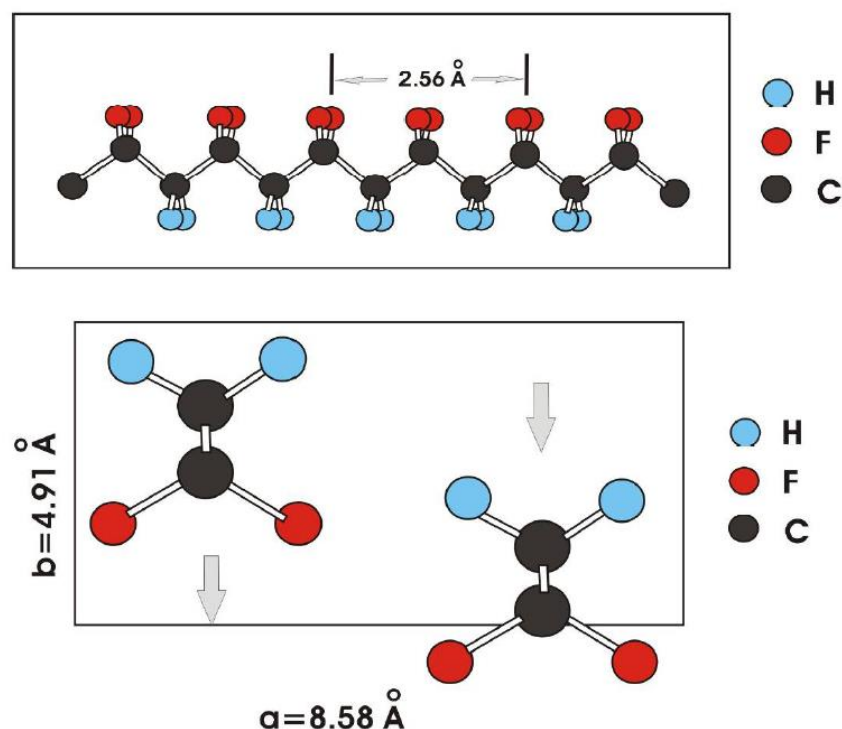


Figura 3.3: Fase β do PVDF. Representação esquemática da conformação molecular (em cima) e da cela unitária com momento dipolar, representado pelas setas cinzentas, (em baixo) [63].

As cadeias poliméricas na fase β apresentam uma conformação planar do tipo zig-zag, com uma pequena deflexão de 7° entre as ligações carbono – flúor [59]. Essa deflexão é devido ao fato de que a soma do raio de Van der Waals dos átomos de flúor (igual a $2,7 \text{ \AA}$) ultrapassa o parâmetro de rede $c = 2,56 \text{ \AA}$ [59]. Esta conformação dá ao PVDF momentos de dipolos com valores elevados, normais à direção das cadeias poliméricas.

Na figura 3.4 é ilustrada a constante dielétrica e o fator de perdas da fase β do PVDF em função da temperatura, à frequência de 1 kHz [62].

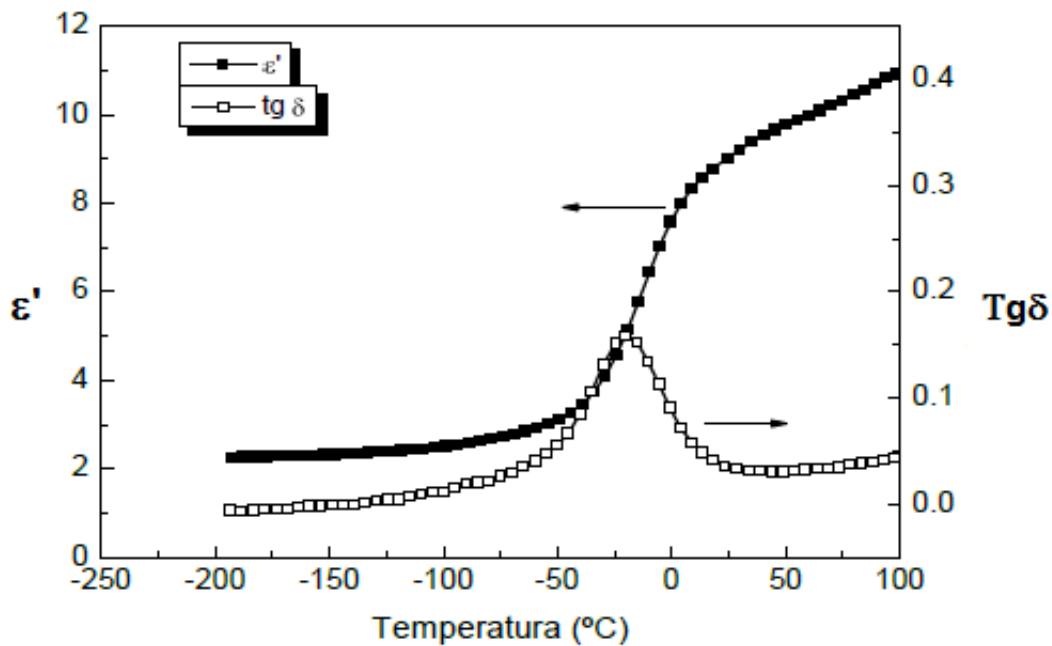


Figura 3.4 Constante dielétrica, ϵ' , e perda dielétrica, $\text{tg}\delta$, em função da temperatura de uma amostra de β -PVDF, para a frequência de 1 kHz [62].

A constante dielétrica aumenta com o aumento da temperatura, com um comportamento similar ao da fase α , atingindo o máximo de 11 para a temperatura próxima a 100 °C. As perdas dielétricas atingem o máximo de 0.15 para a temperatura próxima a - 25 °C. Acima dessa temperatura as perdas dielétricas diminuem.

3.2.3 Fase γ

Uma terceira fase cristalina do PVDF, a fase γ , foi considerada por muito tempo como uma mistura das fases α e β [64]. Depois de muitos trabalhos concluiu-se tratar-se de uma nova fase com cela unitária polar e monoclinica, de parâmetros de rede; $a = 4.96 \text{ \AA}$, $b = 9,58 \text{ \AA}$, $c = 9,23 \text{ \AA}$, com ângulo $\beta = 93^\circ$ [64]. As cadeias são orientadas de maneira que os momentos de dipolos se somam e a configuração dessa fase é classificada como $T_3C^+T_3C^-$ (a cada três conformações trans há uma conformação cis). Na figura 3.5 é ilustrada a conformação molecular da fase γ .

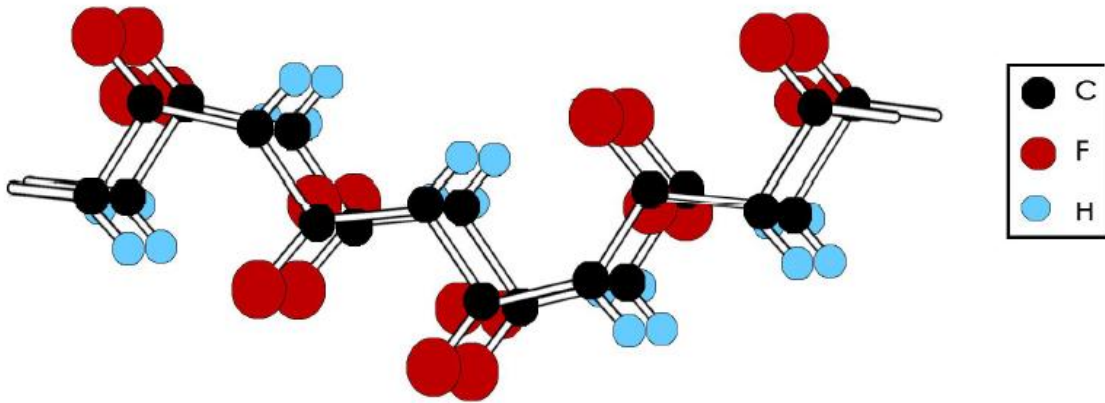


Figura 3.5: Representação esquemática da conformação molecular da fase γ do PVDF [65].

3.2.4 Fase δ

A fase δ do PVDF é obtida a partir da fase α , por meio da aplicação de um intenso campo elétrico (fenômeno de polarização) que induz a inversão dos dipolos elétricos das cadeias, obtendo uma versão polar da fase α [66].

Assim a cela unitária da fase δ mantém as mesmas dimensões ($a = 4,96 \text{ \AA}$, $b = 9,64 \text{ \AA}$, $c = 4,62 \text{ \AA}$) e conformações (trans-cis) da fase α , diferindo no modo de empacotamento entre as cadeias. Nessa conformação os dipolos das celas unitárias tornam-se alinhados em uma mesma direção, o que resulta em um momento dipolar não nulo [59]. A representação esquemática da cela unitária da fase δ está na figura 3.6.

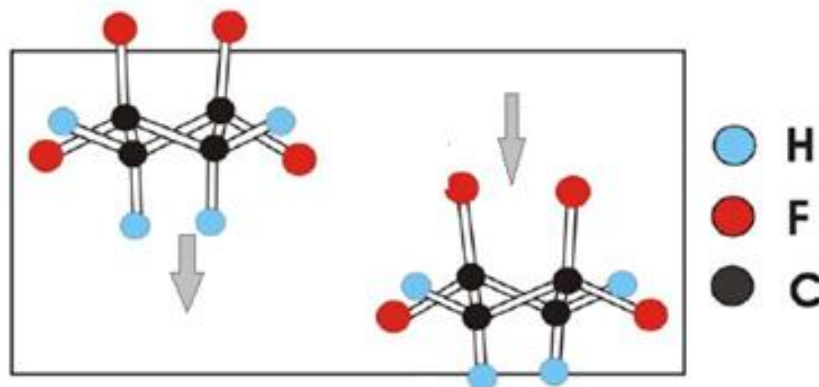


Figura 3.6: Representação esquemática da cela unitária da fase δ do PVDF com momento dipolar representado pelas setas cinzentas [63].

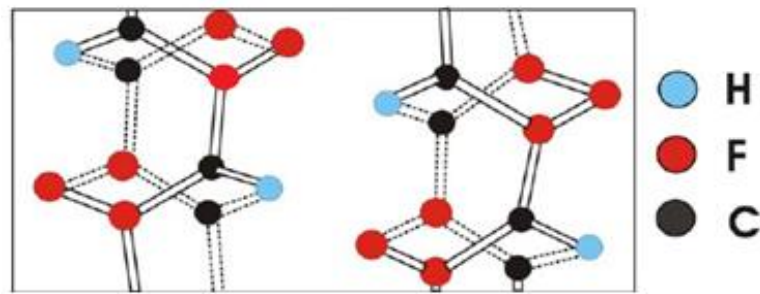


Figura 3.7: Representação esquemática da conformação molecular da fase δ do PVDF [63].

3.3. Compósitos

Materiais compósitos são aqueles que possuem pelo menos dois componentes ou duas fases, com propriedades físicas e químicas nitidamente distintas, em sua composição. Separadamente os constituintes do compósito mantêm suas características, porém quando misturados eles formam um composto com propriedades impossíveis de se obter com apenas um deles [67]. Por exemplo, cerâmicas ferroelétricas apresentam notáveis propriedades dielétricas, piro e piezelétricas, já os polímeros apresentam boas propriedades mecânicas, em especial o PVDF, é flexível, o módulo de Young, que é inversamente proporcional à temperatura, é da ordem de GPa. Desta forma, é grande o interesse da comunidade científica no desenvolvimento de materiais híbridos, que aliem as propriedades dielétricas, piro e piezelétricas das cerâmicas com as propriedades mecânicas dos polímeros, visto que estes compósitos apresentam uma ampla faixa de aplicabilidade, se estendendo desde o emprego em capacitores, sensores, atuadores, transdutores até sistemas micro eletromecânicos [2].

As cerâmicas mais utilizadas para obtenção dos compósitos, são as cerâmicas piezelétricas a base de chumbo, especialmente $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) por causa de suas excelentes propriedades piezelétricas [3]. No entanto, os materiais que contém óxido de chumbo são um perigo para a saúde humana e ao meio ambiente, pois tem efeitos tóxicos agudos e crônicos nas plantas, animais e micro-organismos. Portanto, cerâmicas piezelétricas livres de chumbo recentemente têm atraído um considerável interesse para substituir os compósitos de materiais à base de chumbo [68].

3.3.1 Compósitos Livre de Chumbo

Como não há trabalhos publicados, até onde se tem conhecimento, envolvendo compósitos tipo BTNN30/70-PVDF preparou-se uma revisão bibliográfica para materiais compósitos polímero-cerâmica livre de chumbo por ordem cronológica de alguns artigos interessantes nesta área.

Um dos primeiros trabalhos de compósitos livre de chumbo foi publicado em 1988 por Muralidhar e Pillai [69]. Esses autores estudaram o efeito no ponto de fusão e calor de fusão do PVDF, em compósitos de titanato de bário (BaTiO_3) com PVDF em função das diferentes frações de volume de BaTiO_3 . Esses autores observaram que o ponto de fusão do PVDF foi ligeiramente afetado. Contudo, o calor de fusão mudou significativamente com a variação da fração de volume de BaTiO_3 . Portanto, os autores concluem que as interações entre o PVDF e o BaTiO_3 não podem ser negligenciadas porque elas afetam o ponto de fusão e o calor de fusão do PVDF nos compósitos BaTiO_3 /PVDF com a variação da fração de volume de BaTiO_3 . Na figura 3.8 são apresentados os termogramas de calorimetria diferencial por varredura de temperatura (DSC) para o compósito: (a) (90/10) PVDF/ BaTiO_3 e (b) (10/90) PVDF/ BaTiO_3 .

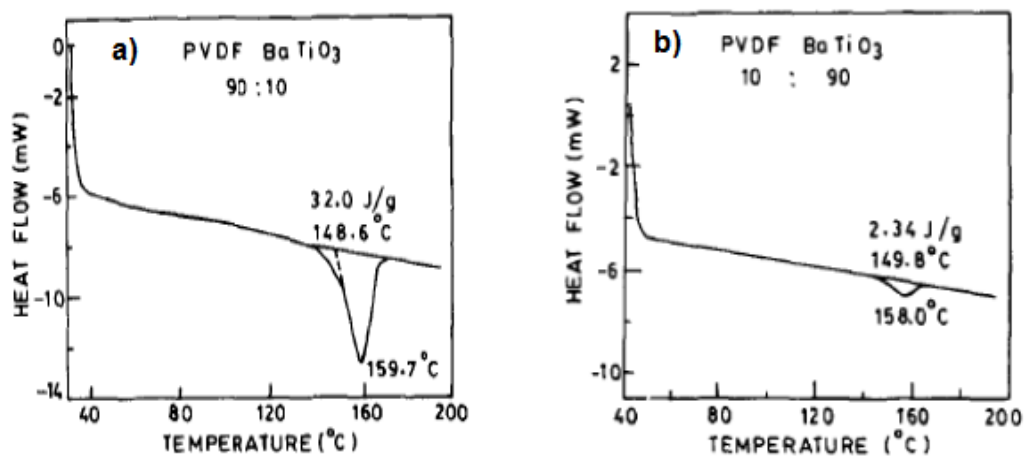


Figura 3.8: Termogramas de calorimetria diferencial por varredura de temperatura para o compósito: (a) (90/10) PVDF/ BaTiO_3 e (b) (10/90) PVDF/ BaTiO_3 [69].

Oito anos mais tarde, em 1996, Gregório e colaboradores [70] prepararam materiais compósitos de PVDF com PZT e PVDF com BaTiO_3 . A porcentagem no volume de cerâmica variou de 10-40%. Espectros de FTIR mostraram que para

todos os compósitos, por eles estudados, a adição de pó cerâmico não altera a natureza da fase cristalina. A constante dielétrica aumenta com o aumento da percentagem de material cerâmico tanto para o PZT como para o BaTiO₃. Com uma exceção o compósito PVDF/ BaTiO₃ 60/40 para frequências maiores que 0.5 MHz apresenta valores inferiores do que aqueles apresentados pelas composições 80/20 e 70/30. Este aumento é mais pronunciado para os compósitos em que o material cerâmica apresenta maiores valores de ϵ' . Para 40% de material cerâmico, a constante dielétrica do material compósito PZT/PVDF é de 34,5 e para o material compósito BaTiO₃/PVDF é de 63,5 ambas a 1 kHz. Ambos os compósitos apresentam um aumento da condutividade com a quantidade de cerâmica, os compósitos com BaTiO₃ apresentam valores superiores aos compósitos com PZT e essa condutividade pode ser a principal causa do forte aumento da constante dielétrica imaginária observada em baixas frequências.

Em 2005, Lam et. al. [3] estudaram as propriedades piezelétricas e piroelétricas do compósito $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,94}\text{Ba}_{0,06}\text{TiO}_3/\text{P}(\text{VDF-TrFE})$ com conectividade 0-3 e com diferentes frações de volume de cerâmica.

Medidas dielétricas dos compósitos a diferentes temperaturas (25, 80, e 120 °C) mostraram que a permissividade relativa do compósito não polarizado é maior, além disso o material perde sua polarização espontânea e características piezelétricas acima da temperatura de Curie, nesse caso 120 °C, com isso a permissividade relativa é quase igual a do compósito não polarizado. Para temperaturas inferiores a de Curie a permissividade relativa diminui significativamente com o aumento de temperatura.

Medidas piroelétricas mostraram o efeito da polarização sobre os coeficientes piroelétricos do compósito $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,94}\text{Ba}_{0,06}\text{TiO}_3/\text{P}(\text{VDF-TrFE})$. Observou-se que o coeficiente piroelétrico aumenta com o aumento da temperatura de polarização, no entanto, quando a temperatura de polarização é 120 °C praticamente nenhum efeito piroelétrico é obtido, novamente indicando que o compósito $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,94}\text{Ba}_{0,06}\text{TiO}_3/\text{P}(\text{VDF-TrFE})$ não pode ser polarizado a esta temperatura. Por fim os autores compararam os resultados dos compósitos $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,94}\text{Ba}_{0,06}\text{TiO}_3/\text{P}(\text{VDF-TrFE})$ e PZT/P(VDF-TrFE) com fração de volume no intervalo de 0,05 a 0,3 e observaram que o compósito

$(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,94}\text{Ba}_{0,06}\text{TiO}_3/\text{P}(\text{VDF-TrFE})$ apresenta figura de mérito piroelétrica maior, ou seja, o compósito $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,94}\text{Ba}_{0,06}\text{TiO}_3/\text{P}(\text{VDF-TrFE})$ tem potencial para aplicação em sensores piroelétricos livre de chumbo.

Em 2009, Yang e colaboradores [71] publicaram um trabalho sobre o compósito polieterimida/ $(\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})\text{O}_3$, (PEI/BSTZ). Medidas de permissividade relativa foram realizadas em dois intervalos de frequência de 10 kHz a 1 MHz e de 1 GHz a 12 GHz, para os dois intervalos verificou-se que a permissividade relativa é quase inalterada para a quantidade de pó cerâmico inferior a 15 vol% e aumenta a medida que a quantidade de cerâmica BSTZ aumenta. Medidas de perda dielétrica do compósito (PEI/BSTZ) foram realizadas no intervalo de frequências de 10 kHz a 1 MHz e assim como na permissividade os valores são quase inalterados para a quantidade de pó cerâmico inferior a 15 vol% e aumentam ligeiramente a medida que a porcentagem de pó é superior a 15 vol%. De acordo com os autores isso poderia ser atribuído a existência de porosidade nos compósitos PEI/BSTZ com maior quantidade de BSTZ. Mesmo assim, o compósito tem boas características dielétricas, já que todas as perdas dielétricas do compósito são inferiores a 3%.

No ano seguinte, em 2010, Thomas e colaboradores [72] investigaram o compósito poli(fluoreto de vinilideno) / $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (PVDF/CCTO). Uma série de compósitos com concentrações variáveis no intervalo de 0 a 55% em volume de CCTO foram fabricadas.

Medidas dielétricas mostraram que a constante dielétrica aumenta com o aumento da quantidade de cerâmica em todas as frequências estudadas e que em todos os casos as constantes dielétricas obtidas são mais elevadas do que a do PVDF puro, mas muito mais baixas do que as da cerâmica CCTO pura. Os autores acreditam que a constante dielétrica baixa, em comparação com a da cerâmica CCTO, é devida a presença das fases α e γ não polares no PVDF. Quanto a perda dielétrica, eles observaram que ela diminui no intervalo de 100 Hz a 10 kHz para em seguida aumentar até a frequência de 1 MHz (frequência máxima desse estudo), sem que ocorra alteração significativa no comportamento, pelo menos até 40 %vol. de CCTO.

Thomas e colaboradores [72] também reportaram resultados a cerca da constante dielétrica e perda dielétrica em função da frequência, no intervalo de

100 Hz a 10^6 Hz, para o compósito PVDF + 55%vol. CCTO a diferentes temperaturas (50 °C – 150 °C), figuras 3.9 e 3.10 respectivamente: Na figura 3.9 a constante dielétrica é 95 à temperatura ambiente e frequência de 100 Hz, e aumenta para aproximadamente 190 em 150 °C na mesma frequência. Não há mudança significativa na constante dielétrica em 150 °C no intervalo de frequência de 100 kHz a 1 MHz. Na figura 3.10 observou-se que a perda dielétrica também aumenta à medida que a temperatura aumenta e diminui com o aumento da frequência. Esses resultados de acordo com os autores são consistentes com o comportamento físico da cerâmica CCTO.

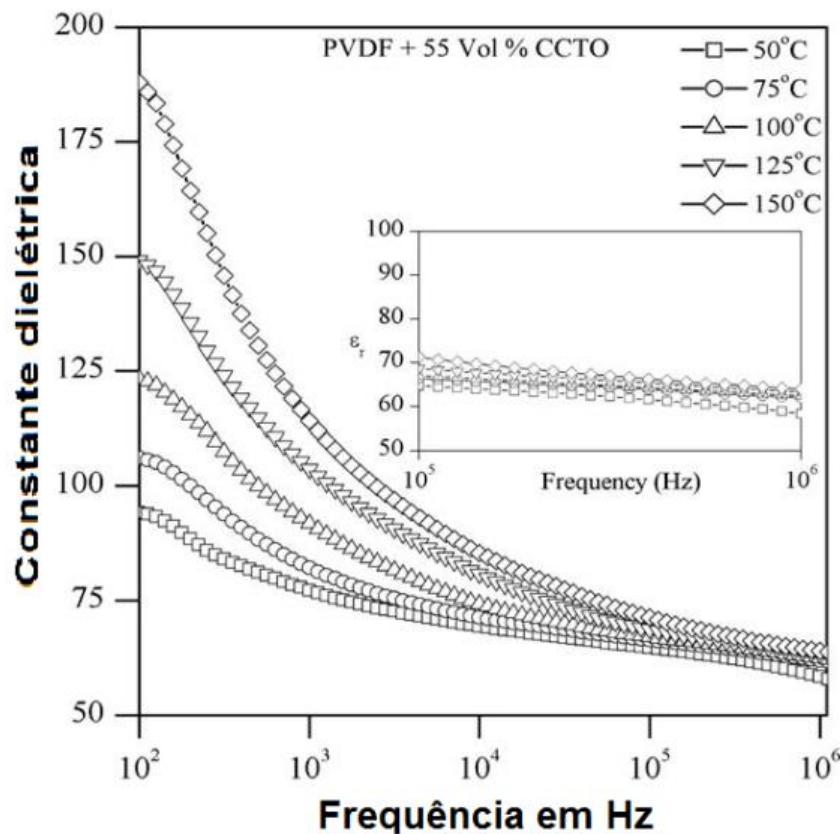


Figura 3.9: Constante dielétrica do compósito PVDF + 55% vol. CCTO em função da frequência para diferentes temperaturas [72].

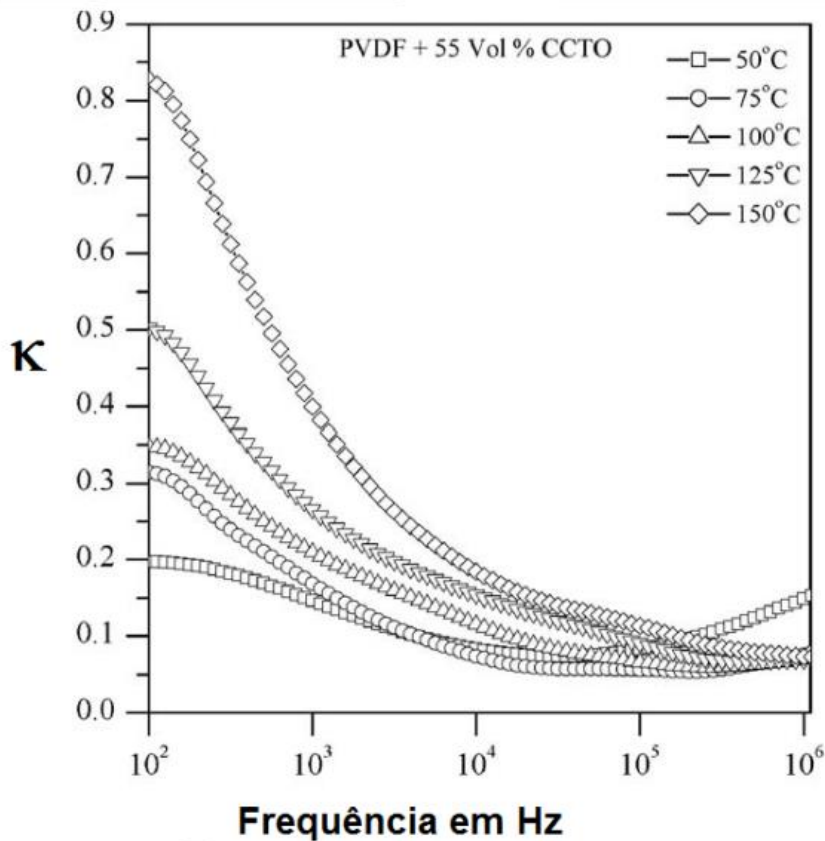


Figura 3.10: Perda dielétrica do composto PVDF + 55% vol. CCTO em função da frequência para diferentes temperaturas [72].

Recentemente Lea e colaboradores [73] prepararam e caracterizaram o composto $(K_{0,47}Na_{0,51}Li_{0,02})(Nb_{0,8}Ta_{0,2})O_3$ (KNLNT) piezocerâmica / epóxi. Espectros de IR mostraram que para todos os compostos estudados, a adição de pó cerâmico nas porcentagens de volume estudadas, não altera a natureza da fase cristalina. Medidas dielétricas em função do tamanho das partículas cerâmicas revelam constante dielétrica de 545 que aumenta com o tamanho das partículas cerâmicas e a constante piezoeletrica $d_{33} = 135$ pC/N. Esse fenômeno pode ser explicado pela diminuição da razão superfície volume e/ou maior conectividade entre cerâmicas, com o aumento do tamanho de partículas.

CAPÍTULO 4

4. TÉCNICAS DE PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.1 Moagem em Altas Energias

A moagem em altas energias (MAE) foi desenvolvida pela “International Nickel Company” a partir da década de 1960 [74]. Nessa época, era um método para a fabricação de ligas de níquel endurecidas por dispersão de fases oxidadas atualmente é reconhecida como uma técnica de processamento de materiais no estado sólido sob a forma de pós. A técnica utiliza moinhos de alta energia contendo vaso de moagem e esferas ambos de materiais de alta dureza e preferencialmente idênticos.

Esses moinhos diferenciam-se dos moinhos de bolas convencionais devido à alta velocidade a que as esferas são submetidas, que por sua vez, faz com que os pós sofram contínuos impactos. Deste modo, o pó é repetidamente levado a solda, fratura e resolda num intenso processo cíclico de transferência de energia que possibilita diminuir o tamanho das partículas dos materiais moídos [75]. Contudo, depois de certo tempo, o tamanho das partículas atinge um limite mínimo. As pequenas partículas são capazes de resistir à deformação sem sofrer fratura e, assim, tendem a se unir em grandes aglomerados. Desse modo as pequenas partículas e aglomerados, tendem a conduzir o pó a um tamanho intermediário de partícula. Neste estágio, o pó encontra-se homogêneo (cada partícula possui todos os componentes iniciais na proporção em que foram misturados) e as partículas já atingiram seu limite de dureza devido ao acúmulo de energia [74]

É importante ressaltar alguns fatores que influenciam o processo de moagem tais como, razão massa das esferas/massa dos pós e carga do vaso de moagem, velocidade de rotação ou frequência de rotação, tempo de moagem e atmosfera de moagem. Dentre esses parâmetros o tempo de moagem é um dos

mais importantes a ser controlado e é normalmente definido de modo a alcançar um estado estável entre a fratura e a soldagem a frio nas partículas do pó.

Vale ressaltar que para longos tempos de moagem o nível de contaminação introduzido pelos meios de moagem (esferas e vaso) pode tornar-se alto, o que pode levar à produção ou formação de fases.

4.2 Processo de Sinterização

A sinterização é uma das etapas mais importantes no processamento cerâmico via metalurgia do pó. Consiste no tratamento térmico do pó compactado de modo a formar um sólido com maior resistência mecânica, condutividade térmica e densidade aparente.

O processo de sinterização se realiza quando as partículas do pó estão em estreito contato entre si, e a temperatura do ambiente é suficientemente alta para produzir a união por coalescência, isto é, pela fusão de superfícies adjacentes [76].

A sinterização é dividida em três estágios: inicial, intermediário e final. No primeiro estágio as partículas estão em contato umas com as outras e com o aumento da temperatura e/ou tempo de sinterização ocorre um coalescimento e a formação de uma ponte de ligação entre elas chamada de pescoço [77]. Como pode ser observada pela ilustração das figuras 4.1 e 4.2 b. Na etapa intermediária (Figura 4.2 (c)) ocorre o crescimento do tamanho dos pescoços, a área de contato entre as partículas aumenta e os poros começam a ser suavizados. Não existem poros fechados nessa etapa. No estágio final da sinterização ocorre basicamente o fechamento dos poros, figura 4.2 (d).

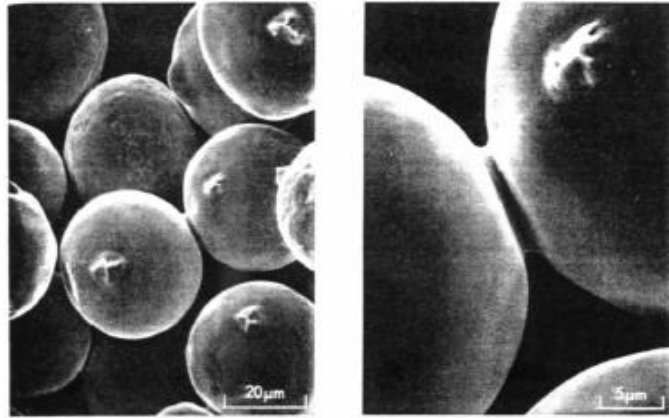


Figura 4.1: Micrografia ilustrando a formação de pescoços entre partículas esféricas na primeira etapa de sinterização [77].

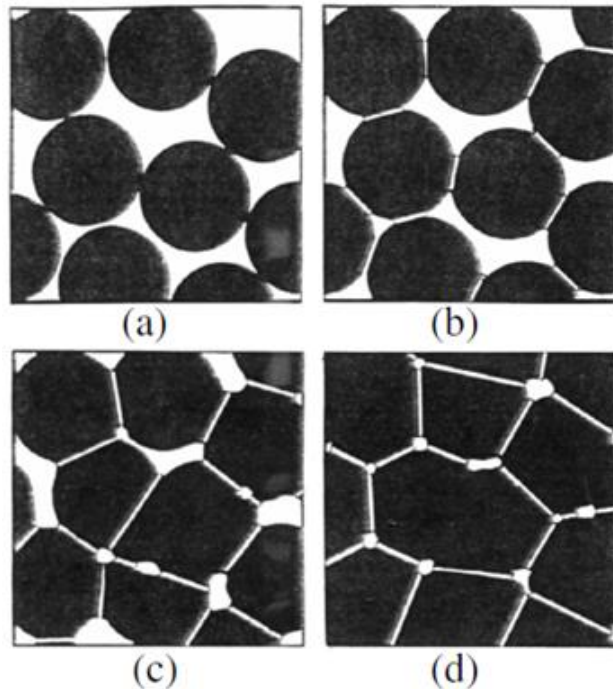


Figura 4.2: (a) Representação de um material antes da sinterização. (b) etapa inicial, formação dos pescoços (c) intermediária, crescimento do tamanho dos pescoços e (d) etapa final do processo de sinterização, fechamento dos poros [77].

4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação e resolução da superfície de uma amostra. Devido à maneira com que as imagens são criadas as imagens de MEV têm uma aparência tridimensional característica, e são úteis para avaliar a estrutura superficial de uma determinada amostra.

O princípio de funcionamento do MEV consiste na irradiação de feixes de elétrons sobre a área ou o micro volume a ser analisado. Os feixes de elétrons são emitidos por um filamento capilar de tungstênio, que tem seu funcionamento baseado no efeito termoiônico de emissão dos elétrons. No entanto, o diâmetro do feixe de elétrons produzido é muito grosseiro para produzir uma boa imagem em grandes aumentos e, por isso, precisa ser reduzido pelas condensadoras (lentes eletromagnéticas) [78], elas também fazem a correção do percurso dos feixes em direção a abertura da lente objetiva, que por sua vez ajusta o foco antes que o feixe de elétrons atinja a amostra analisada, como esquematizado na figura 4.3:

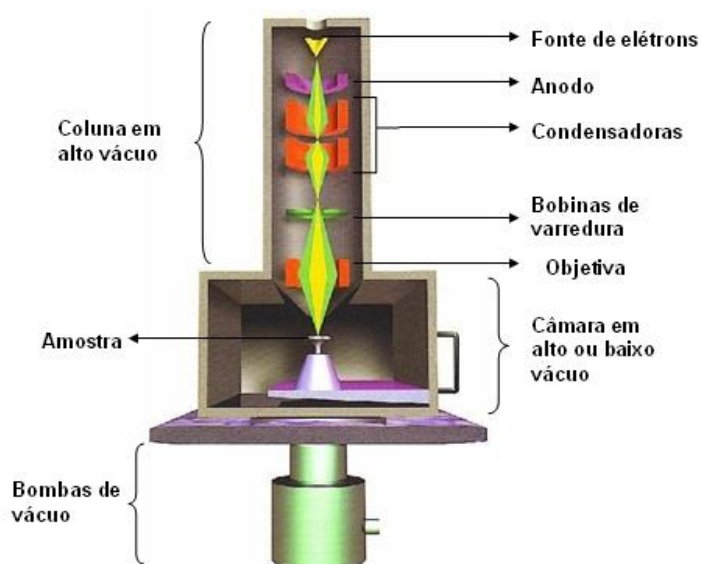


Figura 4.3: Desenho esquemático da coluna do MEV [79].

Ao atingir a superfície da amostra, o feixe interage com os átomos presentes na superfície e produz diferentes sinais, tais como elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger, raios X característicos e luz visível [80], como ilustrado na figura 4.4. Desses sinais os de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados.

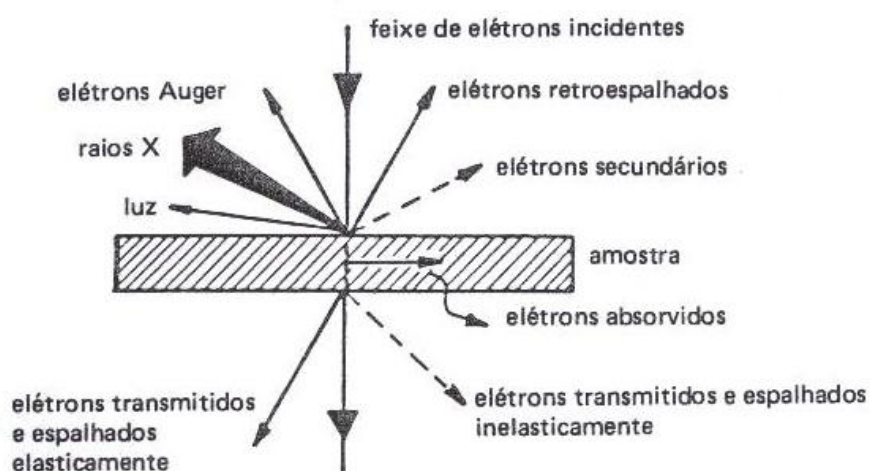


Figura 4.4: Processos de interações possíveis durante a incidência de um feixe de elétrons em uma amostra sólida [81].

Os elétrons secundários, de baixa energia, fornecem a imagem de topografia da superfície da amostra, e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução. Já os elétrons retroespalhados apresentam uma imagem de menor resolução, possuem alta energia, pois são refletidos principalmente por colisões elásticas com a superfície da amostra, fornecem imagem que é característica da variação de composição. Essa variação é vista no contraste de tons de cinza e é função do número atômico médio da região analisada.

4.4 Difratomia de Raios X

A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização estrutural de materiais cristalinos, pois permite a identificação das fases cristalinas, além de oferecer informações valiosas sobre os parâmetros do reticulado cristalino, assim como detalhes sobre o tamanho e a orientação dos cristais.

Essas informações são geradas pelo fenômeno físico da difração de raios X que está ilustrado na figura 4.5. Nessa figura observa-se um feixe de raios X, com comprimento de onda λ , incide sobre um conjunto de planos cristalinos, cuja distância interplanar é d e o ângulo de incidência é θ .

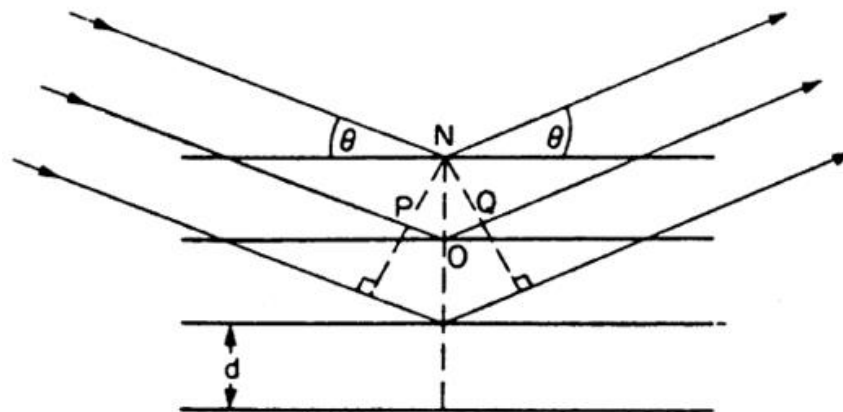


Figura 4.5: Feixe de raios X com comprimento de onda λ incidindo sobre um conjunto de planos cristalinos a um ângulo θ , cuja distância interplanar é d [82].

Para que os feixes refletidos por diferentes planos cristalinos apresentem o fenômeno da difração, é necessário que a diferença entre seus caminhos seja um número inteiro (n) de comprimentos de onda λ , pois assim haverá interferência construtiva (um feixe de raios X será observado). Por exemplo, o feixe difratado pelo segundo plano de átomos percorre uma distância ($PO + OQ$) a mais do que o feixe difratado pelo primeiro plano de átomos, como se observa na Figura 4.5, caso contrário, haverá interferência destrutiva, logo não se observará qualquer sinal de raios X.

Matematicamente a condição para que ocorra interferência construtiva é:

$$PO + OQ = n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.1)$$

Sendo:

$n\lambda$ - a diferença de caminho óptico;

d - distância entre os planos;

θ - ângulo de incidência dos raios X.

A equação (4.1) é conhecida como lei de Bragg e os ângulos θ para os quais ocorre difração são chamados ângulos de Bragg.

Na figura 4.6 é ilustrado um esquema do funcionamento de um difratômetro de raios X. Os feixes de raios X são gerados pela fonte S, passa pelo colimador e incide na amostra. O feixe difratado passa pelos colimadores e incide no detector

de raios X. A amostra está fixa no ponto O. O tubo de raios X e o contador estão montados sobre uma plataforma e giram em torno da amostra. Esse tubo e o contador estão acoplados de tal forma que quando a rotação do tubo de raios X é θ o contador rotaciona de igual forma, mas com um ângulo 2θ em relação ao tubo, assegurando assim que os ângulos de incidência e reflexão sejam mantidos iguais entre si. A velocidade angular do tubo de raios X e do contador é mantida constante para que um registrador construa o gráfico automaticamente da intensidade do feixe difratado em função do ângulo de difração 2θ (difratograma) [83]. Surgirão picos quando a condição de difração de Bragg (equação 4.1) for satisfeita por algum conjunto de planos cristalográficos.

Na figura 4.7 é apresentado um difratograma típico de um material cristalino, ou seja, um gráfico de intensidade do feixe difratado em função do ângulo de difração. Para identificar os planos cristalinos, ou fases cristalinas os difratogramas obtidos pela difratometria de raios X se recorre a programas computacionais em que o padrão de difração obtido é comparado com padrões catalogados, como o arquivo *JCPDS* (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) [82].

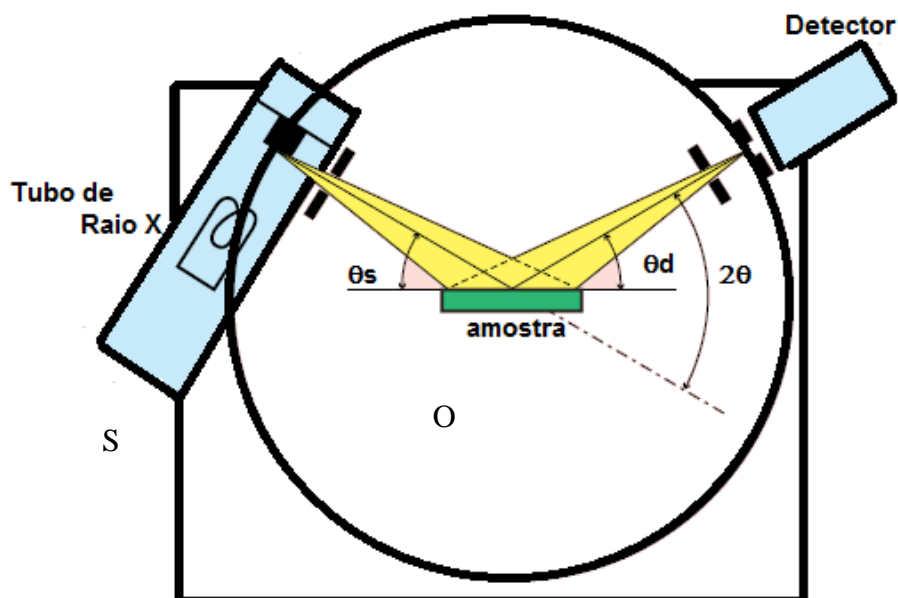


Figura 4.6: Esquema de um difratômetro de raios X, adaptado de [83].

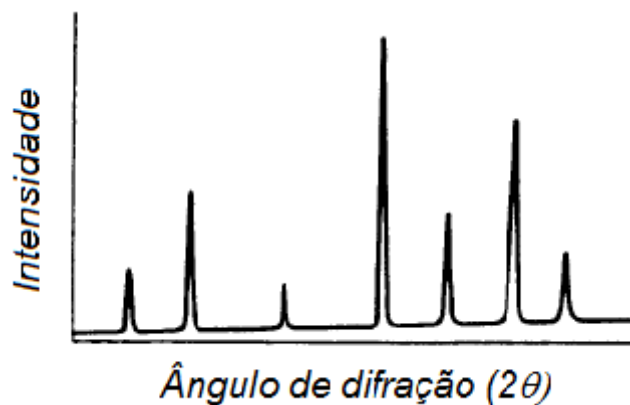


Figura 4.7: Espectro de difração de um sólido cristalino [81].

4.5 Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho investiga a interação da radiação eletromagnética, na região do infravermelho, com a matéria, baseando-se na absorção da radiação incidente por átomos e/ou moléculas. Os espectros de infravermelho são obtidos por meio da incidência de radiação infravermelha em amostra, uma radiação através de uma amostra e da subsequente determinação da fração de radiação incidente que é absorvida em uma energia, particular energia esta que é dada pelo postulado de Planck e pode ser determinada segundo a equação [84]:

$$\Delta E = h \nu \quad (4.2)$$

Sendo:

h - a constante de Planck ($h = 6,626 \times 10^{-34}$ J.s);

ν - a frequência da radiação incidente;

No entanto, a condição para que ocorra absorção ou emissão da radiação de um sistema, no infravermelho, é que haja variação periódica do momento de dipolo elétrico da molécula como consequência das alterações nos seus movimentos vibracionais [84].

O equipamento utilizado nas medidas é o espectrofotômetro de Infravermelho, cujo funcionamento é fundamentado no interferômetro de Michelson. Na figura 4.8 é ilustrado um arranjo típico de um espectrofotômetro de infravermelho.

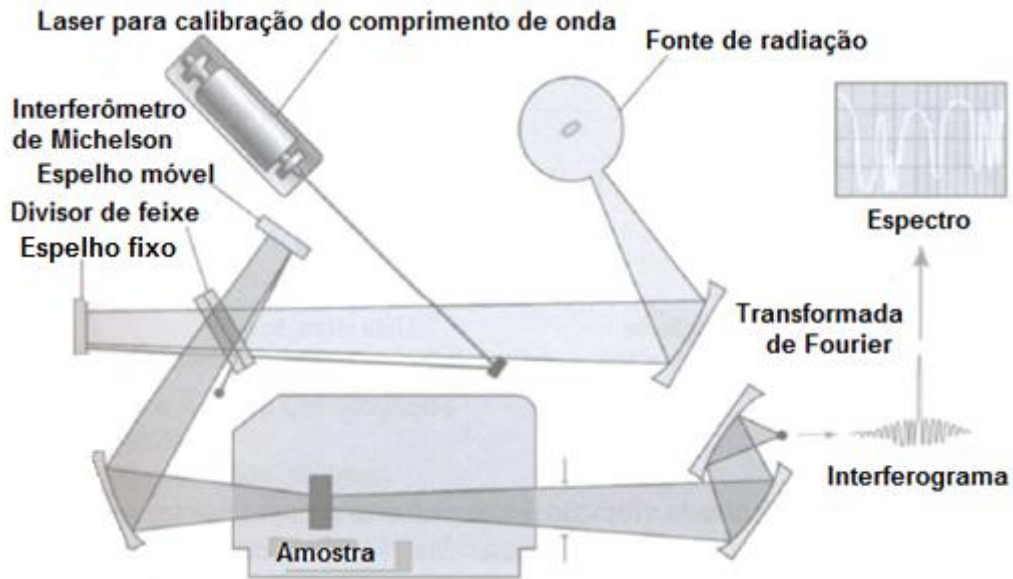


Figura 4.8: Arranjo típico de um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier [9].

O arranjo consiste em uma fonte de radiação no infravermelho, cuja radiação fornecida é dividida em dois feixes por um divisor de feixes. Esse divisor é posicionado em um ângulo de 45° e desvia parte do feixe para um espelho móvel, enquanto a outra parte incide diretamente na amostra. O espelho móvel cria uma diferença de caminho óptico entre os dois feixes e, quando ambos se encontram na amostra ocorrem interferências construtivas e destrutivas. Este feixe recombinado atravessa a amostra interagindo com a mesma, e é coletado por um detector, (que pode ser um semiconductor, um termopar ou um detector piroelétrico). Quando a diferença entre os comprimentos de onda é um múltiplo inteiro do feixe invariante, ocorre interferência construtiva. Quando a diferença é um múltiplo ímpar de um quarto do comprimento de onda, ocorre interferência destrutiva [2]. O resultado é um conjunto de oscilações construtivas e destrutivas na forma de um gráfico de tempo em função da intensidade do sinal, denominado interferograma. O interferograma registrado no detector, que é obtido em função do tempo, é então conduzido a um computador que será responsável por realizar a transformada de Fourier e convertê-lo em um espectro de infravermelho em função do número de onda.

4.6 Caracterização Dielétrica

Quando um campo elétrico externo é aplicado a um sólido dielétrico pode-se constatar o efeito de polarização dado pela reorientação dos dipolos e/ou o efeito de condução elétrica. Caso o campo elétrico externo que polariza o dielétrico seja aplicado em modo alternado e os dipolos elétricos não sejam capazes de se reorientarem com a oscilação do mesmo surge uma defasagem entre o campo e a reorientação dos dipolos causando uma dissipação de energia, efeito este denominado de relaxação dielétrica sendo que a grandeza física que o melhor quantifica é a permissividade complexa, na forma [8]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \quad (4.3)$$

Sendo;

ε' - parte real, a permissividade relativa;

ε'' - parte imaginária, o fator de dissipação elétrica do material.

A dissipação de energia na forma de calor é um aspecto importante a ser levado em conta, quando se avalia o potencial de aplicação tecnológico de um material. Essa avaliação pode ser feita em termos do fator de perdas, dado pela relação:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (4.4)$$

A técnica utilizada para a caracterização dessas grandezas é a Espectroscopia de Impedância. Nesta técnica a amostra é submetida a um potencial externo alternado, a tensão de prova pode ser escrita na forma:

$$V^*(t) = V_0 e^{-i\omega t} \quad (4.5)$$

Sendo:

$\omega = 2\pi f$ - frequência angular;

f a frequência a que o campo elétrico muda.

Em resposta a esse estímulo aparecerá uma corrente elétrica na forma:

$$I^*(t) = \frac{dQ(t)}{dt} = \frac{d(CV)}{dt} = i\omega CV \quad (4.6)$$

Sendo:

C - a capacitância da amostra dada por,;

$$C = \frac{\varepsilon A}{d} \quad (4.7)$$

Em que:

ε - é a permissividade dielétrica do meio;

A - é a área da placa do capacitor (área dos eletrodos nas faces da amostra);

d - é a separação entre as placas (espessura da amostra);

Logo, considerando a amostra como um circuito RC paralelo, no qual admitância complexa é dada por:

$$Y = G + iB \quad (4.8)$$

Sendo:

G - a condutância;

B - a susceptância;

É possível obter as permissividades elétricas real e imaginária:

$$\varepsilon' = \frac{Bd}{\omega A \varepsilon_0} \quad \text{e} \quad \varepsilon'' = \frac{Gd}{\omega A \varepsilon_0} \quad (4.9)$$

O produto da frequência angular pela parte imaginária da permissividade dielétrica é igual a condutividade elétrica.

$$\sigma = \omega \varepsilon_0 \varepsilon'' \quad (4.10)$$

CAPÍTULO 5

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1 Preparação das Amostras Cerâmicas Fase Policristalina de BTNN30/70

Para obter o pó cerâmico titanato niobato de bário sódio na composição $Ba_{0,3}Na_{0,7}Ti_{0,3}Nb_{0,7}O_3$ (BTNN30/70), os precursores carbonato de bário ($BaCO_3$), carbonato de sódio (Na_2CO_3), óxido de titânio (TiO_2) e óxido de nióbio (Nb_2O_5) marcas e purezas especificadas na Tabela 3.1, foram pesados individualmente, em uma balança analítica *Shimadzu AUW220D*. No entanto, foi necessário acrescentar uma quantidade a mais de Na_2CO_3 devido a alta volatilidade desse carbonato. Sendo assim, os testes foram feitos com 10%, 11% e 12% a mais que o valor estequiométrico de Na_2CO_3 . Esses pós cerâmicos foram respectivamente nomeados de: BTNN30/70*10, BTNN30/70*11, BTNN30/70*12

Em seguida os precursores foram moídos por moagem em altas energias, após a moagem a etapa seguinte foi adicionar o PVDF ao pó cerâmico BTNN30/70*11, procedimentos que serão descritos a seguir.

Tabela 5.1: Pureza e marca dos precursores utilizados na preparação do compósito

Precursor	Fabricante	Pureza (%at.)
$BaCO_3$	Alfa Aeser	99.9%
Na_2CO_3	Vetec	99%
TiO_2	Alfa Aeser	99.8%
Nb_2O_5	Alfa Aeser	99.9%
PVDF	Alfa Aeser	99.8%

5.1.1 Moagem em Altas Energias

Para a moagem em altas energias utilizou-se um moinho planetário *Retsch PM 100* (Figura 5.1.) do Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM/UEM). O vaso de moagem e as esferas (4g cada) utilizadas foram de aço carbono endurecido VC-131. Os parâmetros de moagem foram os mesmos para as três composições (BTNN30/70*10, BTNN30/70*11, BTNN30/70*12), ou seja: tempo de moagem de 1 h, velocidade de 300 RPM ($32 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$) relação massa de amostra para massa de esferas de 1:12. A moagem ocorreu em atmosfera livre, ao ar.



Figura 5.1: Moinho planetário Retsch PM 100 utilizado no processo de moagem.

Após a moagem foi feito tratamento térmico no pó obtido de cada composição. Como detalhado a seguir.

5.1.2 Tratamento Térmico

Com o pó cerâmico obtido do processo de moagem foram realizados os estudos de calcinação de cada composição, com taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Nessa temperatura, os pós permaneceram por uma hora em atmosfera de oxigênio. Imediatamente foi feito análise de difratometria de raios X (parâmetros e modelo de difratometro usados serão descritos na próxima seção) e o padrão de difração referente a fase cristalina não foi obtido para nenhum dos compostos.

Na etapa seguinte aumentou-se a temperatura de calcinação para 1200 °C e os demais parâmetros foram mantidos inalterados. Novos difratogramas foram feitos para os pós calcinados nessas condições.

Optou-se pelo pó cerâmico do composto BTNN30/70*11 calcinado a 1200 °C, pois este composto é monofásico frente às análises por DRX assim como o difratograma reportado por Helmi Abdelkefi e colaboradores [44].

Com a fase cristalina formada, o objetivo agora é diminuir o tamanho de partícula. Para tanto o parâmetro tempo de moagem foi variado enquanto os demais parâmetros foram fixados. Para cada pó obtido foram observadas as características microestruturais e morfológicas por MEV.

5.1.3 Difractometria de Raios X

As análises por difratometria de raios X foram realizadas utilizando um difratometro Shimadzu XRD-7000, do Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM/UEM). Com radiação K_{α} do Cobre ($\lambda_1 = 1,54060 \text{ \AA}$ e $\lambda_2 = 1,54439 \text{ \AA}$). As medidas para identificação de fases foram realizadas no modo tempo fixo utilizando passo de 2 graus/min com tempo de aquisição de 2 segundos, no intervalo de 10° a 110°.

5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para a análise de microestrutura dos pós e dos corpos cerâmicos obtidos ao longo de todo trabalho, utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura, Shimadzu modelo SuperScan SS-500 do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa - COMCAP, UEM.

*5.1.5 Preparação do Compósito BTNN30/70*11-PVDF*

O compósito BTNN30/70*11-PVDF foi obtido a partir da mistura de pós monofásicos de BTNN30/70*11 com o polímero PVDF, também na forma de pó.

A quantidade de cada material foi determinada pela expressão 5.1:

$$m_c = m_p \frac{\rho_c}{\rho_p} \left(\frac{\varphi_c}{1 - \varphi_c} \right) \quad (5.1)$$

sendo m a massa, ρ a densidade volumétrica e φ a porcentagem de material. Os subscritos c e p representam, respectivamente, cerâmica e polímero. Para obter a massa de polímero a partir da expressão (5.1) a massa de cerâmica foi fixada em 0,2 g, para cada pastilha, e a concentração fixada foi de 50% em volume de cerâmica.

Após a determinação da massa de polímero adequada os dois materiais foram misturados, buscando uma distribuição homogênea, em um almofariz de ágata.

Com os materiais devidamente misturados, a mistura foi conformada em discos com 10 mm de diâmetro e aproximadamente 1 mm de espessura.

As pastilhas obtidas foram aquecidas a diferentes temperaturas de conformação. A taxa de aquecimento foi 5 °C/min até a temperatura de 100 °C e 2 °C/min até a temperatura de consolidação que foi estabelecida para cada pastilha. (Veja as temperaturas de consolidação para cada pastilha na tabela abaixo) permanecendo nesta temperatura por 1 hora.

Tabela 5.2: Temperatura de consolidação estabelecida para cada pastilha do compósito BTNN70*11/PVDF

Compósito BTNN70*11/PVDF	Temperatura de Consolidação
Pastilha 01	150 °C
Pastilha 02	160 °C
Pastilha 03	170 °C
Pastilha 04	180 °C

Foi feito DRX dessas pastilhas e nos difratogramas obtidos não ficou claro em que fase estrutural se encontra o polímero. Então foi feito FTIR, como descrito a seguir.

5.1.6 Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho foi realizada em um espectrofotômetro Bruker Vetex 70V, no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . O método de medida utilizado foi a transmitância através de pastilha de KBr (brometo de potássio). Para isso, o pó do material a ser analisado foi diluído em pó de KBr na proporção de 2 para 200 mg e, em seguida, compactado. O espectro é obtido pela diferença entre o espectro da mistura (amostra+KBr) e o espectro do KBr. Cada espectro corresponde a uma média de 64 espectros coletados.

Foram feitos os espectros do PVDF consolidado à 180 °C, da cerâmica BTNN30/70, da mistura BTNN30/70 com PVDF, e do compósito BTNN30/70 – PVDF macerado.

5.1.7 Caracterização Dielétrica

As medidas dielétricas foram realizadas no laboratório do Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM/UEM), utilizando uma ponte de impedâncias de alta precisão RLC AGILENT E4980, um criostato JANIS CCS -400H/204, e um controlador de temperaturas LAKE SHORE 331T. Essas medidas foram feitas para frequências de 20 Hz a 2 MHz, em um intervalo de temperatura de -173 °C a 150 °C a uma taxa de aquecimento e/ou resfriamento de 2 °C/min.

Para realizar essas medidas a amostra deve-se comportar como um capacitor, então foi preciso depositar uma fina camada de ouro nas superfícies das amostras (o método utilizado foi o “Sputtering”) e em seguida as bordas foram lixadas, para que não houvesse condutividade elétrica entre as superfícies.

Por fim apresentamos um fluxograma com as técnicas de produção e caracterização empregadas na produção do compósito BTNN30/70-PVDF. Figura 5.2:

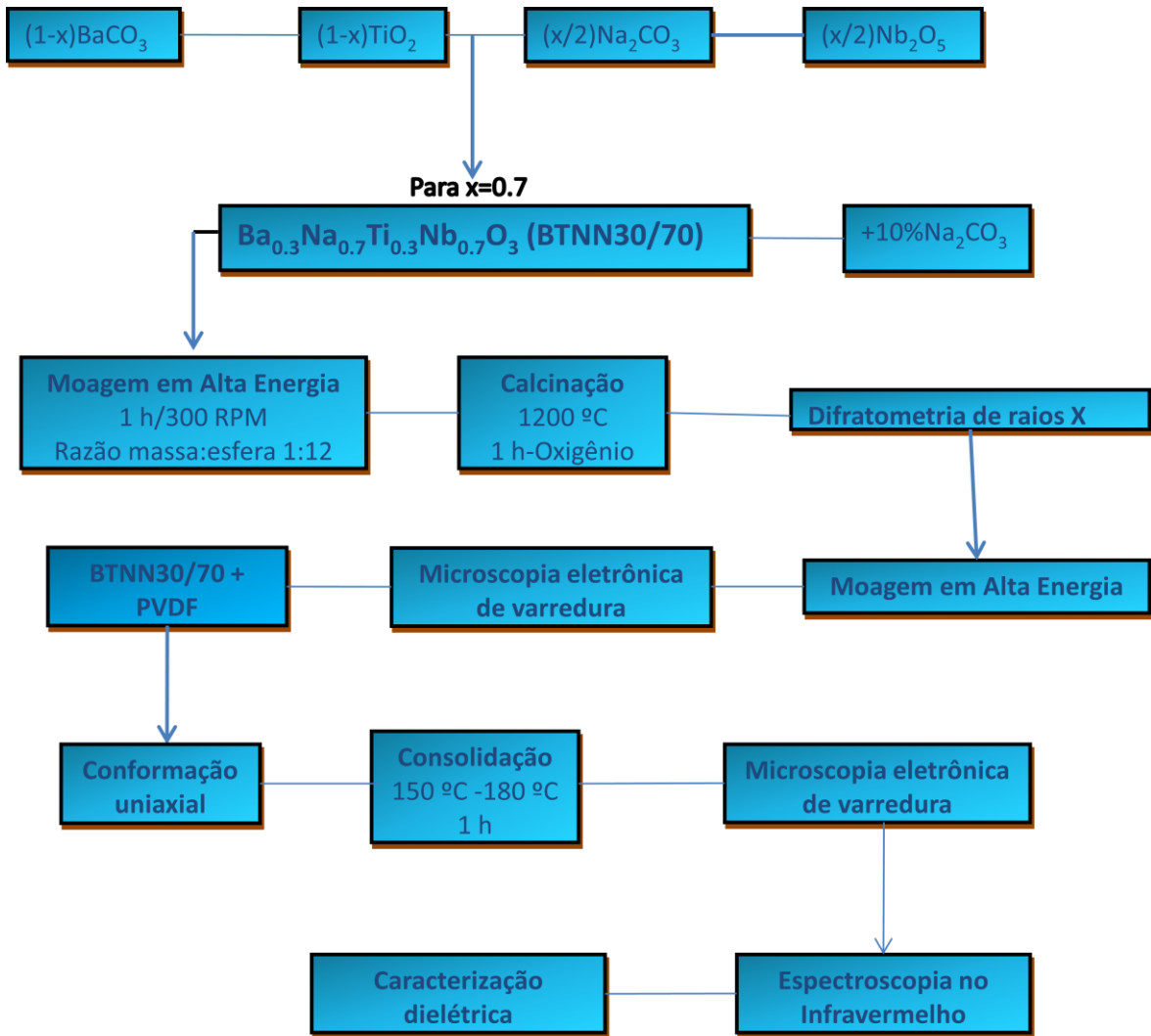


Figura 5.2: Fluxograma contendo todos os passos de processamento e caracterização das amostras estudadas neste trabalho.

CAPÍTULO 6

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. Caracterização da Amostra BTNN30/70

6.1.1 Difractometria de Raios X

Na figura 6.1 é ilustrado o difratograma da solução sólida $Ba_{0,3}Na_{0,7}Ti_{0,3}Nb_{0,7}O_3$, na forma de pó, a temperatura ambiente. Ao fazer um comparativo com os dados encontrados na literatura [52], [44] pode-se afirmar que a amostra produzida neste trabalho é monofásica, isto é, não há presença de fases espúrias ou fases secundárias. Além disso, o composto apresenta simetria tetragonal e grupo espacial $P4mm$, similares aos reportados na literatura [52].

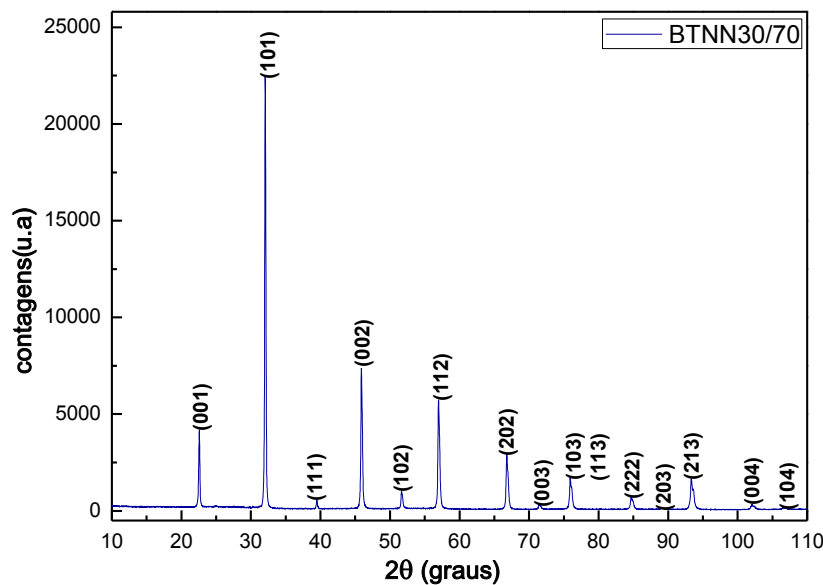


Figura 6.1: Difrátograma do composto cerâmico $Ba_{0,3}Na_{0,7}Ti_{0,3}Nb_{0,7}O_3$ (BTNN30/70) policristalino com simetria tetragonal e grupo espacial $P4mm$ à temperatura ambiente.

6.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A seguir serão apresentados os resultados de MEV obtidos para a amostra BTNN30/70 pulverizada.

Vários testes foram realizados a fim de diminuir o tamanho médio de grão, e obter partículas de morfologia predominantemente esférica, pois assim conseguimos aumentar a área de contato polímero cerâmica.

6.1.2.1 Primeiro teste

Nesse primeiro teste variou-se o tempo de moagem em 15 minutos, 1 hora, 2 horas, 4, 8, 12, 16, 20 e 24 horas, e mantiveram-se as demais condições (velocidade de 300 RPM e razão entre a massa de amostra e a massa de esferas de 1:12) inalteradas. Na figura 6.2 apresentamos as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de seis dessas amostras.

Os resultados revelam que não ocorrem mudanças significativas para tempos de moagem maiores que 16 horas, o tempo de 8 horas é o que a uma inspeção visual apresenta partículas com menor tamanho médio e uma morfologia preferencialmente esférica, (figura 6.2 (d)).

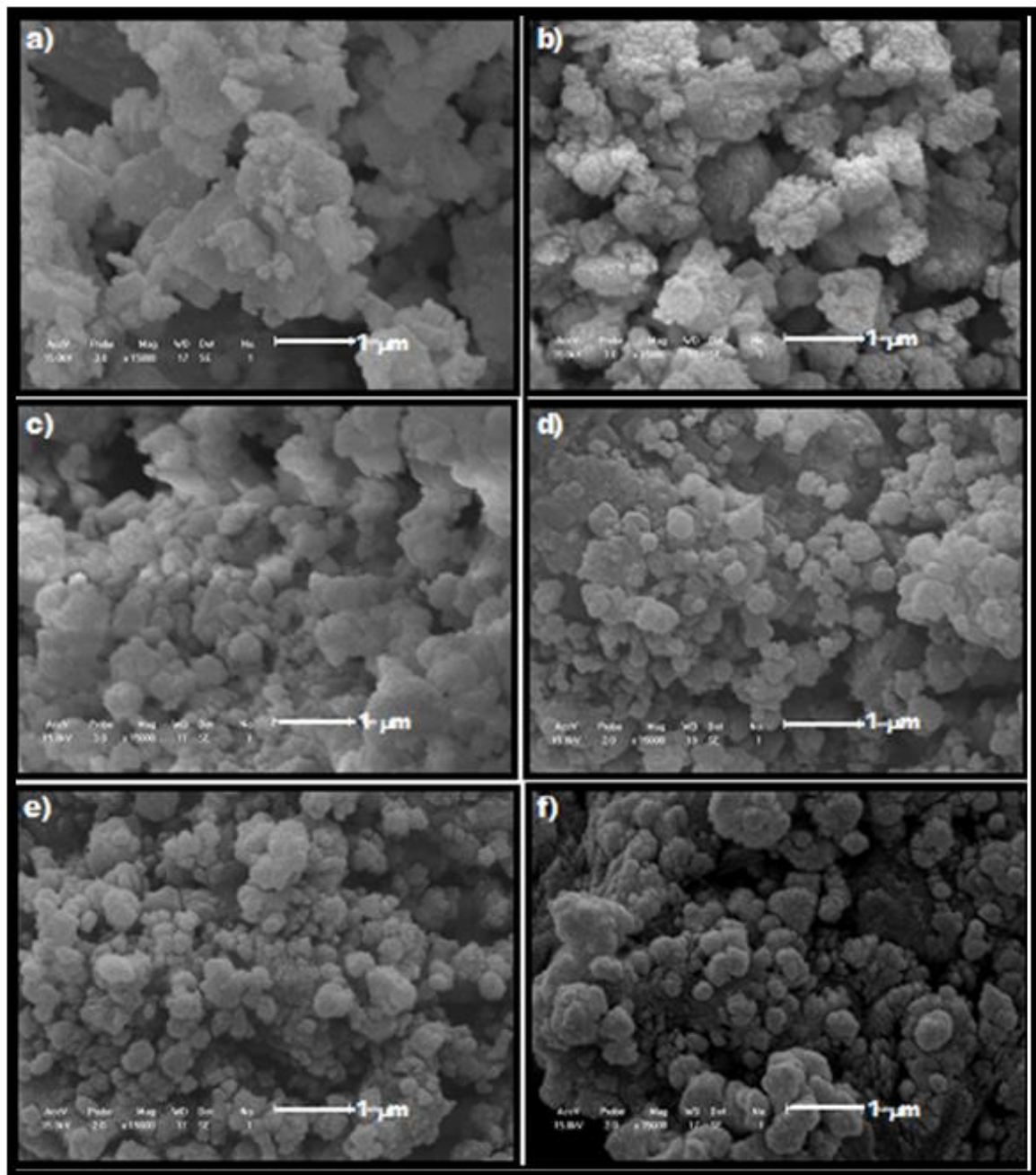


Figura 6.2: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para BTNN30/70 (a) 15 minutos, (b) 2 horas, (c) 4 horas, (d) 8 horas, (e) 16 horas, (f) 20 horas de moagem.

6.1.2.2 Segundo teste

As esferas de 4 gramas foram substituídas por esferas menores de 0.1 grama. Também variou-se a razão massa de amostra e a massa de esfera para 1:5. Os tempos de moagem foram: 1, 2, 4, 8, 12 e 16 horas, pois acima de 16

horas, como dito anteriormente, não ocorrem mudanças significativas na morfologia e nos tamanhos médios de grão.

Dessas amostras, a que apresentou melhores resultados quanto à morfologia preferencialmente esférica, e o menor tamanho de grão, foi o pó com tempo de moagem de 8 horas. (Figura 6.3 (d)).

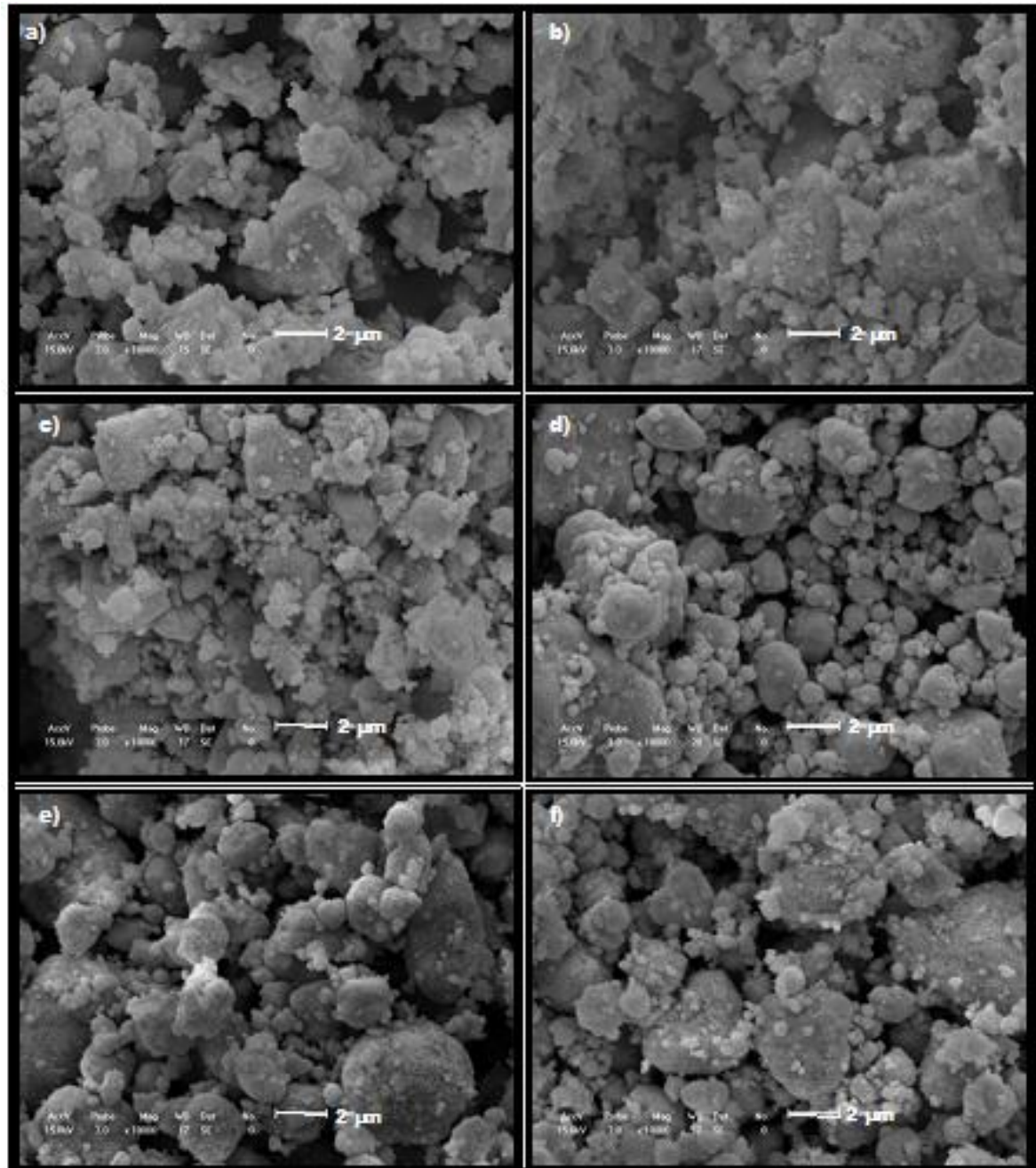


Figura 6.3: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para BTNN70/30: **(a)** 1 hora, **(b)** 2 horas, **(c)** 4 horas, **(d)** 8 horas, **(e)** 12 horas e **(f)** 16 horas de moagem. Com razão massa de amostra, massa de esfera 1:5.

6.1.2.3. Terceiro teste

Como observado nos testes acima o pó moído por 8 horas com as esferas de 0.1 gramas foi o que apresentou os melhores resultados, objetivando diminuir o tamanho de partícula e alcançar uma morfologia mais esférica deste pó. Foi feito, então, o terceiro teste, em que aumentamos a razão massa de amostra e a massa de esfera para 1:10, ou seja, aumentamos a quantidade de energia transferida para o sistema. O resultado obtido é apresentado pela figura 6.4:

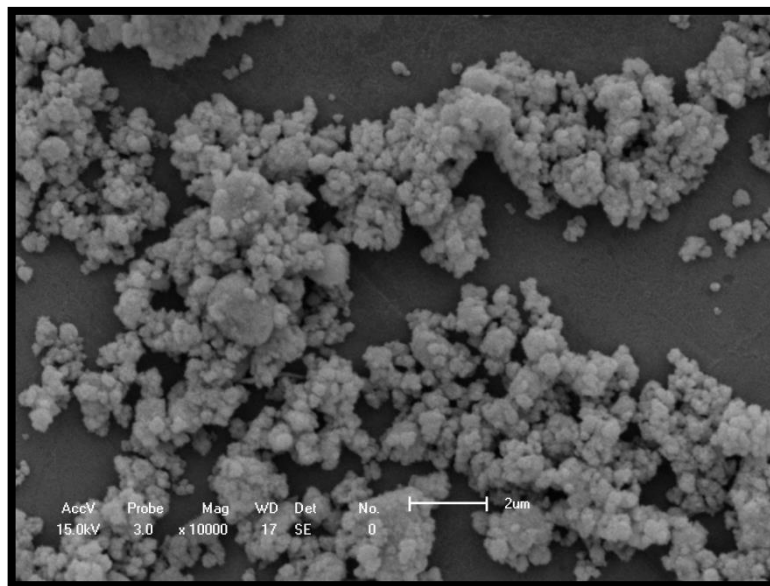


Figura 6.4: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura para BTNN30/70 moída por 8 horas com razão massa de amostra e massa de esfera 1:10.

Ou seja, conseguimos obter um pó com tamanho médio de partícula menor, em torno de 500 nm, do que o tamanho inicial de aproximadamente 2 μm e com morfologia preferencialmente esférica, o que nos garante uma maior área de contato entre o polímero (PVDF) e a cerâmica BTNN30/70.

6.1.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

Na figura 6.5 é apresentado o espectro de infravermelho da amostra BTNN30/70. A banda fraca observada em 1648 cm^{-1} é referente às vibrações OH^- da molécula de água ela é característica do modo de vibração de estiramento

antissimétrico (ν_3) [85], [86]. Em 1443 e 860 cm^{-1} são observadas bandas referentes às vibrações do grupo funcional carbonato (CO_3^{2-}). A primeira pode ser atribuída às vibrações de estiramento do grupo funcional carbonato (CO_3^{2-}) remanescente das fases precursoras BaCO_3 e Na_2CO_3 [85], [87] e a segunda pode ser atribuída as deformações angulares do carbonato (CO_3^{2-}), [88], [89]. Entretanto a presença das bandas referentes a estas fases não foram observadas no DRX. Dessa maneira a inspeção por IR torna-se auxiliar ao DRX, complementando os resultados deste.

No caso da banda larga centralizada em torno de 641 cm^{-1} , uma análise mais cuidadosa deve ser procedida, pois essa banda está localizada em um número de onda diferente dos reportados para as fases puras BaTiO_3 e NaNbO_3 . O BaTiO_3 exibe uma banda em torno de 539 cm^{-1} , que é característica de vibrações de estiramento das ligações Ti-O do octaedro TiO_6 [90]. Com relação ao NaNbO_3 , todavia, poucos trabalhos da literatura reportam espectros de infravermelho deste material. No trabalho de Chaiyo e colaboradores, uma forte e larga banda, centralizada em 673 cm^{-1} , foi atribuída à ligação do nióbio com oxigênio (ν_3) no octaedro NbO_6 [91].

Portanto, para o BTNN30/70 estudado no presente trabalho, esse deslocamento que ocorreu em relação às fases puras BaTiO_3 e NaNbO_3 pode ser atribuído às substituições de sítio que ocorrem no BTNN30/70 para a formação da solução sólida $\text{Ba}_{0,3}\text{Na}_{0,7}\text{Ti}_{0,3}\text{Nb}_{0,7}\text{O}_3$. Por exemplo, as bandas das fases puras (BaTiO_3 e NaNbO_3) estão separadas por 134 cm^{-1} . Somando-se 70% do valor dessa diferença à banda do BaTiO_3 (539 cm^{-1}) temos uma banda em 633 cm^{-1} . Este mesmo valor é obtido subtraindo-se da banda do NaNbO_3 30% do valor do intervalo. Isso é mais um indicativo que a banda larga centralizada em torno de 641 cm^{-1} , pode ser de fato relacionada ao modo de vibração octaedral da perovskita na solução sólida BTNN30/70.

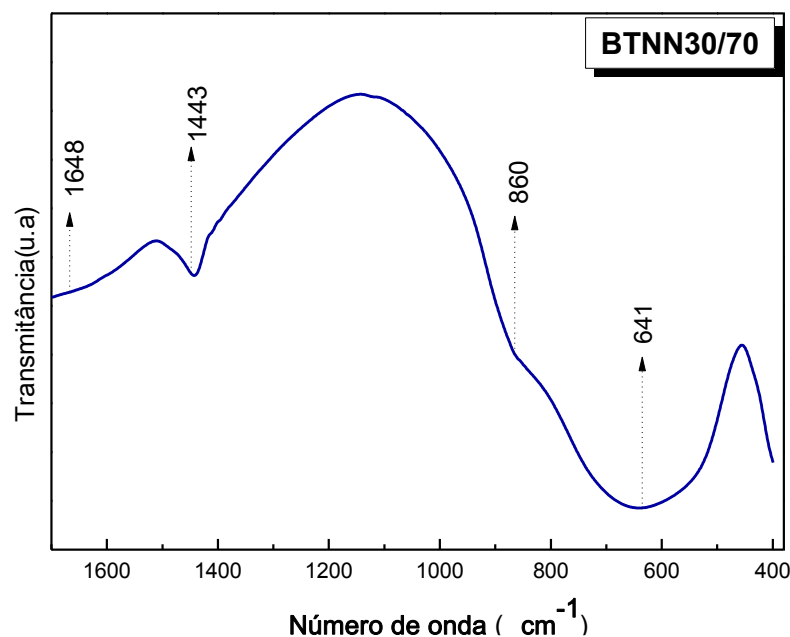


Figura 6.5: Espectro na região do infravermelho da amostra BTNN30/70.

6.2 Caracterização do PVDF

Os tópicos seguintes apresentam a caracterização do polímero poli(fluoreto de vinilideno) por meio das técnicas de difratometria de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e caracterização dielétrica. Essas técnicas foram empregadas com o objetivo de identificar as fases presentes no polímero e consequentemente analisar se o resultado da medida dielétrica apresentado por essa fase do polímero é coerente com o apresentado na literatura.

6.2.1 Difratometria de Raios X

Como anteriormente citado na revisão bibliográfica, o PVDF é um polímero que pode apresentar quatro fases estruturais distintas, identificadas por α , β , γ e δ . Em função disso, o PVDF empregado neste trabalho foi analisado por difratometria de raios X em três situações diferentes: polímero em pó, o polímero conformado na forma de um disco com 1 mm de espessura e 10 mm de diâmetro e por fim o polímero consolidado a 180 °C, essa consolidação foi feita aquecendo o polímero a uma taxa de 5 °C/min até a temperatura de 100 °C e a uma taxa de 2

°C/min de 100 °C até a temperatura de 180 °C, permanecendo nesta temperatura por 1 hora. Para temperaturas menores que 180 °C não conseguimos consolidar o polímero na forma de uma pastilha que possibilitasse a medida dielétrica. Esse protocolo foi utilizado com o objetivo de identificar as fases presentes em cada situação e, conseqüentemente, se há alteração estrutural sob as condições estabelecidas.

Na figura 6.6 são ilustrados os difratogramas obtidos para as amostras citadas:

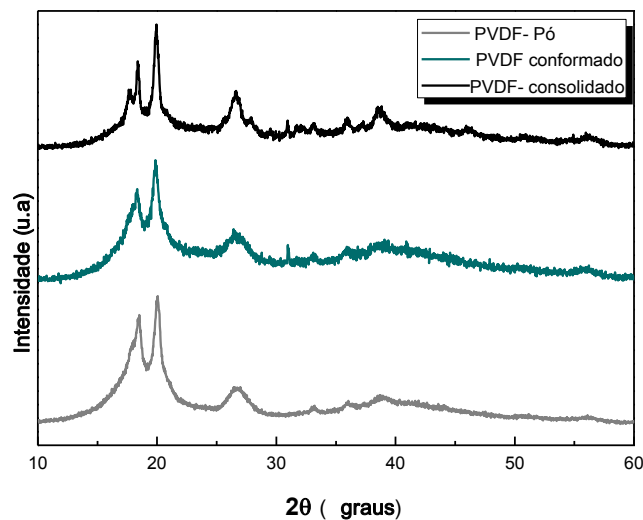


Figura 6.6: Difratogramas obtidos da análise do PVDF em pó, conformado, e consolidado à temperatura de 180 °C, permanecendo nesta temperatura por 1 hora.

De acordo com o difratograma apresentado na literatura por Esterly e Love [92] para o PVDF na forma de pó, o difratograma que foi obtido na figura 6.6 para o PVDF consolidado a 180 °C mostra que o polímero está na fase α , apresentando os picos característicos dessa fase, 17,7°, 18,4° e 19,9°, já os difratogramas apresentados para o PVDF conformado e para o PVDF pulverizado, não apresentam o pico 17,7° mesmo assim acredita-se que o polímero se encontra na fase α , e este pico não está nítido nos difratogramas possivelmente porque o polímero pulverizado e o polímero conformado é menos cristalino que o polímero consolidado a 180 °C.

6.2.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

O resultado da análise por espectroscopia no infravermelho (FT-IR) do PVDF em pó é apresentado na figura 6.7.

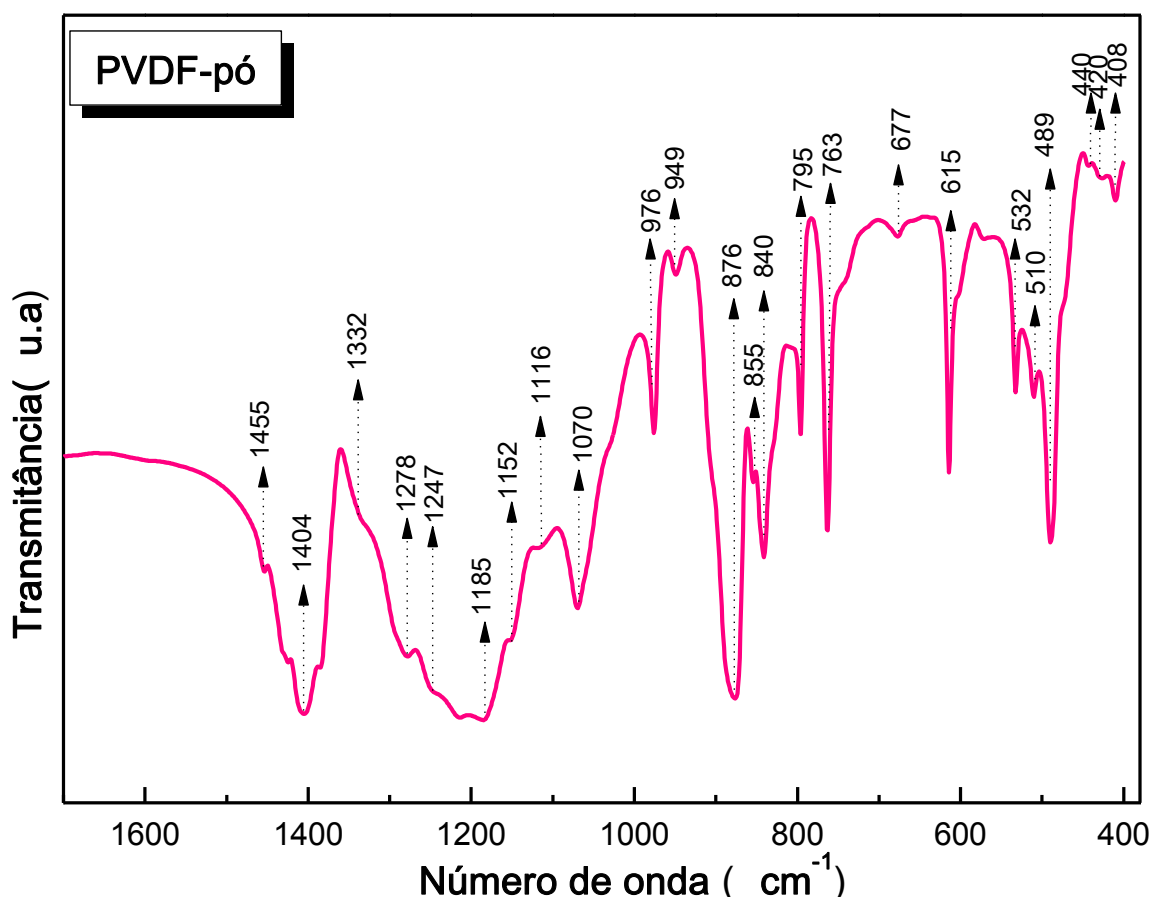


Figura 6.7 Espectros na região do infravermelho, do PVDF pulverizado.

Apesar dos esforços significativos dirigidos à interpretação do espectro de IR do PVDF, os dados da literatura são contraditórios. Por exemplo, o forte pico de absorção em 840 cm⁻¹, classificado por Gregorio e colaboradores [93] como inerente a fase β , para outros investigadores é atribuído a fase γ [94]. Os picos de forte absorção em 489 e 763 cm⁻¹ são reportados como sendo da fase α e o pico em 510 cm⁻¹ é reconhecido como da fase β [95]. Além disso, bandas fracas ou muito fracas podem ser observadas em 677, 1455 cm⁻¹ e são facilmente atribuídas a defeitos da cadeia do polímero [94], devido às ligações cabeça-

cabeça $-\text{CH}_2(-\text{CF}_2-\text{CF}_2)\text{CH}_2-$ e cauda-cauda $-\text{CF}_2(-\text{CH}_2-\text{CH}_2)\text{CF}_2-$. Outras bandas relevantes do espectro estão descritas na tabela 6.1.

Tabela 6.1: Número de onda (cm^{-1}) com a correspondente fase.

Número de onda (cm^{-1})	Fase	Referências
408	α	[96]
420	β	[96]
489	α	[94]
510	β	[94], [96]
532	α	[95], [96]
615	α	[94]
677	defeito da cadeia de polímero.	[94]
763	α	[97], [94]
795	α	[97], [94]
840	β ou γ	[97], [94]
855	α	[97]
876	α, β ou γ	[95]
976	α	[97], [94]
1070	α	[94]
1152	α	[94]
1185	α	[94]
1278	β	[94]
1404	α, β ou γ	[94]
1453	defeito da cadeia de polímero	[94]

Conclui-se, portanto, que por FTIR foi possível verificar que o PVDF apresenta bandas características das fases α e β , que não foram identificadas por DRX em função do polímero não ter uma estrutura cristalina definida. Provavelmente os picos de difração devido à fase β , que devem ser de menor intensidade, estão encobertos pelos picos da fase α . Neste aspecto, a análise molecular torna-se mais adequada e vantajosa porque caracteriza o material levando em consideração apenas o comportamento das vibrações dos grupos funcionais presentes no mesmo.

Na figura a seguir, figura 6.8, são apresentados os espectros do PVDF na forma de pó e do PVDF consolidado a 180 °C. Verifica-se que não ocorreu um deslocamento significativo das bandas do PVDF em pó para o PVDF consolidado a 180 °C, já que o deslocamento foi menor que a resolução da medida, que é de 4 cm^{-1} . No entanto, as bandas em torno de 1200, 1152, 854 cm^{-1} foram suprimidas no espectro do PVDF consolidado a 180 °C, região em destaque na figura 6.8. Além disso, em geral o que se observa é um alargamento e a variação na intensidade de algumas bandas.

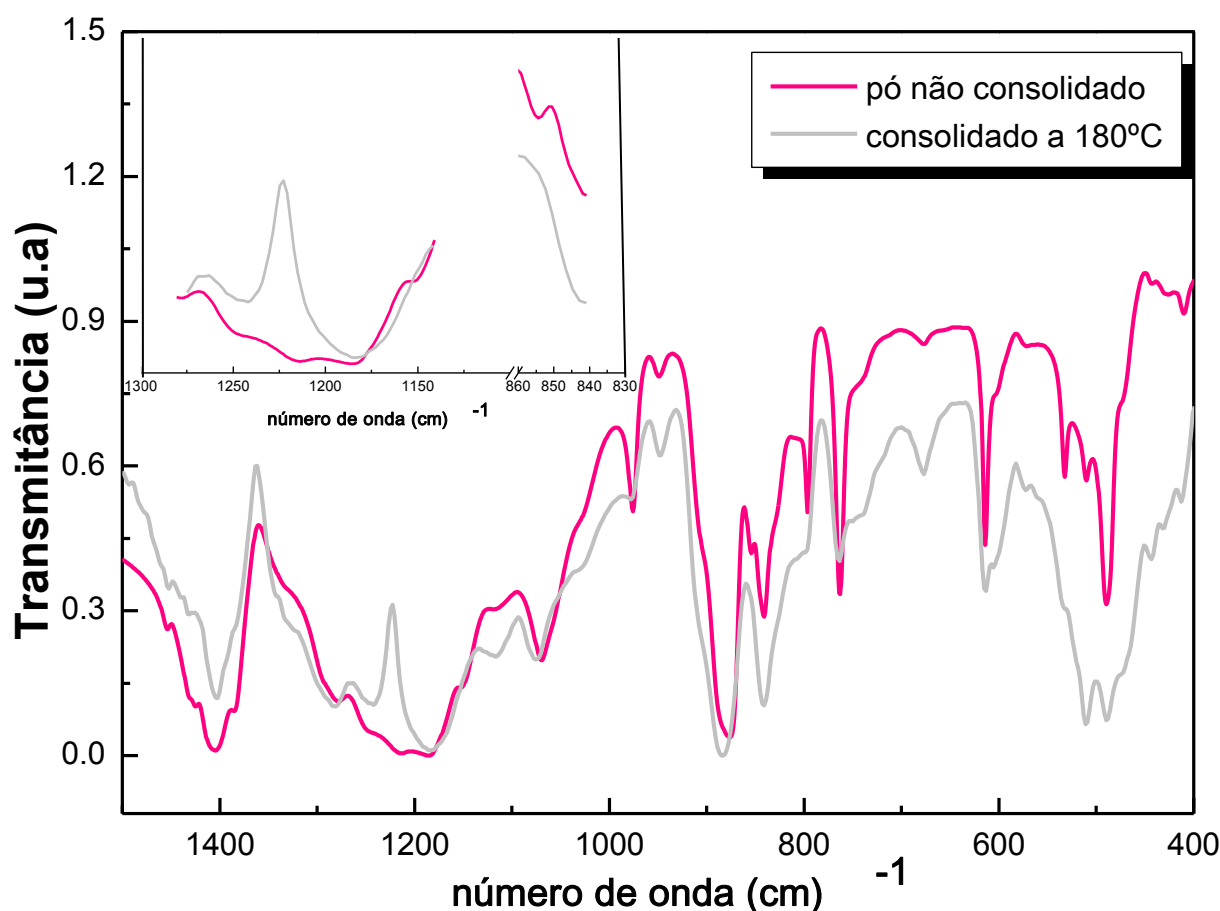


Figura 6.8: Espectros na região do infravermelho, do PVDF na forma de pó não consolidado (linha pink) e consolidado a 180 °C (linha cinza). Gráfico inserido: ampliação das regiões onde as bandas foram suprimidas.

Descontando uma linha de base nos espectros, e calculando a razão entre os módulos das intensidades das bandas β (510, 840 e 1278 cm^{-1}) e α (532, 763, 976, 1070, 1185 e 1404 cm^{-1}), como disposto na tabela 6.2, (com exceção das razões I_{840}/I_{532} , I_{1278}/I_{532} , I_{1278}/I_{763}), é possível verificar que ocorreu uma tendência

do aumento percentual da fase β em relação à fase α , após o processo de consolidação.

Tabela 6.2: Razão entre os módulos das intensidades das bandas características da fase β e α para o polímero não consolidado e para o polímero consolidado a 180 °C, seguida do percentual da fase β em relação à fase α , após o processo de consolidação.

Razão utilizada	Não Consolidado (NC)	Consolidado (C)	Porcentagem $[(C/NC)-1]*100$
I ₅₁₀ /I ₅₃₂	1.0582	1.5493	46
I ₈₄₀ /I ₅₃₂	2.2055	1.2288	-44
I ₁₂₇₈ /I ₅₃₂	2.9849	0.91021	-69
I ₅₁₀ /I ₇₆₃	0.5354	2.555	377
I ₈₄₀ /I ₇₆₃	1.1213	2.0261	80
I ₁₂₇₈ /I ₇₆₃	1.5192	1.5	-1
I ₅₁₀ /I ₉₇₆	1.1244	5.4658	386
I ₈₄₀ /I ₉₇₆	2.3435	4.3354	85
I ₁₂₇₈ /I ₉₇₆	3.1717	3.2112	1
I ₅₁₀ /I ₁₀₇₀	0.4273	2.543	495
I ₈₄₀ /I ₁₀₇₀	0.4593	1.6438	258
I ₁₂₇₈ /I ₁₀₇₀	1.2123	1.2169	0
I ₅₁₀ /I ₁₁₈₅	0.1474	1.4765	902
I ₈₄₀ /I ₁₁₈₅	0.3071	1.1711	281
I ₁₂₇₈ /I ₁₁₈₅	0.4156	0.8674	109
I ₅₁₀ /I ₁₄₀₄	0.1798	1.5251	748
I ₈₄₀ /I ₁₄₀₄	0.3747	1.209	223
I ₁₂₇₈ /I ₁₄₀₄	0.5072	0.89602	77

6.2.3 Caracterização Dielétrica

Na figura 6.9 é ilustrado o comportamento das constantes dielétricas real (ϵ') e imaginária (ϵ''), em função da temperatura, de uma amostra de PVDF puro consolidado a 180 °C. Para as frequências de excitação: 500 Hz, 1 kHz, 5 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz.

É possível observar que a constante dielétrica real (ϵ') aumenta com o aumento da temperatura, com um aumento significativo no intervalo de $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ e para frequências mais baixas também há um aumento significativo em temperaturas próximas a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Em temperatura ambiente a constante dielétrica obtida à 1 kHz é aproximadamente 11.

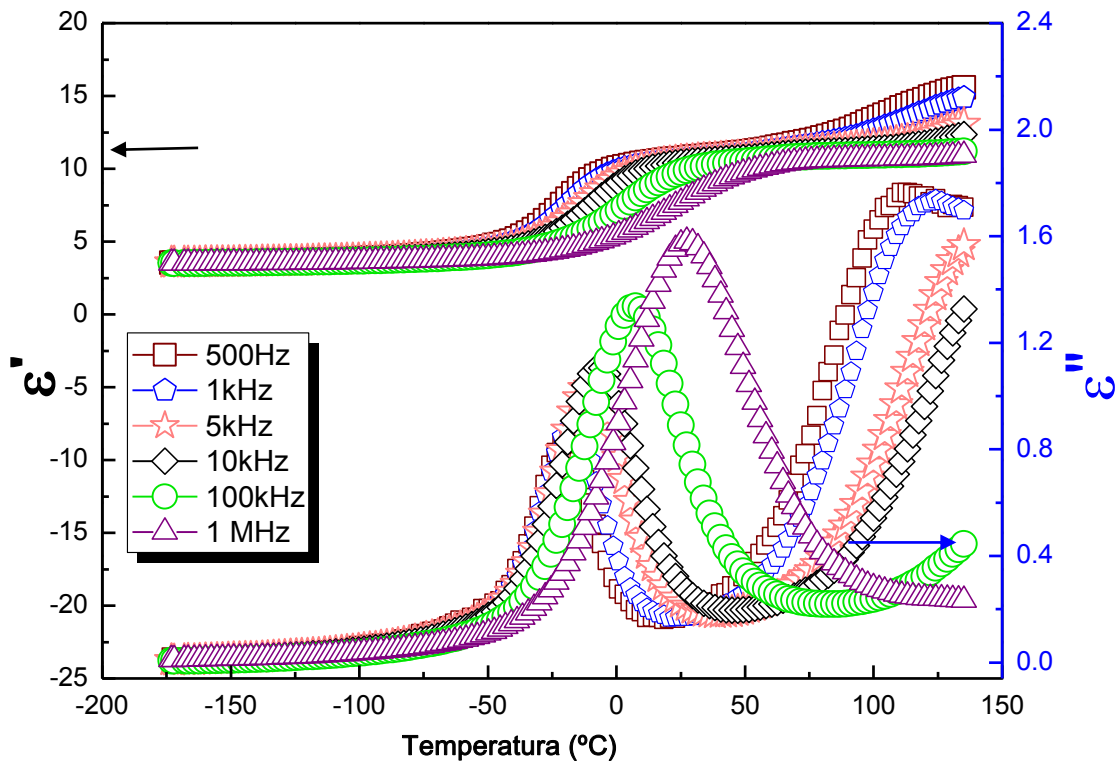


Figura 6.9: Constante dielétrica real, ϵ' , e imaginária, ϵ'' , em função da temperatura para o polímero PVDF consolidado a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Na figura a seguir, (Figura 6.10), é ilustrado o comportamento da perda dielétrica em função da temperatura de uma amostra de PVDF puro consolidado a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para as frequências de: 500 Hz , 1 kHz , 5 kHz , 10 kHz , 100 kHz e 1 MHz .

Observa-se que a $\text{tg}\delta$ aumenta com o aumento da frequência e com o aumento da temperatura. Para a frequência de 1 MHz a máxima perda é de 0.21 a $18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para frequências menores, a máxima perda é menor e ocorre a temperaturas inferiores.

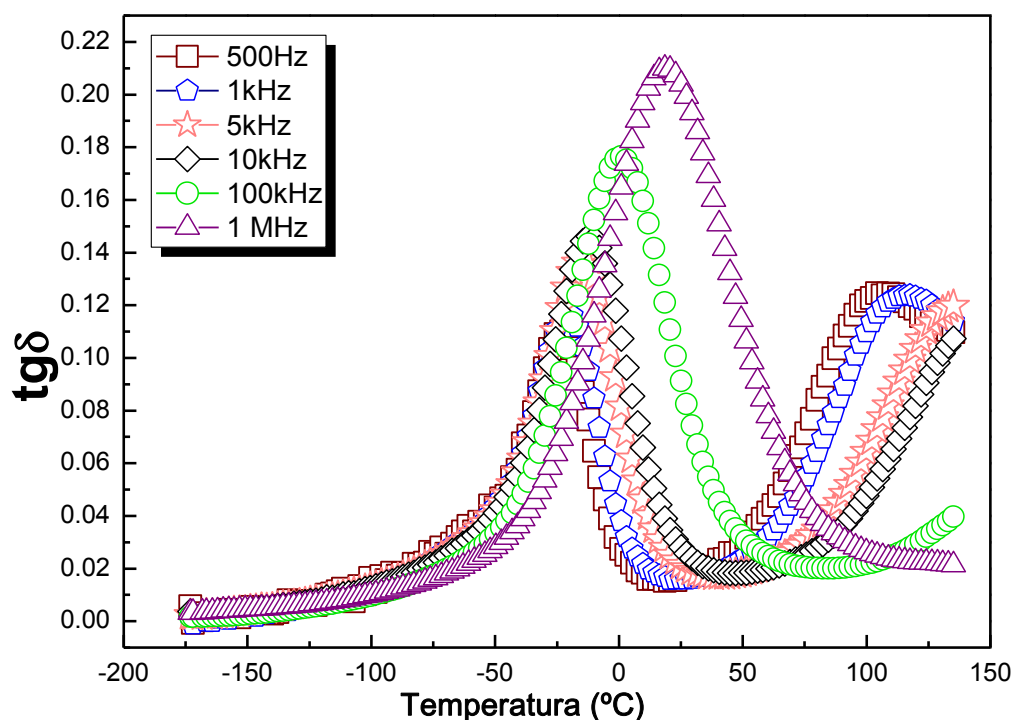


Figura 6.10: Perdas dielétricas em função da temperatura para o polímero PVDF consolidado a 180 °C.

O comportamento e os valores apresentados pela constante dielétrica (figura 6.9) e perda dielétrica (figura 6.10) são coerentes com o apresentado na literatura [62], [98] para a amostra do polímero na fase β . Esse resultado que enfatiza a presença de bandas da fase β , observadas por FTIR e apresentadas na seção 6.2.2.

O estágio seguinte foi adicionar o PVDF ao pó cerâmico de BTNN30/70 e verificar se a mistura desses materiais, cujos resultados serão descritos a seguir, apresentou alguma mudança, ou seja, se houve alguma reação / interação entre o polímero e a cerâmica.

6.3 Caracterização da mistura BTNN30/70-PVDF

6.3.1 Análise por Difratomia de Raios X

Com a adição do PVDF ao pó cerâmico de BTNN30/70, com simetria tetragonal e grupo espacial $P4mm$, na concentração de 50% em volume de cerâmica, foi feita a análise por DRX para investigar se a mistura dos materiais poderia provocar alteração na fase do polímero. No entanto no difratograma

apresentado na figura 6.11 o que se observa é que há um halo entre 10° – 30° indicando a presença do polímero, além de um pico em $19,8^{\circ}$, encontrado na literatura como sendo da fase α [99], e um pico em $23,8^{\circ}$, não identificado. No entanto isso não é suficiente para especificar a fase em que o polímero se encontra, pois os picos da cerâmica BTNN30/70 são muito intensos, e sobrepõem-se aos demais picos do polímero.

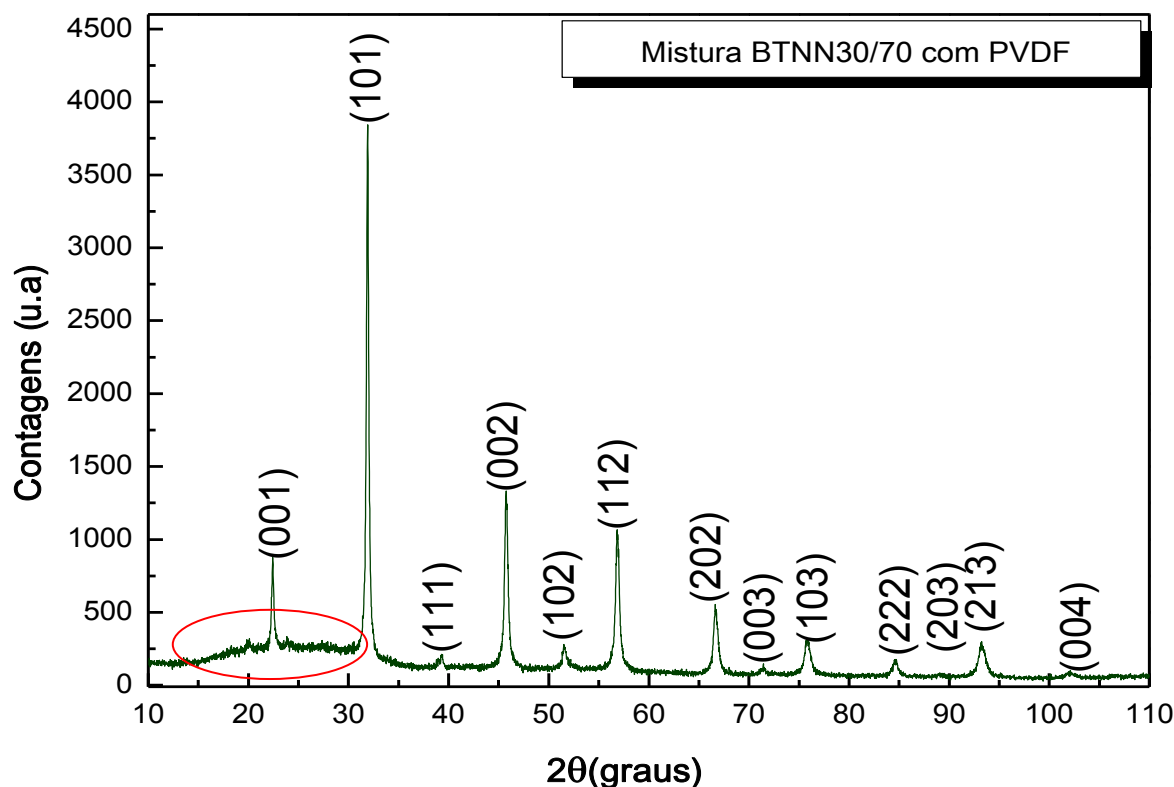


Figura 6.11: Difratograma de raios X da mistura BTNN30/70 com PVDF.

6.3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

Diante dos resultados não conclusivos das análises de difratometria de raios X optamos pela técnica de espectroscopia no infravermelho para caracterizar a mistura BTNN30/70 com PVDF, figura 6.12 (a), nesta figura observam-se bandas características do polímero na fase alfa e na fase beta e a banda forte da cerâmica BTNN30/70. Algumas bandas características do PVDF deslocaram-se de 1 a 2 cm^{-1} , todavia, levando em consideração que a resolução da medida é de 4 cm^{-1} , esses deslocamentos não são significantes, outras

bandas do polímero, por exemplo, 532, 615, 677, 855, 1152 cm^{-1} estão encobertas pelas bandas da cerâmica, como podem ser melhor visualizadas na figura 6.12 (b) e (c).

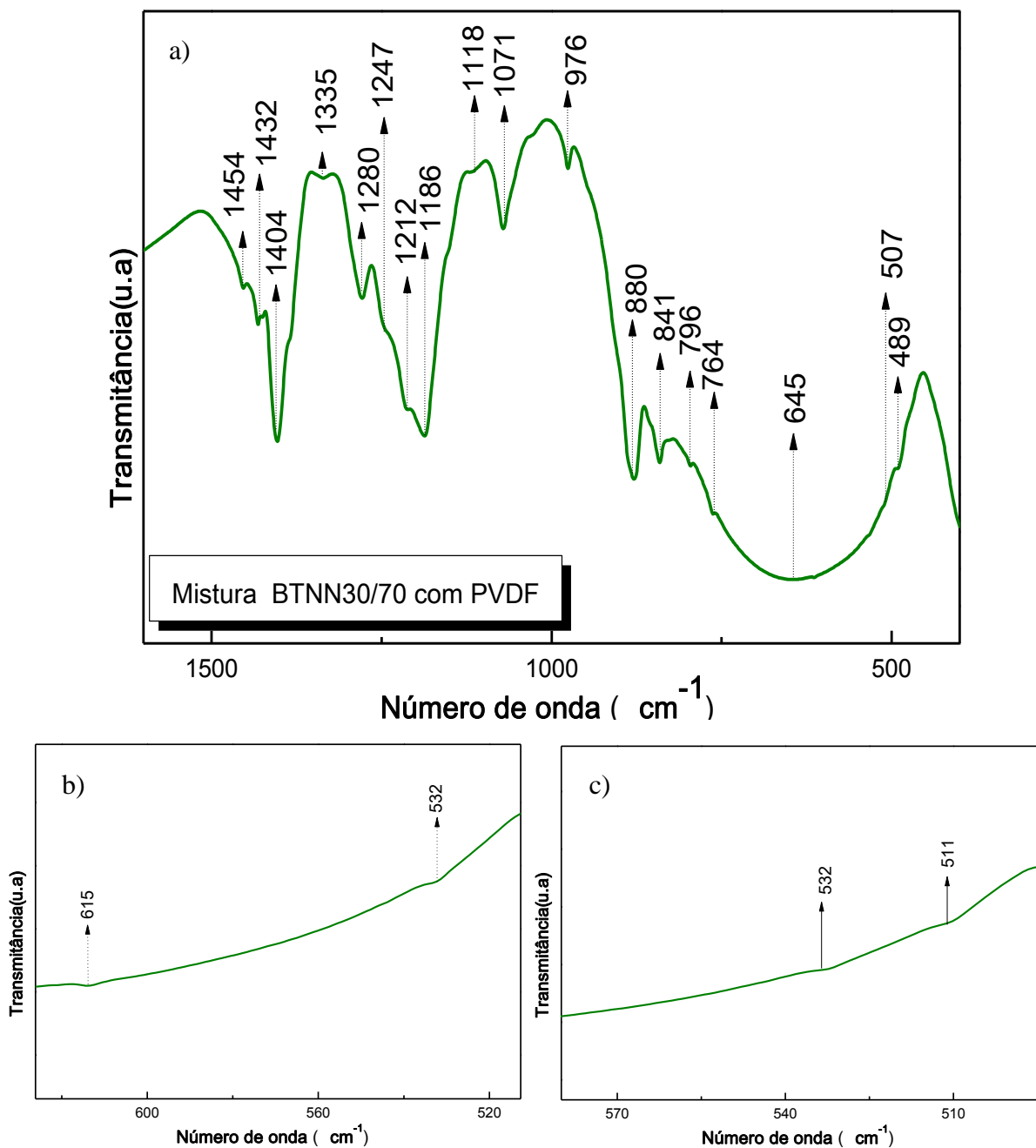


Figura 6.12: (a) Espectro na região do infravermelho da mistura de BTNN30/70 com PVDF; (b) e (c) ampliação das regiões onde as bandas do PVDF foram encobertas pela banda larga da cerâmica BTNN30/70.

6.4 Caracterização do Compósito PVDF- BTNN30/70

A mistura foi compactada em discos com 1 mm de espessura e 10 mm de diâmetro em seguida foi aquecido a uma taxa de 5 °C/min até a temperatura de 100 °C e a uma taxa de 2 °C/min de 100 °C até a temperatura de consolidação, que variou de 150 °C a 180 °C, permanecendo na temperatura de consolidação, por 1 hora. O fato de conseguirmos consolidar o compósito a temperaturas menores que a temperatura de consolidação do polímero (180 °C) é um indício que há alguma interação entre os dois, o que facilita a densificação do compósito.

A seguir será descrito a caracterização do compósito PVDF-BTNN30/70 pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), e caracterização dielétrica.

6.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na micrografia apresentada na figura 6.13 (a), observa-se a morfologia do compósito. Para a formação dessa imagem, utilizou-se a detecção de elétrons secundários, que revela com facilidade a topografia da superfície da amostra e apresenta imagens com boa profundidade de foco. No entanto, não é possível identificar o que é polímero e o que é cerâmica com este tipo de imagem. Por isso, uma nova análise com elétrons retroespalhados (“backscatering”), que fornece imagem que é característica de variação de composição, foi efetuada. Essa variação de composição é vista no contraste de cores, pois esta característica aparece em função do número atômico médio dos elementos presentes na região analisada. Na figura 6.13 (b) é ilustrada uma imagem característica da variação de composição do compósito consolidado a 170 °C. Os elementos químicos que compõem a cerâmica, e que têm número atômico maior, apresentam-se em um tom de cinza mais claro, enquanto os elementos que compõem o polímero, por possuírem número atômico menor, apresentam-se em um tom de cinza mais escuro. Ainda, as regiões pretas observadas na imagem são poros presentes no compósito.

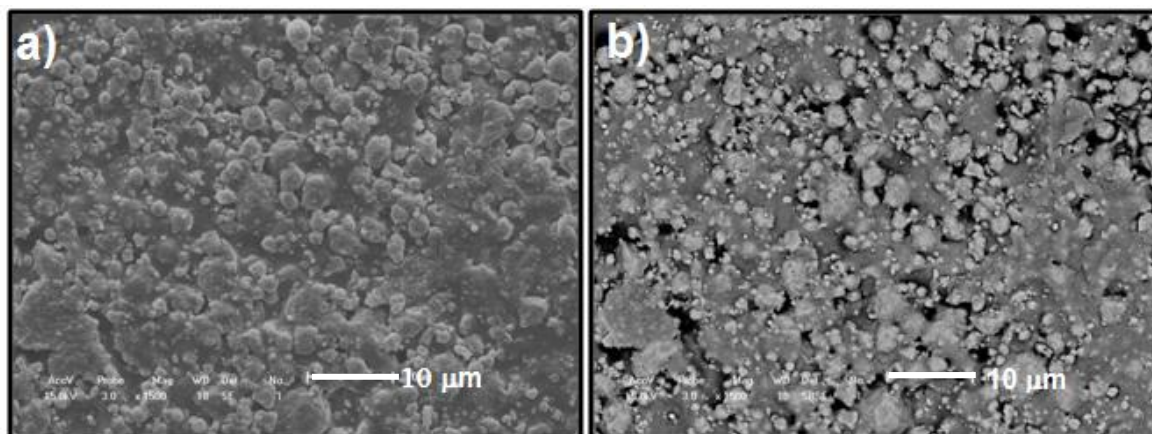


Figura 6.13: Micrografias do compósito BTNN30/70 -PVDF consolidado em 170 °C (a) imagem obtida com elétrons secundários e (b) imagem obtida com elétrons retroespalhados.

6.4.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

Na figura 6.14 é apresentado o espectro do compósito BTNN30/70 - PVDF consolidado a 180 °C e nessa figura observa-se as mesmas bandas da mistura BTNN30/70 com PVDF, figura 6.12. No entanto as bandas 1152 e 532 cm^{-1} que estavam encobertas na mistura, agora foram suprimidas.

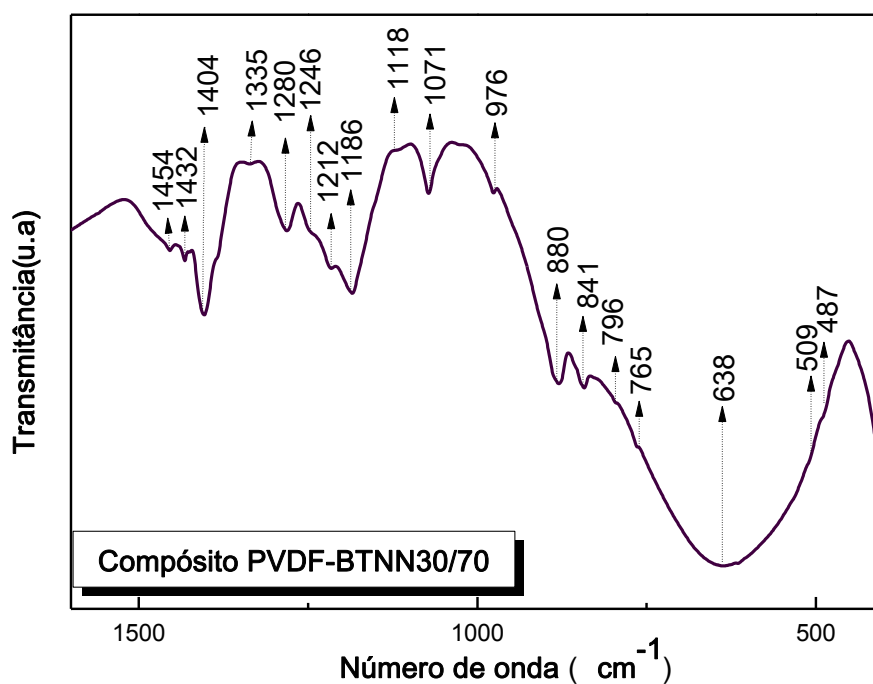


Figura 6.14: Espectro na região do infravermelho à temperatura ambiente do compósito BTNN30/70 – PVDF consolidado a 180 °C.

Na figura 6.15 apresentamos os espectros na região do infravermelho para a cerâmica BTNN30/70, para a mistura BTNN30/70 com PVDF e para o compósito PVDF-BTNN30/70. Lembrando que a resolução da medida é 4 cm^{-1} , observa-se que o ponto mínimo da banda larga próxima a 641 cm^{-1} na solução sólida BTNN30/70, não mudou com a temperatura, o que já era esperado, pois a temperatura de calcinação da cerâmica é bem maior que a temperatura utilizada para a consolidação do compósito. Além disso, observando o espectro do compósito o espectro do polímero consolidado a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ e o espectro da cerâmica, figura 6.16, nota-se que também não houve deslocamento das bandas do polímero. Esse resultado nos indica que a interação polímero cerâmica é tão baixa que a despeito de ter diminuído a temperatura de consolidação do compósito em relação ao polímero de $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ para $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, isso não é visualizado claramente na análise de IR.

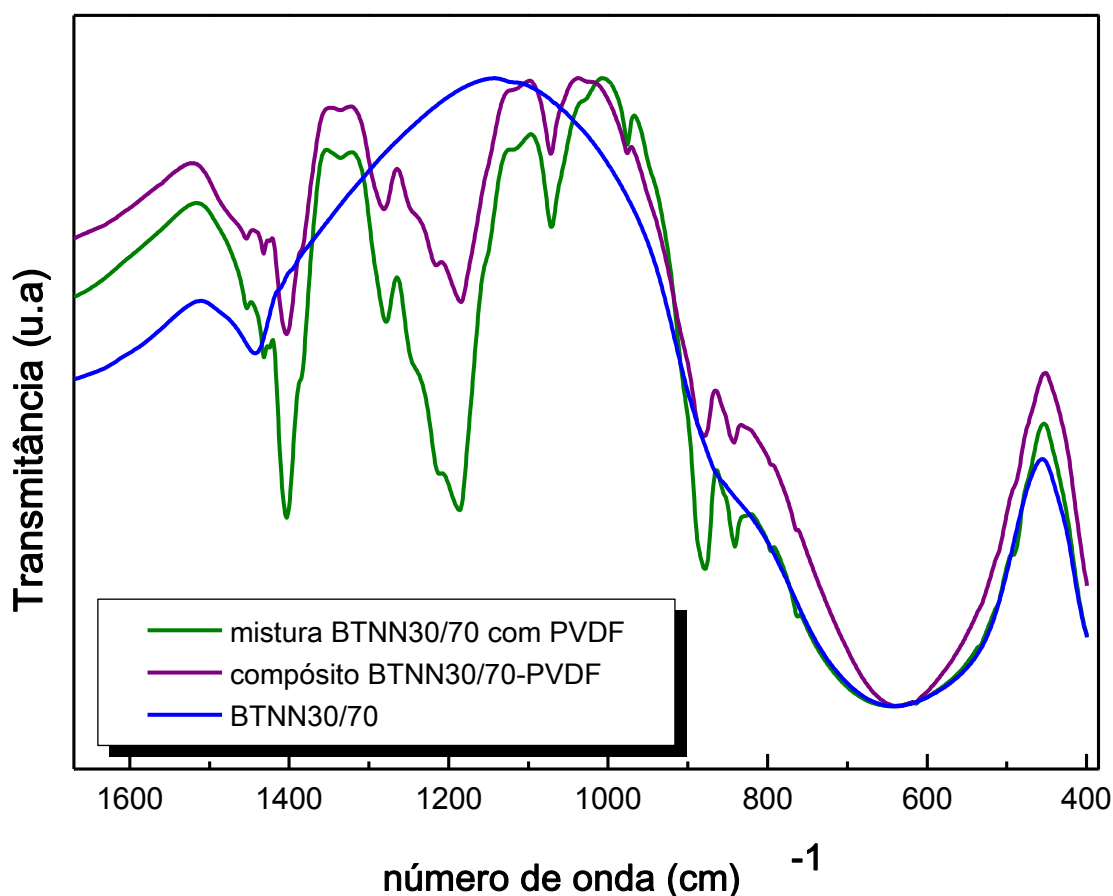


Figura 6.15: Espectros na região do infravermelho: (a) compósito PVDF-BTNN30/70 consolidado a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b) mistura BTNN30/70 com PVDF e (c) cerâmica BTNN30/70.

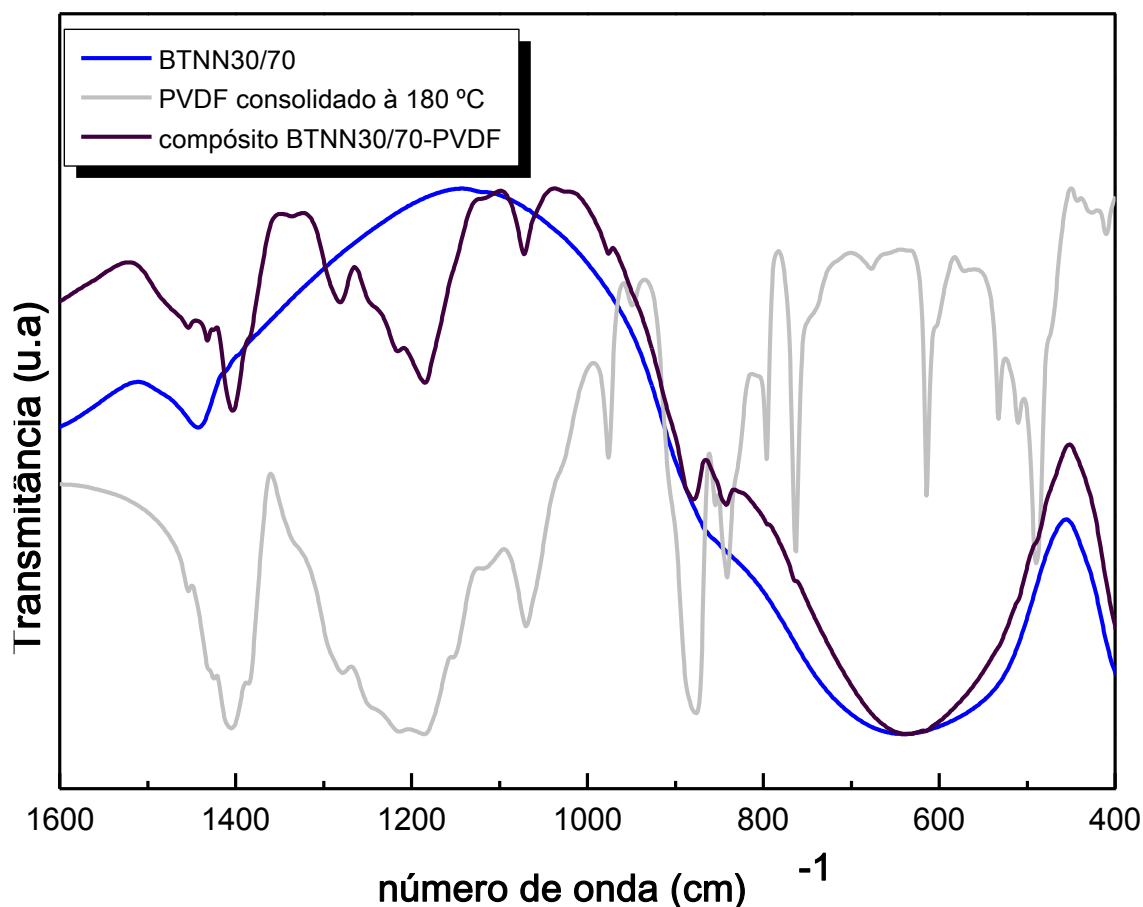


Figura 6.16: Espectros na região do infravermelho: (a) compósito PVDF-BTNN30/70 consolidado a 180 °C (b) polímero (PVDF) consolidado a 180 °C e (c) cerâmica BTNN30/70.

Para a mistura e o compósito, foi feito o mesmo procedimento do polímero não sinterizado para o sinterizado, na tentativa de estimar se de fato houve um aumento da fase β em relação a fase α . No entanto, nem todas as razões puderam ser feitas devido ao fato da banda larga da perovskita, banda em torno de 1010 a 430 cm^{-1} , sobrepor algumas bandas do polímero. Sendo assim as únicas razões possíveis foram as bandas β (1278 cm^{-1}) e α (1070, 1185, 1404 cm^{-1}), o que é muito pouco para estimar estatisticamente se de fato houve um aumento da fase β em relação a fase α .

6.4.3 Caracterização Dielétrica

Nas figuras 6.17, 6.19, 6.21 e 6.23 são revelados os comportamentos da parte real e imaginária da permissividade dielétrica complexa em função da

temperatura para os compósitos PVDF-BTNN30/70, conformados nas seguintes temperaturas 150 °C, 160 °C, 170 °C e 180 °C. Nas figuras 6.18, 6.20, 6.22 e 6.24 são exibido as perdas dielétricas para os compósitos citados acima. Para todas as medidas variou-se também a frequência, efetuando-se medidas em 500 Hz, 1 kHz, 5 kHz, 10 kHz, 100 kHz, e 1 MHz.

Na figura 6.17 observa-se que a constante dielétrica real (ϵ') aumenta com o aumento da temperatura, com um aumento significativo, em todas as frequências, no intervalo de - 63 °C a 17 °C e, para as frequências mais baixas há também um aumento significativo de ϵ' próximo a 77 °C. Na figura 6.18 observa-se que para temperaturas acima da temperatura ambiente, a perda dielétrica ($\text{tg}\delta$) aumenta com o aumento da temperatura para todas as frequências, principalmente para as mais baixas. Também é possível observar que o comportamento de ϵ' e $\text{tg}\delta$, para o compósito BTNN30/70-PVDF consolidado a 150 °C é semelhante ao comportamento do polímero puro. Além disso, o valor da constante dielétrica, à temperatura ambiente à frequência de 1 kHz, foi de aproximadamente 16, valor 1,5 vezes maior quando comparado ao polímero puro. No entanto, 375 vezes menor quando comparado com o valor reportado para a cerâmica pura por Zampiere e colaboradores [16] e em torno de 250 vezes menor se comparado ao valor reportado por Bahri e colaboradores [39] e Abdelkefi e colaboradores [42], [44]. Essas peculiaridades nos permitem dizer que possivelmente não existe, ou não ocorreu, uma forte interação polímero cerâmica. Contudo, o polímero parece bloquear completamente a resposta da cerâmica.

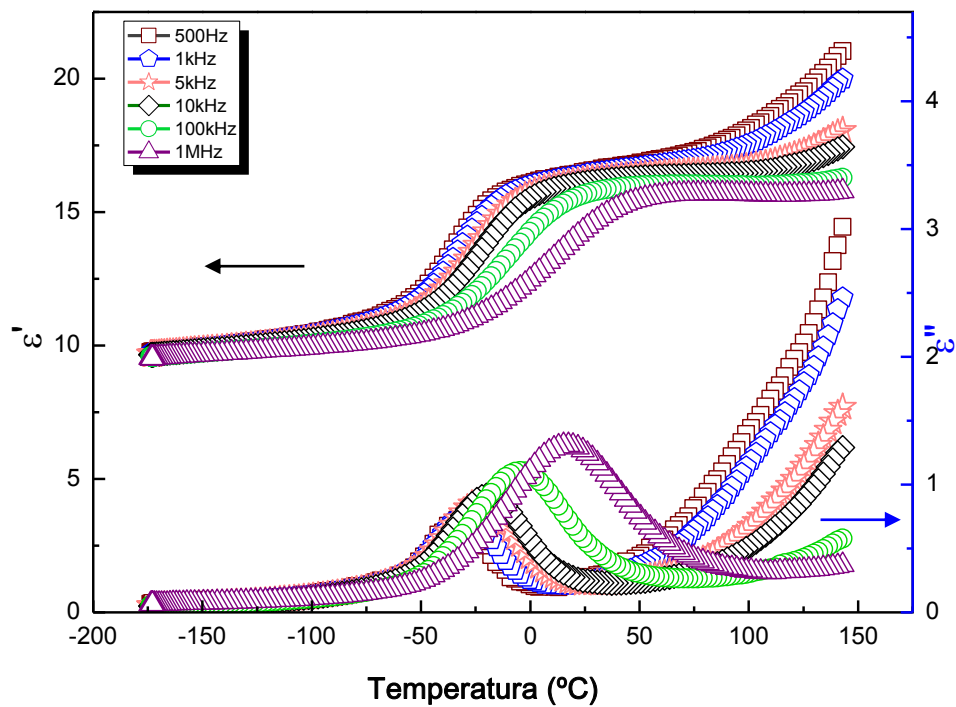


Figura 6.17: Constante dielétrica real, ϵ' , e imaginária, ϵ'' , em função da temperatura para o compósito polímero cerâmica PVDF-BTNN30/70 consolidado a 150 °C

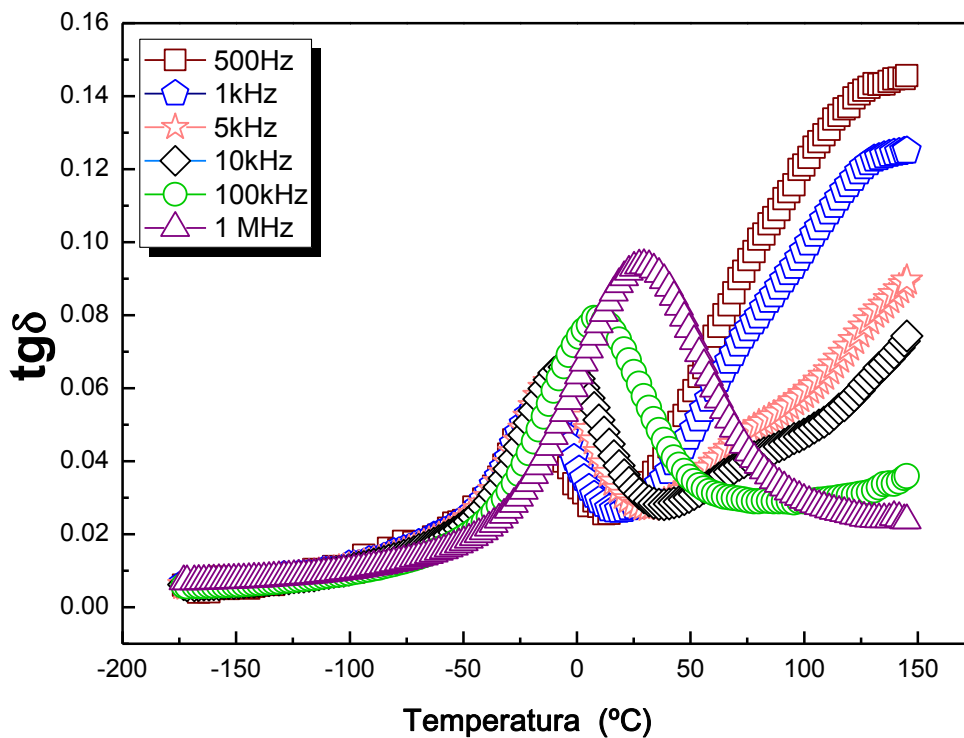


Figura 6.18: Perda dielétrica em função da temperatura para o compósito polímero cerâmica PVDF-BTNN30/70 consolidado a 150 °C.

Na figura 6.19, assim como foi observado na figura 6.17, a constante dielétrica real (ϵ') aumenta com o aumento da temperatura, com um aumento

significativo no intervalo $-43\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $27\text{ }^{\circ}\text{C}$, e também próximo a $67\text{ }^{\circ}\text{C}$, no entanto, apenas para as frequências mais baixas, pois para as frequências mais elevadas, ϵ' se mantêm praticamente constante. O valor da constante dielétrica, à temperatura ambiente e à frequência de 1 kHz , é de aproximadamente 24, valor 2,3 vezes maior quando comparado ao valor do polímero puro. No entanto, 250 vezes menor do que o obtido para a cerâmica pura por Zampiere e colaboradores [52], e em torno de 165 vezes menor que o valor obtido por Bahri e colaboradores [39] e Abdelkefi e colaboradores [42], [44].

Ainda, na curva da permissividade dielétrica imaginária entre $-48\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $52\text{ }^{\circ}\text{C}$ há um deslocamento do ponto de máximo com a temperatura, com pouca variação na amplitude o que pode caracterizar uma possível relaxação dipolar. Todavia, uma justificável interpretação das relaxações depende de outras técnicas complementares devido à riqueza de fenômenos a serem observados, como orientação de dipolos, migração iônica, polarização interfacial e polarização de eletrodo, que não foram realizados neste trabalho.

Na figura 6.20 é ilustrado a $\text{tg } \delta$ em função da temperatura para a amostra consolidada a $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ a várias frequências. Observa-se que para temperaturas acima da temperatura ambiente, $\text{tg } \delta$ aumenta com o aumento da temperatura para todas as frequências, principalmente para as mais baixas.

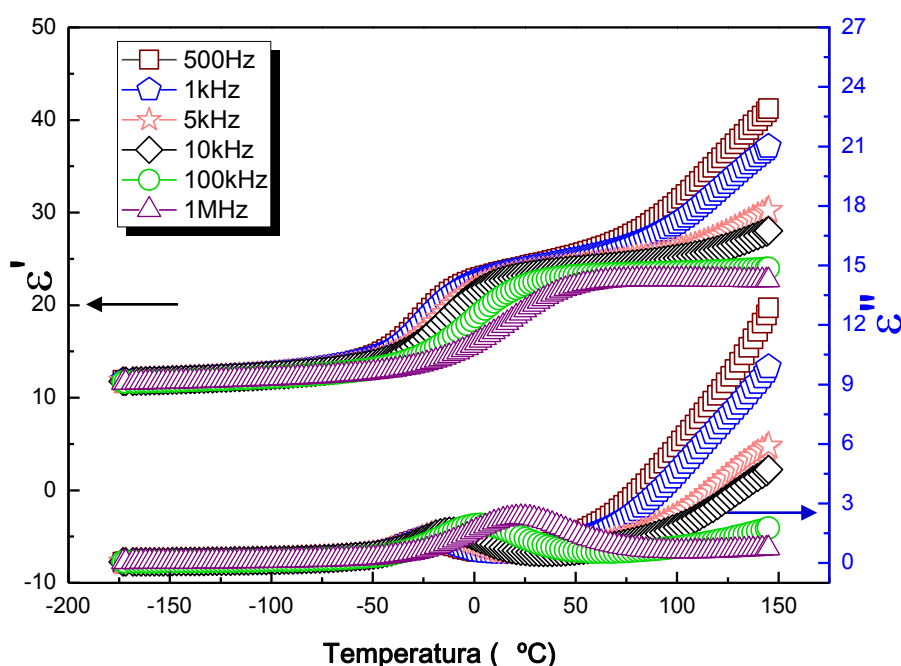


Figura 6.19: Constante dielétrica real ϵ' e imaginária ϵ'' em função da temperatura para o compósito polímero cerâmica PVDF-BTNN30/70 consolidado a $160\text{ }^{\circ}\text{C}$.

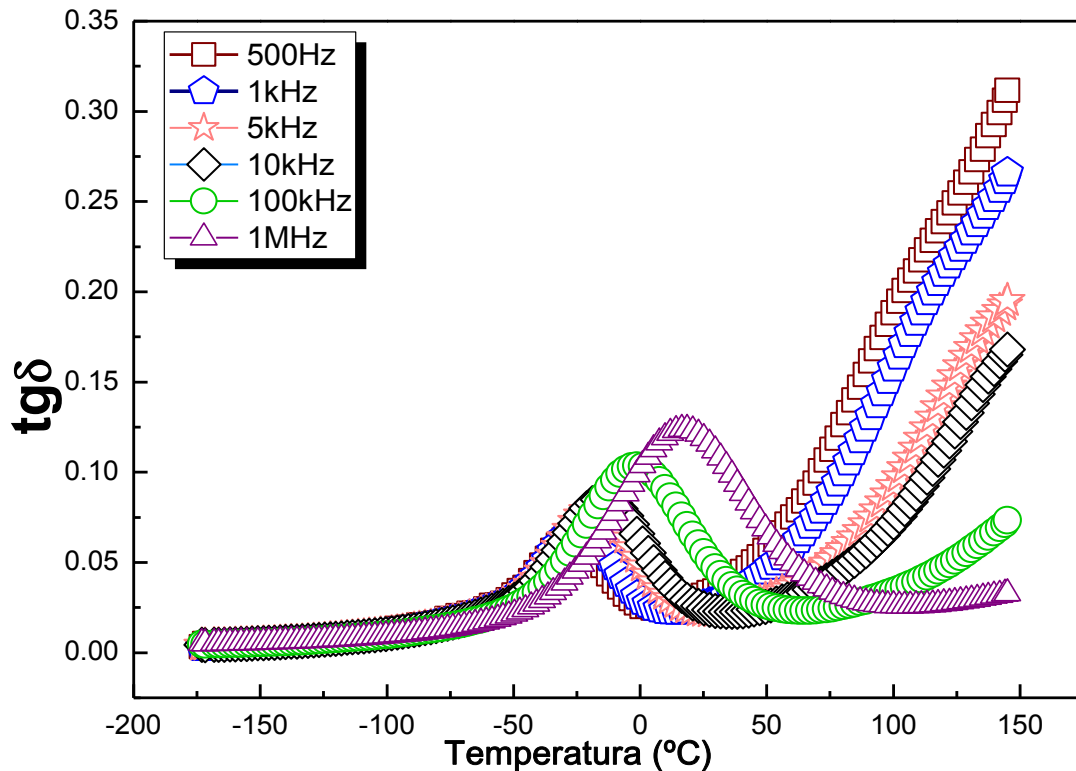


Figura 6.20: Perda dielétrica em função da temperatura para o compósito polímero cerâmica PVDF-BTNN30/70 consolidado a 160 °C.

Como podem ser observadas (figura 6.21), as medidas de ϵ' e ϵ'' em diferentes frequências, para o compósito polímero/cerâmica PVDF-BTNN30/70 consolidado a 170 °C, exibem o que parece ser uma transição de fases ferroelétrica (FE) para elétrica (PE) não relaxora. De fato, a temperatura de máxima permissividade real (T_m) permanece inalterada com o acréscimo da frequência, enquanto a temperatura do máximo da permissividade imaginária coincide com a do máximo da permissividade real (ϵ'_m).

O valor da constante dielétrica, à temperatura ambiente e à frequência de 1 kHz, é de aproximadamente 42, valor 4 vezes maior que o do polímero puro. Porém, 143 vezes menor do que o obtido por Zampiere e colaboradores [52] e 95 vezes menor do que o obtido por Bahri e colaboradores [39] e Abdelkefi e colaboradores [42], [44] para a cerâmica pura.

No entanto o comportamento dessas curvas de permissividade dielétrica real e imaginária não é um comportamento intrínseco do material, para temperaturas acima de 27 °C, isso é mais visível na figura 6.22 que ilustra a $\text{tg } \delta$ em função da temperatura. Verifica-se que o fator dissipativo acima de 27 °C é altíssimo,

principalmente para baixas frequências, atingindo o máximo de 100%. Ou seja, toda a energia fornecida ao material pelo sinal elétrico de excitação durante a execução da caracterização dielétrica está sendo dissipada no interior

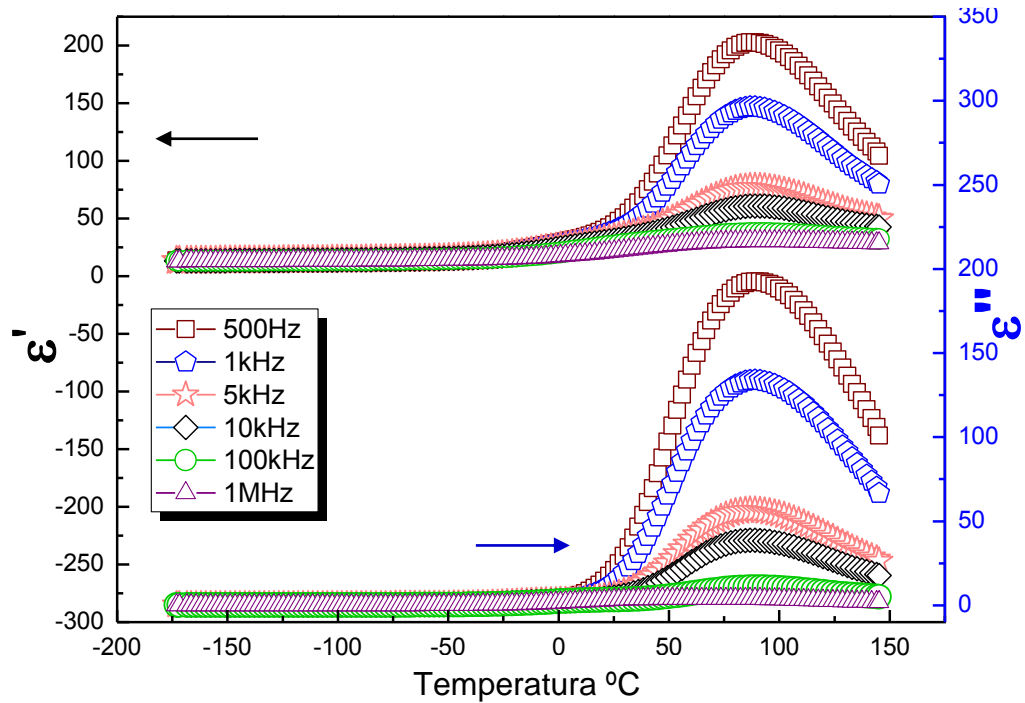


Figura 6.21: Constante dielétrica real ϵ' e imaginária ϵ'' em função da temperatura para o composto polímero cerâmica PVDF-BTNN30/70 consolidado a 170 °C.

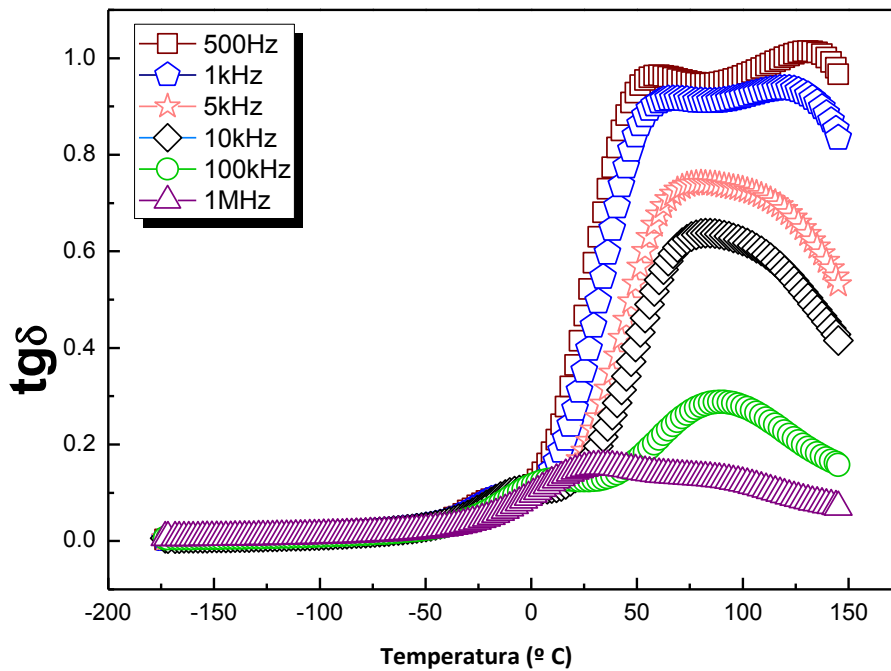


Figura 6.22: Perda dielétrica em função da temperatura para o composto polímero cerâmica PVDF-BTNN30/70 consolidado a 170 °C.

Na figura 6.23 são ilustradas as constantes dielétricas real, ϵ' , e imaginária, ϵ'' , em função da temperatura para o compósito polímero / cerâmica PVDF-BTNN30/70 consolidado a 180 °C. As medidas de ϵ' e ϵ'' em diferentes frequências, exibem o que parece ser uma transição da fase ferroelétrica (FE) - paraelétrica (PE) não relaxora. Assim como ocorre para o compósito polímero cerâmica PVDF-BTNN30/70 consolidado a 170 °C, (figura 6.20).

O valor da constante dielétrica, à temperatura ambiente e à frequência de 1 kHz, foi de aproximadamente 48, valor 4,5 vezes maior quando comparado com o valor do polímero. Entretanto, 125 vezes menor do que o obtido para a cerâmica pura por Zampiere e colaboradores e em torno de 83 vezes menor que o valor reportado por Bahri e colaboradores [39] e Abdelkefi e colaboradores [42], [44]

Na figura seguinte, figura 6.24, é ilustrada a perda dielétrica em função da temperatura para o compósito consolidado a 180 °C, apresenta comportamento semelhante ao da figura 6.21. O fator dissipativo acima de 27 °C também é alto, no entanto não chega a 100%, apresenta seu máximo de 80% em torno de 127 °C para baixas frequências.

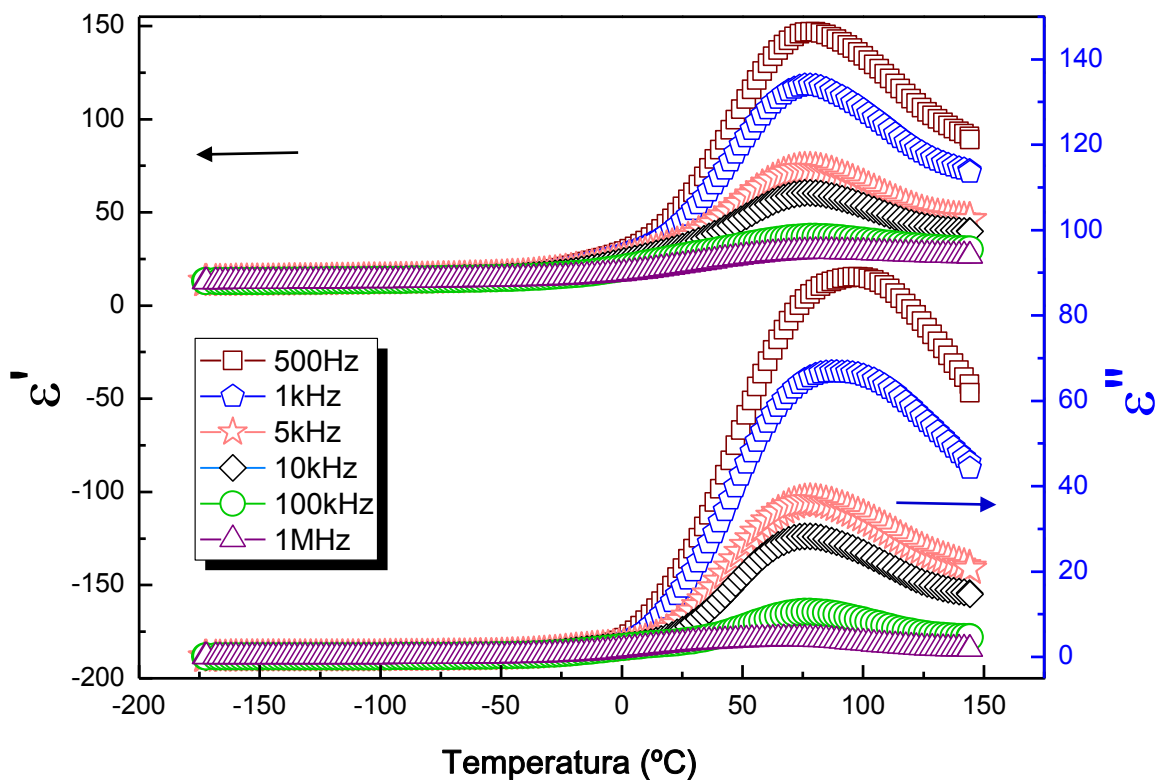


Figura 6.23: Constante dielétrica real ϵ' e imaginária ϵ'' em função da temperatura para o compósito polímero cerâmica PVDF-BTNN30/70 consolidado a 180 °C.

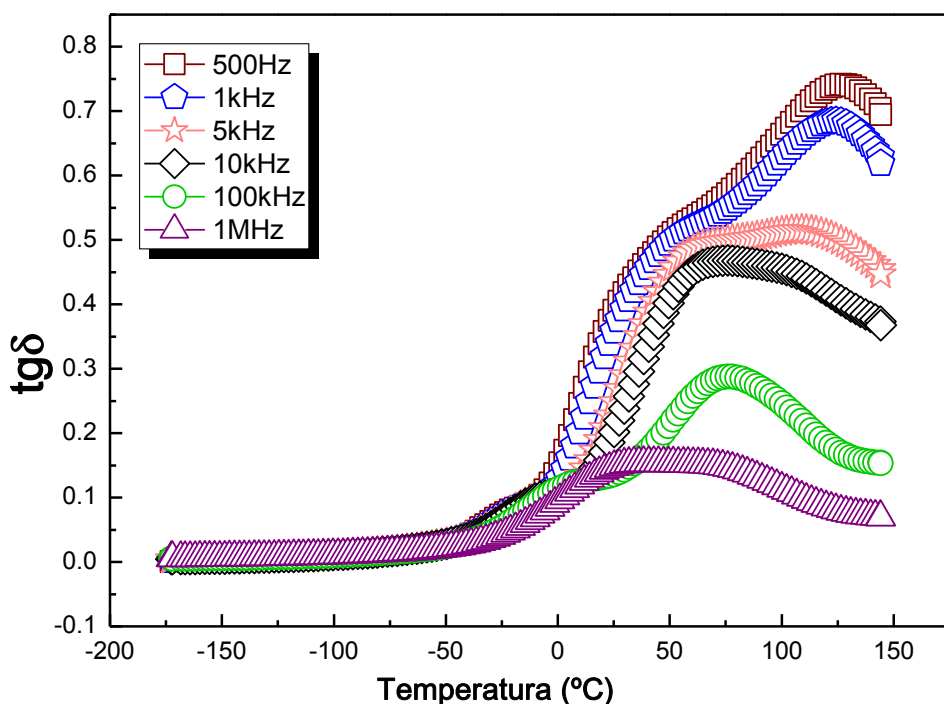


Figura 6.24: Perda dielétrica em função da temperatura para o compósito polímero cerâmica PVDF-BTNN30/70 consolidado a 180 °C.

Analisando a figura a seguir, figura 6.25, observa-se que para todos os compósitos os valores encontrados para a constante dielétrica a 1 kHz e 1 MHz foi baixo, comparado com valores encontrados na literatura, 6000 para 1 kHz e 5000 para 100 kHz [52] para a cerâmica, mostrando que o polímero de certa forma bloqueia a resposta dielétrica da cerâmica contida no compósito.

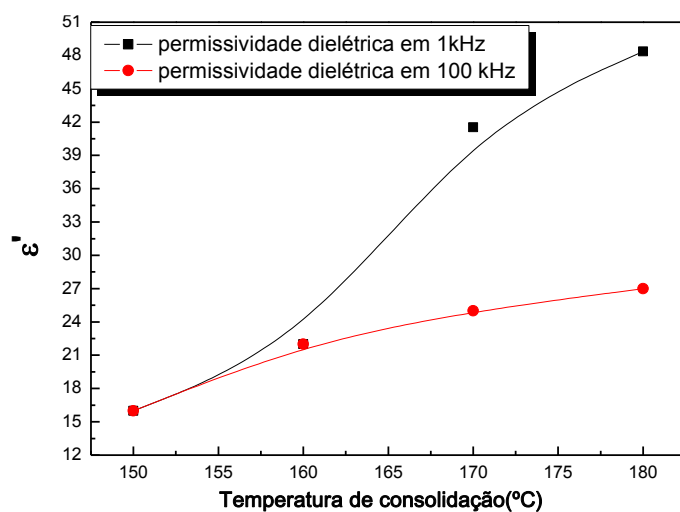


Figura 6.25: Constante dielétrica real à temperatura ambiente em função da temperatura de consolidação para os compósitos PVDF-BTNN30/70. As linhas são guias para os olhos.

No gráfico a seguir, figura 6.26, é ilustrado o comportamento da $\text{tg } \delta$ à temperatura ambiente em relação à temperatura de consolidação. Percebe-se que a perda dielétrica aumenta principalmente para baixas frequências, atingindo seu valor máximo na temperatura de fusão do polímero (170 °C), acima desta temperatura $\text{tg } \delta$ começa a diminuir.

Esse aumento que ocorre entre a temperatura de consolidação de 160 °C e 170 °C pode estar associado a defeitos na interface polímero/cerâmica ou mesmo na cadeia polimérica.

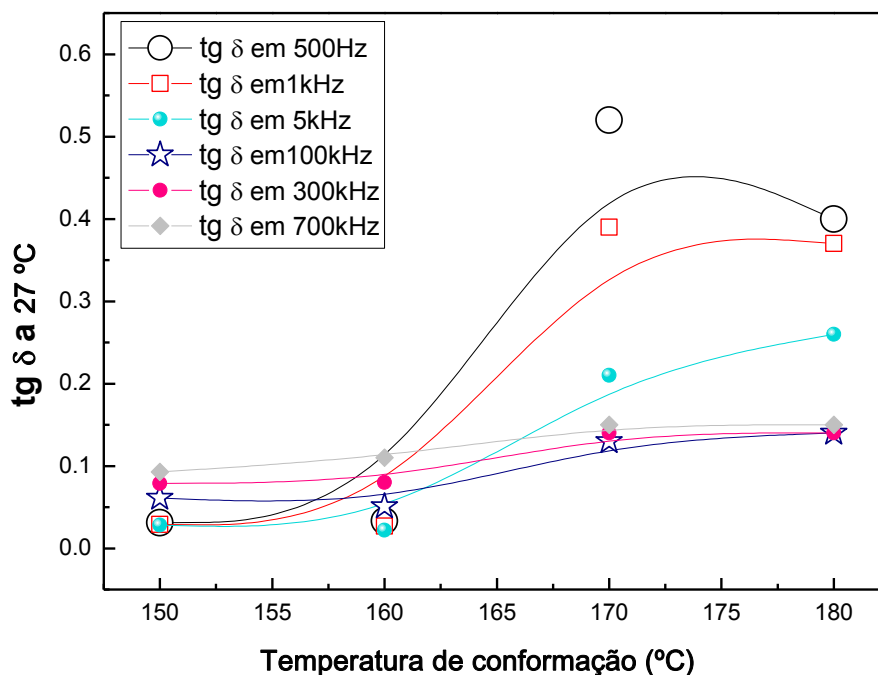


Figura 6.26: Perda dielétrica à temperatura ambiente em função da temperatura de consolidação dos compósitos PVDF-BTNN30/70. As linhas são guias para os olhos.

Na tabela a seguir (tabela 6.3) são listados os valores da perda e da constante dielétrica à temperatura ambiente, para 1 kHz e 1 MHz, dos quatro compósitos estudados neste trabalho.

Tabela 6.3: Perda e constante dielétrica à temperatura ambiente, 1 kHz e 1 MHz, dos compósitos PVDF-BTNN30/70 consolidados a 150 °C, 160 °C, 170 °C, 180 °C.

Temperatura de consolidação	tgδ (1kHz)	tgδ (1MHz)	ε' (1kHz)	ε' (1MHz)
150 °C	0,029	0,094	16	14
160 °C	0,027	0,116	24	20
170 °C	0,040	0,153	42	22
180 °C	0,376	0,150	48	22

Analisando a tabela 6.3 verifica-se que a menor perda dielétrica a temperatura ambiente, tanto a 1 kHz quanto 1 MHz é do compósito consolidado a 150 °C. No entanto, esse compósito também é o que apresenta a menor constante dielétrica. Já o compósito consolidado a 180 °C é o que apresenta maior constante dielétrica, mas também é o que apresenta maior perda dielétrica à frequência de 1 kHz. Portanto dos quatro compósitos estudados neste trabalho o considerado com melhores propriedades dielétricas a temperatura ambiente é o compósito consolidado a 170 °C, pois este quando comparado com o compósito consolidado a 150 °C tem a constante dielétrica quase triplicada à 1 kHz, sem triplicar a perda dielétrica. Quando comparado ao compósito consolidado à 180 °C, apresenta a mesma constante dielétrica e a mesma perda dielétrica a 1 MHz, $\epsilon' = 22$ e $\text{tg } \delta = 15\%$, já para a frequência de 1 kHz o compósito consolidado a 180 °C apresenta uma constante dielétrica 12,5 % maior que o compósito consolidado à 170 °C, $\epsilon'_{180} = 48$ e $\epsilon'_{170} = 42$, no entanto com aumento de 90% na perda dielétrica, $\text{tg } \delta_{170} = 4\%$, $\text{tg } \delta_{180} = 37\%$

6.4.3.1 Análise da condutividade

A componente real da condutividade em função da frequência foi calculada pela equação 4.10 ($\sigma(\omega) = \omega \epsilon_0 \epsilon''$). De forma geral observa-se que $\sigma(\omega)$ depende da frequência seguindo um comportamento do tipo lei de potência, de acordo com a relação $\sigma(\omega) \propto A \omega^n$ [100], [101]. O valor de n para a grande maioria de

materiais estudados na literatura se aproxima de 0.8, mas hoje sabe-se que esse valor não é universalmente válido. Na literatura há trabalhos que apresentam n no intervalo de 0 a 1 [100], [101], no entanto, n pode conter valores maiores do que a unidade, já que não existe um argumento físico para restringir o valor de n a valores inferiores a 1 [101]. Essas observações da literatura a respeito do valor de n permite sugerir que n está relacionado à temperatura e a estrutura química dos materiais .

Nesse trabalho as curvas de condutividade foram ajustadas usando a equação:

$$\sigma = \sigma_0 + A \omega^n \tag{6.1}$$

Nas figuras 6.27 a 6.30 são apresentados os ajustes das curvas de condutividades em função da frequência a 31 °C, 51 °C, 102 °C e 127 °C para os quatro compósitos e nas tabelas 6.4 a 6.7 são apresentados os valores obtidos nos ajustes das curvas de condutividade elétrica em função da frequência de cada compósito, nas quatro temperaturas.

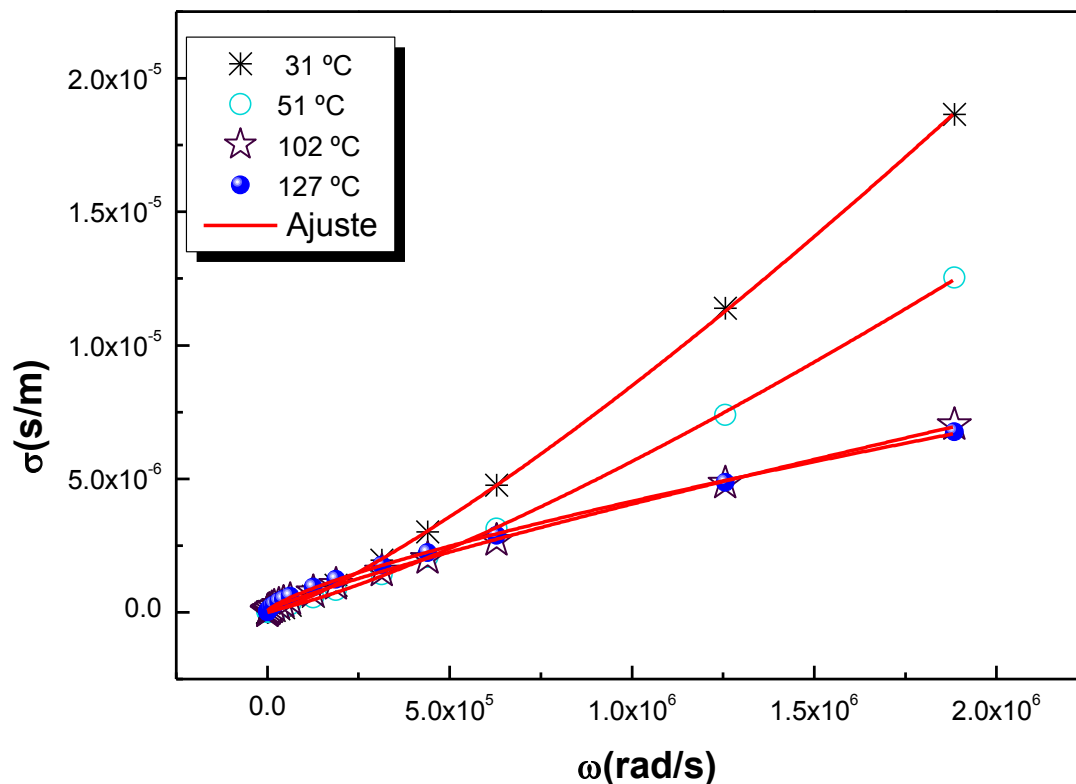


Figura 6.27: Condutividade real em função da frequência angular para o compósito polímero cerâmica PVDF-BTNN30/70 consolidado a 150 °C.

Tabela 6.4: Tabela dos valores obtidos nos ajustes dos gráficos da figura 6.27 com a equação 6.1

PVDF-BTNN30/70	σ_0	A	N
31 °C	3.5×10^{-10}	2.8×10^{-13}	1.25
51 °C	5.9×10^{-8}	1.6×10^{-13}	1.26
102 °C	5.34×10^{-8}	2.73×10^{-11}	0.86
127 °C	4.66×10^{-8}	1.16×10^{-10}	0.76

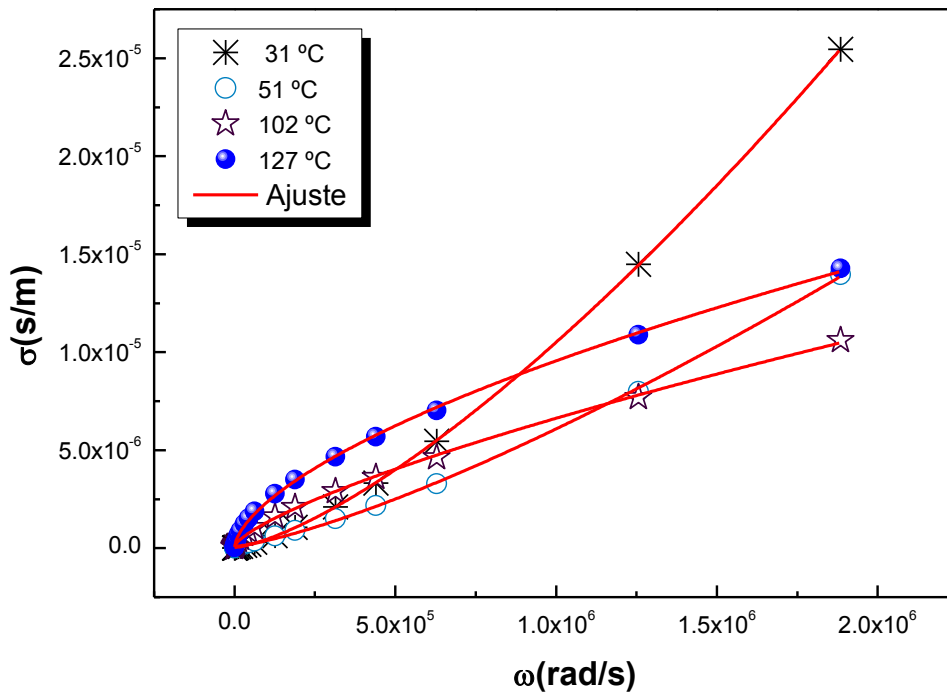


Figura 6.28: Condutividade real em função da frequência angular para o composto polímero cerâmica PVDF-BTNN30/70 consolidado à 160 °C.

Tabela 6.5: Tabela dos valores obtidos nos ajustes dos gráficos da figura 6.28 com a equação 6.1

PVDF-BTNN30/70	σ_0	A	N
31 °C	3.54×10^{-8}	4.14×10^{-14}	1.4
51 °C	9.21×10^{-8}	7.99×10^{-14}	1.31
102 °C	9.75×10^{-8}	2.66×10^{-10}	0.73
127 °C	2.51×10^{-8}	1.89×10^{-9}	0.61

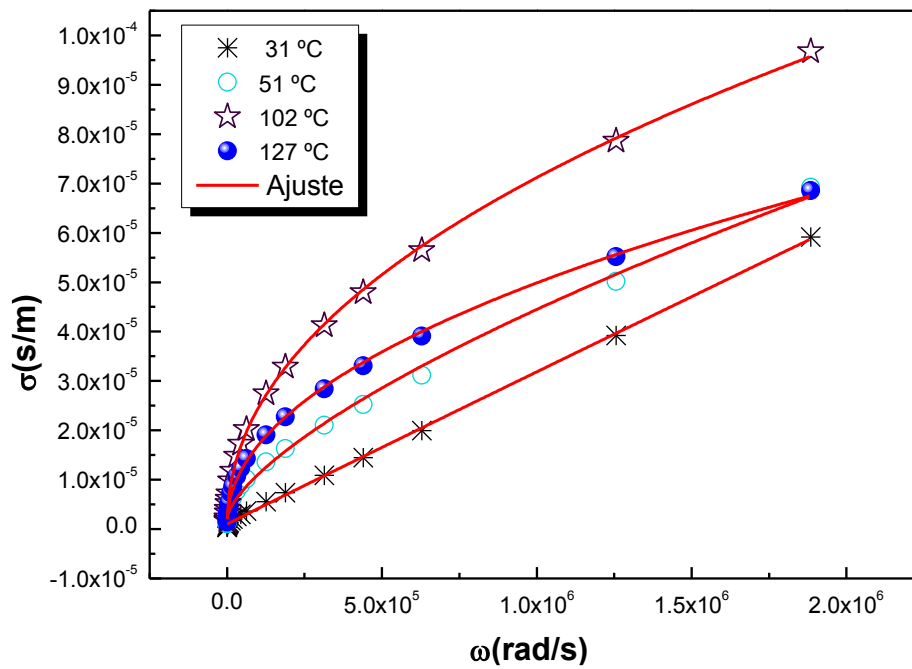


Figura 6.29: Condutividade real em função da frequência angular para o compósito polímero cerâmica PVDF-BTNN30/70 consolidado à 170 °C.

Tabela 6.6: Tabela dos valores obtidos nos ajustes dos gráficos da figura 6.29 com a equação 6.1

PVDF-BTNN30/70	σ_0	A	N
31 °C	1.01×10^{-6}	3.55×10^{-11}	0.99
51 °C	2.34×10^{-6}	3.30×10^{-9}	0.68
102 °C	4.46×10^{-7}	1.07×10^{-7}	0.47
127 °C	1.09×10^{-6}	5.79×10^{-8}	0.49

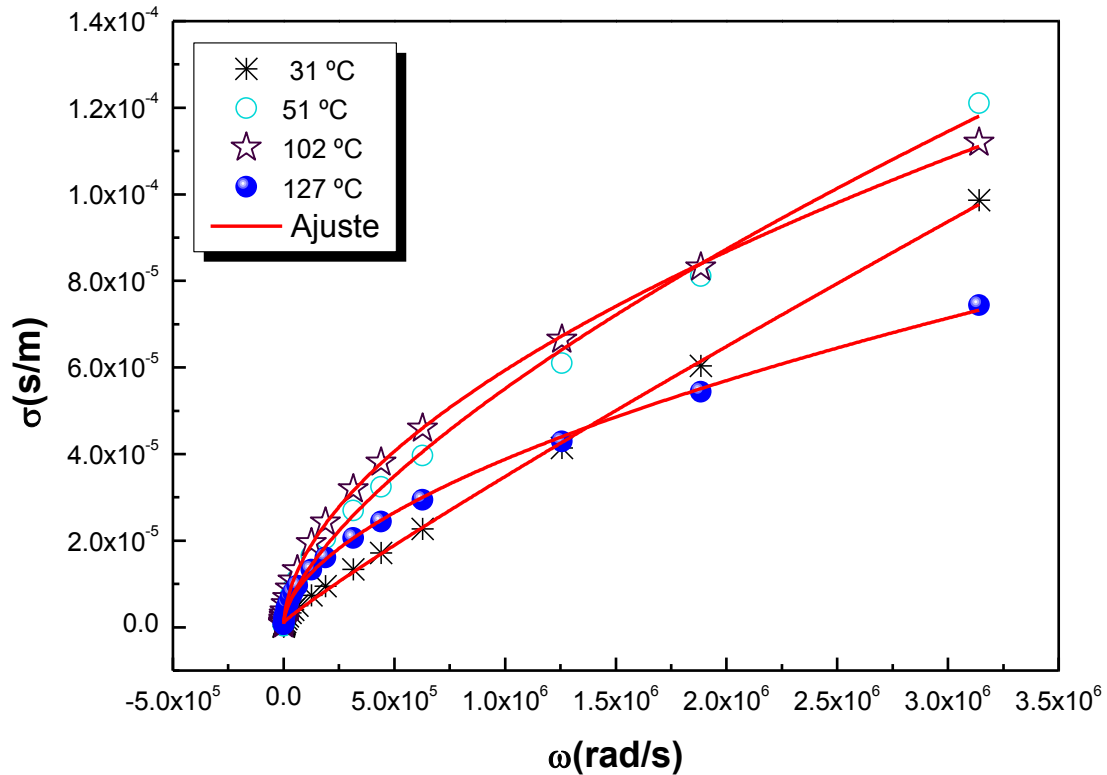


Figura 6.30: Condutividade real em função da frequência angular para o compósito polímero cerâmica PVDF-BTNN30/70 consolidado à 180 °C.

Tabela 6.7: Tabela dos valores obtidos nos ajustes dos gráficos da figura 6.30 com a equação 6.1

PVDF-BTNN30/70	σ_0	A	N
31 °C	1.13×10^{-6}	1.01×10^{-10}	0.92
51 °C	1.09×10^{-6}	4.79×10^{-9}	0.67
102 °C	2.57×10^{-8}	3.06×10^{-8}	0.54
127 °C	8.39×10^{-7}	1.55×10^{-8}	0.56

Nas figuras 6.27 a 6.30 é ilustrado o comportamento da condutividade real em função da frequência em diferentes temperaturas para os compósitos estudados neste trabalho. Observa-se nos gráficos que a condutividade é dependente da frequência para toda faixa de frequências estudada. Esse comportamento é característico de sólidos desordenados. [26].

No gráfico a seguir, figura 6.31, é ilustrado o comportamento do parâmetro de ajuste n em função da temperatura de consolidação dos compósitos para as temperaturas de 31 °C, 51 °C, 102 °C e 127 °C. Nele é observado que há um

aumento de n com a diminuição da temperatura. Além disso, possivelmente n esteja relacionado, de alguma forma não visível em nossos estudos, a estabilidade química ou estrutural do PVDF, pois com relação à temperatura de consolidação dos compósitos, n atinge um valor mínimo em 170 °C, justamente na temperatura de fusão do polímero.

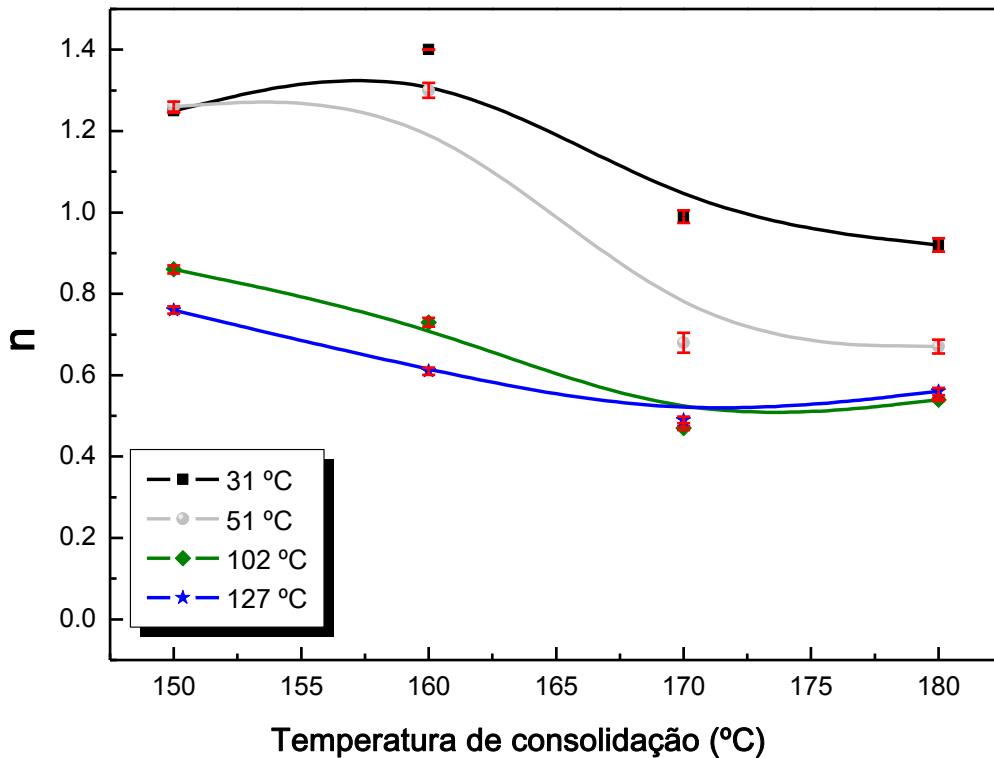


Figura 6.31: parâmetro de ajuste n , em função da temperatura de consolidação para as temperaturas 31 °C, 51 °C, 102 °C e 127 °C. As linhas são guias para os olhos e o erro para cada n está representado em vermelho.

Nas figuras 6.32 e 6.33 são apresentados os comportamentos dos outros parâmetros de ajuste, σ_0 e a , respectivamente. Observa-se que σ_0 apresenta o maior valor para o compósito consolidado em 170 °C. Já o parâmetro a é praticamente constante para as temperaturas de 31 °C e 51 °C. No entanto, a 102 °C e 127 °C, a atinge um máximo para o composto consolidado a 170 °C.

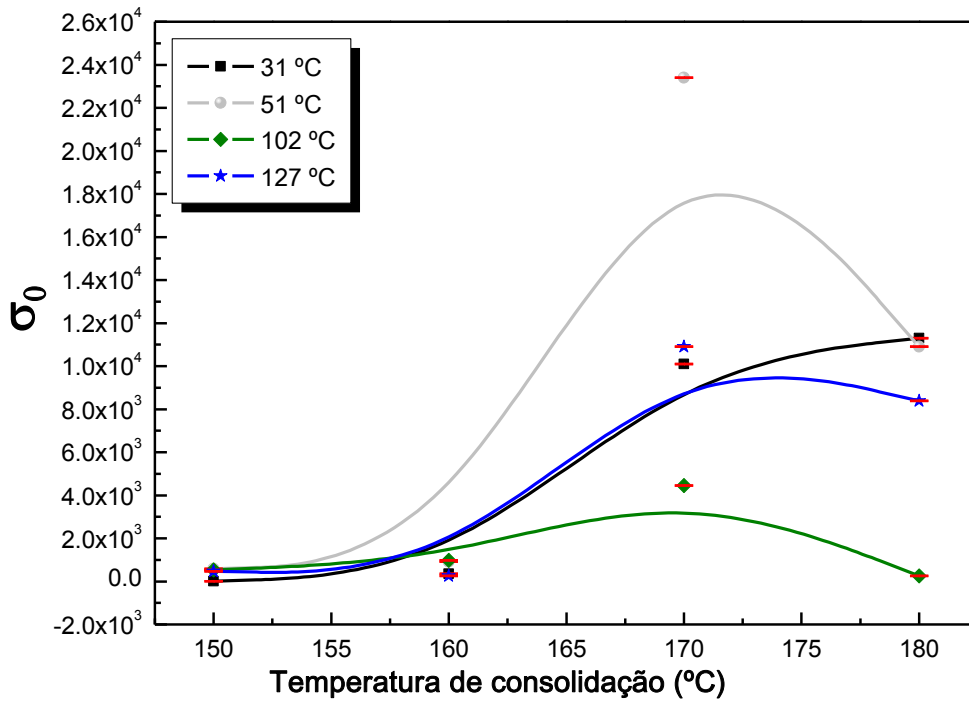


Figura 6.32: Parâmetro de ajuste σ_0 , em função da temperatura de consolidação para as temperaturas 31 °C, 51 °C, 102 °C e 127 °C. As linhas são guias para os olhos e o erro para cada σ_0 está representado em vermelho.

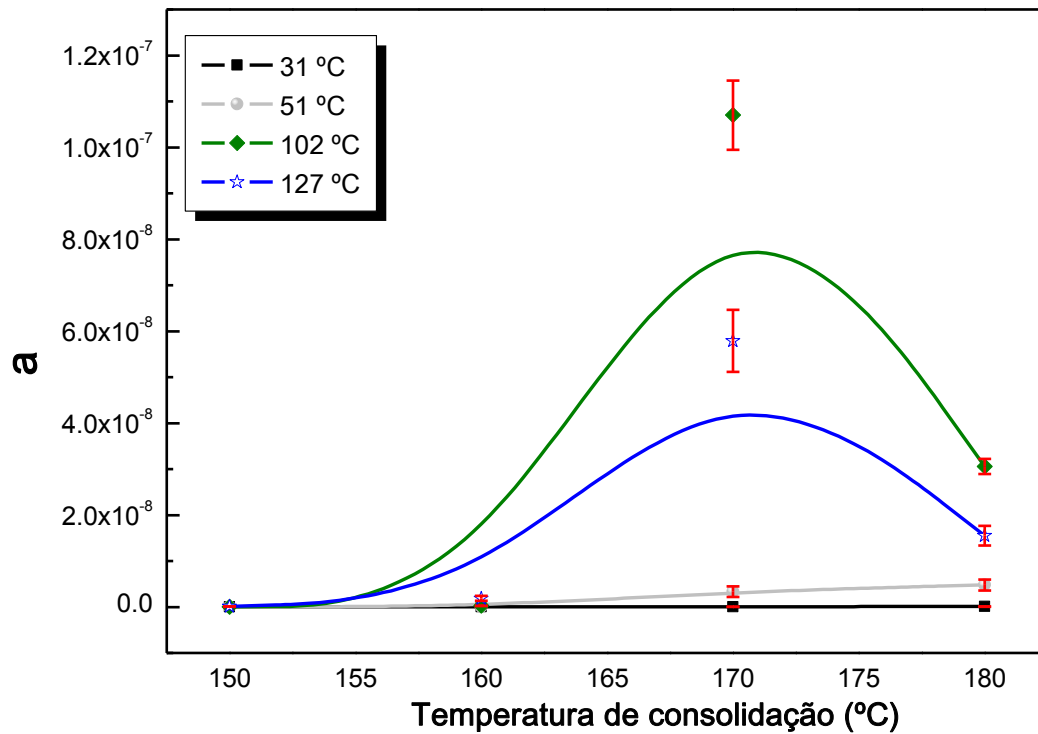


Figura 6.33: parâmetro de ajuste a , em função da temperatura de consolidação para as temperaturas 31 °C, 51 °C, 102 °C e 127 °C. As linhas são guias para os olhos e o erro para cada a está representado em vermelho.

CAPÍTULO 7

7. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

7.1 Conclusões

Com base nos resultados obtidos, as conclusões referentes ao desenvolvimento deste trabalho podem ser sucintamente descritas como segue:

- Obteve-se, por moagem em altas energias, a solução sólida BTNN30/70 monofásica;
 - As análises microestruturais efetuadas por microscopia eletrônica de varredura revelaram um tamanho médio de partículas de 500 nm para as amostras de BTNN70/30 obtido por moagem em altas energias;
 - As partículas de BTNN70/30 apresentaram morfologia preferencialmente esférica;
 - Ensaio de FT-IR indicaram que possivelmente há um aumento da fase β em relação à fase α quando o polímero PVDF é consolidado a 180 °C;
 - Obteve-se um compósito PVDF-BTNN70/30 homogêneo, cuja fase polimérica aparentemente recobriu completamente e uniformemente a fase cerâmica;
 - Foi possível consolidar o compósito BTNN30/70 a temperaturas inferiores (150 °C a 180 °C) a temperatura de consolidação do polímero (180 °C), indicando uma possível interação polímero-cerâmica no compósito;
 - Os resultados de análises por FT-IR revelaram que a inclusão de presença do material cerâmico BTNN30/70 não promove mudanças acentuadas na fase polimérica;
 - As caracterizações dielétricas revelaram que o comportamento da resposta dielétrica para os compósitos é similar ao da matriz polimérica. O polímero parece bloquear completamente a resposta da fase cerâmica contida no compósito;
 - Os compósitos consolidados a 170 °C e 180 °C exibem o que parece ser uma transição de fases ferroelétrica (FE) - paraelétrica (PE) não relaxora;
-

- A condutividade revelou-se ser dependente da frequência, com uma dependência na forma de uma lei de potência tipo $\sigma(\omega) \propto A\omega^n$. O parâmetro n aumentou de 0.47 para 1.4 com o aumento da temperatura de consolidação do compósito. Esse resultado indica que, possivelmente, n esteja relacionado à estabilidade química ou estrutural do PVDF, já que n atingiu um mínimo na temperatura de fusão do polímero.

7.2 Perspectivas de Trabalhos Futuros

- Aperfeiçoar o processo de síntese do compósito na tentativa de aumentar a densidade, diminuir a condutividade elétrica e melhorar sua resposta dielétrica;
 - Verificar se o tamanho de grão da cerâmica influencia na resposta dielétrica do compósito;
 - Sintetizar e caracterizar os compósitos com diferentes razões polímero/cerâmica;
 - Identificar a origem das relaxações dielétricas observadas na resposta dielétrica linear do compósito;
 - Fazer a deconvolução das bandas de FT-IR do compósito a fim de quantificar o aumento da concentração da fase β em relação a fase α durante a consolidação do compósito;
 - Caracterizar as propriedades mecânicas dos compósitos obtidos;
 - Aprofundar os estudos relativos aos processos de transporte de carga nos compósitos PVDF-BTNN30/70.
-

Bibliografia

1. JUNIOR, G. C. F. Propriedades, piezo, piroelétrica e dielétrica de compósitos cerâmica ferroelétrica/polímero dopados com polianilina. Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho/ Campus de Ilha Solteira. 2011. Tese de Doutorado.
 2. DONG, L.; ET, A. Electrical conduction in 0-3 BaTiO₃/PVDF compositis. *Integrated Ferroelectrica*, Philadelphia, v. 117, p. 55-67, 2010.
 3. LAM, K.; WANG, X.; CHAN, H. L. Piezoelectric and pyroelectric properties of (Bi_{0,5}Na_{0,5})_{0,94}Ba_{0,06}TiO₃/P(VDF-TrFE) 0–3 composites, v. Part A 36, p. 1595-1599, 2005.
 4. SAREEIN, T. et al. Fabrication de 0-3 non-lead based piezoceramic/polymer composites using suction technique. *Advanced Materials Research*, p. 141-144, 2008.
 5. VALASEK, J. *Physics Review*, v. 17, p. 475, 1921.
 6. HAERTLING, G. H. *Ferroelectric Ceramics: History and Technology*. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 82, p. 797–818, 1999.
 7. KITTEL, C. *Introdução a Física do Estado Sólido*. 8ª Edição. ed. LTC, p.397-409, 2006.
 8. LINES, M. E.; GLASS, A. M. *Principles and aplications of ferroelectrics and related materials*. Clarendon Press Oxford, p. 87-89, 1977.
 9. GUARANY, C. A. *Estudo de materiais ferroelétricos por espectroscopia no infravermelho*. Universidade Estadual Paulista (UNESP)/ Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. 2004. Dissertação de Mestrado.
 10. XU, Y. *Ferroelectric materials and their Applications*. North – Holland., 1991.
-

-
11. FUJITO, R. T. Transições de fases estruturais em cerâmicas ferroelétricas do sistema PMN-PT. Universidade Estadual Paulista (UNESP). 2006. Dissertação de Mestrado.
 12. MESQUITA, A. Preparação e caracterização de materiais ferroelétricos de composição $Pb_{1-x}La_xTiO_3$. Universidade de São Paulo/Escola de Engenharia de São Carlos. 2007. Dissertação de Mestrado.
 13. FELIX, A. A. Estudo da estabilização da fase perovskita PMN em filme ultrafinos. Universidade Estadual Paulista (UNESP). 2009. Dissertação de Mestrado.
 14. FAVARIM, H. R. Síntese, caracterização elétrica e estrutural de cerâmicas ferroelétricas de composição $Ba_{0,90}R_{0,10}Ti_{1-x}Zr_xO_3$ (R= Ca, Sr). Universidade de São Paulo. 2010. Tese de Doutorado.
 15. SANTOS, I. A. Comportamento relaxor e transição de fase difusa em ferroelétricos com estrutura tungstênio bronze. Universidade Federal de São Carlos. 2001. Tese de Doutorado.
 16. ZAMPIERE, R. B. Propriedades ferroicas de soluções sólidas $NaNbO_3 - BaTiO_3$. Universidade Estadual de Maringá. 2012. Tese de Doutorado.
 17. GUIMARÃES NETO, J. M. Transições de fase e efeitos de polarização elétrica em copolímeros de (VDF/TrFE). Universidade de São Paulo. 1991. Tese de Doutorado.
 18. SMOLENSKII, G.; AGRANVSKAYA, A. Dielectric Polarization and losses of some complex compounds. Soviet Physics-Technical Physics, v. 3, p. 1380-1382, 1958.
 19. ZHONG, W.; VANDERBILT, D.; RABE, K. M. Phase Transitions in $BaTiO_3$ from First Principles. Physical Review Letters, v. 73, p. 1861-1864, 1994.
-

-
20. YOU, H.; ZHANG, Q. M. Diffuse x-ray scattering study of lead magnesium niobate single crystals. *Physical Review Letters*, v. 79, p. 3950-3953, 1997.
 21. CROSS, L. E. Relaxor Ferroelectrics. *Ferroelectrics*, v. 76, p. 241-267, 1987.
 22. JAFFE, B.; COOK JR, W. R.; JAFFE, H. *Piezoelectric Ceramics*. London: Academic Press, p.317, 1971.
 23. GOTARDO, R. A. M. Mecanismos de ferroeletricidade em materiais multiferróicos magnetoelétricos. Universidade Estadual de Maringá. 2011. Tese de Doutorado.
 24. EIRAS, J. A. *Materiais Piezoelétricos. Sensores Teoria e Aplicação*, p.05-38 eiras@df.ufscar.br.
 25. ZAMBRADO, M. V.; PEREIRA, A. H. A. Apostila 1 Do curso: *Materiais e Dispositivos Piezoelétricos: Fundamentos e Desenvolvimento*. ATCP do Brasil, 2004.
 26. FREITAS, V. F. O composto $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ dopado com La: Relações propriedade/estrutura. Universidade Estadual de Maringá. 2011.
 27. AZEVEDO, L. M. S. Síntese do niobato de sódio a partir do óxido de nióbio e nióbio metálico. Instituto Militar de Engenharia. 2010. Dissertação de Mestrado.
 28. JONA, F.; SHIRANE, G. *Ferroelectric crystals*. New York: Dover Publications, p.402, 1993.
 29. ZAMBRANO, M. V.; PEREIRA, A. H. A. Apostila 2 da fase 1 do curso: *Materiais e Dispositivos Piezoelétricos: Fundamentos e Desenvolvimento*. São Carlos: ATCP do Brasil, 2004.
 30. DAS GUPTA, D. K. Ferroelectric composites sensor materials. *Materials Engineering*, v. 10, p. 97-125, 1999.
-

-
31. STRUKOV, B. A.; LEVANEIÛUK, A. P. Ferroelectric phenomena in crystals: physical foundations. New York: Springer, Berlin, 1998.
 32. LU, S.; ZHANG, Q. Electrocaloric Materials for Solid-State Refrigeration. *Advanced Materials*, v. 21, p. 1-5, 2009.
 33. DUNNE, J. L. et al. Microscopic theory of the electrocaloric effect in the paraelectric phase of potassium dihydrogen phosphate. *Applied Physics Letters*, v. 93, 2008.
 34. LU, S. G. et al. Electrocaloric effect (ECE) in ferroelectric polymers films. *Ferroelectrics*, v. 6, p. 100-118, 2011.
 35. RAEVSKII, I. P. et al. Obtaining solid solutions in the NaNbO_3 - BaTiO_3 system and investigation of its properties. *Russian Physics Journal*, v. 21, p. 259-261, 1978.
 36. KHEMAKHEM, H. et al. Relaxor or classical ferroelectric behavior in ceramics with composition $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$. *J. Phys. Condens. Matter*, v. 12, p. 5951-5959, 2000.
 37. VON DER MÜHLL, R. et al. Pyroelectric and piezoelectric properties of new lead-free ceramics with composition $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$. *Ann. Chim. Sci. Mat.*, v. 26, p. 127-130, 2001.
 38. KHEMAKHEM, S. et al. Crystal structure and electrical behavior of the new ceramic $\text{Ba}_{0.7}\text{Na}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$. *Solid State Sciences*, v. 5, p. 367-371, 2003.
 39. BAHRI, F. et al. Dielectric and Raman studies on the solid solution $(1-x)\text{BaTiO}_3 - (x)\text{NaNbO}_3$ ceramics. *Solid State Sciences*, v. 5, p. 1229-1234, 2003.
-

-
40. BENLAHRACHE, M. T.; BENHAMLA, N.; ACHOUR, S. Dielectric properties of BaTiO₃–NaNbO₃ composites. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 24, p. 1493-1496, 2004.
 41. SARKAR, M. K.; SHARMA, M. L. Dielectric strength and constant of BaTiO₃-NaNbO₃ composites at room temperature. *Journal of Materials Science Letters*, v. 8, p. 1365-1367, 1989.
 42. ABDELKEFI, H. et al. Dielectric proprieties of ferroelectric ceramics derived from the system BaTiO₃ – NaNbO₃- based solid solutions. *Solid State Sciences*, v. 6, p. 1347 – 1351, 2004.
 43. ZHANG, S. T. et al. Composition-dependent structures and properties of (1-x)BaTiO₃-(x)NaNbO₃ thin films. *Appl. Phys. Lett*, v. 88, p. 092901 1-3, 2006.
 44. ABDELKEFI, H. et al. Piezoelectric, pyroelectric, dielectric and ferroelectric properties of Ba_{0.3}Na_{0.7}Ti_{0.3}Nb_{0.7}O₃. *Journal of App. Phys*, v. 102, p. 114106 1-6, 2007.
 45. ABDELKEFI, H. et al. X-ray diffraction study of Ba_{0.985}Na_{0.015}Ti_{0.985}Nb_{0.015}O₃, Ba_{0.6}Na_{0.4}Ti_{0.6}Nb_{0.4}O₃ and Ba_{0.3}Na_{0.7}Ti_{0.3}Nb_{0.7}O₃ compositions. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 463, p. 423-427, 2008.
 46. BAK, W. Relaxor properties of Ba_{1-x}Na_xTi_{1-x}Nb_xO₃ at low temperatures. *Arch. of Mat. Sci. and Eng.*, v. 34, p. 23-26, 2008.
 47. BAK, W. Characterization of Ba_{1-x}Na_xTi_{1-x}Nb_xO₃ ceramic by dielectric spectroscopy. *Arch. of Mat. Sci. and Eng.*, v. 34, p. 5-8, 2008.
 48. BAK, W. Study of the relaxor behavior in Ba_{0.68}Na_{0.32}Ti_{0.68}Nb_{0.32}O₃ ceramic. *Journal of Achi. in Mat. and Manuf. Eng*, v. 37, p. 24-27, 2009.
 49. BAK, W. et al. Dielectric spectroscopy study of Ba_{0.98}Na_{0.02}Ti_{0.98}Nb_{0.02}O₃ ceramic. *Arch. of Mat. Sci. and Eng.*, v. 39, p. 107-110, 2009.
-

-
50. BAK, W. et al. The dielectric behavior of polycrystalline $Ba_{0.96}Na_{0.04}Ti_{0.96}Nb_{0.04}O_3$ solid solution. *Achi. in Mat. And Manuf. Eng.*, v. 40, p. 13-16, 2009.
 51. XIE, S. et al. Microstructure and electrical properties of $NaNbO_3 - BaTiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Front. Mech. Eng. China*, v. 4, p. 345-349, 2009.
 52. ZAMPIERE, R. B. et al. Enhanced ferroism in mechanically processed and environmentally friendly $Ba_{0.30}Na_{0.70}Ti_{0.30}Nb_{0.70}O_3$ ceramics. *Scripta Materialia*, v. 66, p. 542-545, 2012.
 53. WISNIEWSKI, C. Caracterização de polímeros ferroelétricos: Metodologia e resultados. Universidade de São Paulo. 1999. Tese de Doutorado.
 54. NETO, J. M. G. Transições de fase e efeitos de polarização elétrica em copolímeros de (VDF/TrFE). Universidade de São Paulo. 1991. Tese de Doutorado.
 55. TAMURA, M. et al. Piezoelectricity in Uniaxilly Poly(Vinylidene Fluoride). *J. Appl. Phys.*, v. 45, p. 3768-3771, 1974.
 56. FURUKAWA, T.; DATE, M.; FUKADA, E. Hysteresis phenomena in polyvinylidene fluoride under high electric field. *J. Appl. Phys.*, v. 51, p. 1135-1141, 1980.
 57. LOVINGER, A. J.; BASSET, D. C. Developments in crystalline polymers. Applied Science Publishers Ltd., p. 196-273, 1982.
 58. GREGORIO FILHO, R.; AL., E. Miscibility and morphology of poly(vinylidene fluoride)/poly[(vinylidene fluoride)-ran-trifluorethylene] blends. *Journal of Applied Polymer Science* , v. 85, p. 1362-1369, 2002.
-

-
59. NOGUEIRA, J. S. Cargas espaciais e efeito de água dissociada em filmes de poli(fluoreto de vinilideno). Universidade de São Paulo. 1991.
 60. SENCADAS, V. J. G. S. Influência das condições de processamento na morfologia e fase cristalinas do PVDF e nas transições de fase do copolímero P(VDF-TrFE). Universidade do Minho. 2005. Dissertação de Mestrado.
 61. TASHIRO, K.; TADOKORO, H.; KOBAYASHI, M. Structure and piezoelectricity of Poly(vinylidene fluoride). *Ferroelectrics*, v. 32, p. 167-175, 1981.
 62. BARANOV, A. I. et al. *Ferroelectrics*, v. 286, p. 141-151, 2003.
 63. SILVA, A. B. Processamento, caracterização e determinação do perfil de polarização do poli(fluoreto de vinilideno). Universidade Federal de São Carlos. 2009. Dissertação de Mestrado.
 64. FARIA, R. M. Estudos de processos termicamente estimulados em PVDF e copolímeros: Transições ferroelétricas e cargas espaciais. Universidade de São Paulo. 1989. Tese de Doutorado.
 65. THURMER, M. B. Preparação e caracterização de membranas polimérica de poli(fluoreto de vinilideno) para uso em nanofiltração. Universidade de Caxias do Sul. 2010. Dissertação de Mestrado.
 66. CAPITÃO, R. C. Estudo morfológico do PVDF e de blendas PVDF/P(VDF-TrFE). Universidade de São Paulo. 2002. Dissertação de Mestrado.
 67. MENDONÇA, P. T. R. *Materiais Compostos e Estruturas-Sanduíches*. Barueri, SP: Manole, 2005.
 68. SAREEIN, T. et al. Fabrication de 0-3 non-lead based piezoceramic / polymer composites using suction technique. *Advanced Materials Research*, p. 141-144, 2008.
-

-
69. MURALIDHAR, C.; PILLAI, P. K. C. Effect on the melting point and heat of fusion of PVDF in barium titanate (BaTiO_3)/polyvinylidene fluoride (PVDF) composites. *Materials Research Bulletin*, v. 23, p. 323-326, 1988.
70. GREGÓRIO JR, R.; CESTARI, M.; BERNARDINO, F. E. Dielectric behaviour of thin films of β -PVDF/PZT and β -PVDF/ BaTiO_3 composites. *Journal of Materials Science*, v. 31, p. 2925-2930, 1996.
71. YANG, C.-F. et al. Measuring the relative permittivity of Polyetherimide / $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ composites from 10 kHz to 12 GHz. *Appl.Phys.Lett.*, v.94, 052905 1-4, 2009.
72. THOMAS, P. et al. Dielectric properties of Poly(vinylidene fluoride)/ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ composites. *Composites Science and Technology*, v. 70, p. 539-545, 2010.
73. LEA, D. T. et al. Preparation and characterization of lead-free $(\text{K}_{0.47}\text{Na}_{0.51}\text{Li}_{0.02})(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$ piezoceramic / epoxy composites with 0–3 connectivity. *Ceramics International*, v. 38S, p. S259-S262, 2012.
74. SURYANARAYANA, C. *Progress In Materials Science*, v. 46, p. 1-184, 2001.
75. GOTARDO, R. A. M. Preparação e caracterização do sistema Magnetoelétrico $(X)\text{BiFeO}_3$ - $(1-X)\text{BaTiO}_3$. Universidade Estadual de Maringá. 2008. Dissertação de Mestrado.
76. CIÊNCIA dos materiais. Disponível em: <<http://www.cienciadosmateriais.org>>. Acesso em: 06 mar. 2012.
77. SOARES, S. R. S. Sinterização de TiB_2 em altas pressões. Universidade Federal do Rio Grande do Sul/Programa de pós graduação em ciência dos Materiais., 2003. Tese de Doutorado.
-

-
78. MALISKA, A. M. Microscopia eletrônica de varredura. Universidade Federal de Santa Catarina.
 79. MICROSCÓPIO Eletrônico de Varredura. ISSN. Acesso em: 08 fev. 2009.
 80. DIAS, G. S. Mecanossíntese e caracterização de cerâmicas de $\text{Bi}_{(1-x)}\text{La}_x\text{FeO}_3$ obtidas por diferentes rotas de sinterização. Universidade Estadual de Maringá. 2010. Dissertação de Mestrado.
 81. PADILHA, A. F.; AMBROZIO FILHO, F. Técnicas de Análise Microestrutural. São Paulo: Hemus, 1985.
 82. PADILHA, A. F. Materiais de engenharia microestrutura e propriedades. Curitiba: Hemus, 2000.
 83. MANUAL de Instruções: Difratorômetro de raios X – Shimadzu – Maxima_X XRD – 7000. Disponível em:< www.shimadzubrasil.com.br>.
 84. EISBERG, R.; RESNICK, R. Física Quântica Átomos Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas. Rio de Janeiro: Campus, p. 19-42,1979.
 85. HERNÁNDEZ, M. G. Eu-Doped BaTiO_3 Powder and Film from Sol-Gel Process with Polyvinylpyrrolidone Additive. Int. J. Mol. Sci, v. 10, p. 4088-4101, 2009.
 86. CHAIYO, N. Solution combustion synthesis and characterization of lead-free piezoelectric sodium niobate (NaNbO_3) powders. Journal of Alloys and Compounds, v. 509, p. 2445-2449, 2011.
 87. LING, T. Y.; JUNMIN, X.; WANG, J. Stabilization of perovskite phase and dielectric properties of $_{0.95}\text{PZN}-_{0.05}\text{BT}$ derived from mechanical activation. Journal of Alloys and Compounds, v. 297, p. 92-98, 2000.
 88. KAO, C. F.; YANG, W. D. Preparation of Barium Strontium Titanate Powder from Citrate Precursors. Appl. Organometal Chem., v. 13, p. 383-397, 1999.
-

-
89. HERNANDEZ, M. G. Luminescent system of Ln (Ln= Er³⁺; Yb³⁺, Eu³⁺) doped BaTiO₃ nanostructured powders and films prepared by soft chemical routes. Universidade Blaise Pascal U.F.R. 2010. Tese de doutorado.
 90. JIN, X.; AL, E. Investigation on FTIR spectra of barium calcium titanate ceramics. *J Electroceram*, v. 22, p. 285-290, 2009.
 91. CHAIYO, N. Solution combustion synthesis and characterization of lead-free piezoelectric sodium niobate (NaNbO₃) powders. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, p. 2445-2449, 2011.
 92. ESTERLY, D. M.; LOVE, B. J. Phase transformation to β -poly(vinylidene fluoride) by milling. *Journal of Polymer Science*, v. 42, p. 92-97, 2004.
 93. GREGORIO JUNIOR, R.; CESTARI, M.; BERNARDINO, F. E. Dielectric behaviour of thin films of β -PVDF/PZT and β -PVDF/BaTiO₃ composites. *Journal of Materials Science*, v. 31, p. 2925-2930, 1996.
 94. BOCACCIO, T. et al. Characterization of PDVF membranes by vibrational spectroscopy. *J. Membr. Sci.*, v. 210, p. 315, 2002.
 95. BORMASHENKO, Y. et al. Vibrational spectrum of PVDF and its interpretation. *Polymer Testing*, v. 23, p. 791-796, 2004.
 96. GREGORIO JR, R.; UENO, E. M. Effect of crystalline phase, orientation and temperature on the dielectric properties of poly(vinylidene fluoride) (PVDF). *J. Mater. Sci.*, v. 34, p. 4489-4500, 1999.
 97. GREGORIO JR, R.; CAPITAO, R. C. Morphology and phase transition of high melt temperature crystallized PVDF. *J. Mater. Sci.*, v. 35, p. 299, 2005.
-

-
98. MENDES, S. F. S. Efeito do tamanho de grão e concentração de cerâmico em compósitos de Poli (Fluoreto de Vinilideno)/ cerâmico. Universidade do Minho. 2012. Tese de Dissertação.
 99. ESTERLY, D. M.; LOVE, B. J. Phase transformation to β -poly(vinylidene fluoride) by milling. *Journal of Polymer Science*, v. 42, p. 92-97, 2004.
 100. DYRE, J. C.; SCHRODER, T. B. Universality of ac conduction in disordered solids. *Reviews of Modern Physics*, v. 72, p. 873-892, 2000.
 101. PAPATHANASSIOU, A. N.; SAKELLIS, I.; GRAMMATIKAKIS, J. Universal frequency-dependent ac conductivity of conducting polymer networks. *Applied Physics Letters*, v.91, p. 122911 - 122911-3, 2007.
-