

UNESP-UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

GUILHERMINA FERREIRA TEIXEIRA

**Otimização do processamento de partículas
lead-free para aplicação em compósitos
polímero/cerâmica com propriedades piezoelétrica e
fotoluminescente**

Araraquara

2015

GUILHERMINA FERREIRA TEIXEIRA

**Otimização do processamento de partículas
lead-free para aplicação em compósitos
polímero/cerâmica com propriedades piezoelétrica e
fotoluminescente**

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita
Filho”, como parte dos requisitos para a obtenção
do título de Doutora em Química.

Orientadora: Prof^a Dr^a Maria Aparecida Zaghete

Araraquara

2015

FICHA CATALOGRÁFICA

T266o Teixeira, Guilhermina Ferreira
Otimização do processamento de partículas *lead-free*
para aplicação em compósitos polímero/cerâmica com
propriedades piezoelétrica e fotoluminescente / Guilhermina
Ferreira Teixeira. – Araraquara : [s.n], 2015
143 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Maria Aparecida Zaghete Bertochi

1. Anisotropia. 2. Piezoeletricidade.
3. Fotoluminescência. 4. Compósitos poliméricos.
5. Ferroeletricidade. I. Título.

GUILHERMINA FERREIRA TEIXEIRA

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Química.

Araraquara, 20 de março de 2015.

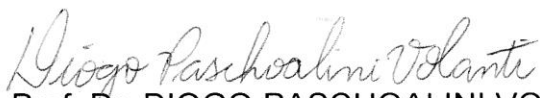
BANCA EXAMINADORA



Prof^a. Dr^a. MARIA APARECIDA ZAGHETE BERTOCHI (Orientadora)
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP



Dr. WAGNER BENÍCIO BASTOS
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP



Prof. Dr. DIOGO PASCHOALINI VOLANTI
Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas / UNESP / São José do Rio Preto - SP



Prof. Dr. MAXIMO SIU LI
Instituto de Física / USP / São Carlos - SP



Prof. Dr. GILBERTO DE CAMPOS FUZARI JUNIOR
Universidade Federal do Mato Grosso / UFMT / Mato Grosso - MT

Formação Acadêmica

2011-2014

Doutorado em Química

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP

Título: “Otimização do processamento de partículas *lead-free* para aplicação em compósitos polímero/cerâmica com propriedades piezoelétrica e fotoluminescente”.

Orientadora: Profª Drª Maria Aparecida Zaghete

2009-2010

Mestrado em Química

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP

Título: “Otimização das propriedades fotoluminescentes de nanoestruturas preparadas via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas”.

Orientadora: Profª Drª Maria Aparecida Zaghete

2004-2008

Graduação em Química (Licenciatura)

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP

Título: “Síntese de nanopartículas anisotrópicas para aplicação na obtenção de cerâmicas texturizadas”

Orientadora: Profª Drª Maria Aparecida Zaghete

Trabalhos publicados em periódicos durante o período

TEIXEIRA, G. F.; GASPAROTTO, G.; PARIS, E. C.; ZAGHETE, M. A.; LONGO, E.; VARELA, J.A. Photoluminescence properties of PZT 52/48 synthesized by microwave hydrothermal method using PVA with template. **Journal of Luminescence**, v. 132, n. 1, p. 46-50, Jan. 2012.

TEIXEIRA, G. F.; ZAGHETE, M. A.; GASPAROTTO, G.; COSTA, M.G.S.; ESPINOSA, J. W. M.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Photoluminescence properties and synthesis of a PZT mesostructure obtained by the microwave-assisted hydrothermal method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 512, n. 1, p. 124-127, Jan. 2012.

TEIXEIRA, G. F.; WRIGHT, T. R.; MANFROI, D. C.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; ZAGHETE, M. A. Photoluminescence in NaNbO_3 particles and films. **Materials Letters**, v. 139, p. 443-446, Jan. 2015.

TEIXEIRA, G. F.; ZAGHETE, M. A.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Synthesis and characterization of NaNbO_3 mesostructure by a microwave-assisted hydrothermal method. **MRS Proceedings**, v. 1675, p.mrs14-1675-k13-58-2014, doi:10.1557/opl.2014.877

Capítulo de livro aceito para publicação

ZAGHETE, M. A.; TEIXEIRA, G. F.; AMORES, R. A. C.; SAKAMOTO, W. K. Perovskite-based mesostructures and related composites: influence from the morphology and interface. In: Aimé Peláiz-Barranco (Ed.). *Ferroelectrics*. Rijeka: InTech, 2015.

Trabalhos oriundos da execução deste projeto, publicados em anais de eventos científicos .

- 1) G. F. TEIXEIRA, G. GASPAROTTO, M. A. ZAGHETE, E. LONGO, J. A. VARELA. Characterization of PZT powder obtained by microwave hydrothermal method. In: X Encontro da Sociedade Brasileira de Materiais, 2011, Gramado. Anais do X Encontro da Sociedade Brasileira de Materiais, 2011. Disponível em: <http://www.sbpmat.org.br/10encontro/proceedings/pdf/4GSX.pdf>>. Acesso em: 07 abr. 2015.
- 2) G. F. TEIXEIRA, M. A. ZAGHETE, E. LONGO, J. A. VARELA. Characterization of lead-free mesostructures obtained by microwave hydrothermal method. In: XI Encontro da Sociedade Brasileira de Materiais, 2012, Florianópolis. Anais do XI Encontro da Sociedade Brasileira de Materiais, 2012. Disponível em: http://www.sbpmat.org.br/11encontro_anais/pdf/4WYJ.pdf> Acesso em: 07 abr. 215.
- 3) T. R. WRIGHT, M. A. ZAGHETE, G. F. TEIXEIRA, E. LONGO, J. A. VARELA. Síntese e Caracterizações de mesoestruturas de NaNbO_3 . In: XXIV Congresso de Iniciação Científica da Unesp, 2012, Araraquara. Anais do XXIV Congresso de Iniciação Científica da Unesp, 2012. Disponível em: http://prope.unesp.br/cic_isbn/fase_1.php>. Acesso em: 07 abr. 215.
- 4) G. F. TEIXEIRA, M. A. ZAGHETE, E. LONGO, J. A. VARELA. Influence of precursor concentration in the NaNbO_3 synthesis using the microwave hydrothermal method. In: XII Encontro da Sociedade Brasileira de Materiais, 2013, Campos do Jordão. Anais do XII Encontro da Sociedade Brasileira de Materiais, 2013. 57 p.
- 5) T. R. WRIGHT, M. A. ZAGHETE, G. F. TEIXEIRA, E. LONGO, J. A. VARELA. Deposição por eletroforese de partículas *lead-free*. In: XXV Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2013, Araraquara. Anais do XXV Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2013. Disponível em: http://prope.unesp.br/cic_isbn/fase_1.php> . Acesso em 07 abr. 214
- 6) G. F. TEIXEIRA, D. C. MANFROI, E. LONGO, J. A. VARELA, M. A. ZAGHETE. Photoluminescence properties of NaNbO_3 for applications in piezophotonics. In: 6th International Conference on Eletroceramics, 2013, João Pessoa. Anais do 6th International Conference on Eletroceramics, 2013, 75 p.
- 7) M. A. ZAGHETE, G. F. TEIXEIRA, J. A. VARELA, E. LONGO. Synthesis and characterization of NaNbO_3 mesostructure by a microwave-assisted hydrothermal method. In: 2014 MRS Spring Meeting & Exhibit, 2014, San Francisco, California-USA. MRS Proceedings, 1675, pp 145-150, doi:10.1557/opl.2014.877.

- .8) G. F. TEIXEIRA, J. A. M DE OLIVEIRA, M. A. ZAGHETE, E. LONGO AND J. A. VARELA. Funcional lead-free composite. In: Tech Connect World, Innovation Conference and Expo, 2014, Washington, D. C. Nanotech Proceedings, 2014, 157-159 p.
- 9) G. F. TEIXEIRA, J. A. M DE OLIVEIRA, M. A. ZAGHETE, E. LONGO, J.A. VARELA. NaNbO₃/PVDF composites: Morphology influence on properties. In: XIII Encontro da Sociedade Brasileira dos Materiais, 2014, João Pessoa. Anais do XIII Encontro da Sociedade Brasileira dos Materiais, 2014. 51 p.
- 10) T. R. WRIGHT, G. F. TEIXEIRA, M. A. ZAGHETE, E. LONGO. Síntese e Caracterização de Fibras de NaNbO₃. In: XXVI Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2014, Araraquara. Anais do XXVI Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2014. Disponível em: < http://prope.unesp.br/cic_isbn/fase_1.php > Acesso em: 07 abr. 2015.
- 11) J. P. de C. DA COSTA, G. F. TEIXEIRA, M. A. ZAGHETE, E. LONGO, J. A. VARELA. Propriedade fotoluminescente de filme de NaNbO₃. In: XXVI Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2014, Araraquara. Anais do XXVI Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2014. Disponível em: <http://prope.unesp.br/cic_isbn/fase_1.php> Acesso em: 07 abr. 2015.
- *Este trabalho esteve entre os 11 melhores trabalhos selecionados para representar o Instituto de Química (IQ-Unesp-Araraquara) na 2ª fase do Congresso de iniciação científica, realizado em novembro de 2014 na cidade de Águas de Lindóia.

Dedicatória

À minha Família,

*Obrigada pela pessoa que me tornei, e MUITÍSSIMO obrigada por tudo
aquilo que não sou.*

Mãe, é seu o mérito do sucesso que se diz meu.

*Clara Isa e Luíza ... Cada uma chegou em diferentes momentos de
minha vida, e fazem com que eu me empenhe cada vez mais em ser
uma pessoa melhor. Espero um dia ser para vocês um exemplo de bom
adulto, assim como seus pais foram para mim.*

AGRADECIMENTOS

À DEUS pela vida e por muitas vezes ter acreditado mais em mim do que eu NELE.

À minha orientadora e amiga Prof^a Dr^a Maria Aparecida Zaghete pela confiança depositada em mim desde a iniciação científica, dando-me todo suporte para o meu crescimento pessoal e profissional.

Ao Prof^o Dr^o Elson Longo por compartilhar comigo seus preciosos conhecimentos e por abrir diversas portas para que este trabalho fosse executado com êxito.

Ao Prof^o Dr^o Walter Katsumi Sakamoto e Prof^o Dr^o Máximo Siu Li, pelos ensinamentos e apoio científico devido à disponibilização de seus laboratórios para a realização de medidas imprescindíveis para este trabalho.

Ao Dr^o Wagner Bastos pelas diversas discussões científicas, esclarecendo muitas dúvidas.

À Neide, Diego, Juan, Rorivaldo, Sônia e Gabriel responsáveis por operar equipamentos utilizados para a coleta de dados importantes para o bom andamento da pesquisa.

Aos Me. Alex Otávio Sanches pela amizade e ajuda científica em Ilha Solteira.

Aos amigos que fazem ou um dia fizeram parte do LIEC (Pablo Lemos, Içamira, Anderson Félix, Ranilson, Eurípedes, Juliana, Samara, Felipe, Ederson, Larissa Oliveira, Gisele Gasparotto, Cibele, Dani Berger, Rose, Camila Xavier, Pedro, Marcelão, Glenda, Natália, Glauco, Martin e Fernando) pelas discussões científicas e momentos de descontração.

Aos amigos Tarek, Rafael Ciola, Gisane, Dani Manfroi, João Paulo, Gabriela Ranieri, Sílvia e Tércio. Alguns me acompanham há vários anos, outros entraram em minha vida à pouco tempo, alguns já não vejo mais com frequência, mas todos foram e são importantes para fazer meus dias melhores. Gosto muito de vocês perto de mim!

Ao Prof^o Mário Cilense pela amizade.

À Profª de inglês e amiga Bárbara Andrade.

À Luiza Teruko e D. Maria pela amizade, conversas e convivência.

Aos meus alunos de Iniciação Científica, José Augusto, Thiago Wright e Gabriel Porsani. Obrigada pela ajuda e amizade. Desejo muito sucesso no caminho que vocês escolherem trilhar.

Ao corpo docente, discente, técnico e administrativo do Instituto de Química de Araraquara.

À minha família.

À CNPq pelo apoio financeiro (Processo nº 558679/2010-2)

RESUMO

O principal objetivo deste trabalho foi a otimização do processo para a obtenção de partículas *lead-free* de NaNbO_3 , visando a aplicação das mesmas em compósitos flexíveis com propriedades piezoelétrica e fotoluminescência. Por meio da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, foram obtidas partículas na forma de fibras de $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (uma fase metaestável decorrente da cristalização do NaNbO_3) e cubos de NaNbO_3 . Realizando tratamento térmico das fibras de $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ as mesmas foram convertidas a NaNbO_3 mantendo a morfologia anisotrópica do $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Após realizadas as devidas caracterizações, foram escolhidas as partículas de NaNbO_3 , tanto na forma de fibras como na forma de cubos, com as melhores características, a fim de serem incorporadas ao polímero PVDF para a formação dos compósitos. Sabendo-se das boas propriedades apresentadas por materiais obtidos à partir de partículas anisotrópicas, e da influência nas características dos compósitos devido a inclusão de um polímero condutor em sua composição, as fibras de NaNbO_3 foram recobertas parcialmente com o polímero PANi na sua forma condutora. À partir de prensagem a quente, utilizando diferentes frações volumétricas de NaNbO_3 imersas na matriz polimérica de PVDF, foram obtidos compósitos com NaNbO_3 na forma de cubos, NaNbO_3 na forma de fibras e NaNbO_3 na forma de fibras recobertas com PANi. Os resultados mostraram que o aumento da fração volumétrica de NaNbO_3 aumenta a eficiência das propriedades elétricas dos materiais, porém diminui a flexibilidade. A anisotropia das partículas de NaNbO_3 influenciou positivamente nas propriedades elétricas e ópticas dos compósitos, uma vez que os compósitos obtidos com as fibras de NaNbO_3 apresentaram respostas piezoelétrica e fotoluminescente melhores do que às apresentadas pelos compósitos obtidos à partir do NaNbO_3 na forma de cubos. A inclusão da PANi nos compósitos melhorou as propriedades elétricas, mas diminui a intensidade de emissão fotoluminescente. Os materiais que apresentaram simultaneamente boas propriedades piezoelétrica e fotoluminescente, foram os compósitos obtidos à partir de fibras de NaNbO_3 sem o recobrimento parcial feito com PANi, tendo possível aplicação em dispositivos piezofotônicos.

Palavras-chaves: Anisotropia, piezoeletricidade, fotoluminescência, compósitos poliméricos, ferroeletricidade.

ABSTRACT

The main goal of this research was improved the process for obtaining of NaNbO_3 lead-free particles, in order to use the particles in flexible composites with piezoelectric and photoluminescence properties. By microwave-assisted hydrothermal synthesis, $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ fiber-like particles (a metaestable phase resulting from crystallization of NaNbO_3) and NaNbO_3 cubic-like particles were obtained. By thermal treatment, the $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ fiber-like particles were converted to NaNbO_3 fiber-like particles, maintaining the anisotropic morphology of the $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. After the characterization, the NaNbO_3 fiber-like particles and cubic-like particles wich presented the best characteristics were chosen to be combined with PVDF to make composites. Knowing of good properties of materials obtained from anisotropic particles, and their influence in composites characteristics, a conductor polymer was included in composite composition. For this, the NaNbO_3 fiber like particles were partially covered by PANi polymer in the state conductive. Using different volume fraction of NaNbO_3 particles immersed in PVDF polimeric matrix, the composites were obtained by hot press. The results showed that the increasing of vome fraction of NaNbO_3 improve the electric properties of materials, but reduced the flexibility. The anisotropic of the particles influenced positively in the electric and optical properties of composites. The composites obtained from NaNbO_3 fiber-like presented better propperties tha composites obtained from NaNbO_3 cubic-like particles. The PANi presence in the composites improved the electric properties, but reduced the photoluminescence emission. The composites obtained from anisotropic NaNbO_3 without PANi were the materials that showed simultaneously the best combination of piezoelectric and photoluminescence properties. These composites can be used in piezophotonic devices.

Keywords: Anisotropy, piezoelectricity, photoluminescence, polimeric composites, ferroelectricity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação da estrutura perovskita para um material.....	27
Figura 2: Representação do espectro eletromagnético.	29
Figura 3: Representação do ciclo de histerese ferroelétrica.	32
Figura 4: Representação esquemática do Modelo da Banda Larga.	34
Figura 5: Representação da Banda Larga de emissão fotoluminescente.	34
Figura 6: Representação dos 10 padrões de conectividade para os compósitos.....	37
Figura 7: Estrutura α e β do PVDF.	39
Figura 8: Representação da fórmula geral da PANi.	40
Figura 9: Cores características das diferentes formas da PANi.	40
Figura 10: Fluxograma ilustrando o procedimento experimental para a obtenção dos produtos da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas.	43
Figura 11: Fluxograma ilustrando a etapa de obtenção de NaNbO_3 na forma de fibras.	44
Figura 12: Fluxograma ilustrando o recobrimento das fibras de NaNbO_3 com PANi reprotónada.....	45
Figura 13: Fluxograma referente às etapas de processamento dos compósitos.	46
Figura 14: Difratoograma de raios X das amostras obtidas partindo do precursor de maior concentração e 300 W de irradiação micro-ondas (NN 1= 30 min., NN 2= 60 min., NN 3= 120 min., NN 4= 180 min e NN 5= 240 min.)	52
Figura 15: Difratoograma de raios X das amostras obtidas partindo do precursor de maior concentração e 300 W de irradiação micro-ondas (NN 6= 30 min., NN 7= 60 min., NN 8= 120 min., NN 9= 180 min e NN 10= 240 min.)	53
Figura 16: Difratoograma de raios X das amostras obtidas utilizando 600 W de irradiação micro-ondas (NN 11= 30 MIN., NN 12= 60 min. e NN 13= 90 min.).....	54
Figura 17: Difratoograma de raios X das amostras obtidas utilizando 800 W de irradiação micro-ondas (NN 14= 30 min., NN 15= 60 min. e NN 16= 90 min.).....	55
Figura 18: Difratoograma de raios X das amostras obtidas utilizando 1000 W de irradiação micro-ondas (NN 17= 30 min., NN 18= 60 min. e NN 19= 90 min.).....	55

Figura 19: Imagens obtidas com o uso de MEV-FEG das amostras sintetizadas partindo do precursor de maior concentração e 300 W de irradiação micro-ondas (NN1= 30 min., NN2= 60 min., NN3= 90 min., NN4= 180 min. e NN5= 240 min.). ...	57
Figura 20: Imagens obtidas com o uso de MEV-FEG das amostras obtidas partindo do precursor de menor concentração e 300 W de irradiação micro-ondas (NN6= 30 min., NN7= 60 min., NN8= 90 min., NN9= 180 min. e NN10= 240 min.).	58
Figura 21: Imagens obtidas com o uso de MEV-FEG das amostras sintetizadas utilizando 600 W de irradiação micro-ondas (NN11= 30 min., NN12= 60 min. e NN13= 90 min.)......	59
Figura 22: Esquema proposto para a cristalização do NaNbO_3 partindo da síntese SHAM.	60
Figura 23: Esquema proposto por Zhu e colaboradores para a cristalização do NaNbO_3	61
Figura 24: Imagens obtidas com o uso de MEV-FEG das amostras sintetizadas utilizando 800 W de irradiação micro-ondas (NN14= 30 min., NN15= 60 min. e NN16= 90 min.)......	62
Figura 25: Imagens obtidas com o uso de MEV-FEG das amostras sintetizadas utilizando 1000 W de irradiação micro-ondas (NN17= 30 min., NN18= 60 min. e NN19= 90 min.)......	63
Figura 26: Ilustração esquemática do mecanismo de crescimento das nanoestruturas ordenadas de NaNbO_3	64
Figura 27: Difrátograma de raios X do produto obtido partindo da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas utilizando PVA como agente direcionador de crescimento (antes do tratamento térmico).	66
Figura 28: Resultado da análise térmica (TG-DTA) do produto $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	67
Figura 29: Difrátograma de raios X do produto obtido partindo da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas utilizando PVA como agente direcionador de crescimento (após o tratamento térmico realizado em diferentes temperaturas).	68
Figura 30: Imagem obtida por meio de MEV-FEG do produto obtido da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas utilizando PVA como agente direcionador de crescimento (antes do tratamento térmico).	69
Figura 31: Imagem obtida por meio de MEV-FEG do produto obtido da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas utilizando PVA como agente direcionador de crescimento (após tratamento térmico em diferentes temperaturas).	70

Figura 32: Imagem obtida por meio de MEV-FEG das fibras recobertas com PANi.	71
Figura 33: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão dos produtos da síntese utilizando PVA.	72
Figura 34: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução das fibras de $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ antes e após o tratamento térmico.....	72
Figura 35: Espectros Raman dos produtos obtidos via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas utilizando 300 W. a) $[\text{Nb}]=0$, 250 mol.L^{-1} (NN 1= 30 min., NN 2= 60 min., NN 3= 120 min., NN 4= 180 min e NN 5= 240 min.) e b) $[\text{Nb}]=0$, 125 mol.L^{-1} (NN 6= 30 min., NN 7= 60 min., NN 8= 120 min., NN 9= 180 min e NN 10= 240 min.)....	75
Figura 36: Espectros Raman dos produtos obtidos via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas utilizando 600 W (NN 11= 30 MIN., NN 12= 60 min. e NN 13= 90 min.).....	75
Figura 37: Espectros Raman dos produtos obtidos via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas utilizando a) 800 W (NN 14= 30 min., NN 15= 60 min. e NN 16= 90 min.) e b) 1000 W (NN 17= 30 min., NN 18= 60 min. e NN 19= 90 min.).	76
Figura 38: Espectros Raman do produto obtido via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas utilizando PVA antes e após o tratamento térmico realizado em diferentes temperaturas.	77
Figura 39: Espectros Raman das fibras de NaNbO_3 recobertas com PANi.	78
Figura 40: Espectros na região do IV obtidos para as fibras de $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e para o NaNbO_3 na forma de fibras e cubos.	81
Figura 41: Espectros na região do IV obtidos para as fibras de NaNbO_3 recobertas parcialmente com PANi.	81
Figura 42: Espectros de absorção na região do UV-vis das amostras NN1 e NN6..	83
Figura 43: Espectros de absorção na região do UV-vis das amostras NN5.....	83
Figura 44: Espectro de absorção na região do UV-visível do $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ obtido partindo da síntese utilizando PVA.....	85
Figura 45: Espectro de absorção na região do UV-visível do $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ após o tratamento térmico em diferentes temperaturas para a obtenção do NaNbO_3	85
Figura 46: Espectro de absorção na região do UV-visível obtido para as fibras de NaNbO_3 recobertas com PANi.....	86

Figura 47: Espectros de fotoluminescência dos produtos da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas utilizando 300 W de radiação micro-ondas (NN 1= 30 min., NN 2= 60 min., NN 3= 120 min., NN 4= 180 min e NN 5= 240 min.) e (NN 6= 30 min., NN 7= 60 min., NN 8= 120 min., NN 9= 180 min e NN 10= 240 min.)	88
Figura 48: Espectros de fotoluminescência dos produtos da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas utilizando 600 W de radiação micro-ondas (NN 11= 30 MIN., NN 12= 60 min. e NN 13= 90 min.).....	88
Figura 49: Espectros de fotoluminescência dos produtos da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas utilizando 800 W de radiação micro-ondas (NN 14= 30 min., NN 15= 60 min. e NN 16= 90 min.).....	89
Figura 50: Espectros de fotoluminescência dos produtos da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas utilizando 1000 W de radiação micro-ondas (NN 17= 30 min., NN 18= 60 min. e NN 19= 90 min.).....	90
Figura 51: Espectros de fotoluminescência dos produtos da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas utilizando PVA, antes e após o tratamento térmico em diferentes temperaturas.	91
Figura 52: Espectro de decomposição da banda fotoluminescente do produto NN1.	92
Figura 53: Imagens referentes à superfície dos compósitos obtidos partindo das partículas cerâmicas e NaNbO_3 na forma de cubos.	99
Figura 54: Imagens referentes à superfície dos compósitos obtidos partindo das partículas cerâmicas e NaNbO_3 na forma de fibras.....	100
Figura 55: Imagens referentes à superfície dos compósitos obtidos partindo das partículas cerâmicas e NaNbO_3 na forma de fibras recobertas com PANi.	101
Figura 56: Imagens referentes à seção transversal dos compósitos obtidos partindo das partículas de NaNbO_3 na forma de cubos.	102
Figura 57: Imagens referentes à seção transversal dos compósitos obtidos partindo das partículas de NaNbO_3 na forma de fibras.	103
Figura 58: Imagens referentes à seção transversal dos compósitos obtidos partindo das partículas de NaNbO_3 na forma de fibras recobertas com PANi.	103
Figura 59: Espectros de absorção na região do UV-vis dos compósitos obtidos partindo das partículas de NaNbO_3 na forma de cubos.....	104
Figura 60: Espectros de absorção na região do UV-vis dos compósitos obtidos partindo das partículas de NaNbO_3 na forma de fibras.	105

Figura 61: Espectros de absorção na região do UV-vis dos compósitos obtidos partindo das partículas de NaNbO_3 na forma de fibras recobertas com PANi.....	106
Figura 62: Espectros de emissão fotoluminescente para o PVDF puro e os compósitos obtidos à partir de NaNbO_3 na forma de cubos.	107
Figura 63: Espectros de emissão fotoluminescente para o PVDF puro e os compósitos obtidos à partir de NaNbO_3 na forma de fibras.	107
Figura 64: Espectros de emissão fotoluminescente para o PVDF puro e os compósitos obtidos à partir de NaNbO_3 na forma de fibras recobertas com PANi. .	108
Figura 65: Espectros de emissão fotoluminescente para o PVDF puro e para os compósitos obtidos à partir da fração volumétrica de NaNbO_3 igual a 30% e 40%.	109
Figura 66: Espectros de emissão fotoluminescente para o PVDF puro e para os compósitos obtidos à partir da fração volumétrica de NaNbO_3 igual a 50% e 60%.	109
Figura 67: Laços de histerese ferroelétrica obtidos em diferentes frequências para os compósitos CbNN 30%.	114
Figura 68: Laços de histerese ferroelétrica obtidos em diferentes frequências para os compósitos CbNN 40%.	115
Figura 69: Laços de Histerese ferroelétrica obtidos em diferentes frequências para os compósitos CbNN 50%.	116
Figura 70: Laços de Histerese ferroelétrica obtidos em diferentes frequências para os compósitos CbNN 60%.	117
Figura 71: Histereses ferroelétricas obtidas em diferentes frequências para os compósitos FbNN 30%.	118
Figura 72: Laços de Histerese ferroelétrica obtidos em diferentes frequências para os compósitos FbNN 40%.	119
Figura 73: Laços de histerese ferroelétrica obtidos em diferentes frequências para os compósitos FbNN 50%.	120
Figura 74: Valores de P_r e P_s obtidos em diferentes frequências para o compósito FbNN 50%.	121
Figura 75: Valores de P_r e P_s obtidos em diferentes frequências para o compósito FbNN 60%.	122
Figura 76: Laços de histerese ferroelétrica obtidos em diferentes frequências para os compósitos FbNN 40%-PANi.	123

Figura 77: Constante dielétrica e condutividade para as diferentes frações volumétricas de NaNbO_3 para os compósito CbNN, e o respectivo valor de limiar de percolação. 126

Figura 78: Constante dielétrica e condutividade para as diferentes frações volumétricas de NaNbO_3 para os compósito FbNN, e o respectivo valor de limiar de percolação. 127

Figura 79: Constante dielétrica e condutividade para as diferentes frações volumétricas de NaNbO_3 para os compósito FbNN-PAni, e o respectivo valor de limiar de percolação. 128

Figura 80: Constante dielétrica e condutividade para o PVDF puro e para o NaNbO_3 em diferentes morfologias. 129

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Condições utilizadas para a realização da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas.	42
Tabela 2: Modos vibracionais Raman obtidos neste trabalho e comparados com a literatura.	79
Tabela 3: Valores de <i>band-gap</i> para as amostras obtidas via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas.	84
Tabela 4: Valores da porcentagem de emissão de cada componente das bandas fotoluminescente para os produtos obtidos partindo da síntese hidrotérmica assistida por-micro-ondas.	93
Tabela 5: Valores de coeficiente piezoelétrico d_{33} obtidos para os compósitos NaNbO ₃ /PVDF.	110
Tabela 6: Valores para o coeficiente piezoelétrico para compósitos encontrados na literatura.	111
Tabela 7: Valores de Pr e Ps obtidos em diferentes frequências para o compósito CbNN 30%.	114
Tabela 8: Valores de Pr e Ps obtidos em diferentes frequências para o compósito CbNN 40%.	115
Tabela 9: Valores de Pr e Ps obtidos em diferentes frequências para o compósito CbNN 50%.	116
Tabela 10: Valores de Pr e Ps obtidos em diferentes frequências para o compósito CbNN 60%.	117
Tabela 11: Valores de Pr e Ps obtidos em diferentes frequências para o compósito FbNN 30%.	118
Tabela 12: Valores de Pr e Ps obtidos em diferentes frequências para o compósito FbNN 40%.	119
Tabela 13: Valores de Pr e Ps obtidos em diferentes frequências para o compósito FbNN 50%.	120
Tabela 14: Valores de Pr e Ps obtidos em diferentes frequências para o compósito FbNN 60%.	121
Tabela 15: Valores de Pr e Ps obtidos em diferentes frequências para o compósito FbNN 30%-PAni.	122

Tabela 16: Valores de Pr e Ps obtidos em diferentes frequências para o compósito FbNN 40%-PAni.....	123
--	-----

SUMÁRIO

1. Introdução.....	24
2. Revisão Bibliográfica.....	27
2.1. Niobato de sódio (NaNbO_3)	27
2.2. Síntese Hidrotérmica	28
2.3. Materiais Ferroelétricos	30
2.4. Materiais Piezoelétricos.....	32
2.5. Luminescência	33
2.6. Compósitos	35
2.7. PVDF (Fluoreto de Polivinilideno)	38
2.8. Polianilina (PAni): Polímero Condutor.....	39
3. Materiais e Métodos.....	41
3.1. Obtenção das partículas lead-free de NaNbO_3 via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas.	41
3.1.1. Obtenção das partículas de NaNbO_3 na forma de fibras.....	43
3.1.2. Recobrimento das partículas de NaNbO_3 com PAni.....	44
3.2. Obtenção dos compósitos de NaNbO_3 /PVDF.....	45
3.3. Técnicas de Caracterização	46
3.3.1. Difração de raios X (DRX)	46
3.3.2. Espectroscopia Micro-Raman	47
3.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (MEV-FEG)	47
3.3.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	47
3.3.5. Espectroscopia de Fotoluminescência	48
3.3.6. Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta-visível (UV-Vis).	48
3.3.7. Espectroscopia na região do infra-vermelho por transformada de Fourier (FT-IR).	48
3.3.8. Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).	48
3.3.9. Espectroscopia de Impedância	49
3.3.10. Polarização	49
3.3.11. Coeficiente Piezoelétrico Longitudinal d_{33}	49
3.3.12. Medidas de Histerese Ferroelétrica	50
4. Resultados e Discussão.....	51
4.1.1. Mecanismo de reação para a formação do NaNbO_3	51
4.1.2. Estudo das condições de síntese para a obtenção do NaNbO_3	51
4.1.3. Espectroscopia Micro-Raman.....	73

4.1.4.	<i>Espectroscopia na região do infra-vermelho por transformada de Fourier (FT-IR).</i>	80
4.1.5.	<i>Espectroscopia de absorção na região do ultra-violeta visível (UV-vis).</i>	82
4.1.6.	<i>Espectroscopia de fotoluminescência.</i>	86
4.2.	Conclusões Parciais	96
4.3.	Processamento dos Compósitos	98
4.3.1.	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução.</i>	98
4.3.2.	<i>Espectroscopia de Absorbância na região do UV-visível</i>	104
4.3.3.	<i>Espectroscopia de Fotoluminescência.</i>	106
4.3.4.	<i>Coeficiente Piezoelétrico d_{33}</i>	109
4.3.5.	<i>Histerese Ferroelétrica</i>	111
4.3.6.	<i>Condutividade e Constante Dielétrica</i>	124
5.	Conclusão	130
6.	Trabalhos Futuros	132
	Referências	133

1. Introdução

Baseando-se em tecnologias emergentes, diversos materiais cerâmicos com propriedades dielétrica notáveis, têm sido explorados visando o aprimoramento e aplicações em diversos ramos tecnológicos, fazendo com que a pesquisa e desenvolvimento tenham papéis importantes para a comercialização destes materiais.

Materiais cerâmicos apresentam ótimas propriedades ópticas e eletrônicas, porém nenhuma deformação plástica ou flexibilidade. A formação de compósitos entre partículas cerâmicas e polímeros podem substituir materiais cerâmicos tradicionais, devido à combinação de propriedades elétricas e ópticas características das cerâmicas, tais como piezoeletricidade, ferroeletricidade e fotoluminescência, com as excelentes propriedades mecânicas de um polímero¹. Na literatura existem várias aplicações para materiais compósitos, sendo a maioria relacionada a dispositivos com propriedades piezo e piroelétricas, tais como sensores e atuadores².

Basicamente, os compósitos classificam-se pelos materiais formadores da matriz a qual trata-se da fase contínua que envolve outra fase, conhecida como fase dispersa. As propriedades dos compósitos relacionam-se com fatores como as quantidades relativas e a morfologia da fase dispersa. A fase dispersa pode ser constituída por partículas cerâmicas, já a matriz pode ser um polímero, que tem o papel de conferir estrutura ao compósito, preenchendo espaços vazios deixados pela fase dispersa³.

Para garantir a eficiência dos compósitos, é importante conhecer muito bem as propriedades apresentadas pelas partículas constituintes da fase dispersa. Devido às ótimas propriedades ópticas e dielétricas apresentadas por partículas cerâmicas à base de chumbo, tal como a solução sólida Zirconato Titanato de Chumbo (PZT), as mesmas são bastante empregadas na confecção de compósitos^{4,5,6}. Porém devido às preocupações ambientais, cresce a pesquisa por materiais livres deste metal, conhecidos como *lead-free*, que apresentem

propriedades tão eficientes quanto às apresentadas pelo PZT, acarretando assim um menor impacto ambiental ocasionado por estes materiais quando descartados.

O desempenho e funcionalidade destes materiais relacionam-se diretamente com as técnicas de síntese, produzindo sistemas auto-organizáveis, baseados em diferentes mecanismos de crescimento. Como consequência, surgem novas tecnologias que proporcionam rotas de sínteses executáveis a baixas temperaturas, originando materiais com diferentes morfologias, bom controle estrutural, morfológico e estequiométrico.

Uma proposta para a obtenção de partículas com características cristalinas e morfológicas bem definidas é a síntese hidrotérmica ⁷, que permite obter materiais cerâmicos convencionais e não convencionais com propriedades anisotrópicas na forma de pós, fibras, monocristais, entre outras. Este método produz partículas cristalinas e dispersas, eliminando as etapas de calcinação e moagem, acarretando na diminuição da temperatura e do tempo de síntese. Além disso, a capacidade de cristalização diretamente em solução regula a taxa de crescimento e nucleação, resultando em melhor controle de tamanho e morfologia, além de reduzir o nível de agregação, fatores difíceis de serem controlados com o uso de métodos de sínteses considerados tradicionais, como o método de Pechini, por exemplo. Uma variação da síntese hidrotérmica é a síntese hidrotérmica assistida por radiação de micro-ondas (SHAM). Esta variação faz com que a síntese realizada sem o auxílio desta radiação seja conhecida como síntese hidrotérmica convencional (SHC).

Vários materiais *lead-free* de diferentes morfologias podem ser obtidos tanto com a síntese hidrotérmica convencional quanto pela síntese assistida por micro-ondas, como o caso dos *lead-free* a base de nióbio, considerados materiais promissores para a substituição de materiais a base de chumbo.

Polímeros eletroativos, como o fluoreto de polivinilideno (PVDF) também podem apresentar a propriedade piezoelétrica, apesar de seu coeficiente ser inferior aos coeficientes das cerâmicas com mesma propriedade. Estes polímeros apresentam baixas permissividade e condutividade térmica, alta flexibilidade e custo relativamente baixo, tornando seu uso interessante para o processamento de compósitos formados por partículas cerâmicas dispersas em matriz polimérica.

Apesar das vantagens apresentadas por compósitos, a diferença da intensidade do campo elétrico efetivo para polarizar a fase cerâmica e a fase polimérica é grande, tornando difícil o processo de polarização dos compósitos⁸. Introduzir uma terceira fase ao compósito, tal como um polímero condutor, como a polianilina⁹, vem a ser uma alternativa para facilitar a polarização da fase cerâmica, criando um fluxo elétrico contínuo entre as partículas.

Baseando-se neste contexto, este trabalho teve como objetivo a obtenção de compósitos flexíveis entre partículas cerâmicas *lead-free* de NaNbO_3 e o polímero PVDF.

Na primeira parte do trabalho, serão detalhadas as melhores condições de síntese para a obtenção das partículas de NaNbO_3 com características cristalinas, morfológicas e ópticas bem definidas. Sabendo-se da influência da inclusão de um polímero condutor em compósitos, será descrito o processo de modificação da superfície das partículas de NaNbO_3 pelo recobrimento parcial das partículas com polímero polianilina na sua forma condutora, bem como as características apresentadas pelas partículas modificadas. .

A segunda parte consiste no detalhamento da obtenção dos compósitos utilizando diferentes frações volumétricas de partículas cerâmicas imersas na matriz polimérica de PVDF, sendo as frações volumétricas iguais a 30%, 40%, 50% e 60%. Verificou-se a influência das características das partículas cerâmicas nas propriedades elétricas e ópticas dos compósitos.

Por fim, concluiu-se quais as melhores condições de síntese das partículas cerâmicas que originaram compósitos com as melhores características piezoelétrica e fotoluminescente, a fim de verificar as possíveis aplicações do material em dispositivos baseados na combinação dessas propriedades, como por exemplo, os dispositivos piezofotônicos.

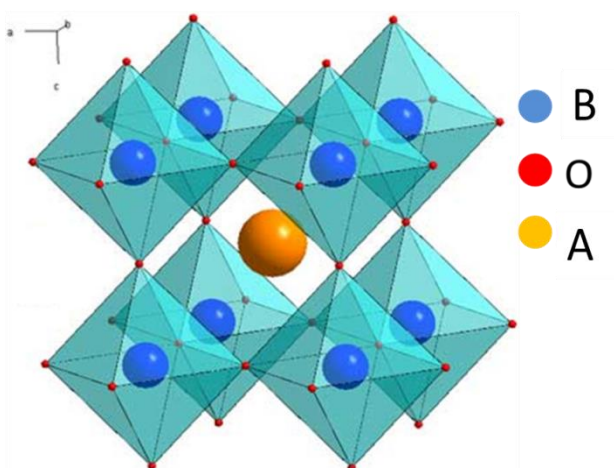
2. Revisão Bibliográfica

2.1. Niobato de sódio (NaNbO_3)

Devido ao impacto ambiental causado por materiais a base de chumbo, como o caso do PZT, cresce a pesquisa por materiais *lead-free*. Uma alternativa para esta substituição são os materiais a base de metais alcalinos tais como o NaNbO_3 .

O NaNbO_3 é um composto piezoelétrico pertencente à classe das perovskitas (Figura 1)¹⁰ com fórmula química ABO_3 , onde A é um cátion metálico mono, di ou trivalente, sendo que para niobatos em geral é ocupado por um metal alcalino localizados nos vértices da célula unitária, B são cátions tri, tetra ou pentavalente (como o Nb) localizando-se no centro da célula e O são os ânions oxigênio (O^{2-}) encontrados nas faces da célula. Os íons oxigênio originam um empacotamento denso formando octaédros de coordenação BO_6 (NbO_6) ligados pelos vértices, enquanto os cátions A estão coordenados a doze íons oxigênio (NaO_{12}).

Figura 1: Representação da estrutura perovskita para um material.



Fonte: Adaptado da referência 10 , 2015.

Por apresentar alta constante dielétrica, o NaNbO_3 possui potencial aplicação em dispositivos piezoelétricos e sensores acústicos,^{11,12} além de serem empregados na fabricação de cerâmicas texturizadas^{13,14} e degradação fotocatalítica.^{15,16}

Devido às sucessivas transições de fases na estrutura perovskita, a síntese do niobato de sódio (NaNbO_3) tem sido bastante explorada, pois o mesmo apresenta

fase romboédrica ferroelétrica abaixo de -100°C , antiferroelétrica com estrutura ortorrômbica entre -100°C e 640°C e estrutura cúbica paraelétrica acima de 640°C ¹⁷. Apesar de a temperatura ambiente o NaNbO_3 apresentar estrutura ortorrômbica antiferroelétrica, existem trabalhos relatando a existência de histerese ferroelétrica para estes materiais ^{18, 19}.

Partículas de NaNbO_3 podem ser obtidas à partir de diferentes métodos de síntese, entre eles, reação no estado sólido²⁰, método de Pechini ²¹, síntese dos sais fundidos ²² e síntese hidrotérmica ²³, sendo este último bastante explorado por ser realizados em tempos e temperaturas inferiores aos demais citados, e permitir a cristalização das partículas diretamente em solução.

2.2. Síntese Hidrotérmica

Byrappa e Yoshimura definem o processo hidrotérmico como sendo qualquer reação química homogênea ou heterogênea na presença de um solvente (aquoso ou não aquoso) acima da temperatura ambiente e numa pressão maior que 1 atm ocorrendo em um sistema fechado ²⁴, e Suchanek e Riman⁷ definem a síntese como um processo que utiliza reação em fase homogênea ou heterogênea em meio aquoso a temperatura acima de 25°C em alta pressão ($P > 100 \text{ kPa}$) para cristalizar materiais diretamente em solução. Essa divergência do uso do termo hidrotérmico faz com que seja preferível utilizar o termo geral solvotérmico para indicar reações químicas na presença de solventes não aquosos. Similarmente, são usados outros termos como: glicotérmico, álcoolotérmico, amôniotérmico entre outros.

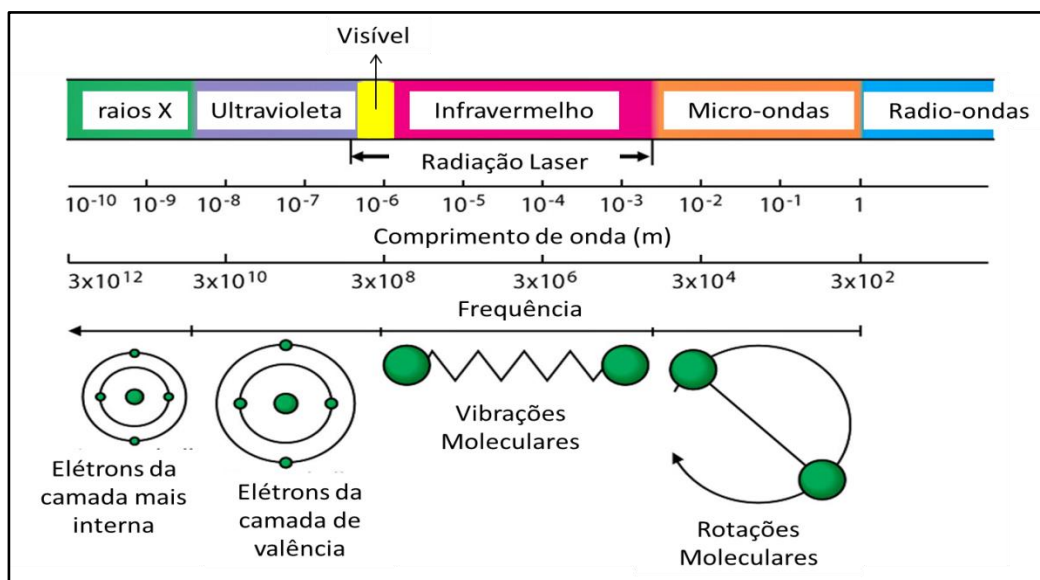
Por meio da síntese hidrotérmica é possível obter materiais cerâmicos com diferentes morfologias, com a vantagem de não serem necessárias as etapas de calcinação e moagem utilizadas em outros métodos de síntese, como no método de Pechini, por exemplo, acarretando na diminuição da temperatura e do tempo para a obtenção de materiais cristalinos. Além disso, a capacidade da cristalização das partículas diretamente em solução regula a taxa de uniformidade de crescimento e nucleação, resultando em melhor controle de tamanho e morfologia dos cristais, reduzindo também o nível de agregação, fatores que não são possíveis de serem controlados utilizando métodos tradicionais de síntese ²⁵.

Uma variação da síntese hidrotérmica é a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas (SHAM). A SHAM apresenta as mesmas vantagens da síntese

hidrotérmica convencional, porém com maior redução do tempo e temperatura de síntese, devido à interação da radiação micro-ondas com os dipolos existentes no meio reacional, fazendo com que a temperatura de síntese, seja rapidamente atingida, favorecendo a formação das partículas em tempo reduzido ²⁶.

As micro-ondas são uma forma de energia eletromagnética encontrada na faixa de frequência de 300 a 300.00 megahertz (MHz) do espectro eletromagnético (Figura 2), não sendo suficiente para promover mudanças na estrutura das moléculas, favorecendo somente o processo de rotação molecular. Apesar de esta energia ser constituída por um campo elétrico e um campo magnético, somente o campo elétrico transfere energia para aquecer uma substância, pois interações do campo magnético geralmente não ocorrem em sínteses químicas.²⁷

Figura 2: Representação do espectro eletromagnético.



Fonte: Adaptado de Hayanes e colaboradores, 2002 ²⁷.

Durante o aquecimento promovido pelas micro-ondas, ocorre choque entre as moléculas causado por dois processos principais: rotação dipolar e condução iônica. A rotação dipolar é uma interação na qual moléculas polares tentam alinhar-se devido a rápida mudança do campo elétrico das micro-ondas, resultando em uma transferência de energia. Outra maneira de transferir energia para o sistema aquecido pelas micro-ondas é a condução iônica proveniente da presença de íons livres ou espécies iônicas na substância a ser aquecida, fazendo com que ocorra a movimentação dos íons devido a mudança do campo elétrico. O choque entre as moléculas ocasiona superaquecimento localizado da substância a ser aquecida,

fazendo com que ocorra um rápido aumento da temperatura, favorecendo a cinética de reação para a formação dos produtos desejados²⁷.

A existência da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas faz com que a síntese realizada sem o auxílio da radiação das micro-ondas seja conhecida como síntese hidrotérmica convencional.

A literatura é vasta em trabalhos sobre o NaNbO_3 obtido via síntese hidrotérmica, porém poucos relatam a obtenção deste material via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas. Partindo desta síntese, Teixeira e colaboradores, obtiveram partículas de NaNbO_3 com diferentes morfologias para aplicação em filmes com propriedade fotoluminescente²⁸. López-Juárez e colaboradores estudaram a influência do tempo e temperatura de síntese na obtenção de partículas de NaNbO_3 ²⁹, e Paula e colaboradores³⁰ verificaram a formação de fase intermediária de metaniobato de sódio durante a cristalização do NaNbO_3 . Todos os autores obtiveram o material em tempos inferiores aos utilizados na síntese hidrotérmica convencional. Sendo assim, escolheu-se a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas com método de obtenção das partículas de NaNbO_3 para a execução deste trabalho.

2.3. Materiais Ferroelétricos

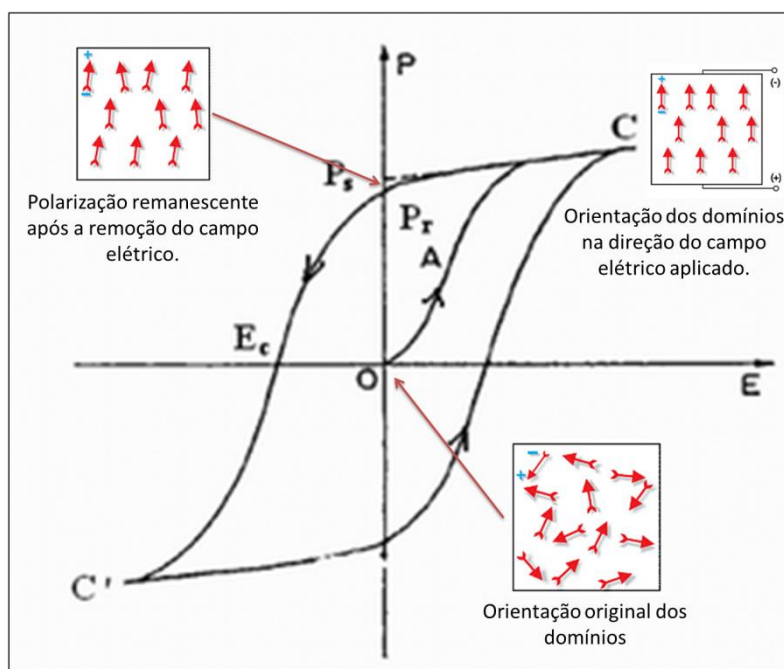
Levando em consideração os elementos de simetria, todos os cristais podem ser divididos em 32 classes diferentes que subdividem-se em 7 diferentes sistemas cristalinos, em ordem crescente de simetria, sendo eles o sistema triclinico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, romboédrico, hexagonal e cubico. Dentre as 32 classes, 21 são não centro-simétricos, condição necessária para que um sistema apresente piezoelectricidade, sendo que 20 são piezoelétricos. Dos 20 cristais piezoelétricos, 10 são piroelétricos. Enquanto os materiais piezoelétricos variam sua polarização quando tensionados, os materiais piroelétricos variam sua polarização influenciados por uma temperatura. Os materiais ferroelétricos fazem parte de um subgrupo dos cristais piroelétricos. Por um lado, a polarização em materiais ferroelétricos é similar a polarização dos piroelétricos, por outro lado, existem uma diferenças entre as duas polarizações, pois a polarização ferroelétrica é reversível pela aplicação de um campo elétrico externo. Materiais definidos como ferroelétricos

devem apresentar duas características essenciais: a presença de polarização espontânea e a reversibilidade da polarização sob a aplicação do campo elétrico ³¹.

Em um material ferroelétrico, os dipolos encontram-se em regiões de mesma orientação, conhecidas como domínios ferroelétricos. Considerando um material ferroelétrico com muitos domínios orientados ao acaso, perante a aplicação de um campo elétrico ao material, as fronteiras entre os domínios movem-se seguindo a direção de aplicação do campo. Cessando a aplicação do campo elétrico, a polarização do material não é totalmente eliminada, fazendo com que o material apresente uma polarização remanescente (P_r). Aplicando campo elétrico de intensidade contrária, os domínios tendem a orienta-se de acordo com a nova direção de aplicação do campo. Essa aplicação do campo elétrico no material produz um ciclo de histerese ferroelétrica, representado pela Figura 3.

De acordo com a imagem (Figura 3), ao aplicar-se um campo elétrico, de intensidade inicialmente baixa, ocorrem polarizações induzidas representadas pelo trecho AO, onde há uma relação linear entre a polarização e o campo elétrico aplicado. Aumentando gradativamente a intensidade do campo, os domínios sofrem polarização e orientam-se na direção de aplicação do campo. A resposta em relação ao campo aplicado deixa de ser linear (AC) e tende a uma saturação, onde há a orientação de todos os dipolos na direção do campo aplicado. Quando o campo elétrico reduz-se ao valor zero, a polarização irá decrescer até chegar o valor de P_r . Pela extrapolação de C até o eixo das ordenadas, tem-se a polarização de saturação (P_s).

Figura 3: Representação do ciclo de histerese ferroelétrica.



Fonte: Adaptado de Zhao e colaboradores, 2007³² e APC International, Ltda.³³

2.4. Materiais Piezoelétricos

Em materiais piezoelétricos, a aplicação de uma força mecânica pode mudar posições relativas de cargas de modo direcionado, o que caracteriza mudança de potencial ou corrente elétrica, convertendo assim energia mecânica em energia elétrica (efeito piezoelétrico direto). O efeito contrário, ou seja, a deformação mecânica sofrida pelo material devido a uma diferença de potencial também pode acontecer, sendo este o efeito piezoelétrico inverso. Devido a essas propriedades, os materiais piezoelétricos são muito utilizados em aplicações dinâmicas envolvendo impactos mecânicos. Além disso também são bastante empregados em sonares, transdutores ultrassônicos, atuadores, entre outros. Atualmente, uma vertente bastante estudada para materiais piezoelétricos é o uso dos mesmos em nanodispositivos armazenadores de energia, conhecidos como *energy harvest*, uma alternativa para baterias convencionais³⁴.

O parâmetro piezoelétrico mais comum é o coeficiente de deformação piezoelétrica d_{33} (d_{ij}) sendo $i=1, 2, 3$ relacionado ao vetor de polarização, e $j=1, 2, 3, 4, 5, 6$ correspondente ao tensor de deformação. Os subscritos ij indicam a direção relativa dos valores. Em termos práticos, o coeficiente d_{33} é utilizado para denotar a

polarização induzida (paralela a direção na qual o material é polarizado) por unidade de tensão, ou a tensão induzida pela aplicação de um campo elétrico. Tipicamente o valor do coeficiente d_{33} é medido em pico Coulombs por Newton (pC/N).³⁵

O efeito piezoelétrico pode ser encontrado em materiais como o quartzo, cerâmicas e polímeros. Os dispositivos *energy harvest*, por exemplo, baseiam-se em cerâmicas piezoelétricas com alto valor de d_{33} , tais como o Titanato de Bário (BaTiO_3) e o PZT³⁵.

Atualmente, grupos de pesquisa empenham-se nos estudos de partículas crescidas unidimensionalmente (1D), considerando o controle do tamanho e forma das partículas a chave para otimizar o uso de materiais já existentes, abrindo espaço para novos dispositivos com múltiplas funções. Os materiais com propriedade piezoelétrica são bastante influenciados por este controle, pois alguns materiais apresentam tal propriedade quando crescidos em morfologia 1D, como é o caso do óxido de zinco (ZnO)³⁶, por exemplo. Compostos a base de nióbio apresentam a propriedade piezoelétrica melhorada quando crescidos 1D, como é o caso do NaNbO_3 , sendo aplicado em nanogeradores piezoelétricos.³⁷

2.5. Luminescência

Existem vários tipos de luminescência que diferem-se entre si pela energia utilizada para a excitação eletrônica³⁸. Dentre os tipos de luminescência, tem-se a fotoluminescência, que consiste no processo de excitação eletrônica por meio de fótons, cujo comprimentos de onda localizam-se na região visível ou ultravioleta do espectro eletromagnético.

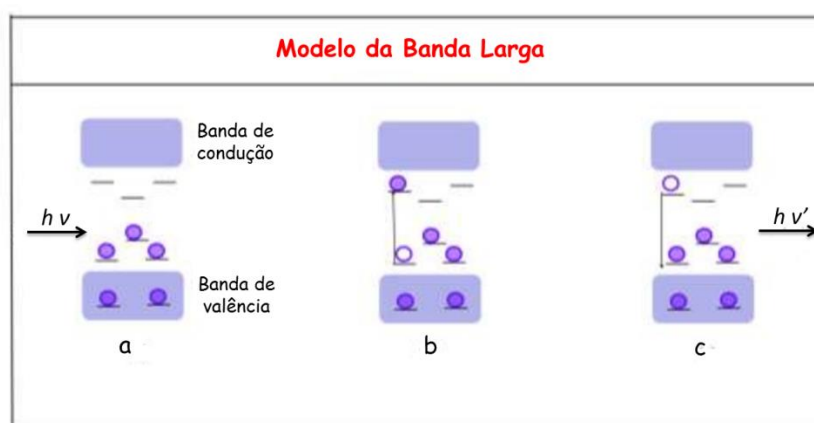
Os primeiros estudos envolvendo fotoluminescência foram executados por Cahan em 1990³⁹, devido a observação de emissão fotoluminescente na região do visível para amostra de Silício poroso⁴⁰.

Em materiais semicondutores, como o caso do NaNbO_3 , a fotoluminescência origina-se da transição eletrônica entre a Banda de Valência (BV) e a Banda de Condução (BC). Em isolantes, a presença de dopantes, como íons de metais de transição ou terra rara são inseridos no material, originando uma linha de emissão com comprimento de onda característico da emissão do elemento inserido⁴¹.

Um modelo bastante utilizado para explicar a fotoluminescência em materiais do tipo perovskita, é o Modelo da Banda Larga⁴⁰, que infere que existem estados

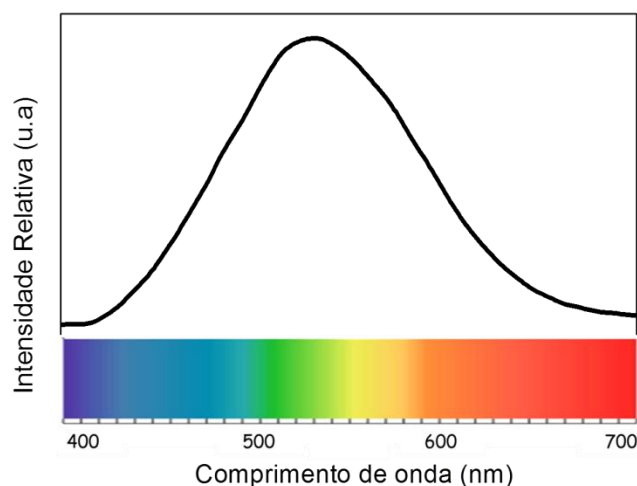
intermediários localizados entre as bandas (Figura 4a), associados a defeitos estruturais existentes no material. Durante a excitação eletrônica, os elétrons ocupam níveis próximos a banda de valência (Figura 4b) e são excitados para níveis abaixo da banda de condução (Figura 4c). O retorno dos elétrons para o estado fundamental produz energia na forma de emissão fotoluminescente, originando uma banda larga de emissão que abrange grande parte do espectro eletromagnético, conforme ilustra a Figura 5.

Figura 4: Representação esquemática do Modelo da Banda Larga.



Fonte: Adaptado da referência 40, 2015.

Figura 5: Representação da Banda Larga de emissão fotoluminescente.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

Alguns materiais podem combinar a propriedade piezoelétrica com a fotoluminescência, sendo conhecidos como piezofotônicos ⁴². O efeito piezofotônico deve-se à deformação causada pela pressão da onda eletromagnética da luz na

estrutura cristalina de certos materiais e assemelha-se ao efeito piezoelétrico. Nos materiais piezofotônicos a transferência de energia envolve a estrutura cristalina do material possibilitando a conversão da energia mecânica da onda eletromagnética da luz em energia elétrica que é recebida pelos elétrons da banda de valência do material causando a excitação de elétrons que durante o decaimento emite luz em diferentes frequências. Esta luz emitida pode deformar mecanicamente o material e recomençar o processo, isto faz com que o efeito piezofotônico torne-se mais complexo por relacionar dois tipos de energia, a energia mecânica (proveniente da onda eletromagnética), e a energia de quantum (energia emitida pelo decaimento ou absorvida na excitação) ⁴².

A literatura é vasta em trabalhos envolvendo a propriedade piezoelétrica de materiais relacionados com o NaNbO_3 , porém a quantidade de trabalhos que explora a propriedade fotoluminescente do material é bem inferior, sendo a maioria sobre NaNbO_3 dopados com lantanídeos ^{43, 44, 45, 46, 47}. A propriedade fotoluminescente de filmes de NaNbO_3 obtidos pelo método de deposição por eletroforese foi recentemente reportado por Teixeira e colaboradores ²⁸, relatando a influência das características das partículas de NaNbO_3 na propriedade fotoluminescente dos filmes.

2.6. Compósitos

No passado, as Eras e o progresso das civilizações eram marcados pelos materiais desenvolvidos para o uso cotidiano. A fabricação artesanal de tecidos flexíveis e a fiação de fibras como o algodão, o linho e a juta foram um grande avanço quando comparado às peles de animais utilizadas como vestimenta dos povos antigos. Dessa forma, os recursos naturais foram largamente utilizados, aparecendo assim os primeiros compósitos. Paredes reforçadas com feixes de palha para reforçar as estruturas das casas, bem como arcos e carroças confeccionados pela junção de pedaços de pau, ossos e chifres de animais foram elaborados com os recursos da época para uso pessoal. Esses compósitos antigos foram mais tarde substituídos por materiais mais resistentes, como madeiras e metal. ³

Com isso, a crescente busca por materiais que combinassem propriedades, levou ao desenvolvimento de novos materiais com propriedades superiores às

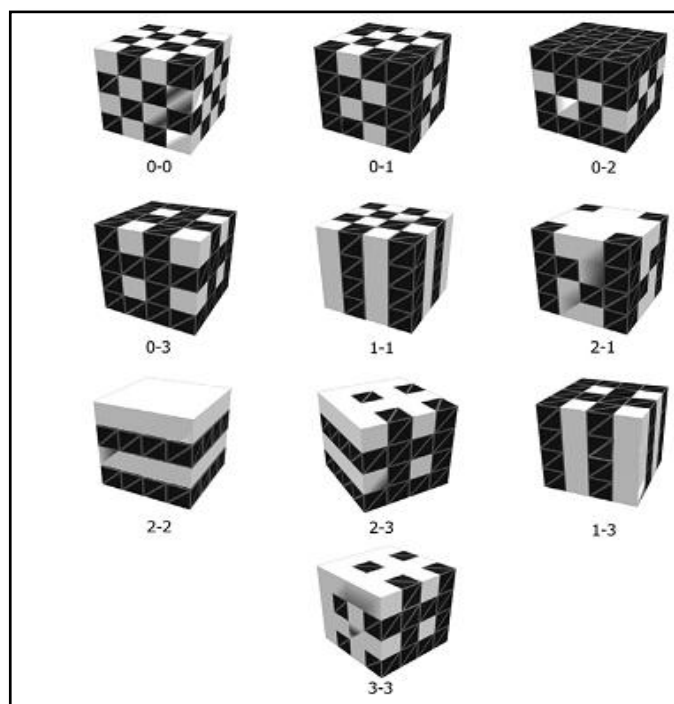
apresentadas pelos materiais individualmente. Os compósitos enquadram-se nesta classe, e possuem diversas aplicações, substituindo materiais convencionais.³

Atualmente, as novas aplicações de materiais piezoelétricos requerem a combinação da propriedade piezoelétrica com outras propriedades. Sendo assim, cresce as pesquisas por materiais que combinem essas propriedades e seus respectivos métodos de processamento ⁴⁸. Transdutores piezoelétricos, por exemplo, requerem a combinação da alta constante piezoelétrica, baixa densidade e alta flexibilidade mecânica. Cerâmicas piezoelétricas apresentam alto valor de coeficiente piezoelétrico, mas são rígidas e quebradiças, não apresentando nenhuma flexibilidade. Polímeros possuem a vantagem de apresentar excelentes propriedades mecânicas, como a flexibilidade, e a desvantagem de apresentar baixas propriedades elétricas, tais como condutividade e constante dielétrica, por exemplo. Porém a formação de materiais compósitos pela dispersão de partículas cerâmicas em matriz polimérica podem originar materiais com propriedades superiores às apresentadas pelos materiais individualmente, devido a combinação das excelentes propriedades elétricas das cerâmicas com as propriedades mecânicas dos polímeros ⁴⁸.

Outra aplicação para materiais compósitos piezoelétricos é o uso em dispositivos *energy harvest* (nanogeradores de energia). Nesses dispositivos, a tensão mecânica necessária para que ocorra o efeito piezoelétrico é proveniente da movimentação do corpo humano, tais como o ato de caminhar, nadar e os alongamentos musculares ^{49,50}.

Um parâmetro importante a ser considerado quando discutimos sobre compósitos são os padrões de conectividade que compreendem a maneira com que as partículas cerâmicas encontram-se organizadas na matriz polimérica. Os primeiros padrões de conectividade foram desenvolvidos por Skinner e colaboradores ⁵¹ e Newnham e colaboradores ⁵². Existem 10 padrões de conectividade para sistemas com duas fases, como os compósitos, nos quais cada fase pode estar conectada a outra em zero, uma, duas ou três dimensões, conforme ilustra a Figura 6.

Figura 6: Representação dos 10 padrões de conectividade para os compósitos.



Fonte: Akdogan e colaboradores, 2005⁵³

Internacionalmente, a nomenclatura para referir-se aos padrões de conectividade são (0-0), (0-1), (0-2), (0-3), (1-1), (1-2), (1-3), (2-3) e (3-3). O primeiro dígito entre parênteses refere-se à conectividade da fase cerâmica, e o segundo dígito corresponde à conectividade da fase polimérica⁵³. Baseado no conceito de conectividade tem-se desenvolvido um conjunto de compósitos que apresentam maior eficiência da utilização da propriedade piezoelétrica do que a apresentada pela fase cerâmica isolada.

Além de possibilitar o uso de partículas cerâmicas com diferentes morfologias em sua composição, compósitos com conectividade 0-3 apresentam as vantagens de serem de fácil obtenção, apresentarem grande flexibilidade e possuírem coeficiente piezoelétrico relativamente alto. Em um compósito 0-3 as partículas cerâmicas estão dispersas na matriz polimérica que está auto-conectada nas três dimensões, não havendo contato entre os grãos cerâmicos. No entanto, há a dificuldade de obtenção de compósitos 0-3 com alta concentração de cerâmica. Isto deve-se ao fato da alta concentração de partículas promoverem uma mistura de conectividade devido a percolação entre as partículas, além da diminuição na flexibilidade dos compósitos.

Fuzari Jr e colaboradores ⁵⁴ estudaram as propriedades mecânicas de compósitos 0-3 de partículas cerâmicas de PZT recobertas com um polímero condutor e imersas em matriz polimérica de PVDF (fluoreto de polivinilideno). Adokan e colaboradores ⁵³ abordam sobre compósitos piezoelétricos com diferentes padrões de conectividades, entre eles os compósitos 0-3, bem como seus componentes e propriedades.

2.7. PVDF (Fluoreto de Polivinilideno)

PVDF é um polímero piezoelétrico de cadeia linear com excelentes propriedades mecânicas, bastante empregado na confecção de compósitos entre cerâmicas e polímeros, além de apresentar resistência ao ataque de vários produtos químicos. Quando submetido a uma tensão mecânica, pode gerar variação de cargas em sua superfície sem haver a necessidade de fontes adicionais de energia. Este polímero consiste em moléculas formadas por átomos de carbono ligados a hidrogênio e flúor intercaladamente $(-H_2C-F_2)_n$ com peso molecular igual a 105 g.mol^{-1} e densidade $\approx 1,9 \text{ g.cm}^{-3}$.

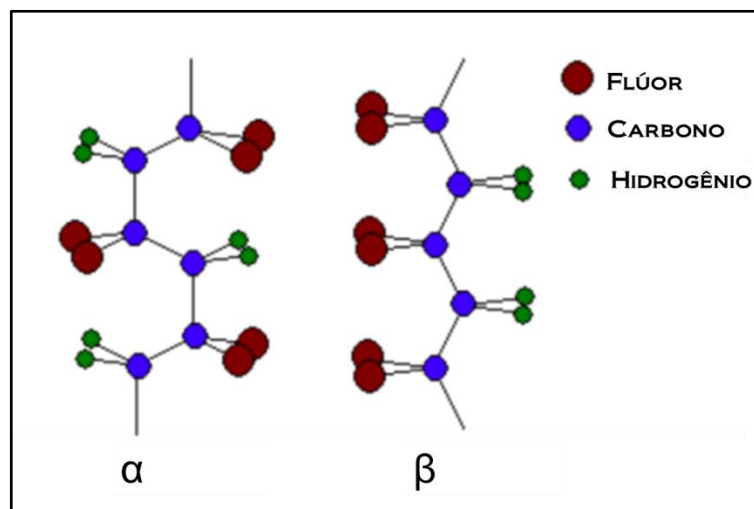
Devido à diferença de eletronegatividade dos átomos de hidrogênio, este polímero apresenta dipolos permanentes, aproximadamente perpendiculares à direção de suas cadeias. Este polímero apresenta polimorfismo, sendo encontrado em quatro fases: α , β , γ e δ , sendo a fase β bastante utilizada em dispositivos flexíveis que necessitem de resposta elétrica, por apresentar bom coeficiente piezoelétrico e as fases γ e δ são fases menos comuns. A aplicação de energia mecânica, térmica ou elétrica pode proporcionar a interconversão entre as fases ⁵⁵.

Algumas propriedades como baixa temperatura de fusão garantem ao PVDF fácil processamento por fusão ou mistura mecânica. A fase mais comum do PVDF é a fase apolar α , onde as cadeias encontram-se em uma estrutura com moléculas dispostas de forma helicoidal que proporciona maiores distâncias entre os átomos de flúor, e resulta em momentos dipolares paralelos, mas em direções opostas. A fase β pode ser obtida pelo estiramento mecânico da fase α em condições adequadas de temperatura entre 80 e 100°C⁵⁵. A Figura 7, ilustra as conformações das fases α do β do PVDF.

Para a formação dos compósitos, apesar da fase β apresentar propriedade piezoelétrica, a fase do PVDF utilizada será a fase α , pois devido ao fato desta fase

não apresentar polarização espontânea, a mesma não irá interferir nas propriedades das partículas cerâmicas de NaNbO_3 utilizadas para a formação do compósito.

Figura 7: Estrutura α e β do PVDF.



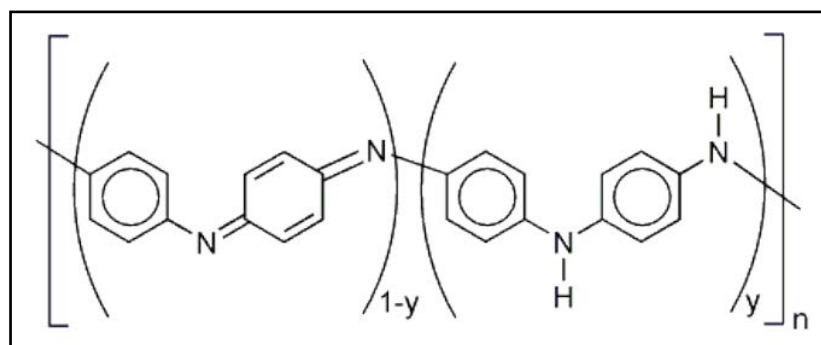
Fonte: Adaptado de Guimarães, 2013.⁵⁶

2.8. Polianilina (PAni): Polímero Condutor

Devido diferença dielétrica entre a alta permissividade elétrica das partículas cerâmicas e a baixa permissividade elétrica da matriz polimérica, o processo de polarização dos compósitos torna-se difícil. Uma alternativa para superar tal deficiência, é a inclusão de uma terceira fase ao compósito, sendo esta, uma fase semicondutora. Diversos trabalhos abordam o uso da PAni atuando como esta terceira fase, melhorando a condutividade e outras propriedades de compósitos^{57, 58}.

A fórmula base da anilina constitui-se por unidades oxidadas e reduzidas dos átomos de nitrogênio, repetidas e alternadas ao longo da cadeia polimérica, que correspondem às estruturas iminas e aminas, conforme ilustra a Figura 8, onde y representa a fração de unidades reduzidas, e $1-y$ a fração de unidades oxidadas.

Figura 8: Representação da fórmula geral da PANi.

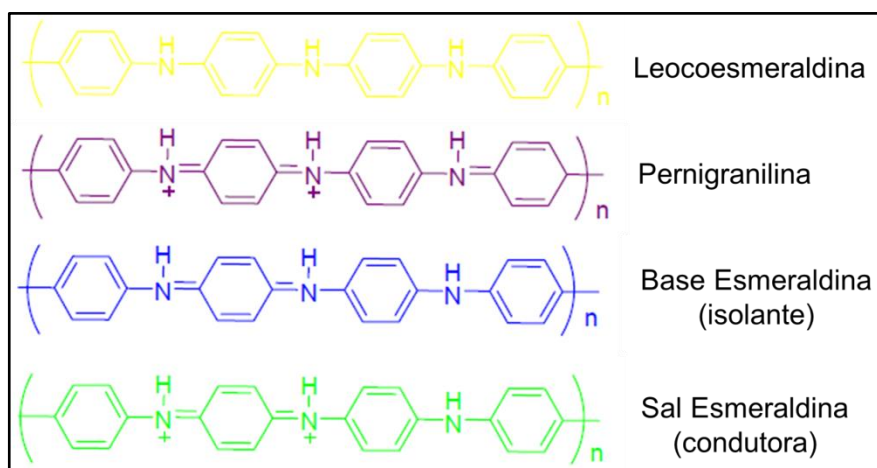


Fonte: Adaptado de Dutra, 2014.⁵⁹

A forma da PANi totalmente reduzida ($y=1$) é conhecida como Leucoesmeraldina e a forma oxidada ($y=0$) chama-se Pernigranilina. Também existe a forma 50% oxidada ($y=0,5$) denominada de base Esmeraldina, sendo esta, a fase mais estável e isolante. Apesar de isolante, a base Esmeraldina pode ser protonada através da reação com ácidos fortes, como o HCl, produzindo o sal esmeraldina e tornando-se condutiva. O processo inverso da protonação pode ser feito pela reação da PANi em meio alcalino, fazendo com que a mesma volte a ser isolante devido ao processo de desprotonação.

Cada estado de oxidação da PANi apresenta coloração característica, sendo amarela para a forma Leucoesmeraldina, púrpura para a Pernigranilina, azul para a base Esmeraldina e verde para o sal Esmeraldina, conforme ilustra a Figura 9:

Figura 9: Cores características das diferentes formas da PANi.



Fonte: Adaptado de Augusto, 2009⁶⁰.

3. Materiais e Métodos

3.1. Obtenção das partículas *lead-free* de NaNbO_3 via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas.

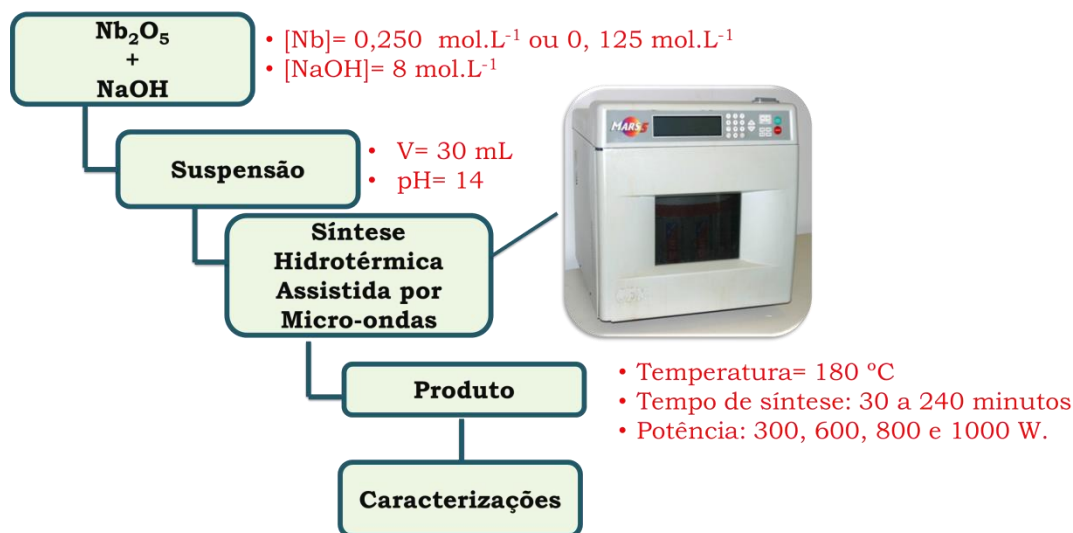
Reagentes e Método: Para a obtenção dos pós de NaNbO_3 foram utilizados Nb_2O_5 (Alfa Aesar 99%) e NaOH (Qhemis). Preparou-se 30 mL de uma suspensão contendo Nb_2O_5 e NaOH . Em seguida, a suspensão foi colocada em frascos de politetrafluoretileno, TEFLON (XP-1500), com capacidade para 90 mL. Os frascos adequadamente fechados foram levados ao digestor micro-ondas da marca CEM-Corp. modelo MARS-5. O equipamento trabalha em frequência de 2,45 GHz e pode ser operado a um nível de potência entre 0-100% de 300, 600 ou 1200 W. Foram realizadas sínteses com $[\text{NaOH}] = 8 \text{ mol.L}^{-1}$ a temperatura fixa de 180°C , variando o tempo de síntese, concentração de nióbio e potência de irradiação de micro-ondas. As condições de obtenção das partículas de NaNbO_3 encontram-se listadas na Tabela 1, onde foi adotada a sigla NN para a abreviação de niobato de sódio. Após a síntese os precipitados foram lavados com água destilada até atingir o $\text{pH}=7$, em seguida secos à temperatura ambiente e devidamente caracterizados. O fluxograma representado pela Figura 10 ilustra o procedimento experimental para a obtenção das partículas de NaNbO_3 .

Tabela 1: Condições utilizadas para a realização da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas.

Amostra	[Nb]= mol.L⁻¹	Tempo de síntese (minutos)	Potência de irradiação de micro-ondas (W)
NN1	0,250	30	300
NN2	0,250	60	300
NN3	0,250	120	300
NN4	0,250	180	300
NN5	0,250	240	300
NN6	0,125	30	300
NN7	0,125	60	300
NN8	0,125	120	300
NN9	0,125	180	300
NN10	0,125	240	300
NN11	0,250	30	600
NN12	0,250	60	600
NN13	0,250	90	600
NN14	0,250	30	800
NN15	0,250	60	800
NN16	0,250	90	800
NN17	0,250	30	1000
NN18	0,250	60	1000
NN19	0,250	90	1000

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

Figura 10: Fluxograma ilustrando o procedimento experimental para a obtenção dos produtos da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas.

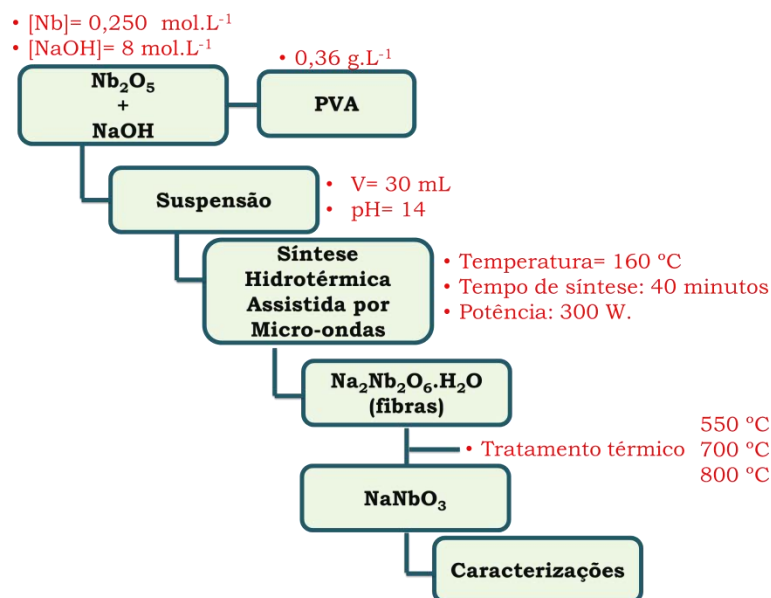


Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

3.1.2. Obtenção das partículas de NaNbO_3 na forma de fibras.

A síntese das partículas na forma de fibras foi realizada com a inserção de PVA $0,36 \text{ g.L}^{-1}$ ao meio reacional. A síntese foi realizada pelo tempo de 40 minutos à temperatura de 160°C e potência de radiação de micro-ondas igual a 300 W . Após seco, o produto constituinte de fibras de $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foi submetido a tratamento térmico pelo tempo de 4 horas a temperaturas de 550°C , 700°C e 800°C , conforme fluxograma ilustrado pela Figura 11.

Figura 11: Fluxograma ilustrando a etapa de obtenção de NaNbO_3 na forma de fibras.



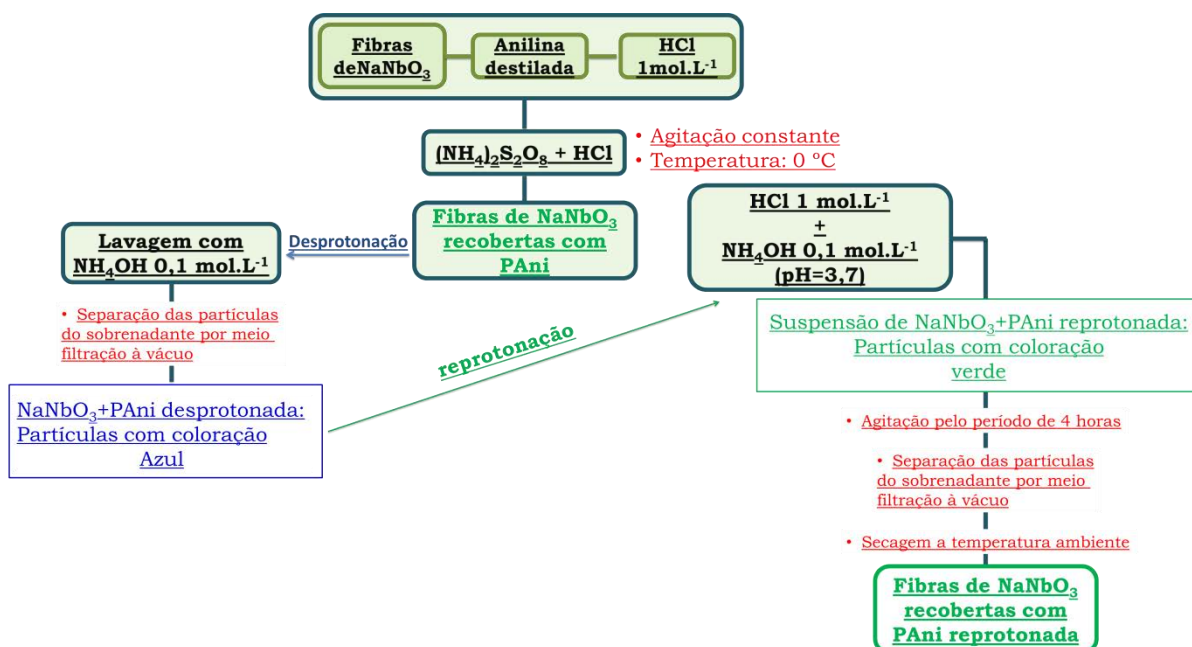
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

3.1.3. Modificação da superfície das partículas de NaNbO_3 por meio de recobrimento parcial com PANi.

Para a modificação da superfície, foram utilizadas as partículas na forma de fibras. A anilina usada para o processo foi destilada a fim de eliminar moléculas foto-oxidadas. O recobrimento foi realizado utilizando 60 mL de HCl (1 mol.L^{-1}) e 3 g de anilina destilada para 6 g de NaNbO_3 . Esta suspensão foi submetida a ultrassom por cerca de 2 horas a fim de promover a homogeneização. Feito isto, a suspensão foi colocada em um béquer contendo 0,096 g de persulfato de amônio e 40 mL de HCl (1 mol.L^{-1}) sob agitação e temperatura controlada de 0°C pelo período de 2 horas. A mistura originada por esta etapa teve cor esverdeada, característica da PANi protonada conhecida como esmeraldina. As partículas recobertas foram submetidas ao processo de desprotonação através da lavagem com NH_4OH ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), sendo que nesta etapa observa-se a mudança da coloração verde para azul. A separação das partículas do sobrenadante foi feita por filtração a vácuo. As partículas recobertas com a PANi desprotonada (azul) foram submetidas a uma protonação controlada (reprotonação). Nesta etapa colocou-se as partículas de $\text{NaNbO}_3/\text{PANi}$ desprotonadas em uma solução de $\text{pH}=3,7$ obtida pela mistura de HCl (1 mol.L^{-1}) e NH_4OH ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), como auxílio do pHmetro. Em seguida, deixou-se esta suspensão agitando por um período de 12 horas para garantir o recobrimento das partículas pela PANi. Por fim, as partículas $\text{NaNbO}_3/\text{PANi}$ -reprotonada foram

separadas do sobrenadante por filtração à vácuo e secas a temperatura ambiente. O processo de reprotonação do material desprotonado, faz com que as partículas sejam parcialmente recobertas por PANi, originando caminhos condutores entre as fibras de NaNbO_3 . A Figura 12, ilustra as etapas de modificação da superfície das fibras de NaNbO_3 .

Figura 12: Fluxograma ilustrando o recobrimento das fibras de NaNbO_3 com PANi reprotonada.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015

3.2. Obtenção dos compósitos de NaNbO_3 /PVDF

Os filmes compósitos foram obtidos com fração volumétrica de NaNbO_3 igual a 30%, 40%, 50% e 60%. A relação massa de NaNbO_3 /PVDF foi calculada com base na equação 1, onde m é a massa e ρ é a densidade. Os subscritos c e p referem-se à cerâmica e ao polímero, respectivamente, e Φ_c é a fração volumétrica da cerâmica:

$$m_c = \frac{m_p \rho_c}{\rho_p} \frac{\Phi_c}{1 - \Phi_c} \quad (1)$$

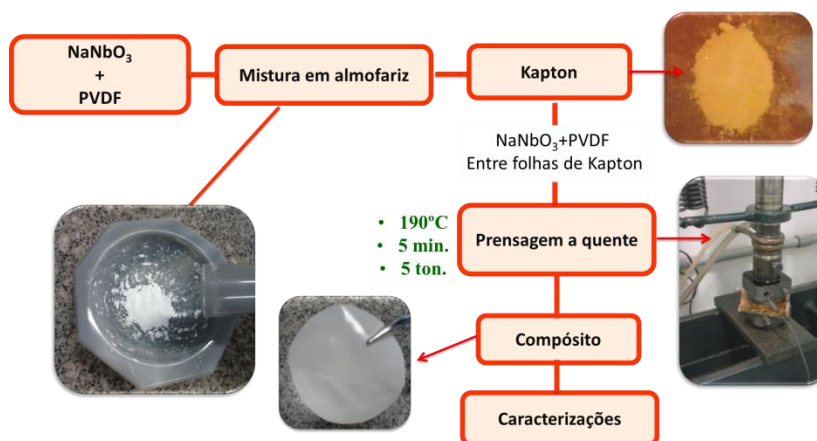
Para a obtenção dos compósitos, foram utilizadas as partículas de NaNbO_3 tanto na forma de fibras (com e sem recobrimento com PANi desprotonada) e na forma de cubos. Para os compósitos obtidos utilizando fibras recobertas com PANi

reprotonada, foram utilizadas somente as frações volumétricas de cerâmica igual a 30%, 40%.

As respectivas massas calculadas de NaNbO_3 e PVDF foram misturadas em um almofariz até a homogeneização. Após isto, a mistura foi colocada entre folhas de Kápton e prensada a 190 °C durante 5 minutos a uma pressão de 5 MPa. O fluxograma representado pela Figura 13 ilustra as etapas do processamento dos compósitos.

Para a denominação dos compósitos, foram utilizadas as seguintes siglas: CbNN x% (para os compósitos obtidos à partir das partículas cúbicas de NaNbO_3), FbNN x% (para os compósitos obtidos à partir de fibras de NaNbO_3) e FbNN x%-PAni rep (para os compósitos obtidos à partir das fibras recobertas com PAni-reprotonada.). A representação x% indica a fração volumétrica da fase cerâmica imersa na matriz polimérica, sendo 30%, 40%, 50% e 60%.

Figura 13: Fluxograma referente às etapas de processamento dos compósitos.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

3.3. Técnicas de Caracterização

3.3.1. Difração de raios X (DRX)

A formação e identificação das fases cristalinas, em função das variáveis do processamento foram acompanhadas mediante difratometria de raios X. Para isso, utilizou-se um difratômetro de raios X modelo Rigaku Rotaflex com ânodo rotatório, modelo rint 2000 com radiação K de cobre, monocromatizada por cristal de grafite (LIEC-Unesp IQ-Araraquara). A velocidade de condição de varredura usada foi de 3 segundos a cada 0,02 graus.

3.3.2. Espectroscopia Micro-Raman

A espectroscopia micro-Raman é uma técnica não destrutiva utilizada para adquirir informações estruturais como arranjo atômico e ordenação cristalina de um material a curta distância. Neste tipo de análise, o espectrômetro encontra-se acoplado a um microscópio óptico, possibilitando que uma região específica seja analisada. Neste trabalho, as análises foram realizadas utilizando um espectrômetro iHR550 (Horiba Jobin-Yvon, Japan) acoplado a um detector CCD e a um laser de íons argônio (Melles, Griot, USA), operado a 514,5 nm com potência máxima de 200 mW.

3.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (MEV-FEG)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) baseia-se na interação de um fino feixe de elétrons de alta energia com a superfície da amostra. A penetração dos elétrons na superfície da amostra faz com que ocorra interação com os átomos constituintes da amostra resultando na emissão de elétrons ou fótons. Uma parte desses elétrons emitidos é coletada pelos detectores, que de modo análogo a um tubo de raios catódicos produz a imagem da superfície da amostra. As amostras observadas por MEV-FEG foram preparadas a partir de uma suspensão das partículas em álcool isopropílico, submetidas à ondas ultrassônicas, e depositadas sobre substrato de silício. Foram utilizados para a análise das partículas microscópios da marca JEOL JSM 7500F Field Emission Scanning Electron Microscope (LIEC-Unesp IQ-Araraquara).

3.3.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) associada com difração de área selecionada e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução possibilita a caracterização morfológica e cristalográfica dos materiais. Com o uso da difração de área selecionada é possível conhecer a estrutura cristalina e a direção de crescimento de nanoestruturas. Já, a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução possibilita a caracterização detalhada das amostras em escala atômica, permitindo observar os planos atômicos dos materiais além de identificar defeitos como contornos de grão, linhas de discordância e falhas de empilhamento.

A preparação das amostras para as análises, as amostras foram suspensas em álcool isopropílico e depositadas em grades de cobre recobertas com filme de carbono. O equipamento utilizado foi um microscópio Phillips, modelo CM 200, equipado com EDX e peça polar que possibilitar obter imagens de alta resolução (LIEC-Unesp IQ-Araraquara).

3.3.5. Espectroscopia de Fotoluminescência

As propriedades fotoluminescentes de uma amostra dependem de sua estrutura cristalina e de suas propriedades eletrônicas, incluindo ordenação e presença de impurezas e defeitos estruturais. Estas imperfeições podem ser atômicas ou moleculares e suas características dependem da sua natureza e estrutura, bem como dos estados eletrônicos do sólido. Os estados eletrônicos relacionam-se com a estrutura de bandas do sólido. Os espectros de fotoluminescência foram coletados através de um sistema monocromador Thermal Jarrel-Ash Monospec 27 e um fotomultiplicador Hamamatsu R446, com comprimento de onda para excitação igual a 350 nm com laser de íons kriptônio (Coherent Innova), com potência mantida a 550 mW. (IFSC/USP- São Carlos).

3.3.6. Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta-visível (UV-Vis).

Através da análise de absorção do ultravioleta-visível foi possível determinar o valor do *band-gap* óptico do material, com base na teoria de Kubelka-Munk. Para a realização da espectroscopia na região do UV-visível foi utilizado um equipamento Cary 5G (USA) (LIEC- Departamento de Química da UFSCar).

3.3.7. Espectroscopia na região do infra-vermelho por transformada de Fourier (FT-IR).

As medidas de FT-IR foram realizadas utilizando um espectrofotômetro NEXUS 670, Nicolet Instrument Corporation, com faixa de análise de 2000 a 400 cm^{-1} . (Departamento de Física e Química-FEIS-Ilha Solteira)

3.3.8. Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).

A análise TG/DTA foi realizada a fim de avaliar as melhores condições de tratamento térmico para a obtenção das partículas de NaNbO_3 na forma de fibras à

partir do $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Para isto, utilizou-se um equipamento Netszch- Thermische Analyse com unidade de força PU 1.851.01 e com controlador TASC 414/2. (LIEC- Unesp IQ-Araraquara)

3.3.9. Espectroscopia de Impedância

As medidas de espectroscopia de impedância foram realizada para prover informações a respeito da condutividade e constante dielétrica dos compósitos. As análises realizadas a temperatura ambiente, mediram as propriedades elétricas ac das amostras, na faixa de 1,0 Hz a 1,0 MHz, utilizando um equipamento potenciostato galvanostato Metrohm-Autolab do tipo PGSTAT128N. (LIEC- Instituto de Química-UNESP-Araraquara).

3.3.10. Polarização

Para executar a medida piezoelétrica, os compósitos foram polarizados durante 1 hora, utilizando uma fonte de alta tensão (Trek Model 610 C) à temperatura de 90°C. A aplicação do campo elétrico foi feitas com as amostras imersas em óleo de silicone, sendo que após o tempo de 1 hora, o compósito foi resfriado à temperatura ambiente ainda sob a influência do campo, para evitar a despolarização do material após a retirada do campo aplicado.

A polarização das amostras foi realizada utilizando um campo elétrico DC de 8 MV/m, sendo a relação entre o campo elétrico e a tensão aplicada para cada amostra, dada por:

$$E = V/l \quad (2)$$

Na equação 2, E representa o valor do campo elétrico aplicado, l a espessura do compósito e V a tensão elétrica aplicada. Esta etapa foi realizada no Departamento de Física e Química-FEIS-Ilha Solteira.

3.3.11. Coeficiente Piezoelétrico Longitudinal d_{33}

A atividade piezoelétrica dos compósitos foi estudada através das medidas do coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} . Para isto, utilizou-se um equipamento Pennebaker Model 8000 Piezo d_{33} Tester (American Piezo Ceramics Inc) acoplado a um multímetro 344010 A (Hewlett Packard). A medida foi realizada em 5 pontos

diferentes, a fim de evitar problemas relacionados a não uniformidade para cada amostra, sendo que o valor do d_{33} é calculado pela média dos pontos.

3.3.12. Medidas de Histerese Ferroelétrica

As medidas ferroelétricas foram realizadas em temperatura ambiente, utilizando um equipamento Radiant Technology RT6000 HVA com amplificador de 4000 Volts. As medidas foram realizadas variando a intensidade do campo elétrico aplicado e frequência de aplicação do campo. As medidas foram realizadas no Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química do Instituto de Química-UNESP-Araraquara.

4. Resultados e Discussão

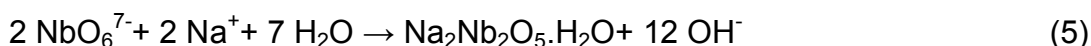
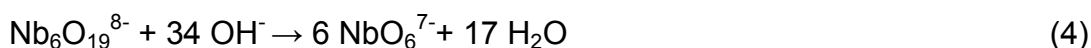
4.1. Obtenção do NaNbO_3

4.1.1. Mecanismo de reação para a formação do NaNbO_3

Decaédros de NbO_7 e octaédros de NbO_6 decorrentes da quebra do reagente Nb_2O_5 são ligados pelos vértices formando íons Lindqvist de $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$, dando origem a diferentes estruturas e composições de niobatos, diretamente relacionadas com as condições utilizadas para a síntese destes materiais.

Os íons $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ presente em solução incorporam íons Na^+ formando microfibras de $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, seguido de rearranjo estrutural e liberação de moléculas de água, originando estruturas de NaNbO_3 de morfologia cúbica⁶¹..

O mecanismo de reação entre Nb_2O_5 e o NaOH para a formação de NaNbO_3 pode ser descrito como mostra as equações de 3 a 6:



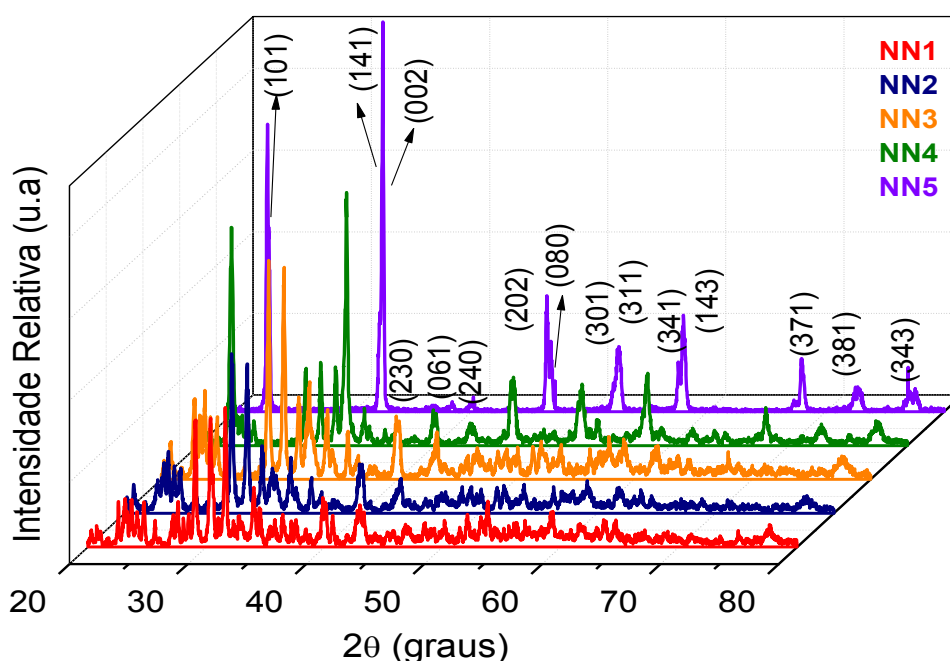
4.1.1.1. Estudo das condições de síntese para a obtenção do NaNbO_3 .

A fim de aperfeiçoar o processamento de partículas *lead-free* de NaNbO_3 , inicialmente fez-se um estudo da influência da concentração de nióbio e do tempo de síntese sobre os produtos da reação entre Nb_2O_5 e NaOH utilizando 300 W. Os difratogramas de raios X ilustrados pelas Figuras 14 e 15, mostram o padrão de difração dos pós obtidos.

A Figura 14, ilustra o difratograma referente aos produtos obtidos partindo da maior concentração de nióbio ($0,250 \text{ mol.L}^{-1}$). Observando a imagem é possível notar que a formação da fase cristalina ortorrômbica do NaNbO_3 pertencente ao grupo espacial P_{bma} , com parâmetros de rede $a=5.5687 \text{ \AA}$, $b= 15.523 \text{ \AA}$ e $c= 5.5047 \text{ \AA}$, conforme a base de dados Joint Committee on Powder Diffraction Standards

(JCPDS) nº 33.1270 é favorecida pelo aumento do tempo de síntese. Para as sínteses realizadas em tempos inferiores a 240 minutos, nota-se a presença de fase cristalina intermediária que diminui com o aumento do tempo de síntese, até não ser mais observada em 240 minutos. Zhu e colaboradores⁶² obtiveram resultados semelhantes em 120 minutos partindo da síntese hidrotérmica convencional, sendo esta, uma fase intermediária metaestável de $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ decorrente da cristalização do NaNbO_3 encontrada na forma de microfibras. Xu e colaboradores verificaram que esta fase possui estrutura cristalina monoclinica, pertencente ao grupo espacial $C_{2/c}$ com parâmetros de rede $a=17,0511 \text{ \AA}$, $b=5,0293 \text{ \AA}$, $c=16,4921 \text{ \AA}$ e $\beta=113,942^\circ$ ⁶¹ podendo ser aplicadas em peneiras moleculares (SOMS, Sandia octahedral molecular sieves). A desidratação do $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ promove a formação da fase perovskita de NaNbO_3 , energeticamente mais estável que o $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ⁶¹.

Figura 14: Difratograma de raios X das amostras obtidas partindo do precursor de maior concentração e 300 W de irradiação micro-ondas (NN 1= 30 min., NN 2= 60 min., NN 3= 120 min., NN 4= 180 min e NN 5= 240 min.)

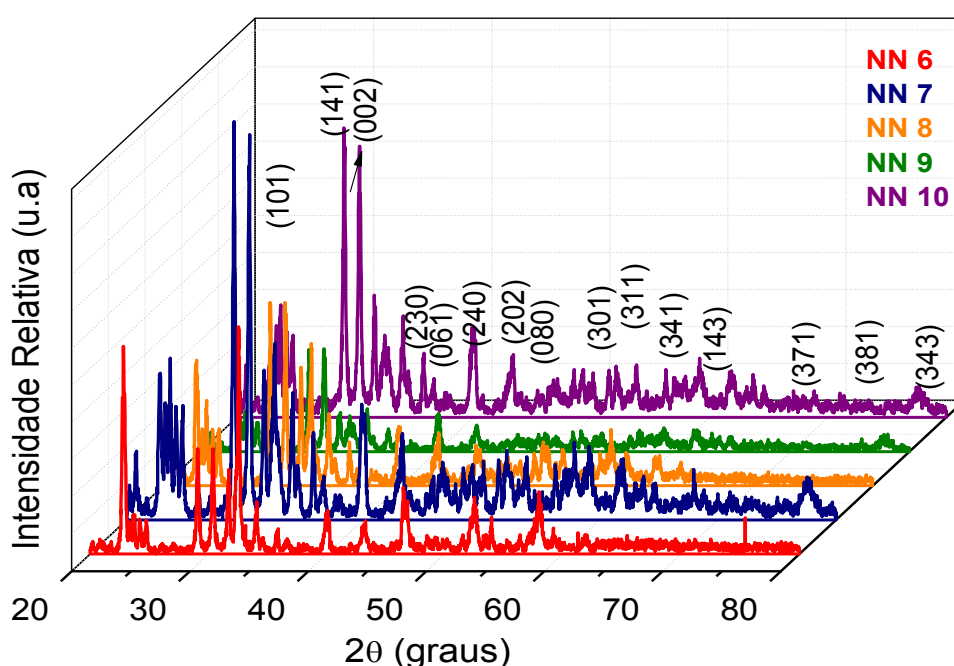


Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

Para os produtos obtidos com menor concentração de nióbio ($0,125 \text{ mol.L}^{-1}$), Figura 15, nota-se que 240 minutos não foram suficientes para a obtenção da fase cristalina pura do NaNbO_3 , notando-se a coexistência da fase ortorrômbica (JCPDS

nº 33.1270) e da fase metaestável $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ para todos os produtos. Isto ocorre devido a concentração de precursor influenciar no grau de supersaturação do sistema durante a cristalização do NaNbO_3 , afetando a cinética química do processo hidrotérmico assistido por micro-ondas, uma vez que o aumento da concentração do precursor aumenta a velocidade de reação, diminuindo assim o tempo para a obtenção da fase pura.

Figura 15: Difratograma de raios X das amostras obtidas partindo do precursor de maior concentração e 300 W de irradiação micro-ondas (NN 6= 30 min., NN 7= 60 min., NN 8= 120 min., NN 9= 180 min e NN 10= 240 min.).



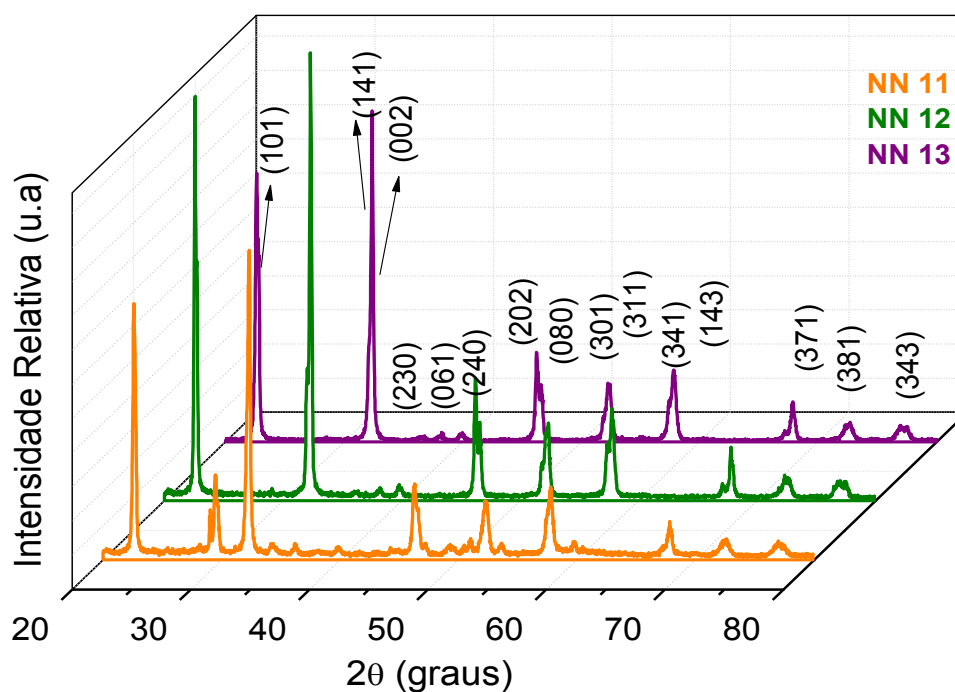
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

De acordo com Wu ⁶³ e colaboradores, sob condições hidrotermais a formação do NaNbO_3 devido a dissolução do Nb_2O_5 em meio alcalino de NaOH é favorecida com o aumento do tempo. À medida que o Nb_2O_5 é dissolvido, íons OH^- são adsorvidos na superfície do Nb_2O_5 , fazendo com que ocorra uma afinidade entre as ligações $\text{Nb}=\text{O}$ e as ligações $\text{O}-\text{H}$, formando $\text{Nb}=\text{O} \cdots \text{OH} \cdots \text{O}=\text{Nb}$.

A fim de estudar a influência da radiação e micro-ondas sobre o tempo de obtenção do NaNbO_3 foram realizadas sínteses com 600, 800 e 1000 W de irradiação micro-ondas. Observando os difratogramas representados pelas Figuras 16, 17 e 18, nota-se que para 600 W e 30 minutos de síntese (Figura 16), ainda há picos referentes a fase $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, e a fase cristalina ortorrômbica pura do

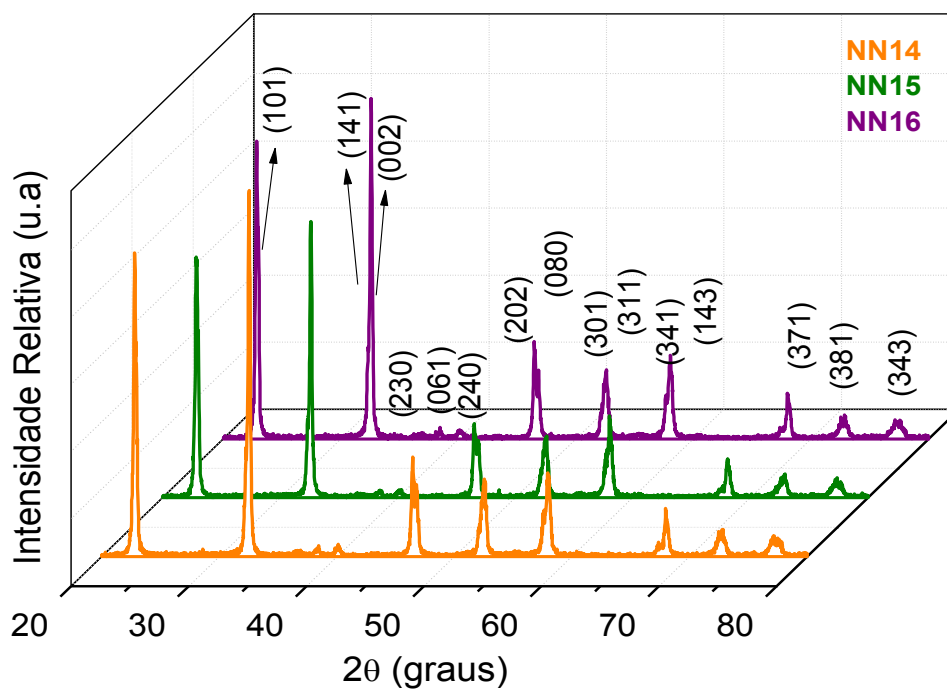
NaNbO_3 é obtida à partir de 60 minutos de síntese. Aumentando a potência de irradiação de micro-ondas para 800 W e 1000 W (Figura 17 e Figura 18), o tempo de cristalização e obtenção da fase pura do NaNbO_3 diminui para 30 minutos.

Figura 16: Difratoograma de raios X das amostras obtidas utilizando 600 W de irradiação micro-ondas (NN 11= 30 MIN., NN 12= 60 min. e NN 13= 90 min.).



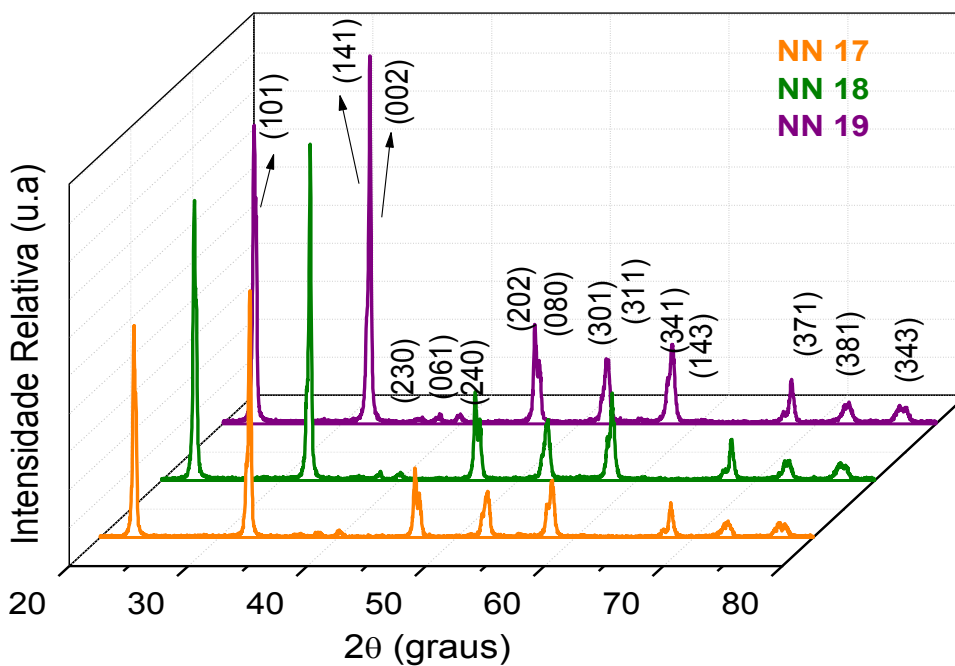
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

Figura 17: Difratoograma de raios X das amostras obtidas utilizando 800 W de irradiação micro-ondas (NN 14= 30 min., NN 15= 60 min. e NN 16= 90 min.).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

Figura 18: Difratoograma de raios X das amostras obtidas utilizando 1000 W de irradiação micro-ondas (NN 17= 30 min., NN 18= 60 min. e NN 19= 90 min.).

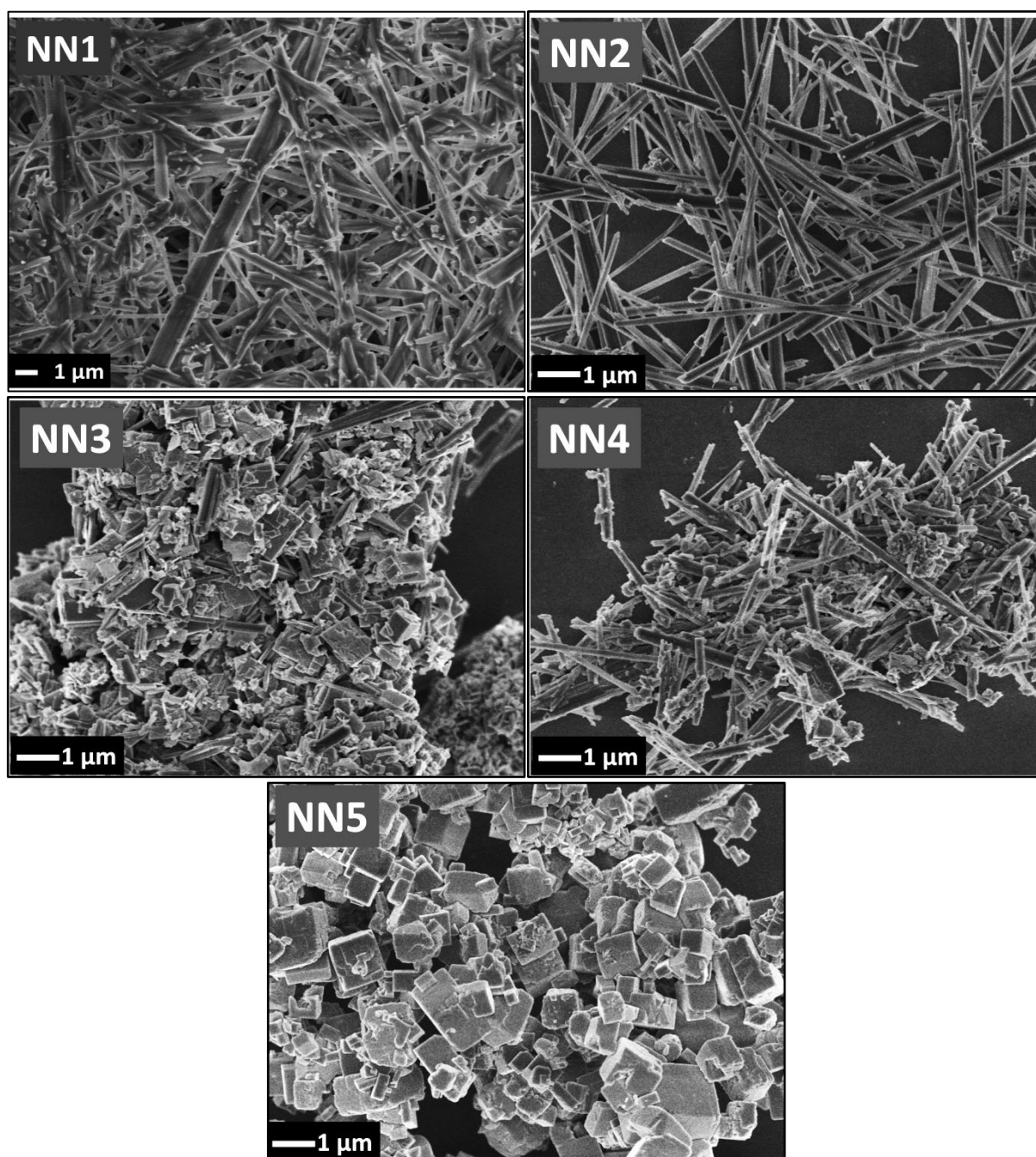


Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

As análises por meio de MEV-FEG mostram as variações morfológicas do material em função de seu processamento.

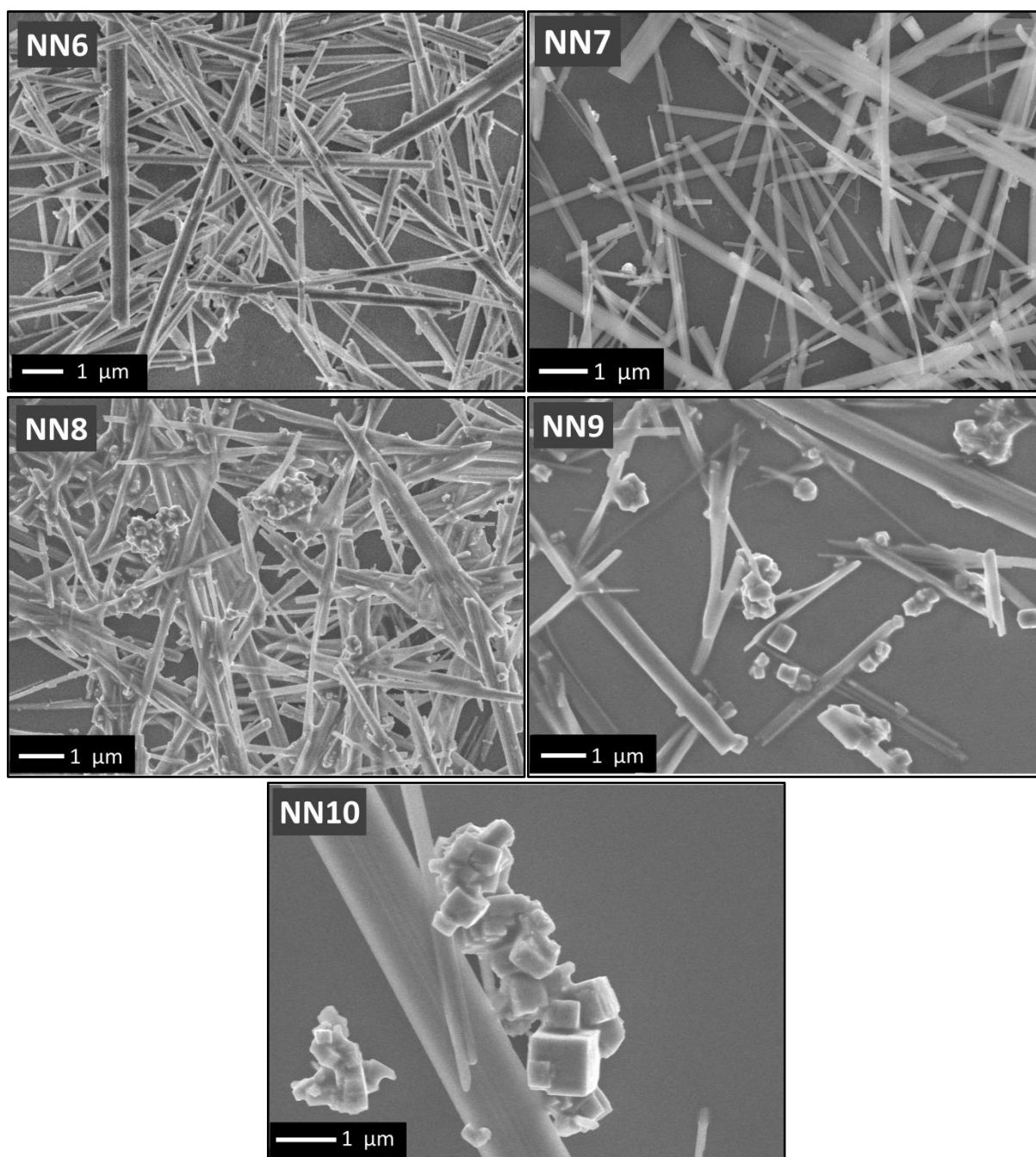
Observando as imagens referentes aos produtos da síntese realizada com maior concentração de precursor com 300 W (Figura 19), em 30 minutos de síntese nota-se a presença de estruturas na forma de fibras aglomeradas, já para 60 minutos também são encontradas fibras, porém mais dispersas. Aumentando o tempo para 120 e 180 minutos, ocorre a diminuição do diâmetro das fibras e a coexistência das mesmas juntamente com estruturas na forma de placas. Para 180 minutos a quantidade de fibras diminui em relação às placas. Quando o tempo de síntese é de 240 minutos, nota-se somente a presença de estruturas com morfologia semelhante a cubos com estreita distribuição de tamanhos. Relacionando as imagens de MEV-FEG com os difratogramas representados pela Figura 14, nota-se que os mesmos corroboram, pois as fibras encontradas em 30 e 60 minutos de síntese são referentes ao $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Com o aumento do tempo de síntese, ocorre a coexistência de fases e de morfologia, uma vez que as estruturas semelhantes a placas encontradas em 120 e 180 minutos referem-se à formação do NaNbO_3 . Aumentando o tempo de síntese para 240 minutos, ocorre a dissolução das fibras e o rearranjo das placas, formando somente estruturas semelhantes a cubos de NaNbO_3 de diferentes tamanhos. Já para as sínteses realizadas com 300 W e menor concentração de precursor (Figura 20) para o maior tempo de síntese, ainda encontra-se a mistura de estruturas de fibras e cubos, resultado este que também corrobora com os difratogramas de raios X (Figura 15) uma vez que este tempo de síntese não foi suficiente para a obtenção da fase pura de NaNbO_3 .

Figura 19: Imagens obtidas com o uso de MEV-FEG das amostras sintetizadas partindo do precursor de maior concentração e 300 W de irradiação micro-ondas (NN1= 30 min., NN2= 60 min., NN3= 90 min., NN4= 180 min. e NN5= 240 min.).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

Figura 20: Imagens obtidas com o uso de MEV-FEG das amostras obtidas partindo do precursor de menor concentração e 300 W de irradiação micro-ondas (NN6=30 min., NN7= 60 min., NN8= 90 min., NN9= 180 min. e NN10= 240 min.).

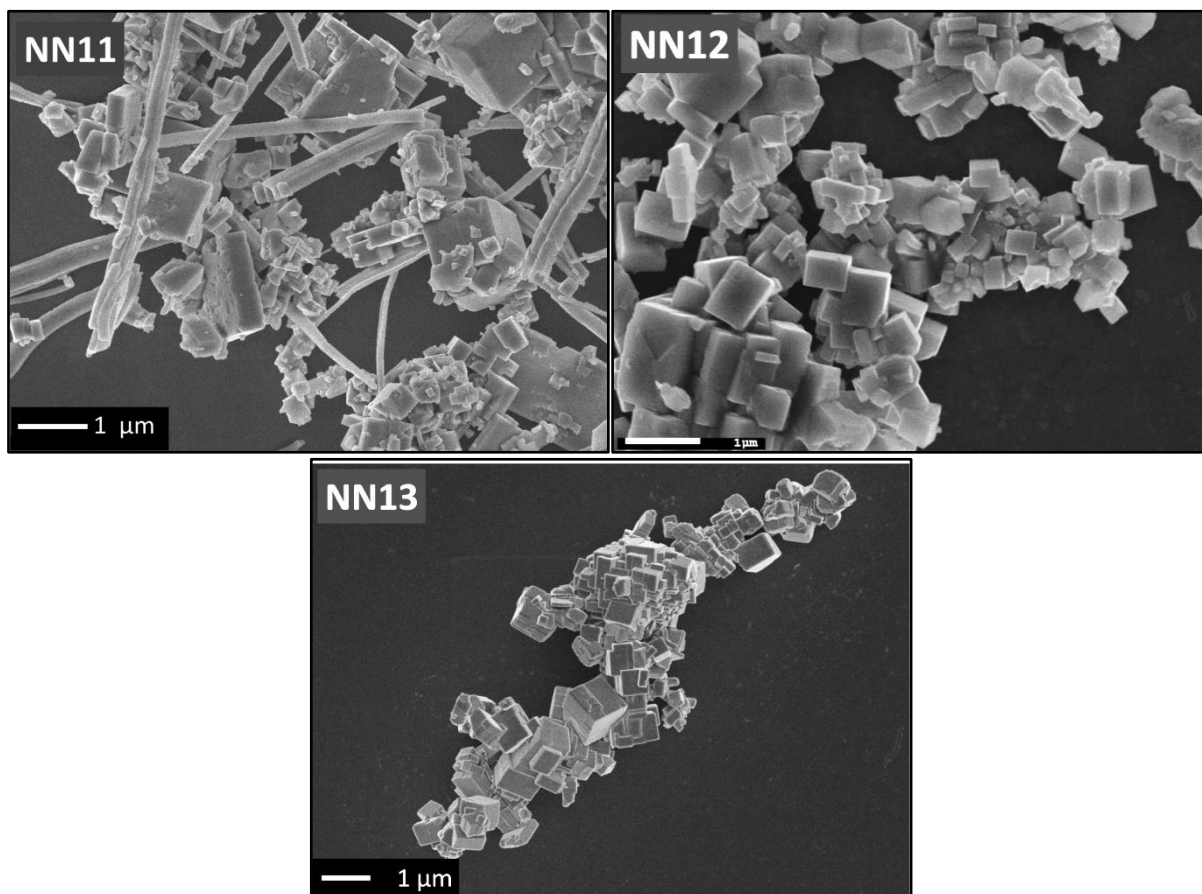


Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

Aumentando a potência de irradiação para 600 W (Figura 21), nota-se que para a síntese realizada em 30 minutos o produto (NN11) apresenta mistura morfológica (fibras e cubos) devido a coexistência da fase cristalina ortorrômbica de NaNbO_3 e sua fase metaestável. Já em 60 minutos de síntese (NN12), observa-se

somente partículas na forma de cubos, assim como o produto obtido em 90 minutos de síntese (NN13).

Figura 21: Imagens obtidas com o uso de MEV-FEG das amostras sintetizadas utilizando 600 W de irradiação micro-ondas (NN11= 30 min., NN12= 60 min. e NN13= 90 min.).

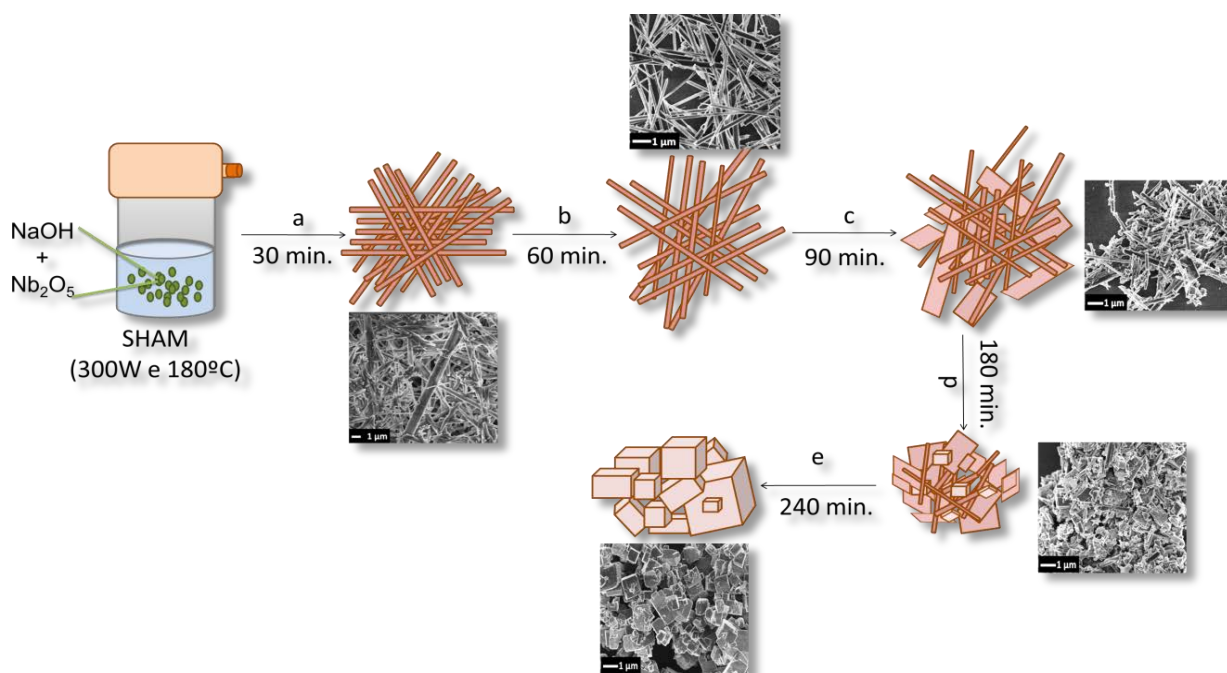


Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

O esquema da cristalização do NaNbO_3 partindo da SHAM utilizando 300 W de irradiação micro-ondas e temperatura de 180°C e maior concentração de precursor pode ser representado pela Figura 22. Após a dissolução dos reagentes em meio hidrotérmico/micro-ondas, ocorre a formação de niobato de sódio metaestável ($\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) na forma de fibras. A princípio, as fibras encontram-se aglomeradas, tornando-se mais dispersas com o passar do tempo de síntese (Figura 22 a e b). Em seguida, o tamanho das fibras diminui, devido a dissolução do produto metaestável, que em seguida cristaliza-se em estruturas de NaNbO_3 organizadas na forma de placas (Figura 22 c e d). No final da síntese, toda a estrutura metaestável foi consumida para formar as placas de NaNbO_3 que rearranjam-se formando

estruturas semelhantes a cubos de NaNbO_3 com estreita distribuição de tamanho (Figura 22 e).

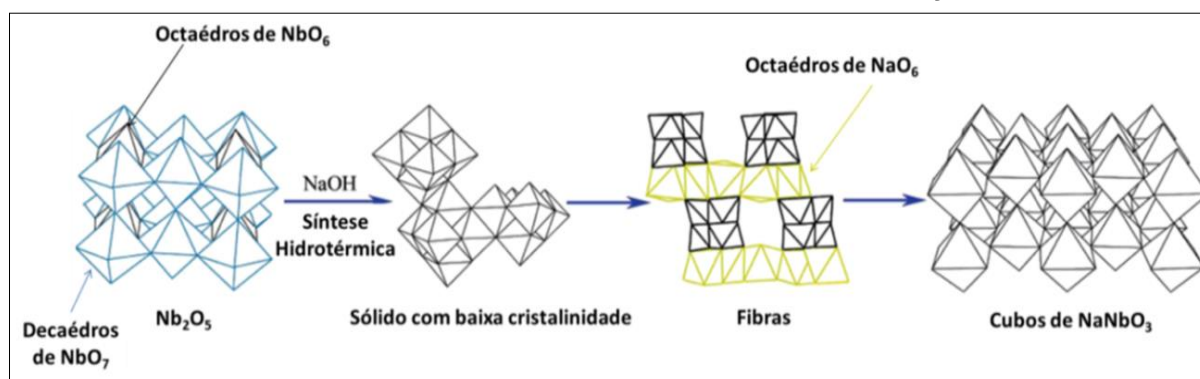
Figura 22: Esquema proposto para a cristalização do NaNbO_3 partindo da síntese SHAM.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

Resultados semelhantes foram obtidos por Zhu e colaboradores⁶² (Figura 23). De acordo com os autores, as estruturas são expressas por poliedros de nióbio e oxigênio, omitindo os cátions Na^+ , exceto para as fibras, onde os octaedros de NaO_6 são representados em amarelo. O NaOH rompe o compartilhamento feito pelos vértices dos octaedros formados por Nb-O do reagente Nb_2O_5 , formando octaedros intermediários que compartilham-se pelas arestas e apresentam baixa cristalinidade. A dissolução destes intermediários de baixa cristalinidade, atua como fonte de octaedros de NbO_6 favorecendo o crescimento do composto metaestável na forma de fibras. Finalmente, as fibras metaestáveis dissolvem-se e os octaedros de NbO_6 assumem a forma cúbica do NaNbO_3 .

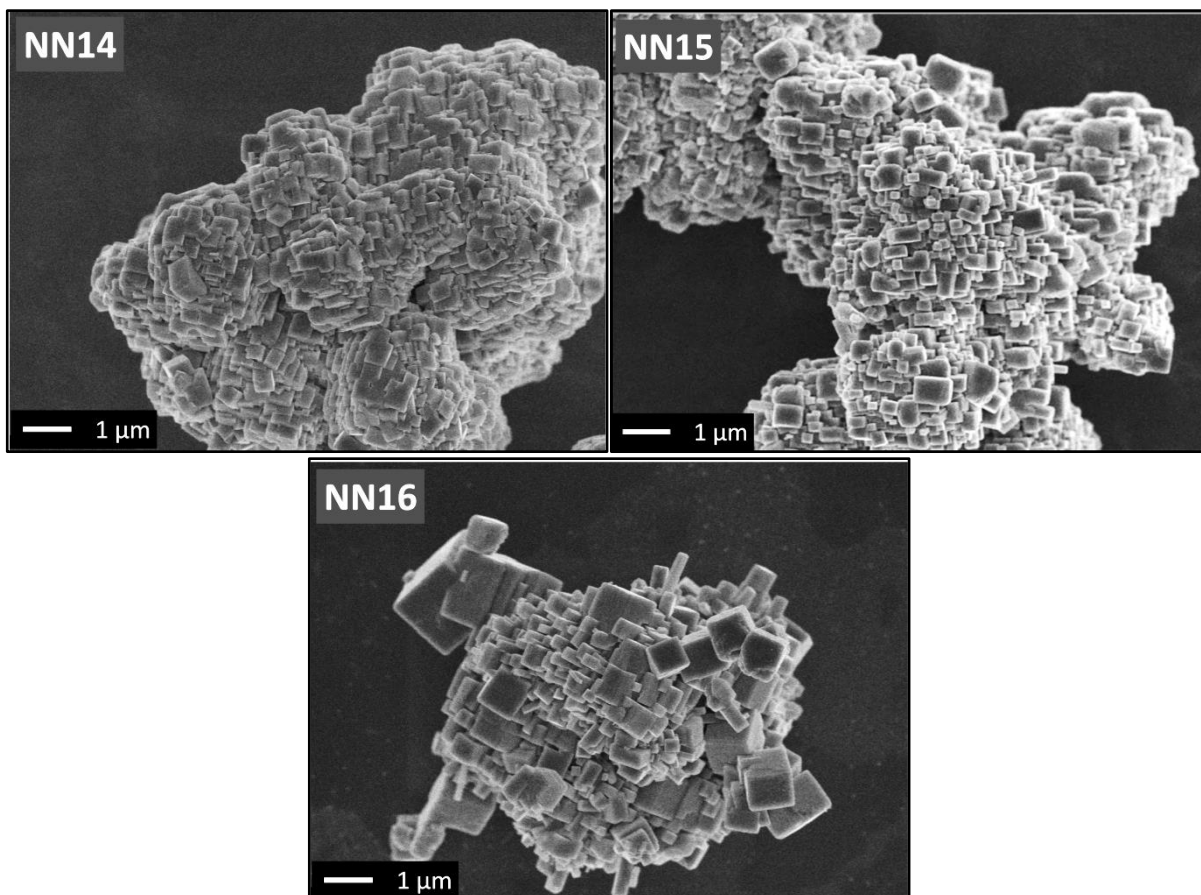
Figura 23: Esquema proposto por Zhu e colaboradores para a cristalização do NaNbO_3 .



Fonte: Zhu e colaboradores, 2006.⁶²

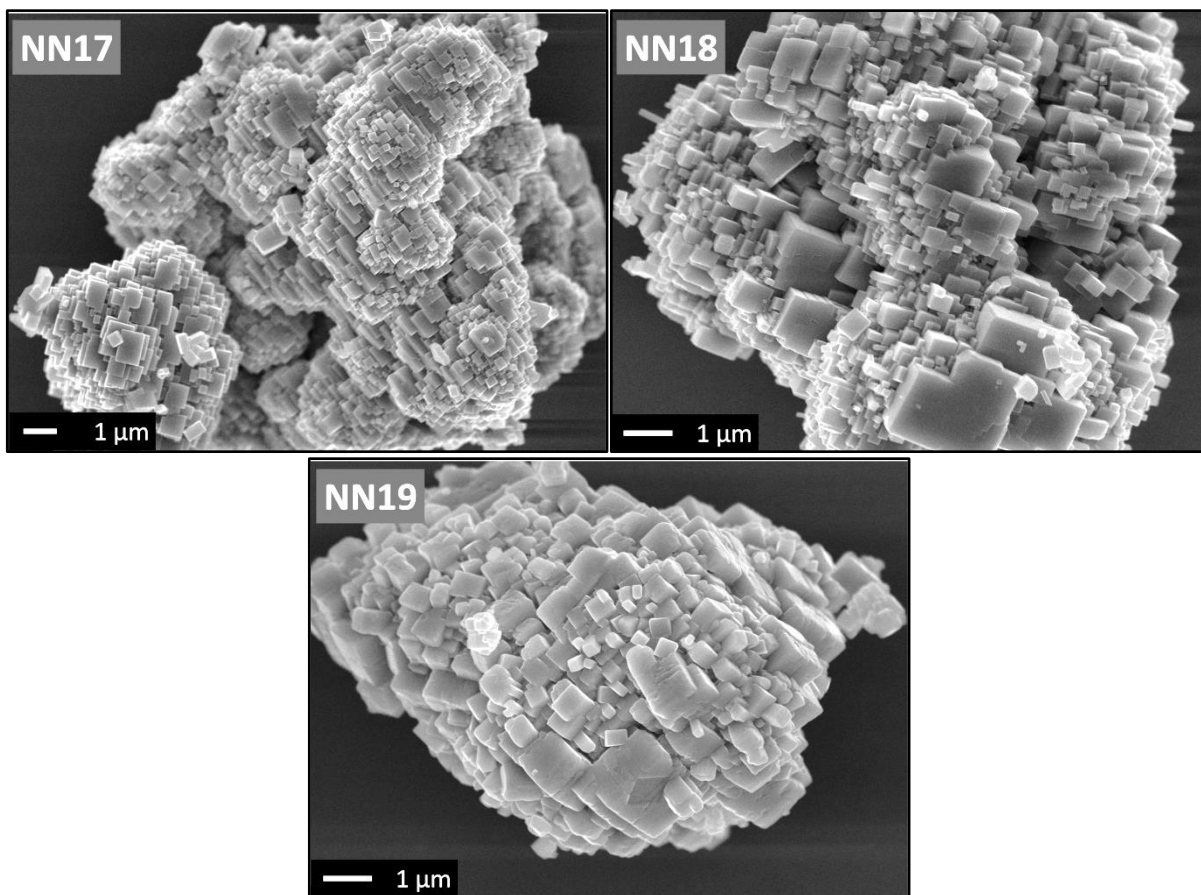
Aumentando a potência de irradiação de micro-ondas para 800 W e 1000 W (Figura 24 e Figura 25), o tempo para a obtenção das partículas de NaNbO_3 diminui para 30 minutos. Observando as imagens nota-se que a morfologia é praticamente a mesma para todas as amostras, sendo que as mesmas são compostas por aglomerados de placas que formam estruturas de poliedros semelhantes a cubos de diferentes tamanhos.

Figura 24: Imagens obtidas com o uso de MEV-FEG das amostras sintetizadas utilizando 800 W de irradiação micro-ondas (NN14= 30 min., NN15= 60 min. e NN16= 90 min.).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

Figura 25: Imagens obtidas com o uso de MEV-FEG das amostras sintetizadas utilizando 1000 W de irradiação micro-ondas (NN17= 30 min., NN18= 60 min. e NN19= 90 min.).

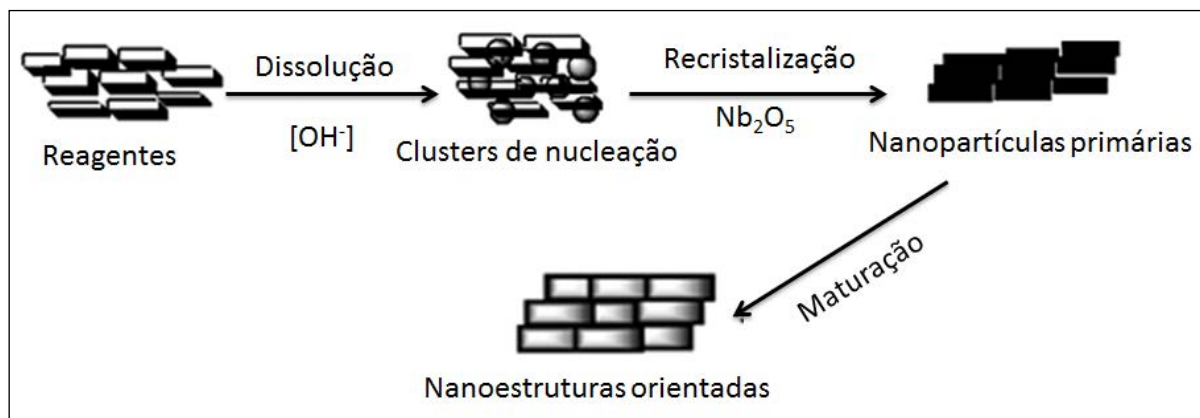


Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

De acordo com Jiang e colaboradores⁶⁴ a baixa concentração de NaOH favorece o crescimento aglomerados de NaNbO_3 composto por nanocubos ordenados com estrutura cristalina ortorrômbica, e crescimento preferencial no eixo b utilizando baixa concentração de NaOH. O aumento da concentração de NaOH promove a desorganização das nanoestruturas de NaNbO_3 . Baseando-se nas imagens obtidas por MEV-FEG, os autores observaram que o crescimento do NaNbO_3 dá-se por meio dissolução e re-precipitação, através de dois processos simultâneos: 1º) O Nb_2O_5 dissolvido recristaliza-se na superfície do Nb_2O_5 não dissolvido formando estruturas orientadas; 2º) Nanopartículas de NaNbO_3 formam-se na superfície das estruturas orientadas de Nb_2O_5 . O Nb_2O_5 estabelecido no estágio inicial da síntese hidrotérmica age como direcionador de crescimento (*template*) induzindo o crescimento de estruturas auto-organizadas de NaNbO_3 , segundo o esquema ilustrado pela Figura 26.

Durante o tratamento hidrotérmal, parte do Nb_2O_5 é hidrolisado e dissolve-se em solução com a ajuda do OH^- . A baixas concentrações de NaOH , a alcalinidade é muito baixa para dissolver todo o Nb_2O_5 , acarretando na dissolução e re-precipitação do Nb_2O_5 , e na formação do NaNbO_3 orientado, conforme descrito acima. O Nb_2O_5 orientado age como *template* de sacrifício nos estágios seguintes. Passando o tempo de síntese, o NaNbO_3 orientado organiza-se sob o processo de nucleação e maturação das partículas segundo o processo conhecido como Ostwald Ripening, Figura 26, onde partículas menores em solução dissolvem-se e se depositam sobre partículas maiores a fim de alcançar um estágio termodinamicamente mais estável⁶⁵, sendo um processo de crescimento bastante explorado para materiais obtidos partindo da síntese hidrotérmica convencional e assistida por micro-ondas^{66,67,68,69}. Aumentando a concentração de NaOH , o Nb_2O_5 dissolve-se completamente, não formando o *template* para orientar o crescimento do material⁶⁴.

Figura 26: Ilustração esquemática do mecanismo de crescimento das nanoestruturas ordenadas de NaNbO_3 .



Fonte: Jiang e colaboradores, 2014⁶⁴.

No caso das partículas de NaNbO_3 obtidas partindo da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, pode-se inferir que ocorre processo semelhante. Neste caso, o aumento da potência de irradiação de micro-ondas diminui o tempo de síntese. Devido a rápida cristalização proporcionada pelas micro-ondas, o tempo não é suficiente para dissolver todo o Nb_2O_5 do meio reacional, fazendo com que o Nb_2O_5 dissolvido se re-precipite na superfície do Nb_2O_5 não dissolvido que atua como *template* para a cristalização do NaNbO_3 . Quando a síntese é realizada utilizando 600 W, o tempo de 60 minutos é suficiente para dissolver todo o Nb_2O_5 ,

fazendo com que ele reaja com o NaOH formando as partículas semelhante a cubos menos aglomeradas e com estreita distribuição de tamanho.

Wu e colaboradores ⁶³ obtiveram diferentes morfologias para o NaNbO_3 sintetizado via síntese hidrotérmica convencional. Para a obtenção do material foram realizadas sínteses partindo de diferentes concentrações de NaOH, em diferentes tempos a temperatura de 160 °C. De acordo com os autores, a formação do NaNbO_3 relaciona-se com o aumento do tempo de síntese, sendo que a estrutura cristalina do material (NaNbO_3 ortorrômbico, tetragonal ou cúbico) varia de acordo com a concentração de NaOH, que influencia também na morfologia do produto formado. Aumentando o tempo de síntese, e utilizando concentração de NaOH igual a 1 mol.L⁻¹ ou 2 mol.L⁻¹ obtém-se NaNbO_3 ortorrômbico com morfologia semelhante às obtidas para as sínteses realizadas neste trabalho utilizando 800 W e 1000 W de potência de irradiação micro-ondas. Organização morfológica semelhante também foi obtida por Ke e colaboradores ⁷⁰, sendo composta por cubos com vértices bem definidos e placas espessas e profundas de tamanhos variados.

Wu e Xu ⁷¹ estudaram a evolução morfológica do NaNbO_3 em sínteses realizadas na presença de aditivos que atuam como agentes de cristalização. Utilizando poliamida (PA), etilenoglicol (EG) e etilenodiamina (EN), os autores observaram a variação da morfologia de acordo com o aditivo utilizado. Quando utiliza-se PA, o NaNbO_3 apresenta morfologia semelhantes a octaedros que são convertidos a cubos com o passar do tempo de síntese. Utilizando EG o NaNbO_3 pode apresentar morfologia esférica, e quando o aditivo que auxilia na cristalização do NaNbO_3 é o EN, o material obtido pode apresentar morfologia semelhantes a cubos fragmentados. Quando a síntese é realizada na ausência de aditivos, obtém-se microcubos de NaNbO_3 .

Shi e colaboradores ⁷² obtiveram partículas cristalinas de NaNbO_3 com estrutura cristalina ortorrômbica e morfologia de fibras. Para isso, a síntese foi realizada na presença do copolímero Pluronic P123 (EO20PO70EO20, BASF, USA) auxiliando na cristalização das partículas durante a reação ocorrida entre Nb_2O_5 e NaOH, a 200°C durante 24 horas. Substituindo o P123 por PEG-1000 (polietilenoglicol), os autores obtiveram partículas cúbicas com estreita distribuição

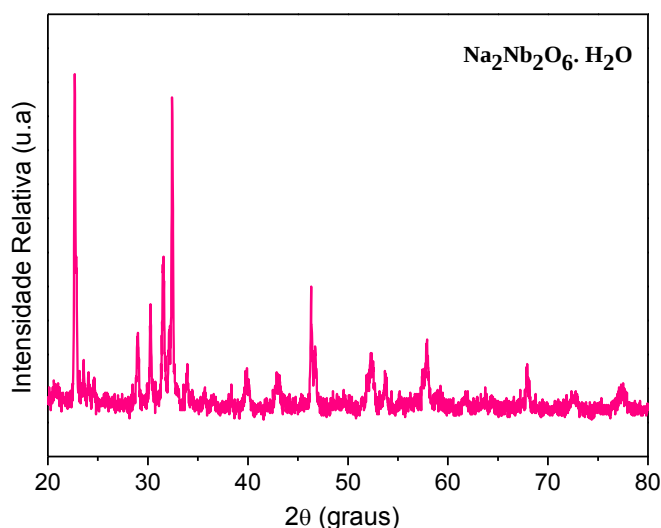
de tamanhos assim como os produtos obtidos em 240 minutos de síntese e maior concentração de precursor (NN5) e 60 minutos e 600 W (NN12).

Segundo a literatura, materiais obtidos à partir de NaNbO_3 na forma de fibras e/ou agulhas apresentam alta atividade piezoelétrica^{37,73,74}. Um dos métodos para a obtenção de partículas com tais características é o tratamento térmico das fibras do produto metaestável $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, convertendo assim a estrutura da fase metaestável para a fase cristalina do NaNbO_3 mantendo a morfologia unidimensional. Considerando que a piezoelectricidade é uma propriedade anisotrópica, as partículas de NaNbO_3 obtidas até então, dificilmente apresentarão boa atividade piezoelétrica devido a morfologia cúbica que confere ao material alta simetria.

Sabendo-se que a adição de um agente direcionador de crescimento no meio reacional pode auxiliar no crescimento anisotrópico de material com estrutura perovskita^{75,76}, inseriu-se o PVA na suspensão precursora, conforme mostra o fluxograma ilustrado pela Figura 11. Após as sínteses, os produtos foram tratados termicamente em diferentes temperaturas pelo período de 240 minutos.

Observando o difratograma de raios X (Figura 27), observa-se que o produto como preparado encontra-se na fase metaestável $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e forma de fibras.

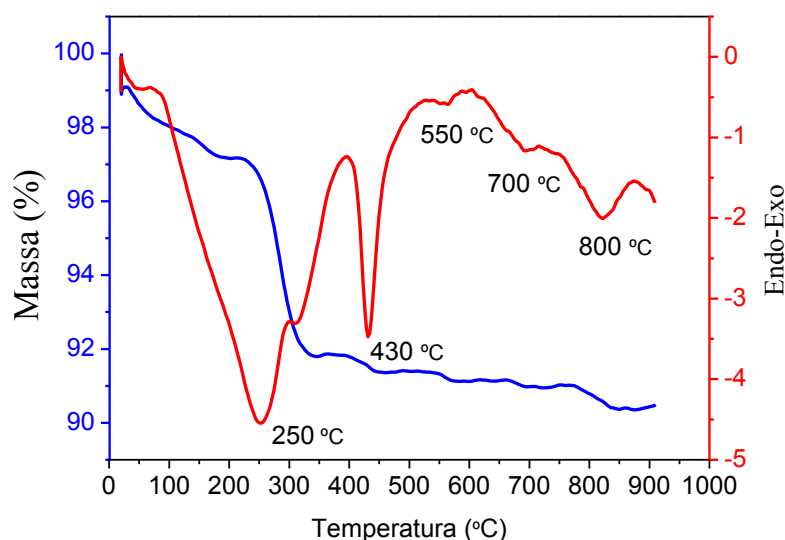
Figura 27: Difratograma de raios X do produto obtido partindo da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas utilizando PVA como agente direcionador de crescimento (antes do tratamento térmico).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

Resultados obtidos utilizando a técnica de análise térmica (TG-DTA) das fibras de $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, com aquecimento realizado desde a temperatura ambiente até 900 °C, ilustrado pela Figura 28, mostra uma significativa perda de massa até a temperatura de 350°C atribuída à desidratação do $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Aumentando a temperatura observam-se oscilações na perda de massa, atribuída à evaporação dos íons sódio. O primeiro pico encontrado em 250°C indica um evento endotérmico correspondente a liberação de H_2O . O segundo pico em 430 °C deve-se a transformação do precursor em NaNbO_3 . Os picos subsequentes devem-se às transformações de fase do NaNbO_3 ⁷⁷.

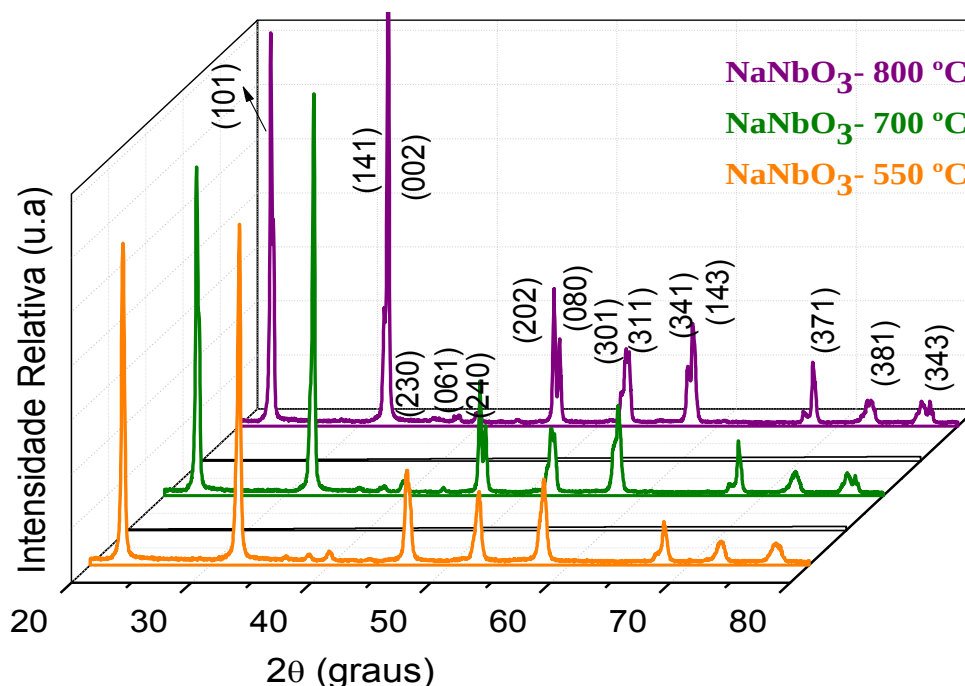
Figura 28: Resultado da análise térmica (TG-DTA) do produto $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

Baseando-se na literatura e no resultado de TG-DTA, realizou-se o tratamento térmico do produto $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ às temperaturas de 550 °C, 700 °C e 800 °C^{77, 78}. Observando os resultados obtidos por DRX (Figura 29), nota-se que apesar do resultado de TG-DTA ter indicado mudanças de fases do material de acordo com o aumento da temperatura de tratamento térmico, nenhuma mudança de fase pode ser notada nos difratogramas. Resultados semelhantes foram obtidos por Ji e colaboradores⁷⁸, relatando a dificuldade de indexar a estrutura cristalina devido a grande semelhança do material obtido e diferentes padrões de difração (JCPDS nº 33-1207 e JCPDS nº 82-0606).

Figura 29: Difratoograma de raios X do produto obtido partindo da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas utilizando PVA como agente direcionador de crescimento (após o tratamento térmico realizado em diferentes temperaturas).

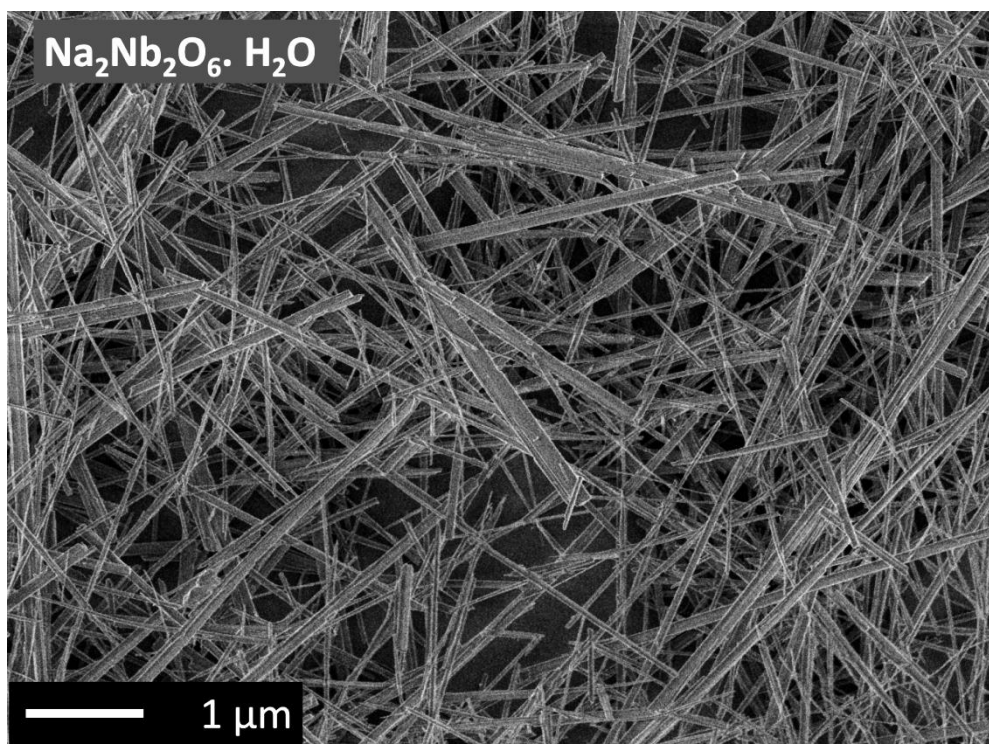


Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

As imagens de MEV-FEG mostram o perfil do material antes e após o tratamento térmico. Inicialmente o material encontra-se na forma de fibras de $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Figura 30), semelhantes às obtidas sem o uso do agente direcionador de crescimento. Apesar dos difratogramas não mostrarem mudanças na estrutura cristalina do material, as micrografias mostram que as diferentes temperaturas de tratamento térmico influenciam na estrutura morfológica do NaNbO_3 . Quando a temperatura de tratamento é 550 °C (Figura 31), o produto apresenta-se na forma de fibras, mais espessas em relação às fibras antes do tratamento. Aumentando a temperatura para 700 °C as partículas começam a perder a forma de fibras, adquirindo forma elipsoidal, tornando-se mais evidente para o material tratado a 800 °C. De acordo com Gu e colaboradores⁷⁷, inicialmente o $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ é convertido à NaNbO_3 ortorrômbico sem alteração da morfologia. O aumento da temperatura promove a decomposição térmica do material e a mudança para estrutura cristalina monoclinica, proporcionando o crescimento de cristalitos até 800 °C. A evaporação de íons Na^+ acima de 600 °C acarreta na transformação de fase do NaNbO_3 ortorrômbico para o NaNbO_3 monoclinico e na mudança morfológica, devido aos deslocamentos desses íons na estrutura cristalina

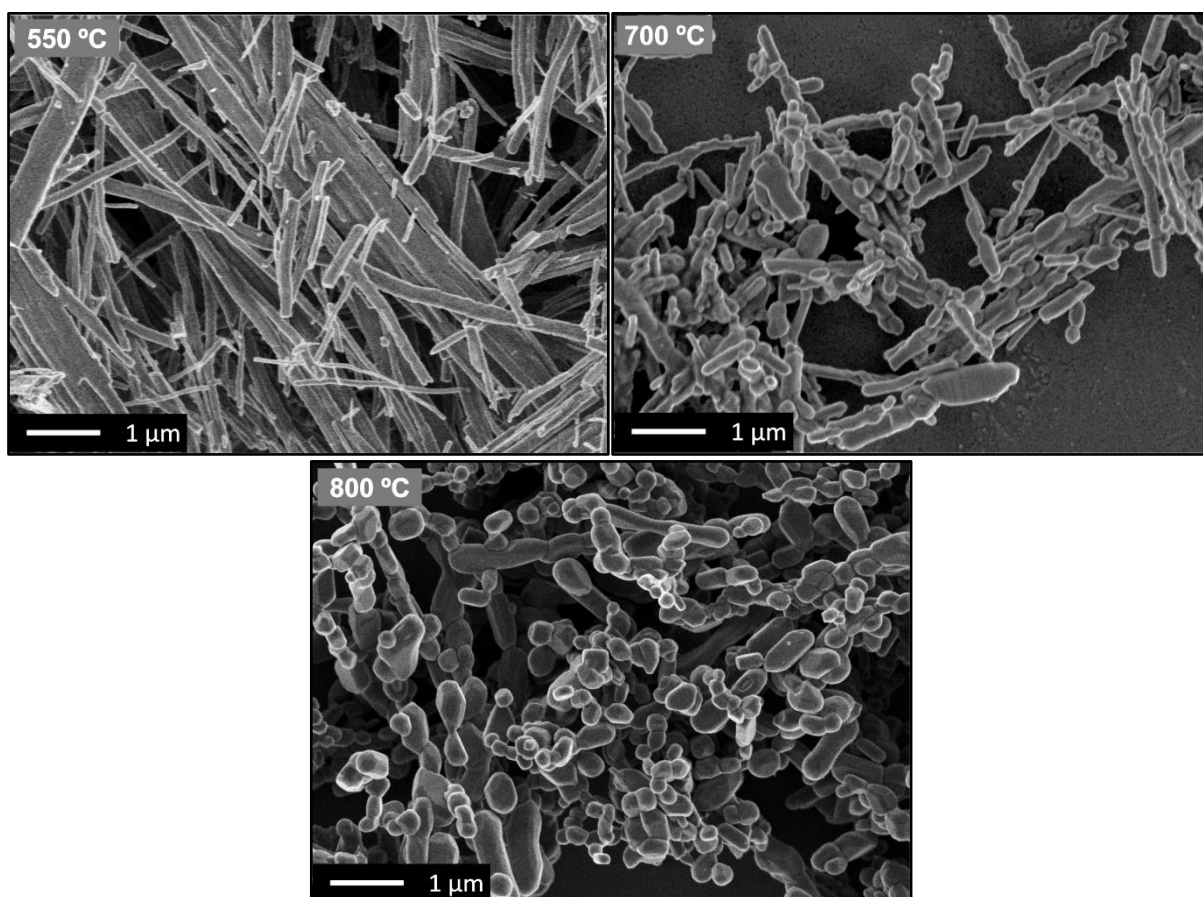
aumentando a simetria estrutural. Estruturas similares são observadas na síntese solvotérmica de óxidos metálicos, considerando que a mudança morfológica relaciona-se diretamente com transformações de fase (ex: mudança da estrutura cristalina anatase para rutilo em TiO_2), assim como o crescimento de cristalitos a altas temperaturas de tratamento térmico.^{77,79}

Figura 30: Imagem obtida por meio de MEV-FEG do produto obtido da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas utilizando PVA como agente direcionador de crescimento (antes do tratamento térmico).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

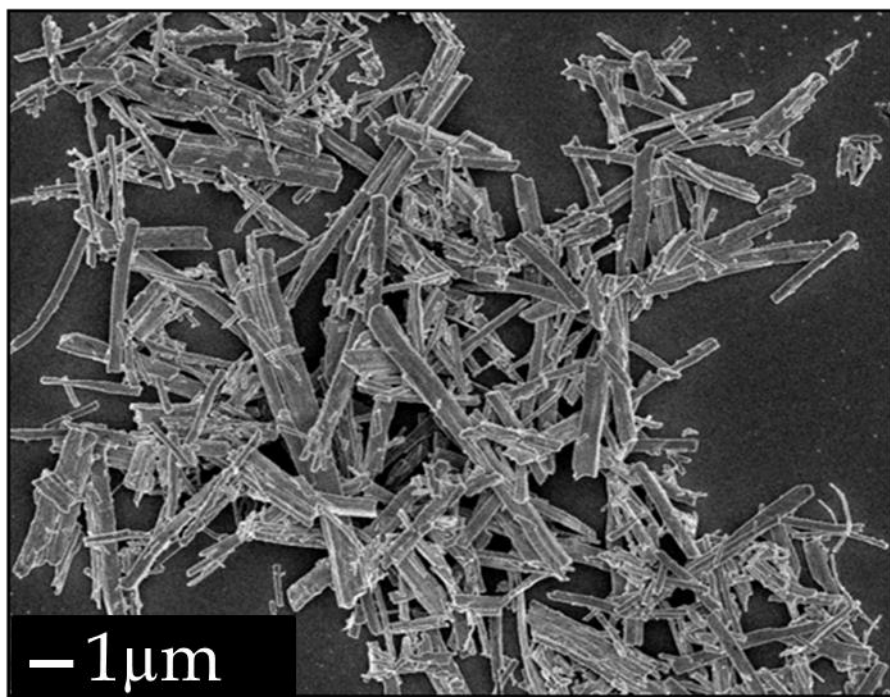
Figura 31: Imagem obtida por meio de MEV-FEG do produto obtido da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas utilizando PVA como agente direcionador de crescimento (após tratamento térmico em diferentes temperaturas).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

Considerando o objetivo de obter compósitos com propriedade piezoelétrica, escolheu-se o material tratado termicamente a 550° C, devido à anisotropia de suas partículas na forma de fibras. Compósitos utilizando partículas cerâmicas recobertas com polímero condutor podem ter suas propriedades melhoradas, sendo assim, as fibras de NaNbO_3 foram recobertas com PANi. A imagem de MEV-FEG ilustrada na Figura 32 mostra que a modificação da superfície das fibras decorrente do processo de recobrimento não alterou a morfologia do material.

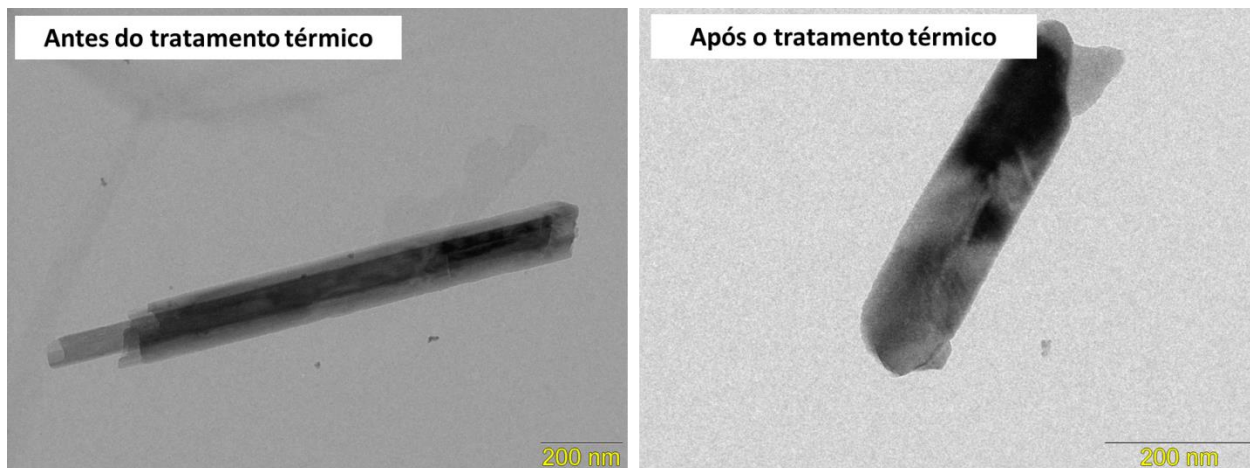
Figura 32: Imagem obtida por meio de MEV-FEG das fibras recobertas com PANi.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2015.

Imagens obtidas por MET (Figura 33) fornecem maiores detalhes das estruturas na forma de fibras antes e após o tratamento térmico a 550°C. Observando as imagens é possível notar que antes do tratamento térmico a estrutura morfológica é resultante da sobreposição de fibras, alinhadas umas as outras na mesma direção, com diferentes densidades de empacotamento, resultando no contraste de listras observado na imagem. Após o tratamento térmico, não é possível observar este tipo de contraste, notando o aumento da espessura da fibra e diferente tipo de contraste devido a densificação das fibras anteriormente alinhadas.

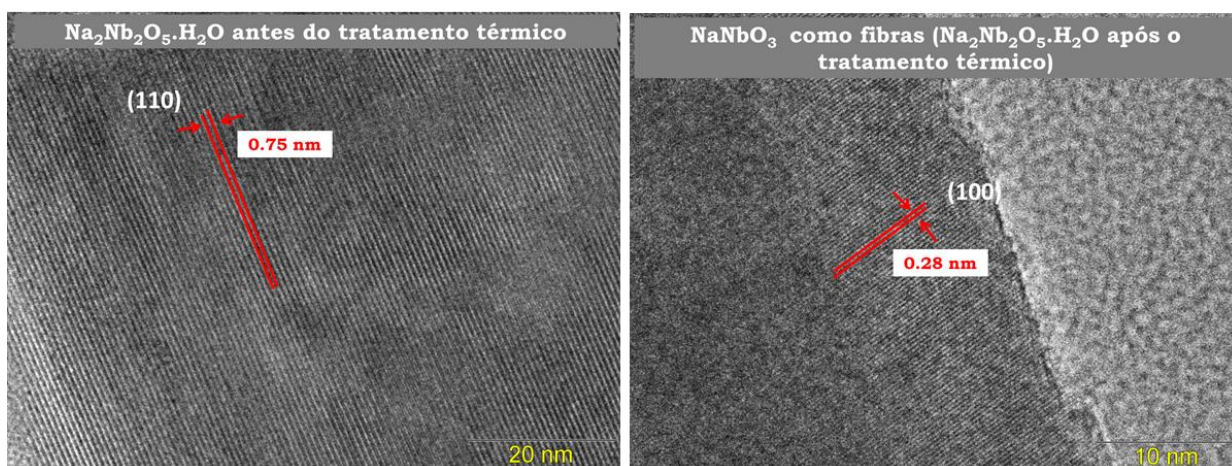
Figura 33: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão dos produtos da síntese utilizando PVA.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2014.

A direção de crescimento das fibras antes e após o tratamento térmico está representada na Figura 34. Antes do tratamento térmico a direção de crescimento das fibras é (110) com distância entre os planos igual a 0,75 nm e após o tratamento térmico a direção é (100) e distância entre os planos de 0,28 nm.

Figura 34: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução das fibras de $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ antes e após o tratamento térmico.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Segundo Liu e colaboradores⁸⁰, durante o tratamento térmico, o precursor $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pode ser decomposto em NaNbO_3 amorfo e moléculas de água. O NaNbO_3 amorfo tornam-se partículas cristalinas e as moléculas livres de água evaporam-se com o aumento da temperatura. As moléculas vaporizadas deixam o ambiente promovendo o rearranjo estrutural para a formação das partículas de NaNbO_3 . Durante este procedimento o precursor $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pode funcionar

como *self-sacrificing templates* (modelos de auto-sacrifício), os quais mantêm sua estrutura morfológica original na forma de fibras durante o aquecimento promovido pelo tratamento térmico, resultando assim na formação das fibras de NaNbO_3 .

4.1.2. Espectroscopia Micro-Raman

A técnica de espectroscopia micro-Raman foi utilizada para obter informações estruturais do material a curta distância. A identificação dos modos vibracionais para os produtos obtidos durante a cristalização do NaNbO_3 pode ser feita correlacionando os fatores de grupo entre as simetrias dos grupos pontuais para cada átomo componente da célula unitária e a simetria do grupo espacial de cada produto (P_{bma} para o NaNbO_3 e $C_{2/c}$ para a fase metaestável $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) gerando modos vibracionais para cada átomo. Os modos vibracionais também podem ser identificados considerando os modos vibracionais internos oriundos do NbO_6 (de simetria O_h), somados aos modos de transição dos cátions remanescentes da célula unitária de Na, baseando-se nas interações Nb-O ocorridas no octaedro de coordenação NbO_6 , mais internas do que as outras interações ocorridas na célula unitária. O octaedro NbO_6 possui simétrica O_h , com 15 modos vibracionais: $1 A_{1g}(v_1) + 1 E_g(v_2) + 2 F_{1u}(v_3+v_4) + F_{2g}(v_5) + F_{2u}(v_6)$; sendo os modos A_{1g} , E_g e F_{2g} ativos no Raman, F_{1u} ativo no infra-vermelho e F_{2u} ativo em ambos.

Os espectros Raman encontram-se representados pelas Figuras 35, 36, 37 e 38. Observando a Figura 35 (a) e (b), nota-se que a evolução estrutural do material com o aumento do tempo de síntese. À medida que a fase cristalina de NaNbO_3 é formada, aumenta o número de bandas nos espectros. Aumentando o tempo de síntese, nota-se que as bandas encontradas nas regiões entre 50 cm^{-1} - 400 cm^{-1} e 500 cm^{-1} - 700 cm^{-1} definem-se, e a banda encontrada em torno de 900 cm^{-1} perde a intensidade. Quando utiliza-se maior concentração de nióbio, para 30 minutos de síntese (NN1) o espectro apresenta melhor definição quando comparado ao produto obtido no mesmo tempo de síntese utilizando o precursor de menor concentração de nióbio (NN 6). O espectro dos produtos NN2 e NN3 diferenciam-se pelo aumento da intensidade e definição das bandas. Os produtos NN4 e NN5 apresentam espectros com bandas características dos modos vibracionais do NaNbO_3 . Para o NN4, a banda encontrada na região de 900 cm^{-1} ainda é bem intensa, pois como é possível notar no difratograma de raios X (Figura 15), este produto ainda apresenta a fase metaestável $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Para o produto NN5 a banda em 900 cm^{-1} apresenta

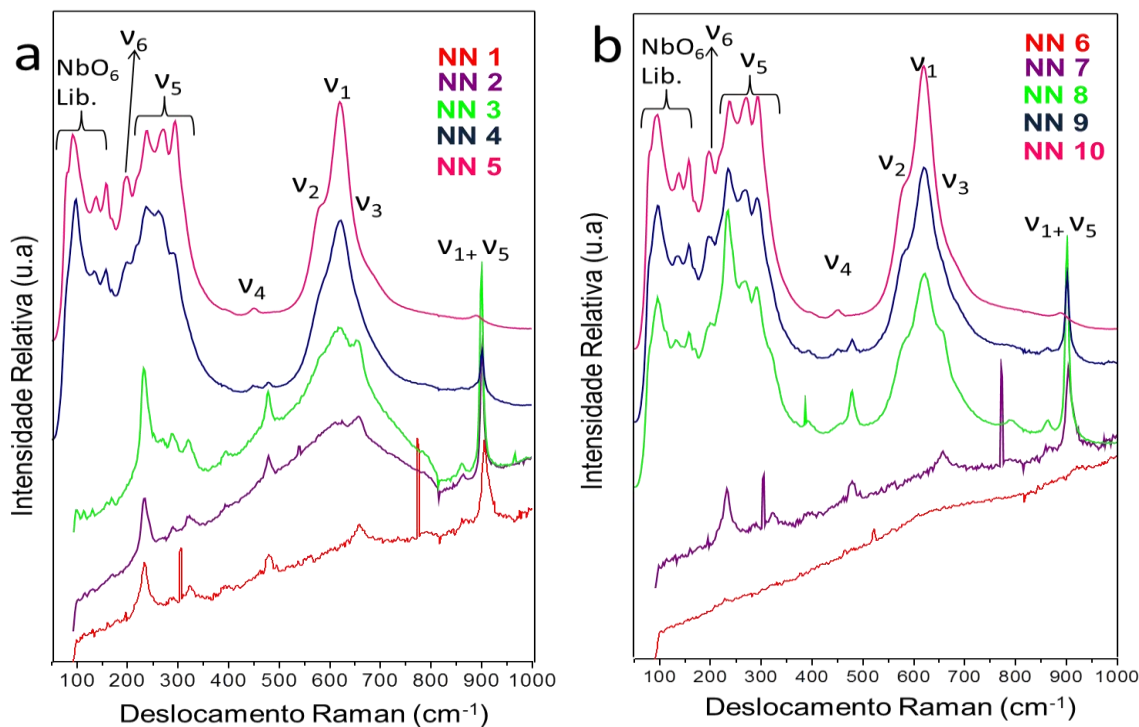
uma das menores intensidades do espectro, corroborando com o resultado obtido pela difração e raios X (Figura 14), que indica a formação de um produto livre de fase secundária.

O espectro do produto NN7 assemelha-se ao do produto NN1, mais um indicativo de que utilizando menor concentração de nióbio, é necessário maior tempo de síntese para se alcançar a mesma organização estrutural obtida em 30 minutos de síntese e maior concentração de precursor. As bandas do espectro do produto NN8 indicam que o mesmo pode estar mais desorganizado em relação ao produto obtido no mesmo tempo de síntese e maior concentração de precursor. O espectro do produto NN9 assemelha-se ao do produto NN4. Apesar do difratograma de raios X do produto NN10 indicar a presença da fase metaestável para este produto, o espectro Raman obtido para este produto é igual ao obtido para o NN5.

Aumentando a potência de irradiação de micro-ondas para 600 W (Figura 36), nota-se que as bandas do espectro para o produto obtido em menor tempo de síntese (NN11) indicam a presença do produto metaestável. Aumentando o tempo de síntese, os espectros obtidos são característicos do NaNbO_3 .

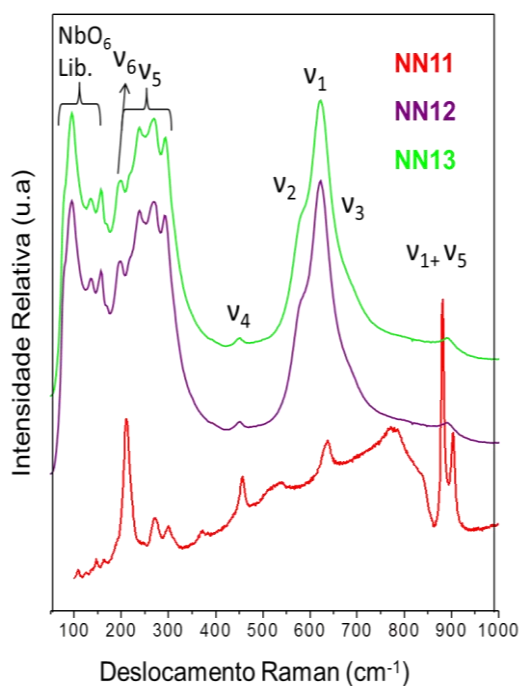
Quando a potência de irradiação de micro-ondas passa para 800 W (Figura 37 a) e 1000 W (Figura 37 b), observa-se que todos os espectros apresentam somente bandas referentes aos modos vibracionais característicos do NaNbO_3 .

Figura 35: Espectros Raman dos produtos obtidos via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas utilizando 300 W. a) $[\text{Nb}] = 0$, 250 mol.L^{-1} (NN 1= 30 min., NN 2= 60 min., NN 3= 120 min., NN 4= 180 min e NN 5= 240 min.) e b) $[\text{Nb}] = 0$, 125 mol.L^{-1} (NN 6= 30 min., NN 7= 60 min., NN 8= 120 min., NN 9= 180 min e NN 10= 240 min.).



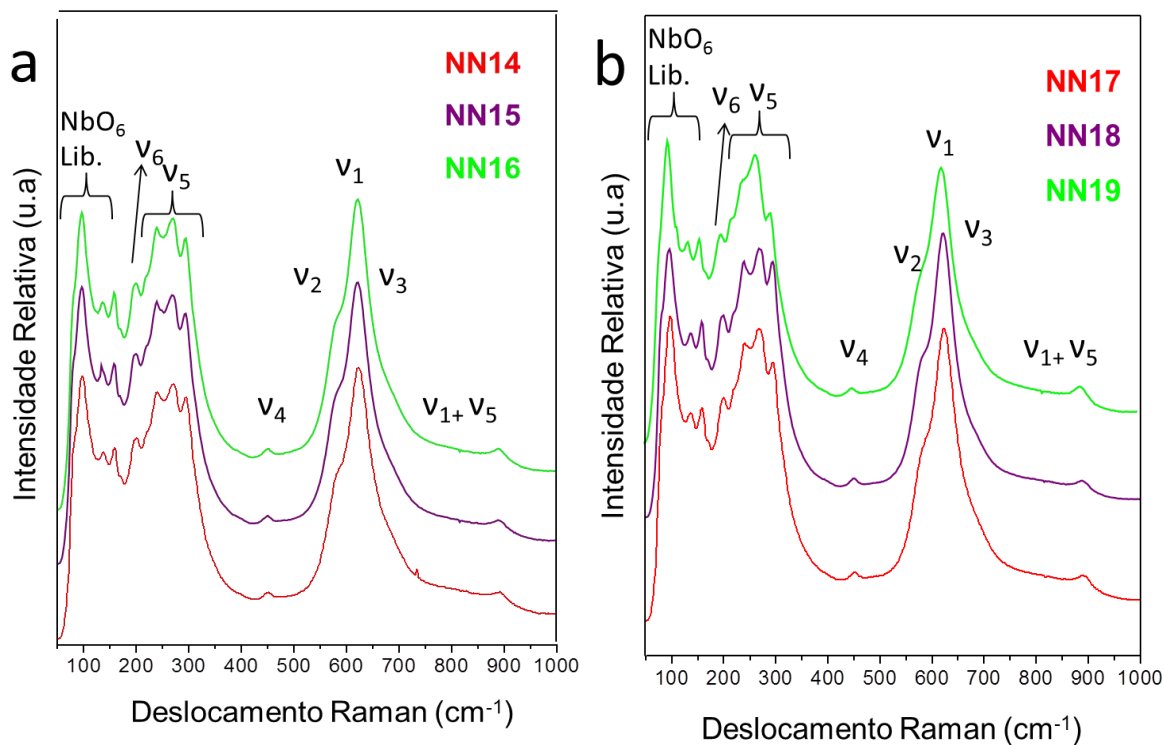
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

Figura 36: Espectros Raman dos produtos obtidos via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas utilizando 600 W (NN 11= 30 MIN., NN 12= 60 min. e NN 13= 90 min.).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

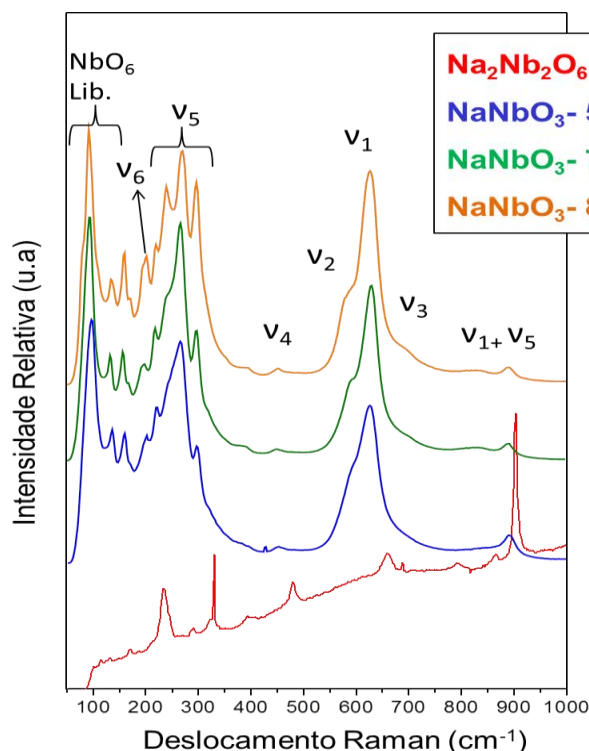
Figura 37: Espectros Raman dos produtos obtidos via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas utilizando potência irradiação micro-ondas igual a) 800 W (NN 14= 30 min., NN 15= 60 min. e NN 16= 90 min.) e b) 1000 W (NN 17= 30 min., NN 18= 60 min. e NN 19= 90 min.).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Observando a Figura 38, nota-se que o espectro obtido para o produto sintetizado utilizando PVA apresenta as bandas características do $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ antes do tratamento térmico. Após o tratamento térmico os espectros indicam a formação do NaNbO_3 . Apesar de os difratogramas de raios X não mostrarem nenhuma mudança estrutural do material tratado em diferentes temperaturas (Figura 29), as diferenças observadas entre as bandas localizadas entre 200 cm^{-1} e 350 cm^{-1} e a presença de uma banda de pequena intensidade na região de 690 cm^{-1} presente no espectro do produto tratado a 800°C evidenciam que o aumento da temperatura de tratamento térmico acarretou em mudança estrutural do material. O espectro do produto tratado a 800°C assemelha-se ao obtido por Shiratori e colaboradores, quando o produto metaestável é tratado a 1000°C pelo tempo de 12 horas⁸¹.

Figura 38: Espectros Raman do produto obtido via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas utilizando PVA antes e após o tratamento térmico realizado em diferentes temperaturas.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

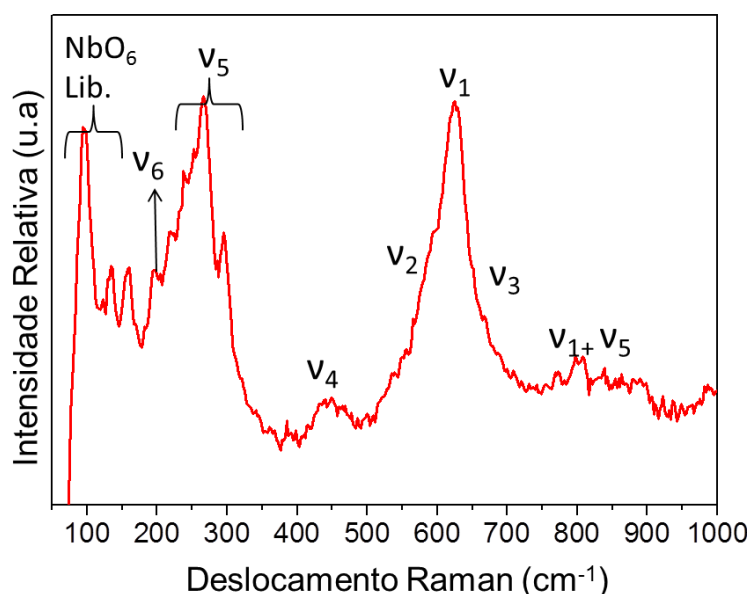
Modos vibracionais Raman encontrados entre 50 e 100 cm^{-1} referem-se às vibrações externas dos íons Na^+ . As bandas encontradas abaixo de 180 cm^{-1} são atribuídas vibrações rotacionais do octaedro de NbO_6 . Entre 180 e 950 cm^{-1} encontram-se os modos vibracionais correspondentes às vibrações internas do octaedro NbO_6 .⁸² Os modos vibracionais v_1 a v_6 são definidos pela forma de aproximação equilateral dos octaedros de NbO_6 livres. Nos espectros Raman, a região de 180 até 276 cm^{-1} é definida pelos modos triplamente degenerados F_{2g} (v_5) e F_{2u} (v_6). A banda de baixa intensidade em torno de 430 cm^{-1} deve-se ao modo F_{1u} (v_4). A segunda região de bandas mais intensas, 560 cm^{-1} e 600 cm^{-1} respectivamente, é composta pelos modos E_g (v_2) e A_{1g} (v_1). Esta região também pode ser composta pelo modo F_{1u} (v_3)⁸³ que encontra-se presente somente no espectro do produto tratado a 800°C (Figura 38), e nos espectros obtidos por Shiratori⁸¹ e Juang⁸³. A última banda localizada em 870 cm^{-1} é atribuída a combinação dos modos v_1+v_5 , com representação irreduzível F_{2g} .

As bandas abaixo de 500 cm^{-1} são atribuídas aos modos de flexão do Nb-O-Nb F_{1u} (v_4), F_{2g} (v_5), e F_{2u} (v_6), os quais relacionam-se à simetria local. A banda em 180 cm^{-1} é atribuída ao modo F_{2u} , e as bandas localizadas em $206\text{--}276\text{ cm}^{-1}$ devem-se ao modo F_{2g} . Em $375\text{--}378$ e 429 cm^{-1} localizam-se as bandas referentes à flexão antissimétrica do modo F_{1u} . Apesar do modo F_{2u} ser um modo inativo e o F_{1u} ser somente ativo no infravermelho, a presença deles no espectro Raman ocorre como consequência das interações entre as múltiplas células unitárias que são responsáveis pela relaxação da regra de seleção.

Os modos de translação dos cátions Na^+ contra o octaedro de NbO_6 é representado por bandas em $141\text{--}144\text{ cm}^{-1}$ e 122 cm^{-1} . A banda menos intensa localizada em torno de 882 cm^{-1} deve-se às vibrações de estiramento Nb=O. Em 572 cm^{-1} , encontra-se a banda obtida devido ao modo de estiramento Nb-O-Nb. A banda em torno de 450 cm^{-1} também é observada em espectros de espécies $\text{Nb}_9\text{O}_{19}^{8-}$ e é atribuída ao modo de estiramento M-O com simetria T_{2g} ⁸⁴. Quanto menor o comprimento de ligação Nb-O, maior será a frequência vibracional no espectro, devido aos átomos estarem mais fortemente ligados entre si^{85, 86}.

Quando as fibras são recobertas com PANi, as bandas referentes aos modos v_4 e v_1+v_5 perdem a definição, conforme pode ser observado no espectro ilustrado pela Figura 39.

Figura 39: Espectros Raman das fibras de NaNbO_3 recobertas com PANi.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Quando comparadas com a literatura, as bandas observadas nos espectros Raman deste trabalho (Tabela 2) possuem algumas variações de deslocamentos. Isto ocorre devido a rápida cristalização ocasionada pelo método de síntese, que pode originar partículas com diferentes tamanhos, morfologia, força de interação entre íons e grau de organização estrutural.

A rápida organização estrutural das partículas de NaNbO_3 processadas partindo da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas relaciona-se com o processo de aquecimento que ocorre do interior para a superfície do material. A energia de micro-ondas é transformada em aquecimento através da interação entre moléculas e átomos com o campo eletromagnético. Esta interação resulta em um aquecimento interno volumétrico que promove a formação de gradientes de temperatura e fluxos de calor.

Tabela 2: Modos vibracionais Raman obtidos neste trabalho e comparados com a literatura.

Modos vibracionais	NaNbO_3	Referência 22	Referência 24
V ₁	600 cm^{-1}	599.4-613 cm^{-1}	605
V ₂	560 cm^{-1}	556-569 cm^{-1}	560 cm^{-1}
V ₃	-	670 cm^{-1}	-
V ₄	429 cm^{-1}	377, 433 cm^{-1}	375, 433 cm^{-1}
V ₅	206-276 cm^{-1}	~200-300 cm^{-1}	223, 258, 279 cm^{-1}
V ₆	180 cm^{-1}	170 cm^{-1}	180-186 cm^{-1}
V ₁ + V ₅	870 cm^{-1}	870.6 cm^{-1}	-

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

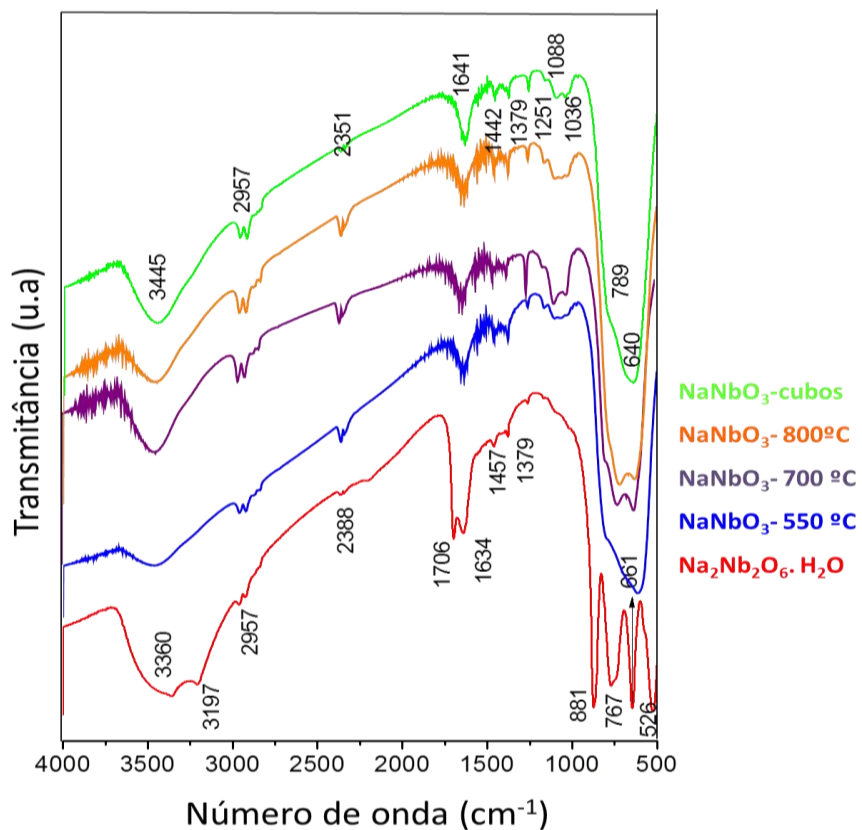
Vibrações semelhantes foram obtidas pela análise de outros materiais contendo o octaedro NbO_6 , como é o caso de KNbO_3 ^{87,88}, Fe/NaNbO_3 , Ni/NaNbO_3 , Co/NaNbO_3 e Ag/NaNbO_3 ⁸⁹.

4.1.3. Espectroscopia na região do infra-vermelho por transformada de Fourier (FT-IR).

Os espectros de FT-IR para as fibras antes e após o tratamento térmico, assim como para o NaNbO_3 na forma de cubos e as fibras recobertas com PAni foram obtidos a temperatura ambiente e encontram-se representados pelas Figuras 40 e 41.

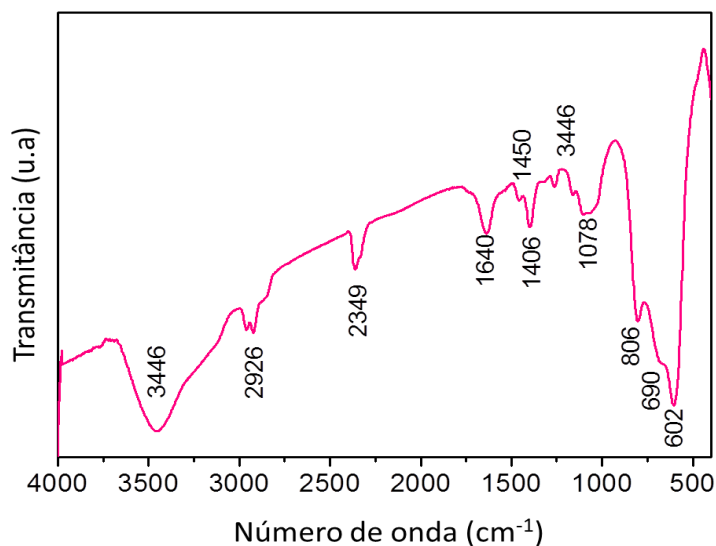
Com base na Figura 40, nota-se que para o $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, precursor das fibras de NaNbO_3 , a presença de grupos hidroxilas e moléculas de água é confirmada pelas bandas largas detectadas em torno de 3354 cm^{-1} e 3195 cm^{-1} . O pico de absorção localizado em 1634 cm^{-1} refere-se à flexão de H-O-H das moléculas de água que estão ligadas aos sítios de Na. Os picos estreitos localizados em 881 cm^{-1} , 774 cm^{-1} , 646 cm^{-1} e 526 cm^{-1} são atribuídos à rede Na-niobato, incluindo os estiramentos Nb-O, as flexões do Nb-O-Nb e as vibrações de rede. É possível notar que após o tratamento térmico, assim como para o NaNbO_3 com partículas semelhante a cubos, que as bandas de absorção referentes às hidroxilas tornam-se menos aparente, não sendo notada em 3195 cm^{-1} . A banda referente ao Nb-O encontrada na região de 625 cm^{-1} fica evidente com o aquecimento do precursor e para o NaNbO_3 conforme obtido na forma semelhante a cubos. As bandas encontradas na região entre 1000 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} , 2957 cm^{-1} , 2351 cm^{-1} e 2388 cm^{-1} são resultados da absorção de carbonato, que apesar de não fazerem parte dos reagentes, puderam ser absorvidos pelo material durante a preparação da amostra para as medidas^{78,80,90,91, 92, 93}.

Figura 40: Espectros na região do IV obtidos para as fibras de $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e para o NaNbO_3 na forma de fibras e cubos.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

Figura 41: Espectros na região do IV obtidos para as fibras de NaNbO_3 recobertas parcialmente com PANi.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

O espectro de FT-IR obtido para as fibras de NaNbO_3 recobertas com PANi (Figura 41) assemelha-se aos espectros anteriores além de apresentar bandas características da presença da PANi no material. Em 1521 cm^{-1} e 1471 cm^{-1} encontra-se a banda característica do estiramento C=N e C=C, em 1237 cm^{-1} encontra-se a banda responsável pelo estiramento C-N dos anéis benzoicos. A banda em 1155 cm^{-1} deve-se a flexão do modo de vibração C-H encontrado durante o processo de protonação⁹⁴.

4.1.4. Espectroscopia de absorção na região do ultra-violeta visível (UV-vis)

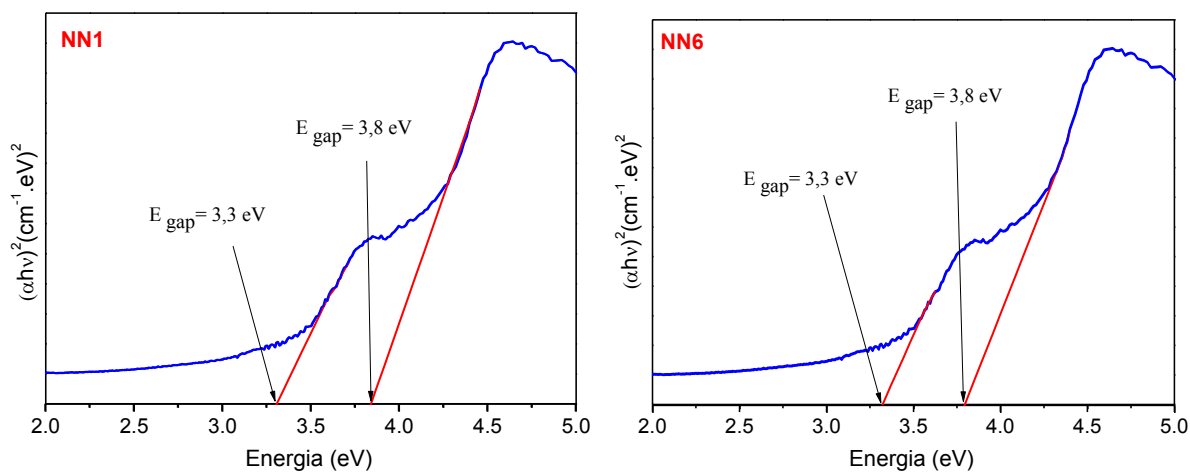
A absorção óptica e a energia do *band-gap* são controladas pela ordem e desordem estrutural. O aumento da energia do *band-gap* pode associar-se a redução de defeitos na rede estrutural do material, pois o aumento de defeitos estruturais originam menores valores de *band-gap*.

A equação proposta por Wood e Tauc^{95,96} e a teoria de Kubelka-Munk^{97,98}, foram utilizadas para estimar o *band-gap* dos produtos obtidos. A energia do *band-gap* está relacionada com absorbância e a energia do fóton de acordo com a seguinte equação: $h\nu\alpha\propto(h\nu-E_{gap})^n$, onde α é a absorbância, h é a constante de Planck, ν é a frequência, E_{gap} é a energia óptica do *band-gap*, e n pode ter valor 2 (para transições diretas) ou $\frac{1}{2}$ (para transições indiretas)⁹⁹.

Os espectros de absorbância na região do UV-vis para os produtos com mistura de fases apresentam transição indireta, caracterizado pela presença *band-gap* duplo nos espectros. Já, quando o produto é somente o NaNbO_3 ortorrômbico, os espectros apresentam transição direta com apenas um valor de *band-gap*.

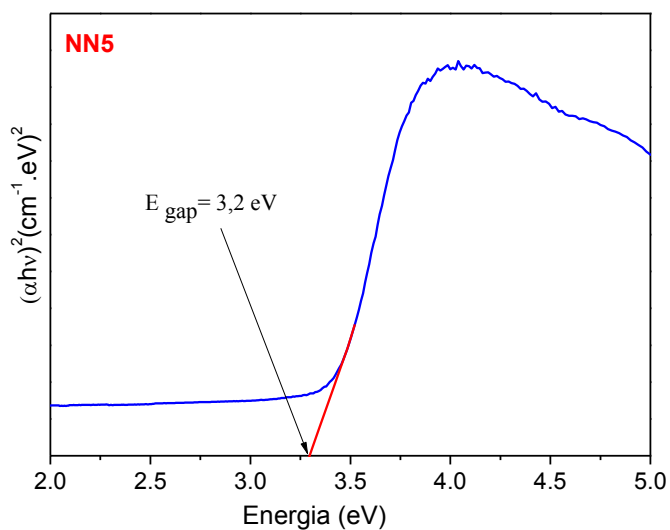
Todos os espectros com transição indireta apresentam o mesmo perfil representado pela Figura 42 que ilustra os espectros de absorção na região do UV-vis das amostras NN1 e NN6. Já as amostras que apresentam transição direta assemelham-se ao espectro da amostra NN5, ilustrado pela Figura 43. Os valores de *band-gap* para cada amostra encontram-se listados na Tabela 3. De acordo com os valores tabelados, pode-se observar que praticamente não houve alteração nos valores de *band-gap*.

Figura 42: Espectros de absorção na região do UV-vis das amostras NN1 e NN6.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

Figura 43: Espectros de absorção na região do UV-vis das amostras NN5.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

Tabela 3: Valores de *band-gap* para as amostras obtidas via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas.

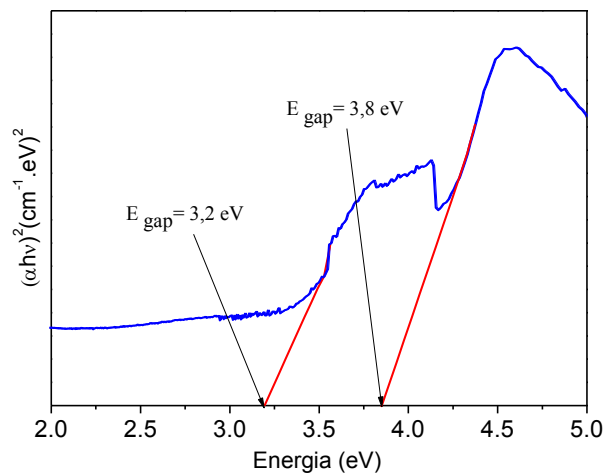
Transição indireta		
Amostra	$E_{\text{gap}} 1$ (eV)	$E_{\text{gap}} 2$ (eV)
NN1	3,3	3,8
NN2	3,4	3,8
NN3	3,3	3,7
NN4	3,3	3,8
NN6	3,3	3,8
NN7	3,4	3,8
NN8	3,3	3,7
NN9	3,3	3,8
NN10	3,3	3,8
Transição direta		
Amostra	E_{gap}	
NN5	3,2	
NN11	3,3	
NN12	3,3	
NN13	3,3	
NN14	3,2	
NN15	3,3	
NN16	3,2	
NN17	3,3	
NN18	3,2	

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

De acordo com os resultados, o *band-gap* óptico apresentado para o NaNbO_3 , o mesmo apresenta a valores próximos aos encontrados na literatura. Zielinska¹⁰⁰ obteve *band-gap* em torno de 3,34 eV para NaNbO_3 obtido através da saturação de Nb_2O_5 em solução de NaOH, Shi⁷² obteve valores entre 3,4-3,5 eV para NaNbO_3 obtido pela síntese hidrotérmica convencional. Pelo processo de polimerização-oxidação de derivados de álcool furfural, Li e colaboradores obtiveram NaNbO_3 com valores de *band-gap* 3,29- 3,45 eV¹⁰¹. A diferença entre os valores de *band-gap* para um mesmo material dá-se pelas diferenças entre o processamento dos materiais e os diferentes tipos de defeitos estruturais que cada processo de síntese pode gerar.⁹⁸

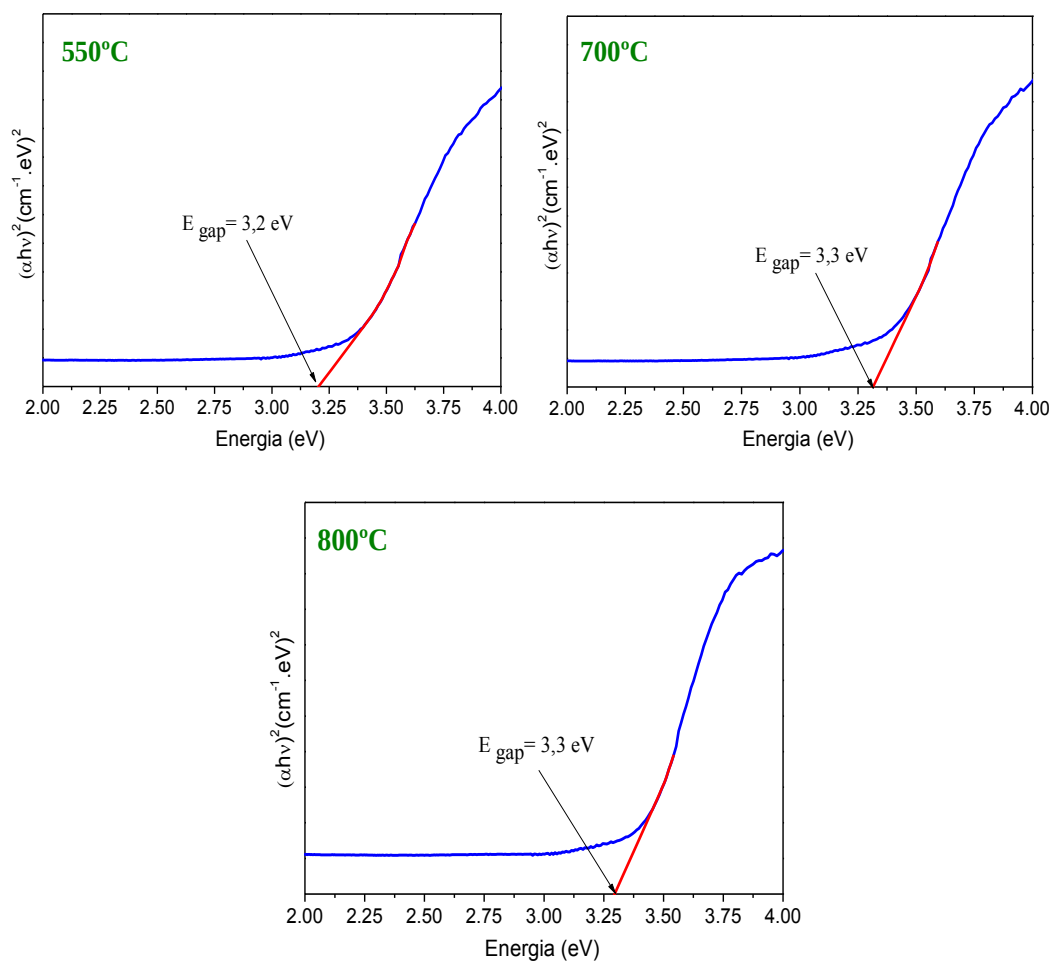
O espectro do produto $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ obtido partindo da síntese utilizando PVA também apresenta transição eletrônica indireta com valores de 3,2 eV e 3,8 eV (Figura 44). Após o tratamento térmico para a obtenção do NaNbO_3 a transição eletrônica entre as bandas é direta (Figura 45), sendo que o aumento da temperatura de tratamento térmico acarreta na diminuição do valor de *band-gap*.

Figura 44: Espectro de absorção na região do UV-visível do $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ obtido partindo da síntese utilizando PVA.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

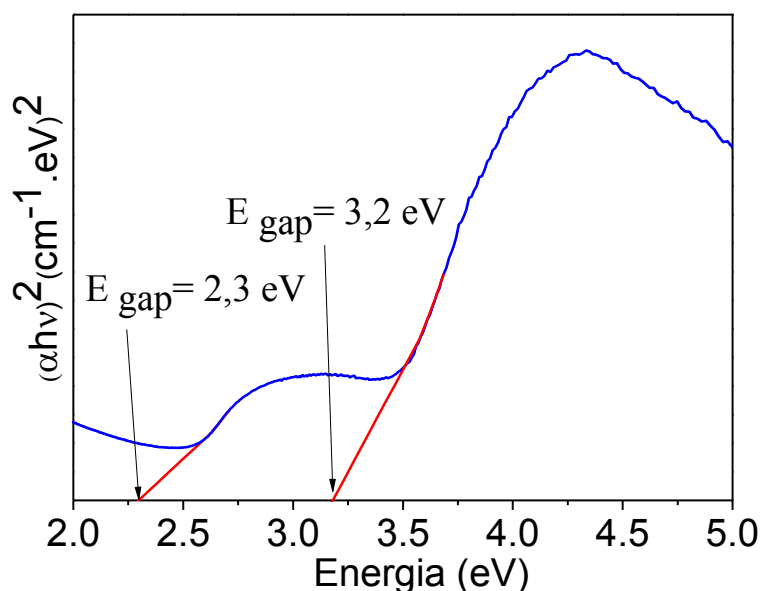
Figura 45: Espectro de absorção na região do UV-visível do $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ após o tratamento térmico em diferentes temperaturas para a obtenção do NaNbO_3 .



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

O espectro obtido para as fibras de NaNbO_3 recobertas com PANi, indicam que houve transição indireta Figura 46, pois também apresenta *band-gap* duplo, sendo que o primeiro valor de *band-gap* é igual a 2,26 eV, valor próximo ao valor característico da PANi protonada ^{102,103} e o segundo valor corresponde ao NaNbO_3 (3,2 eV).

Figura 46: Espectro de absorção na região do UV-visível obtido para as fibras de NaNbO_3 recobertas com PANi.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

4.1.5. Espectroscopia de fotoluminescência.

Defeitos de superfície, vacâncias de oxigênio, processo de recombinação em materiais semicondutores podem ser observados através dos espectros de fotoluminescência, tornando tal análise uma forma eficaz de investigação da estrutura eletrônica e das propriedades ópticas de materiais semicondutores.

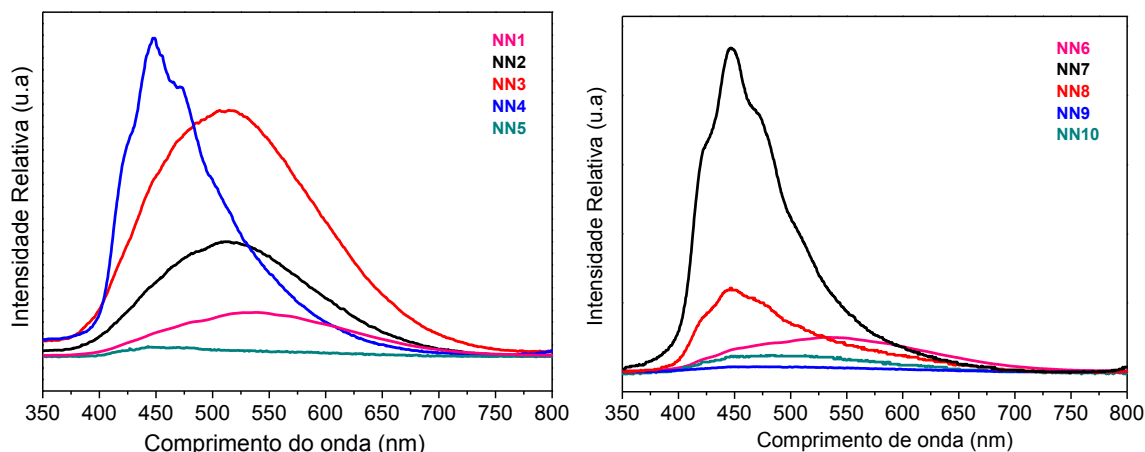
Os espectros de fotoluminescência para materiais semicondutores são obtidos devido a fenômenos ópticos causados por transições eletrônicas que ocorrem em diferentes níveis de energia dentro da região proibida do *band-gap*. Com base em estudos realizados utilizando a técnica de XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), observou-se que materiais com estrutura perovskita apresentam vacâncias de oxigênio, formando *clusters* com os cátions formadores e modificadores de rede, possibilitando que esses cátions apresentem diferentes números de oxidação ⁹⁸.

Nas amostras de NaNbO_3 foram realizadas medidas de fotoluminescência à temperatura ambiente utilizando comprimento de onda de excitação $\lambda=350$ nm de laser com íons kriptônio. O perfil dos espectros de fotoluminescência obtidos neste trabalho é uma banda larga de emissão, que abrange boa parte do espectro visível (350 a ~ 850 nm), e encontram-se representados pelas Figuras 47, 48, 49, 50 e 51.

Observando os espectros da Figura 47, nota-se que utilizando maior concentração de precursor, é possível notar o deslocamento das bandas fotoluminescentes para região de maior energia à medida que o NaNbO_3 é formado, uma vez que os produtos NN1, NN2 e NN3 que apresentam maior quantidade de fibras de $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ apresentam bandas mais largas de emissão, com máximo em torno de 545 nm. A banda do produto NN4 que apesar de ainda apresentar mistura de fases, apresenta maior quantidade de NaNbO_3 , desloca-se para a região de emissão em torno de 450 nm. Quando o produto formado é somente o NaNbO_3 (NN5), a banda apresenta a menor emissão fotoluminescente, sendo em aproximadamente 450 nm.

Quando utiliza-se menor concentração de precursor, também observa-se o deslocamento das bandas de emissão. O produto NN6, que é composto por fibras de $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ emite na região em torno de 550 nm. À partir do produto NN7, ocorre o deslocamento das bandas de emissão para a região de maior energia do espectro, sendo que a medida que o NaNbO_3 é formado, a intensidade de emissão diminui.

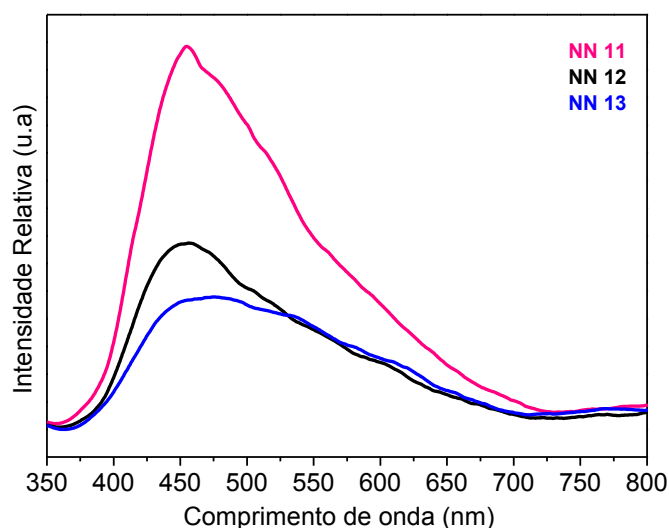
Figura 47: Espectros de fotoluminescência dos produtos da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas utilizando 300 W de radiação micro-ondas (NN 1= 30 min., NN 2= 60 min., NN 3= 120 min., NN 4= 180 min e NN 5= 240 min.) e (NN 6= 30 min., NN 7= 60 min., NN 8= 120 min., NN 9= 180 min e NN 10= 240 min.)



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

Aumentando a potência de irradiação de micro-ondas para 600 W (Figura 48), observa-se que as bandas possuem máximo de emissão em torno de 450 nm. O produto NN11, que possui pequena quantidade de $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em sua composição, apresenta a maior emissão fotoluminescente entre as amostras de seu grupo, sendo que o aumento do tempo de síntese acarreta na diminuição da intensidade de emissão.

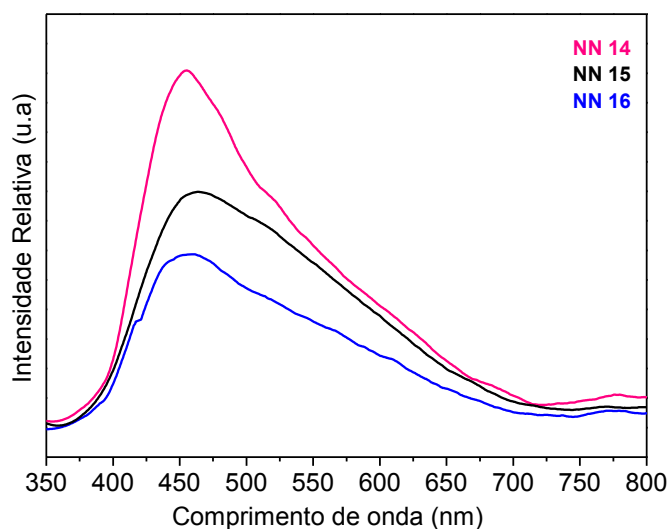
Figura 48: Espectros de fotoluminescência dos produtos da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas utilizando 600 W de radiação micro-ondas (NN 11= 30 min., NN 12= 60 min. e NN 13= 90 min.).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

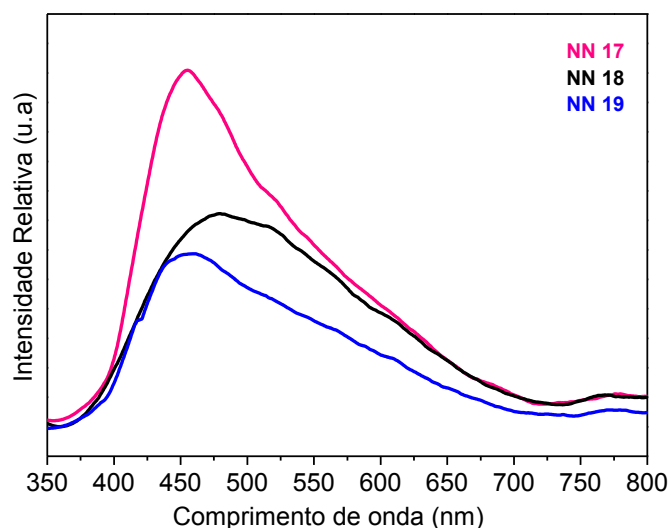
Observando os espectros representados pelas Figuras 49 e 50, referentes as amostra produzidas utilizando 800 W e 1000 W de irradiação micro-ondas, também nota-se que o aumento do tempo de síntese diminui a intensidade das bandas fotoluminescentes, e que as mesmas possuem o máximo de emissão na região aproximada de 450 nm.

Figura 49: Espectros de fotoluminescência dos produtos da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas utilizando 800 W de radiação micro-ondas (NN 14= 30 min., NN 15= 60 min. e NN 16= 90 min.).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Figura 50: Espectros de fotoluminescência dos produtos da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas utilizando 1000 W de radiação micro-ondas (NN 17= 30 min., NN 18= 60 min. e NN 19= 90 min.).



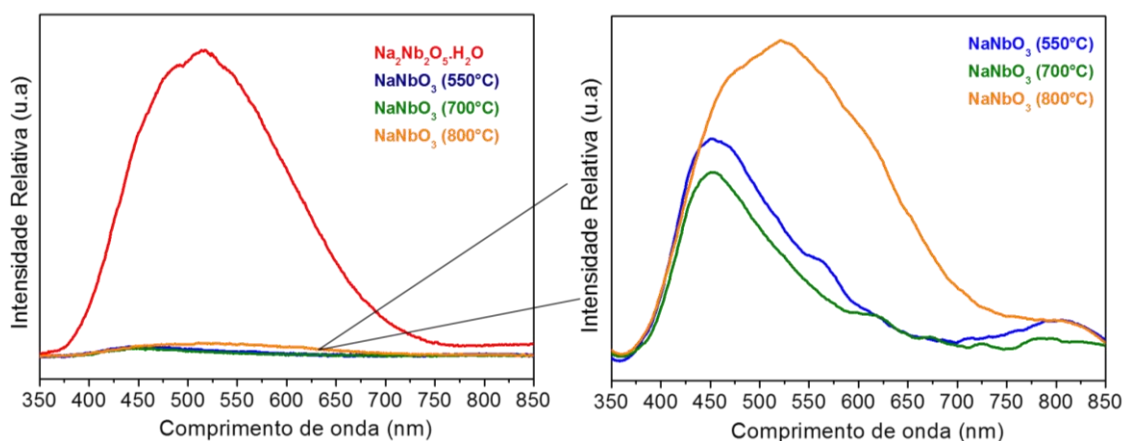
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

Os espectros ilustrados na Figura 51 referem-se ao produto $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ obtido partindo da síntese utilizando PVA, antes e após o tratamento térmico em diferentes temperaturas. Antes do tratamento térmico, o $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ apresenta a maior intensidade fotoluminescente, sendo ela em 550 nm. Após o tratamento térmico para a formação do NaNbO_3 na forma de fibras, as intensidade diminuem drasticamente. Observando a ampliação dos espectros das amostras tratadas em diferentes temperaturas, observa-se que para o tratamento realizado em 550 °C e 700 °C os máximos de emissão fotoluminescente encontram-se na região de 450 nm, já quando o NaNbO_3 é obtido pelo tratamento a 800 °C a intensidade fotoluminescente aumenta, e a banda de emissão desloca-se para a região próxima a 550 nm.

Os resultados de emissão fotoluminescente podem ser atribuídos aos diferentes produtos formados de acordo com as condições de processamento hidrotérmico e os tratamentos térmicos do $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ para formar a estrutura de NaNbO_3 , o qual promove o deslocamento das bandas de emissão para uma região de maior energia do espectro (de 550 nm correspondente a emissão do $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e para 450 nm correspondente a emissão do NaNbO_3). Além disso, o deslocamento para a região mais energética do espectro eletromagnético e a diminuição da intensidade fotoluminescente é mais um indicativo que a estrutura cristalina do NaNbO_3 é mais estável que a do $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

A baixas temperaturas, Almeida e colaboradores¹⁰⁴ obtiveram duas bandas fotoluminescentes para amostras de vidros contendo partículas cerâmicas de NaNbO_3 . As bandas obtidas centradas em aproximadamente 430 nm e 540 nm, devem-se à presença do NaNbO_3 no material. A emissão em 430 nm foi atribuída à recombinação de éxcitons, e a baixa eficiência quântica indica que a emissão em 540 nm é originada por estados aprisionados (*trap states*). A temperatura ambiente, o material apresentou somente uma banda, com emissão em 430 nm, região próxima a emissão das partículas de NaNbO_3 obtidas no presente trabalho.

Figura 51: Espectros de fotoluminescência dos produtos da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas utilizando PVA, antes e após o tratamento térmico em diferentes temperaturas.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

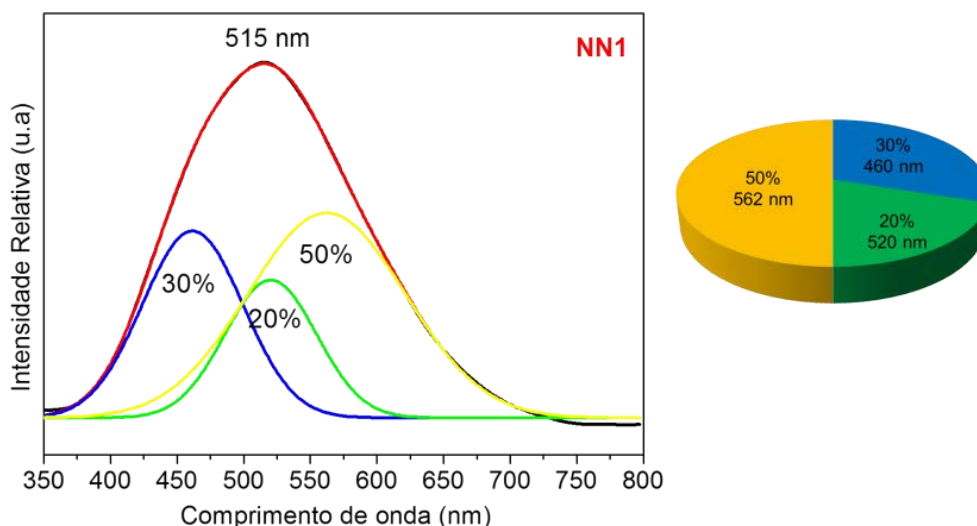
O NaNbO_3 é um material de estrutura perovskita composto por NbO_6 compartilhados pelos vértices e átomos de O e Na. As bandas fotoluminescentes deste composto podem ser atribuídas aos níveis de energia das transições eletrônicas e relacionadas ao arranjo estrutural do material. Isto consiste com as transições entre O^{2-} and Nb^{5+} . A emissão fotoluminescente baseia-se na estrutura local do octaedro de NbO_6 que é originado por ligações covalentes devido a hibridização entre os orbitais *d* do Nb e *2p* do O.

A estrutura perovskita é caracterizada pela alta simetria, sem a presença de defeitos estruturais (vacâncias de oxigênio ou distorções de rede) capazes de mudar a organização dos *clusters*. Porém o NaNbO_3 ordenado-desordenado apresenta a quebra de simetria ao longo das ligações O-Nb-O, resultando em *clusters* complexos com diferentes números de coordenação ($[\text{NbO}_6]$ - $[\text{NbO}_5]$) ou distorções $[\text{NbO}_6]$ -

[NbO₆] dos clusters octaédricos. A banda larga de emissão observada neste trabalho também é característica de outros materiais com estrutura perovskitas quando excitadas^{105,106}, originada devido aos níveis de energia intermediários dentro do *band-gap*. Sendo assim, realizou-se a decomposição das bandas fotoluminescentes a fim de prover informações sobre os grupos de transição que influenciam na resposta fotoluminescente do material. A decomposição foi realizada com o auxílio do programa PeakFit, utilizando parâmetros como posição das bandas fotoluminescentes e suas áreas correspondentes.

Neste trabalho, as bandas possuem mais de uma componente, sendo elas na região azul, verde e amarela do espectro eletromagnético, conforme mostra o espectro com a decomposição da banda fotoluminescente do produto NN1 (Figura 52). A Tabela 4 lista os valores obtidos ao realizar a decomposição das bandas de emissão fotoluminescente de cada amostra.

Figura 52: Espectro de decomposição da banda fotoluminescente do produto NN1.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

De acordo com a decomposição, observa-se que à medida que o NaNbO₃ é formado, a contribuição de emissão na região amarela diminui, e a contribuição de emissão na região azul aumenta. As amostras compostas somente por NaNbO₃ também apresentam contribuição de emissão nas três regiões, sendo a região azul responsável pela maior contribuição de emissão fotoluminescente.

Tabela 4: Valores da porcentagem de emissão de cada componente das bandas fotoluminescente para os produtos obtidos partindo da síntese hidrotérmica assistida por-micro-ondas.

Amostra	Região de Emissão		
	Azul (%)	Verde (%)	Amarelo (%)
NN1	30	20	50
NN2	35	22	43
NN3	40	20	40
NN4	43	35	22
NN5	45	40	15
NN6	31	18	51
NN7	35	23	42
NN8	42	35	23
NN9	43	34	23
NN10	44	40	16
NN11	46	23	31
NN12	47	22	30
NN13	48	23	29
NN14	50	16	34
NN15	51	15	33
NN16	51	17	32
NN17	48	32	20
NN18	68	22	10
NN19	56	32	12

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

A emissão fotoluminescente associa-se com os defeitos apresentados pelos materiais. Quando o material apresenta defeitos de níveis profundos gerando níveis intermediários perto da banda de condução, as bandas fotoluminescentes emitem em região de baixa energia (região verde/amarela do espectro eletromagnético). Defeitos rasos geram níveis próximos à banda de valência e proporcionam emissão fotoluminescente em região de alta energia (região violeta/azul) ¹⁰⁷.

Defeitos profundos como vacâncias de oxigênio e distorções de rede podem ser responsáveis pela emissão do NaNbO_3 na região de 450 nm. O tratamento

térmico a 800°C (Figura 51) causa a redução de defeitos profundos e o aumento da contribuição de outros tipos de defeitos (como defeitos de superfície) para a emissão fotoluminescente, fazendo com que ocorra o deslocamento da banda de emissão para uma região de menor energia (550 nm).

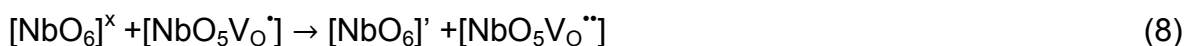
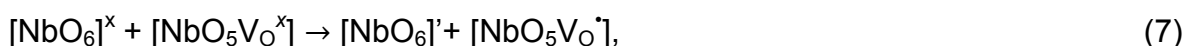
Os produtos obtidos neste trabalho são ordenados a longo e curto alcance (de acordo com os difratogramas de raios X e espectros Raman). Porém os resultados de espectroscopia de fotoluminescência nos fornece a informação de que os produtos encontram-se desordenados a médio alcance. Isto ocorre devido à relação do grau de ordem-desordem dos *clusters* que compõe o material estar ligado com os diferentes tipos de transição eletrônica relacionadas ao arranjo estrutural.

A fotoluminescência evidencia a dependência da ordem-desordem do material com suas condições de processamento. De acordo com Longo e colaboradores¹⁰⁸ a desordem dos materiais podem criar novos estados eletrônicos acima da banda de valência e abaixo da banda de condução, e estes estados encontram-se inseridos no *band-gap* mudando as transições nos estados eletrônicos. Além disso, a emissão fotoluminescente é consequência de estruturas assimétricas, que permite o aprisionamento de elétrons e buracos durante o decaimento radioativo, podendo modificar a intensidade de emissão devido a defeitos de superfície. Sendo assim, pode-se concluir que os diferentes defeitos das partículas dependem das condições de processamento e as intensidades de emissão fotoluminescente dependem dos diferentes tipos de defeitos gerados por um possível rearranjo na configuração eletrônica durante o crescimento do NaNbO_3 em condições de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas ou do tratamento térmico do $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Princípios de cálculo da mecânica quântica mostram que a quebra da simetria da rede devido à desordem estrutural é responsável por estados eletrônicos no *band-gap* e revelam que estruturas desordenadas podem promover polarização local e gradientes de carga na estrutura¹⁰⁸. As vacâncias de oxigênio são conhecidas como os defeitos mais comuns, encontrados com três diferentes estados de carga nos óxidos: vacância neutra de oxigênio ($\text{V}_\text{O}^\times$), vacância de simples ocupação ($\text{V}_\text{O}^\cdot$) e vacância de dupla ocupação ($\text{V}_\text{O}^{''}$). Isto pode inferir que ocorre um aumento na desordem na rede do material com a presença de *cluster* complexos $[\text{NbO}_5\text{V}_\text{O}^\times]$, $[\text{NbO}_5\text{V}_\text{O}^\cdot]$ e $[\text{NbO}_5\text{V}_\text{O}^{''}]$. Tais *clusters* podem proporcionar defeitos rasos e profundos

no estágio inicial de formação do *polaron* (h^x) o qual está associado com vacâncias de oxigênio neutras. Quando a média da densidade de carga positiva aumenta as mesmas associam-se com vacâncias neutras de oxigênio (V_O^x). Quando a media da densidade de carga positiva diminui, a formação do polaron h^x associa-se com uma vacância simples de oxigênio ($V_O^\cdot$) e uma vacância duplamente ionizada ($V_O^{''}$).

Vacâncias rasas e profundas dos *clusters* complexos geram estados localizados no *band-gap* e distribuição de carga não homogênea fazendo com que elétrons fiquem aprisionados. Com base nessas informações, assume-se que podem ser criados um elétron no estado doador e um buraco no estado receptor, de acordo com as seguintes equações:



onde $[NbO_6]^\cdot$ é o doador, $[NbO_5V_O^\cdot]$ e $[NbO_5V_O^{''}]$ são os receptores.

As transferências de cargas ocorrem de acordo com as equações acima, sugerindo que as vacâncias de oxigênio aprisionadoras de elétrons na banda de valência são necessárias para a transição entre banda de valência e a de condução.

4.2. Conclusões Parciais

Partindo da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas podem ser obtidos diferentes produtos decorrentes da reação entre Nb_2O_5 e NaOH , sendo eles o produto metaestável de $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e o NaNbO_3 . Dependendo das condições de síntese, pode ocorrer mistura entre o $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ que possui morfologia de fibras e o NaNbO_3 com morfologia semelhante a cubos. A formação do NaNbO_3 em meio hidrotérmico assistido por micro-ondas é favorecida pelo tempo de síntese, concentração de precursores e potência de irradiação de micro-ondas. Quando o NaNbO_3 é cristalizado diretamente na síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, o mesmo apresenta morfologia semelhante a cubos, sendo que altas potências de irradiação micro-ondas promove o crescimento do material aglomerado.

O produto metaestável $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pode atuar como precursor na obtenção de NaNbO_3 com morfologia diferente de cubos, uma vez que partindo do tratamento térmico a $550\text{ }^\circ\text{C}$ do produto $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pode-se obter NaNbO_3 na forma de fibras. Aumentando a temperatura de tratamento térmico para $700\text{ }^\circ\text{C}$ as fibras tomam forma elipsoidal mais pronunciada quando o tratamento térmico é feito a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Com base nos resultados de espectroscopia Raman, observou-se que com o aumento da temperatura de tratamento térmico do $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, o NaNbO_3 pode sofrer mudança estrutural, o que não foi possível verificar nos DRX.

Resultados de espectroscopia na região do UV-vis indicaram que de acordo com as condições de síntese, os produtos podem apresentar transição direta entre a banda de valência e a banda de condução, ou transição indireta. Porém, quando o produto formado é o NaNbO_3 observa-se somente espectros com transição direta, com valores de *band-gap* próximos aos encontrados na literatura para o mesmo material.

Resultados de fotoluminescência evidenciam que a região de emissão do NaNbO_3 não é influenciada pela morfologia do material, mas sim pela sua estrutura cristalina, uma vez que tanto o NaNbO_3 na forma de fibras, quanto na forma de

cubos emitem na mesma região do espectro eletromagnético (~450 nm), região característica da contribuição de defeitos de níveis rasos. Apesar de emitirem na mesma região, o NaNbO_3 na forma de fibras tem intensidade de emissão menor do que o NaNbO_3 na forma de cubos. Isto ocorre devido ao fato de as fibras possuírem arranjo mais organizado quando comparadas aos cubos.

Em adicional a propriedade piezoelétrica do NaNbO_3 explorada na literatura, o mesmo também apresenta fotoluminescência, indicando que ele pode ser aplicado em dispositivos que combinem tais propriedades.

Além disso, os resultados obtidos até o momento permitiram a escolha das melhores condições de síntese que possibilite o uso do NaNbO_3 na forma de cubos e na forma de fibras na confecção de compósitos polímero/cerâmica, objeto de interesse do presente trabalho.

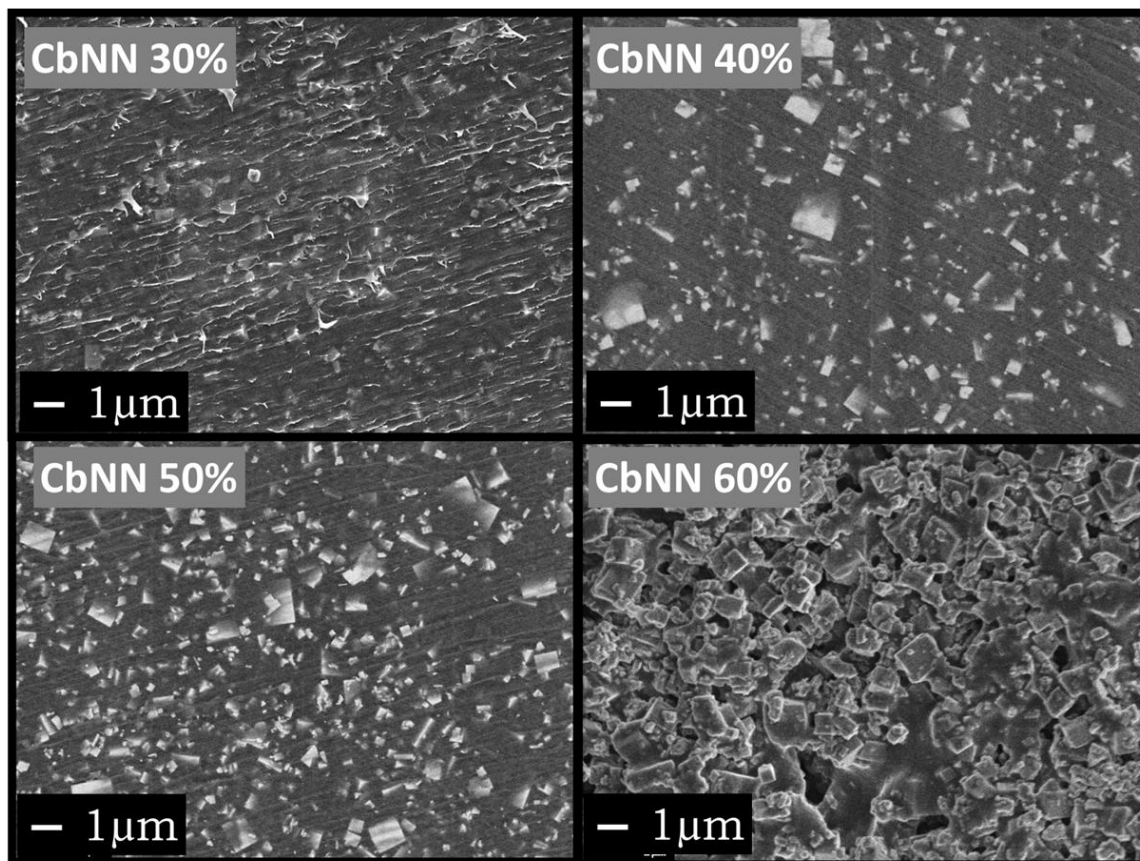
4.3. Processamento dos Compósitos

Para a confecção dos compósitos foram utilizados o NaNbO_3 na forma de fibras, obtidas pelo tratamento térmico realizado a 550°C das fibras de $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Foram utilizadas as fibras com e sem o recobrimento com PANi. Para a escolha das partículas de NaNbO_3 na forma de cubos levou-se em consideração a condição de síntese que proporcionou partículas cúbicas menos aglomeradas obtidas em menor tempo de síntese, uma vez que a escolha da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas foi justamente pela mesma permitir a obtenção de materiais com características desejadas em curtos tempos. Sendo assim foram utilizadas as partículas oriundas da síntese realizada em 60 minutos com 600 W de irradiação micro-ondas (NN12).

4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução.

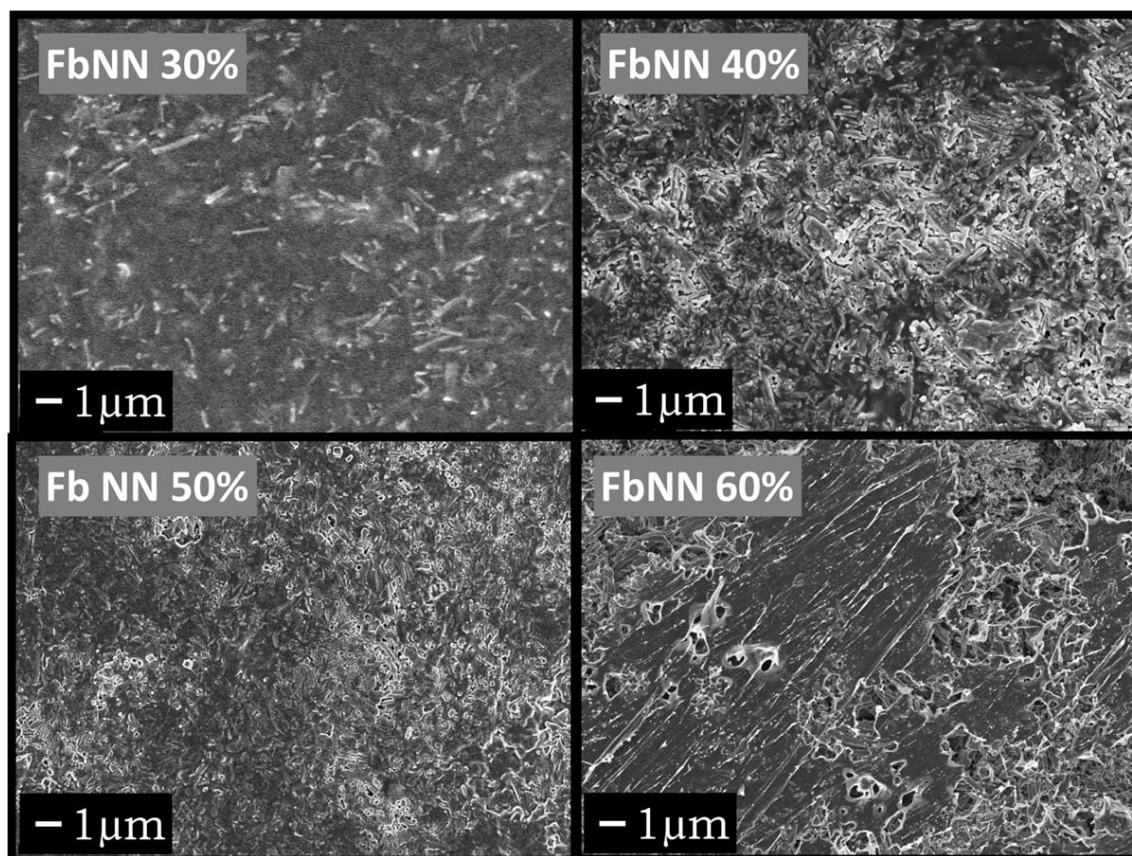
As imagens obtidas por meio de MEV-FEG representadas pelas Figuras 53, 54 e 55, ilustram a superfície dos compósitos obtidos. É possível observar a distribuição das partículas cerâmicas na matriz polimérica de PVDF, e a diferença entre as superfícies das amostras de acordo com o aumento da fração volumétrica das partículas de NaNbO_3 . As amostras contendo 50% e 60% de NaNbO_3 , tanto na forma de cubos ou fibras, causou na diminuição da flexibilidade dos compósitos, sendo que as amostras contendo 60% de NaNbO_3 apresentaram a menor flexibilidade entre os compósitos. Isto ocorre devido a alta concentração das partículas cerâmicas que pode acarretar na mudança de conectividade do material. Observando as imagens referentes à superfície das amostras contendo 60% de NaNbO_3 (Figuras 53 e 54), nota-se claramente a não homogeneidade da superfície, uma vez que o PVDF utilizado não foi suficiente para envolver toda a cerâmica e garantir o padrão (0-3) de conectividade.

Figura 53: Imagens referentes à superfície dos compósitos obtidos partindo das partículas cerâmicas e NaNbO_3 na forma de cubos.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

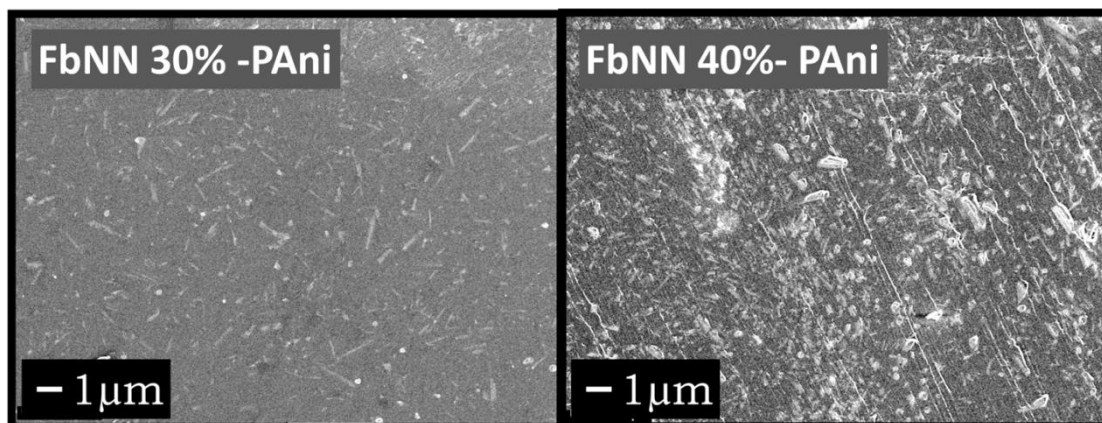
Figura 54: Imagens referentes à superfície dos compósitos obtidos partindo das partículas cerâmicas e NaNbO_3 na forma de fibras.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

Baseado na diminuição da flexibilidade dos compósitos com o aumento das partículas cerâmicas, foram confeccionados compósitos de fração volumétrica cerâmica/polímero igual a 30/70 e 40/60 utilizando as fibras de NaNbO_3 recobertas com PANi. A Figura 55 ilustra a superfície dos compósitos obtidos com as fibras recobertas, onde é possível notar a distribuição das partículas cerâmicas na matriz de PVDF.

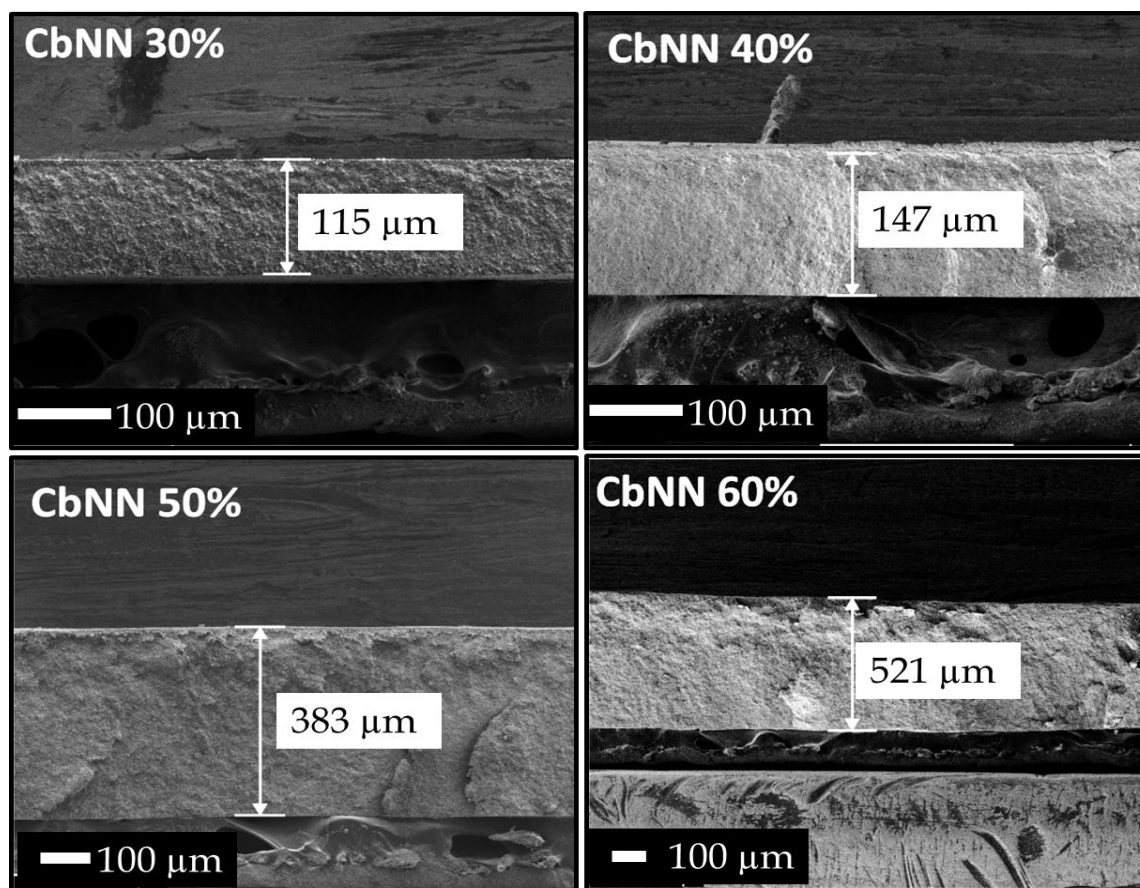
Figura 55: Imagens referentes à superfície dos compósitos obtidos partindo das partículas cerâmicas e NaNbO_3 na forma de fibras recobertas com PANi.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

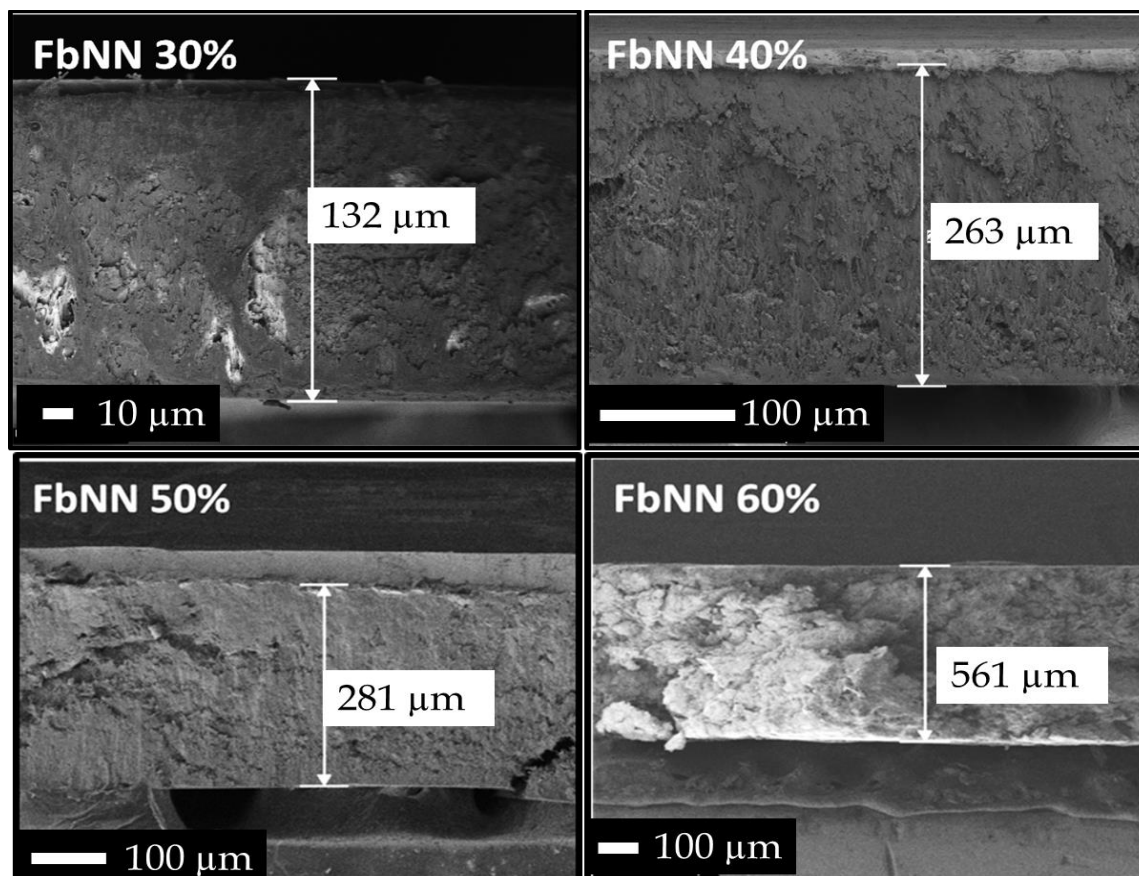
As Figuras 56, 57 e 58 ilustram a seção transversal dos compósitos. Observando as imagens nota-se que o aumento da fração volumétrica da cerâmica NaNbO_3 proporcionou o aumento da espessura dos compósitos, que pode ser relacionado com a diminuição da flexibilidade.

Figura 56: Imagens referentes à seção transversal dos compósitos obtidos partindo das partículas de NaNbO_3 na forma de cubos.



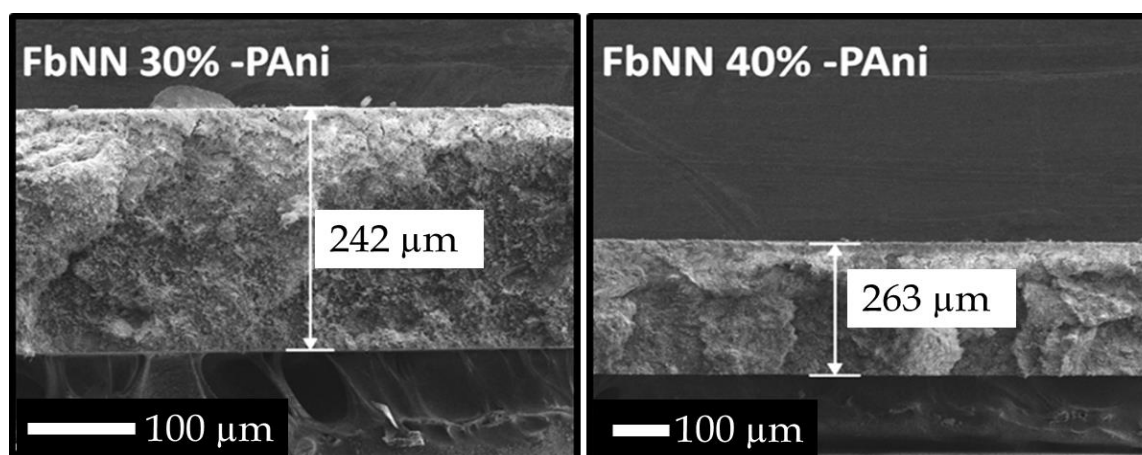
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2011.

Figura 57: Imagens referentes à seção transversal dos compósitos obtidos partindo das partículas de NaNbO_3 na forma de fibras.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

Figura 58: Imagens referentes à seção transversal dos compósitos obtidos partindo das partículas de NaNbO_3 na forma de fibras recobertas com PANi.

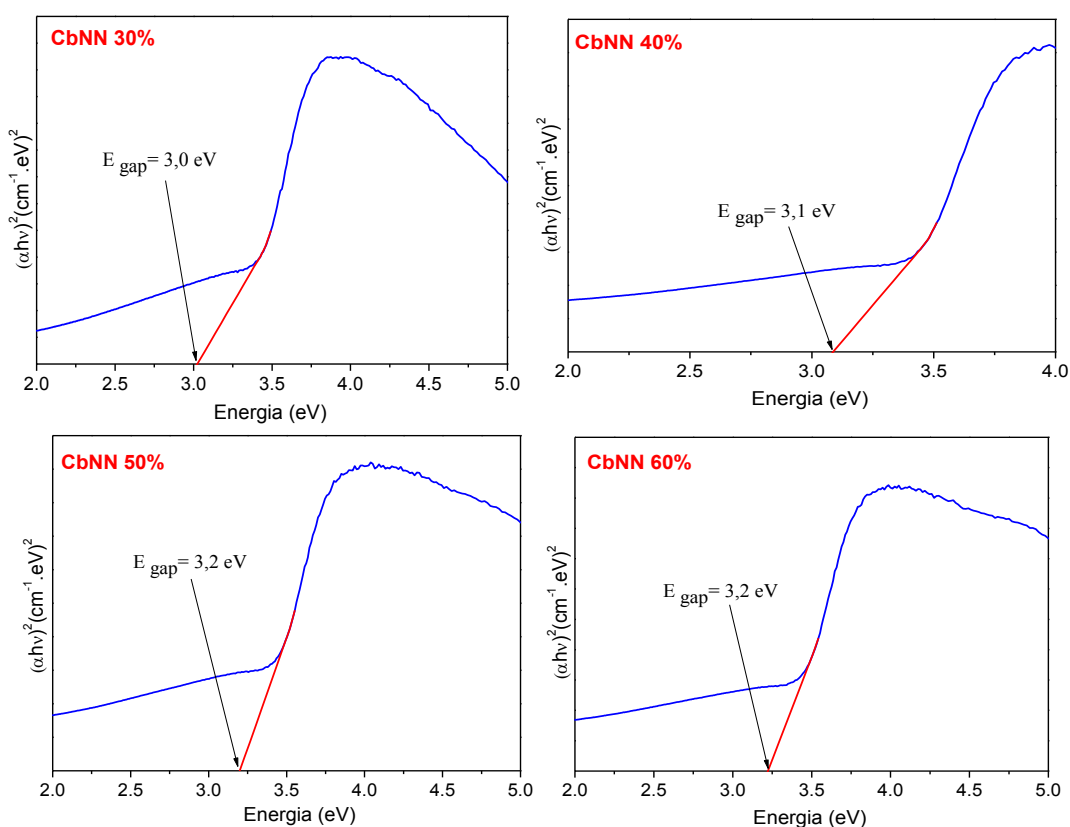


Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

4.3.2. Espectroscopia de Absorvância na região do UV-visível

Os espectros de absorção na região do UV-vis referente aos compósitos encontram-se representados pelas Figuras 59 e 60. Analisando as imagens nota-se que para os compósitos contendo as partículas na forma de cubos (Figura 59), o valor do *band-gap* aumenta com o aumento da fração volumétrica da cerâmica até 50% ($E_{\text{gap}} = 3,0$ eV para 30%; 3,1 eV para 40% e 3,2 eV para 50%) , e se mantém o mesmo para 50% e 60% de cerâmica. Estes valores são menores, porém próximos ao valor de *band-gap* obtido para as partículas de NaNbO_3 utilizadas para a confecção dos compósitos (NN 12: $E_{\text{gap}} = 3.3$ eV).

Figura 59: Espectros de absorção na região do UV-vis dos compósitos obtidos partindo das partículas de NaNbO_3 na forma de cubos.

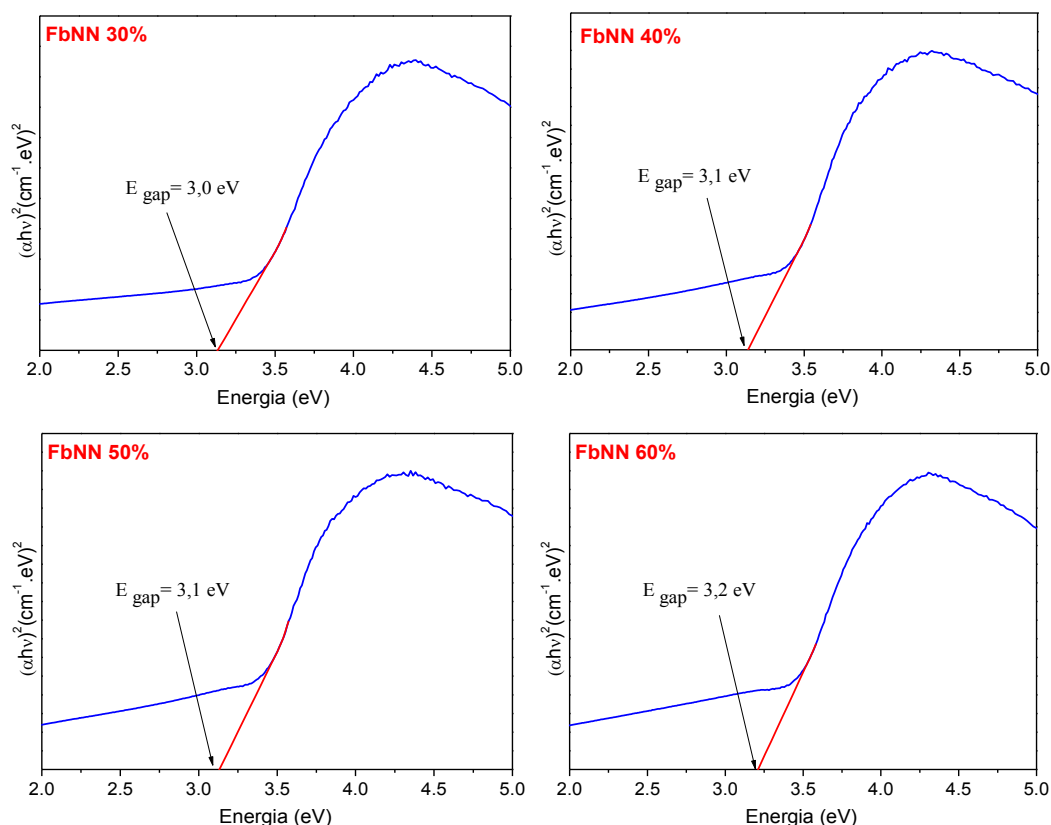


Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2011.

Os espectros de absorção na região do UV-vis referente aos compósitos obtidos utilizando o NaNbO_3 na forma de fibras (Figura 60), mostram que o valor de *band-gap* aumenta para o compósito com fração volumétrica de cerâmica igual a 40% e se mantém o mesmo para 50%, aumentando novamente para 60% ($E_{\text{gap}} = 3,0$ eV para 30%; 3,1 eV para 40% e 50% e 3, 2 eV para 60%), sendo que esses também são menores e próximos ao valor obtido para o NaNbO_3 na forma de fibras,

utilizado para a confecção dos compósitos ($E_{\text{gap}} = 3,4 \text{ eV}$, Figura 44, amostra tratada a 550°C).

Figura 60: Espectros de absorção na região do UV-vis dos compósitos obtidos partindo das partículas de NaNbO_3 na forma de fibras.

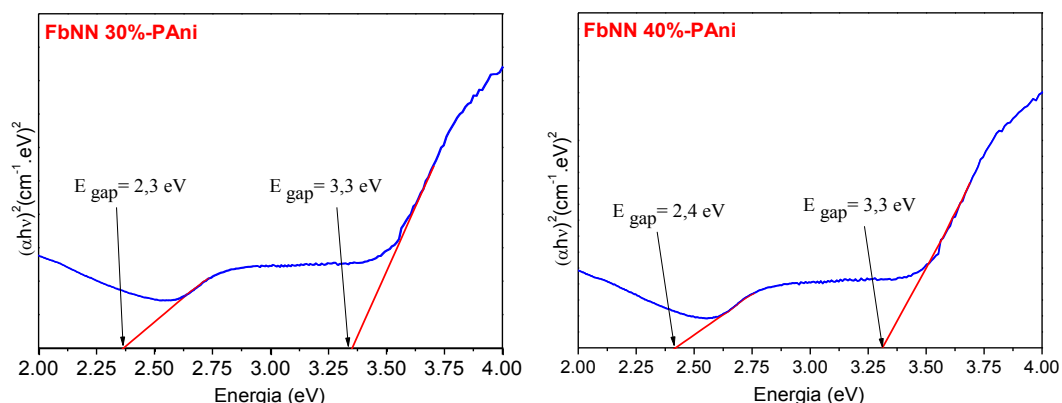


Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2011.

Os compósitos contendo fibras recobertas com Pani (Figura 61) possuem o mesmo comportamento dos anteriores com valores próximos aos apresentados pelas partículas utilizadas para a obtenção dos compósitos (Figura 46). Assim como para as partículas recobertas, os compósitos apresentam transição indireta devido a presença da PANi reprotonada.

Devi e colaboradores ¹⁰⁹ obtiveram nanocompósitos de PVDF com óxido de zinco (ZnO) e verificaram que o valor de *band-gap* para o PVDF puro é igual a 5,6 eV e o ZnO puro possui *band-gap* igual a 3,4 eV. Quando o compósito é formado, observa-se dois valores de *band-gap* no espectro de UV-vis, sendo eles 3,2 eV referente à presença do ZnO e 5, 2 eV referente ao PVDF. Já nos espectros de absorbância na região do UV-vis dos compósitos de NaNbO_3 e PVDF objeto de estudo do presente trabalho, nota-se que somente o NaNbO_3 contribui para os valores de *band-gap* dos compósitos.

Figura 61: Espectros de absorção na região do UV-vis dos compósitos obtidos partindo das partículas de NaNbO_3 na forma de fibras recobertas com PANi.

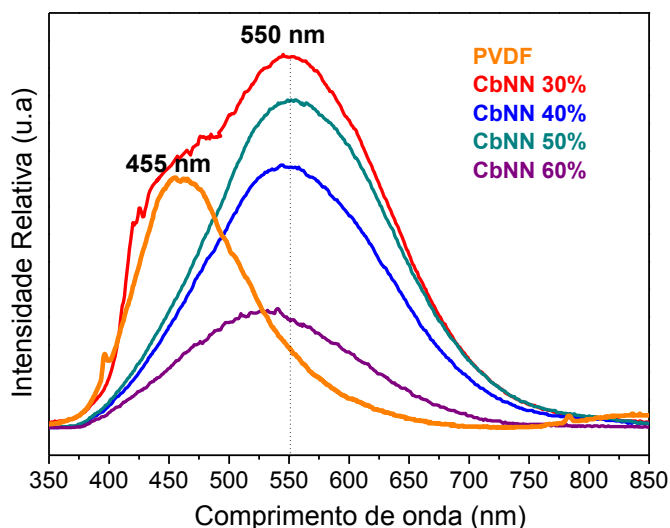


Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2011.

4.3.3. Espectroscopia de Fotoluminescência.

Os espectros de emissão fotoluminescente dos compósitos e para o PVDF puro são representados pelas Figuras 62, 63, 64, 65 e 66. Analisando as imagens, observa-se que a banda de emissão referente ao compósito CbNN 30% difere-se das demais, pois a mesma apresenta um “ombro” na região correspondente a 455 nm, justamente a região de emissão fotoluminescente do PVDF. Os compósitos contendo 30%, 40% e 50% de NaNbO_3 apresentam máximo de emissão em 550 nm (região verde do espectro eletromagnético), sendo que o aumento da fração volumétrica de NaNbO_3 para 60% proporciona um pequeno deslocamento do máximo de emissão para aproximadamente 525 nm (Figura 62). A presença do ombro em 455 nm para o CbNN 30% pode indicar que o feixe utilizado para a excitação atingiu uma região rica em PVDF. Estes resultados podem indicar que a formação dos compósitos promovem interações entre o NaNbO_3 e o PVDF responsáveis por emissão fotoluminescente em de menor energia do espectro correspondente à contribuição de defeitos profundos.

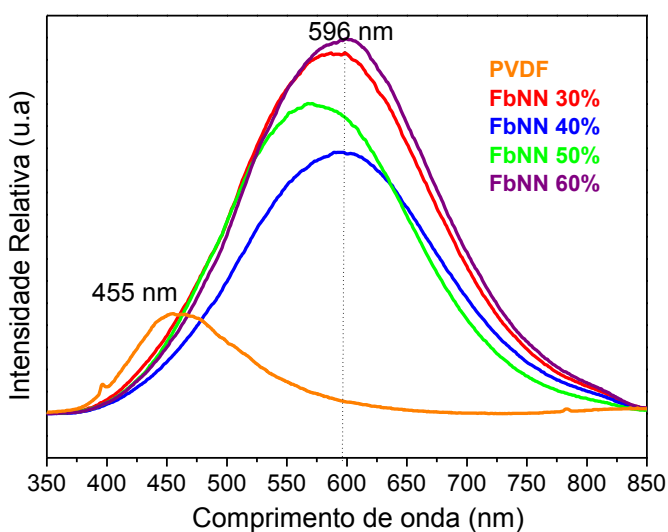
Figura 62: Espectros de emissão fotoluminescente para o PVDF puro e os compósitos obtidos à partir de NaNbO_3 na forma de cubos.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

Os espectros para os compósitos do grupo FbNN (Figura 63), apresentam máximo de emissão fotoluminescente na região próxima a 600 nm (região amarela do espectro eletromagnético), sendo que a banda de emissão fotoluminescente para o compósito FbNN 50% desloca-se para 550 nm.

Figura 63: Espectros de emissão fotoluminescente para o PVDF puro e os compósitos obtidos à partir de NaNbO_3 na forma de fibras.

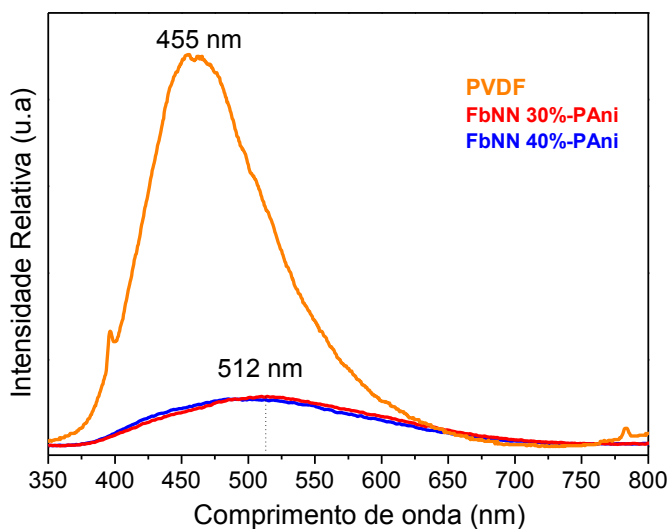


Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

Os espectros para os compósitos do grupo FbNN-PAni (Figura 64), apresentam máximo de emissão fotoluminescente na região próxima a 510 nm

(região verde do espectro eletromagnético). Comparando com a emissão fotoluminescente do PVDF, nota-se que a intensidade de emissão dos compósitos é inferior à intensidade do PVDF. Para os demais compósitos (CbNN e FbNN) quando comparados ao PVDF, todos apresentam maior intensidade de emissão.

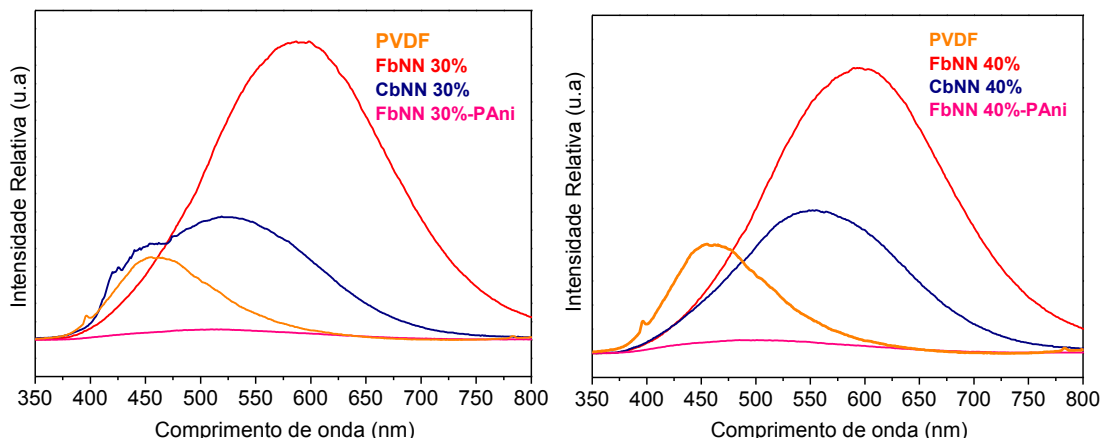
Figura 64: Espectros de emissão fotoluminescente para o PVDF puro e os compósitos obtidos à partir de NaNbO_3 na forma de fibras recobertas com PANi.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

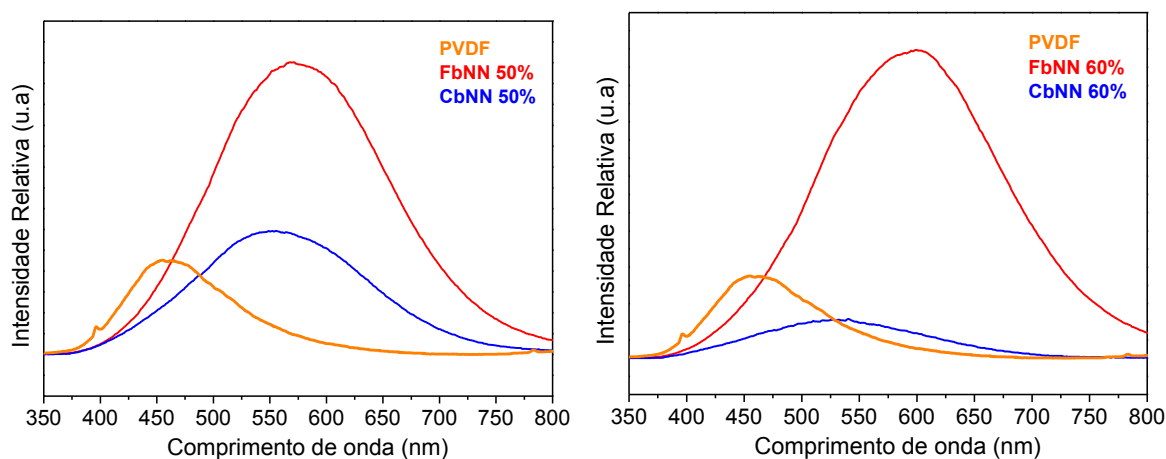
Comparando entre os compósitos o comportamento fotoluminescente, nota-se para todas as frações volumétricas, os compósitos obtidos à partir do NaNbO_3 na forma de fibras possui maior intensidade fotoluminescente. Quando a comparação é feita considerando os compósitos utilizando o NaNbO_3 na forma de fibras recobertas com PANi, nota-se que os mesmos apresentam a menor intensidade de emissão (Figura 65 e Figura 66).

Figura 65: Espectros de emissão fotoluminescente para o PVDF puro e para os compósitos obtidos à partir da fração volumétrica de NaNbO_3 igual a 30% e 40%.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

Figura 66: Espectros de emissão fotoluminescente para o PVDF puro e para os compósitos obtidos à partir da fração volumétrica de NaNbO_3 igual a 50% e 60%.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

Quando comparam-se as bandas de emissão fotoluminescente dos compósitos com as bandas do NaNbO_3 puro, observa-se que a interação das partículas cerâmicas com o PVDF acarretou em deslocamento das bandas de emissão para região de menor energia do espectro, uma vez que o NaNbO_3 puro tanto na forma de cubos quanto na forma de fibras tem emissão fotoluminescente em 450 nm.

4.3.4. Coeficiente Piezoelétrico d_{33}

Para a realização das medidas de coeficiente piezoelétrico, as amostras foram polarizadas como descrito na seção 3.2.10. As medidas foram realizadas nas amostras CbNN 30%, CbNN 40%, FbNN 30%, FbNN 40%, FbNN 30%-PAni e FbNN

40%-Pani. As amostras contendo fração volumétrica de 50% e 60% não puderam ser submetidas à medida do coeficiente piezoelétrico, pois durante o processo de polarização houve a ruptura das amostras devido à intensidade do campo elétrico aplicado ^{110,111}.

A melhora do coeficiente piezoelétrico é proporcional à anisotropia das partículas de NaNbO_3 e ao aumento da fração volumétrica das partículas cerâmicas dispersas na matriz polimérica. Os valores de d_{33} obtidos para os compósitos estão listados na Tabela 5.

Tabela 5: Valores de coeficiente piezoelétrico d_{33} obtidos para os compósitos $\text{NaNbO}_3/\text{PVDF}$.

Amostra	d_{33} (pC/N)
FbNN 30%	2.5
FbNN 40%	7.8
CbNN 30%	0.9
CbNN 40%	1.1
FbNN 30%-PAni	5.7
FbNN 40%-PAni	9.0

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

A Tabela 6 contém valores do coeficiente piezoelétrico encontrados para alguns compósitos cerâmica/polímero. É possível notar que o compósito FbNN 30%-PAni possui o coeficiente piezoelétrico superior a quase todos os compósitos listados, sendo inferior somente ao compósito PZT/PAni/PVDF. Malmonge e colaboradores ¹¹² obtiveram compósito de PZT/PHB (PHB= poly- β - hidroxibutirato) com potencial aplicação em sensores, verificando que o aumento do d_{33} é um efeito do aumento da temperatura e do campo elétrico usado para a polarização dos compósitos, sendo um material com potencial aplicação em sensores.

Tabela 6: Valores para o coeficiente piezoelétrico para compósitos encontrados na literatura.

Compósitos	Fração volumétrica de cerâmica (%)	d_{33} (pC/N)
PZT/PHB ¹¹²	30	1.0 to ~3.2
**PZT/PHB ¹¹²	30	~1.0 to 4.0*
PZT/PAni/PVDF ¹¹³	30	16
PZT/PVDF ¹¹⁴	30	4.5
BT/PVDF ¹¹⁵	30	4.2
BT/PVDF ¹¹⁵	50	5.5

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

Além do fator de simetria das partículas, característica que desfavorece melhores valores de coeficiente d_{33} , a morfologia cúbica do NaNbO_3 pode dificultar a distribuição da cerâmica na matriz de PVDF deixando maior quantidade de espaços vazios entre o polímero e a cerâmica, dificultando a permeação do campo elétrico através do compósito, diminuindo a eficiência da polarização da cerâmica e consequentemente menor resposta piezoelétrica.

Fuzari¹¹¹ e Oliveira¹¹⁴ obtiveram a melhora dos valores de d_{33} para compósitos de PZT recoberto com PAni reprotonada. A PAni reprotonada depositada na superfície das partículas de PZT pode formar caminhos de percolação sobre os grãos cerâmicos, causando consequentemente o efeito de blindagem causado pela fase condutora do contorno de grão, fazendo com que o grão não sinta a ação do campo elétrico aplicado. A cobertura parcial das partículas cerâmicas pode acontecer pela deposição de ilhas de PAni sobre as partículas cerâmicas. As pequenas distâncias entre as ilhas na partícula podem gerar efeitos capacitivos (resistivos) responsáveis pela polarização. Se as partículas estiverem totalmente recobertas com a PAni, o caminho é criado sobre a partícula fazendo com que o fluxo de carga contínuo não permita a polarização^{111,114}.

4.3.5. Histerese Ferroelétrica

As medidas ferroelétricas foram realizadas a temperatura ambiente, com a aplicação de diferentes tensões ($V = 100 \text{ V}$, 300 V e 600 V) e frequências (2,5 Hz,

*Amostra polarizada em diferentes temperaturas

**Amostras polarizadas utilizando diferentes valores de campo elétrico.

5 Hz, 20 Hz e 40 Hz). Todas as amostras foram submetidas aos mesmos valores de tensão elétrica, porém o campo elétrico gerado por cada tensão elétrica aplicada foi diferente para cada amostra, pois as mesmas apresentam valores diferentes de espessura. Na literatura, os gráficos que representam os laços de histerese ferroelétrica são representados por P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) no eixo das ordenadas e por E (kV/cm) no eixo das abscissas fornecendo um gráfico de P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) x E (kV/cm)^{116,117} porém nos gráficos dos laços de histerese representados neste trabalho (Figura 67 até Figura 76), o eixo das abscissas representará a tensão (V) aplicada e o campo elétrico gerado pela tensão encontra-se representado na Tabela 7 até a Tabela 16, assim como todos os valores de P_r e P_s . Esta representação será feita devido a grande diferença entre as espessuras das amostras.

Observando as Figuras (67 até 76) e as Tabelas (7 até 16) nota-se que o valor da polarização remanescente (P_r) aumenta de acordo com o aumento da fração volumétrica de NaNbO_3 . Comparando os valores de P_r entre os compósitos obtidos partindo de partículas na forma de cubos, observa-se que os valores são inferiores aos apresentados pelos compósitos obtidos partindo das fibras de NaNbO_3 . Estes resultados confirmam novamente que o aumento da anisotropia das partículas cerâmicas melhora as propriedades do material.

Quando compara-se o valor de P_r para os compósitos obtidos à partir das fibras com e sem o recobrimento de PANi, nota-se que a inclusão da PANi nos compósitos melhorou o valor de P_r , devido ao fato da criação de caminhos condutores entre o polímero e a cerâmica, facilitando assim o processo de polarização, uma vez que o PVDF é mais resistivo que a cerâmica, fator que pode dificultar a polarização das amostras.

Outro fator que leva ao aumento da P_r é a diminuição da frequência utilizada para as medidas, pois diminuindo a frequência as amostras ficam um tempo maior submetidas à aplicação da tensão.

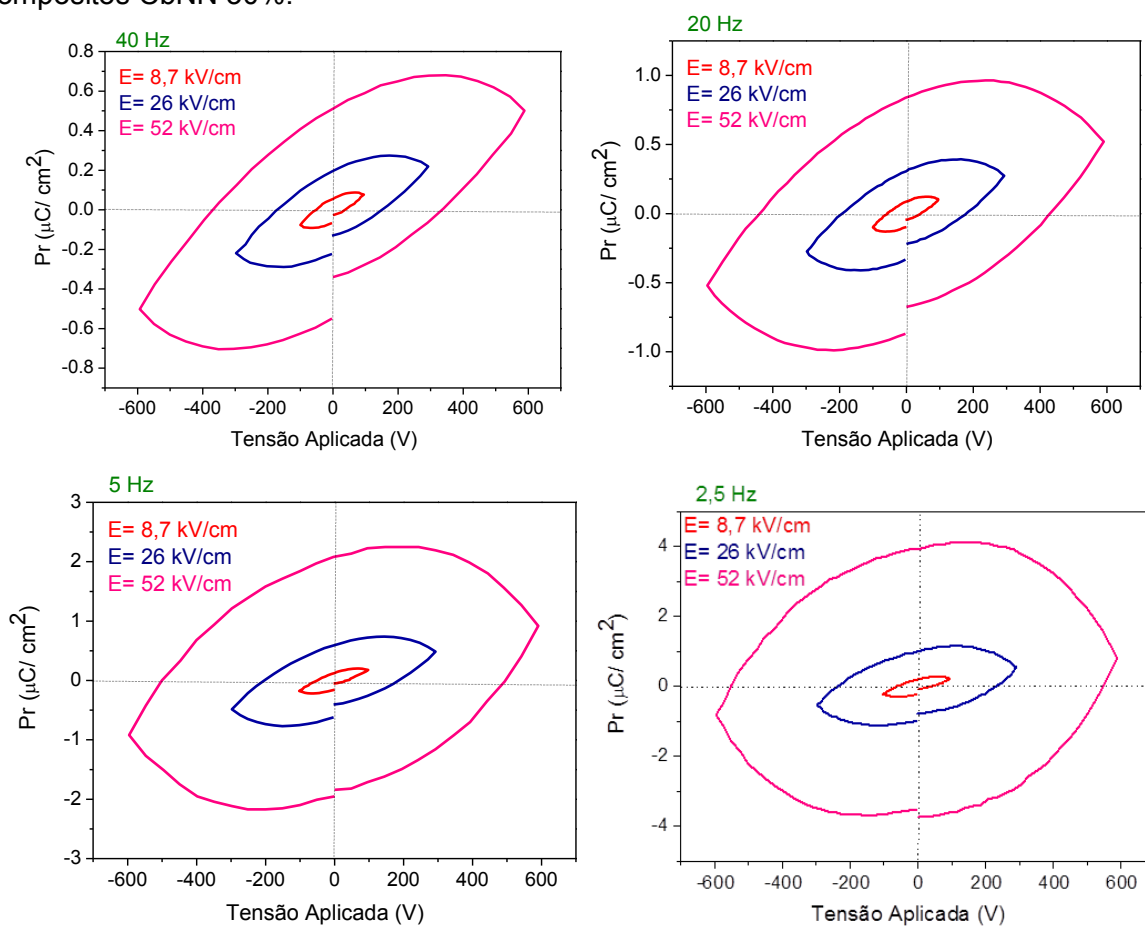
Aumentando a tensão aplicada, nota-se ocorre um arredondamento dos laços de histerese, sendo que para algumas amostras o valor de P_r é bem maior que o valor da polarização de saturação (P_s) efeito bem evidente em baixas frequências. Este arredondamento ocorre devido à contribuição das cargas de interface entre o polímero e a cerâmica^{111,118}. O longo tempo de ciclo promove um tempo maior de relação das diferentes cargas existentes nos compósitos, pois há cargas que

necessitam de um tempo maior de relaxação, uma vez que para a polarização das amostras há a contribuição da parte polimérica e da parte cerâmica.

Quando o valor de P_r é maior que o valor de P_s , o termo “polarização remanescente” não adequa-se para se referir aos valores de P_r , pois o valor apresentado pela P_r deve-se a somatória dos fenômenos de polarização e de condução, não tratando-se somente da relaxação dipolar da fase cerâmica¹¹¹.

Apesar de ser comum representar o eixo das ordenada como sendo correspondente à polarização, este corresponde ao deslocamento elétrico, ou seja a mudança na configuração interna dos portadores de carga de um material¹¹¹. No caso de materiais dielétricos o deslocamento elétrico corresponde a polarização. Entretanto, no caso de materiais com fase polar e não polar, tais como os compósitos polímero/cerâmica, há efeitos de condução¹¹¹. Este efeito de condução fica mais pronunciado quando se insere a PANi como fase condutora nos compósitos, como é possível notar nos laços de histerese obtidos com aplicação de tensão superior a 300 V.

Figura 67: Laços de histerese ferroelétrica obtidos em diferentes frequências para os compósitos CbNN 30%.



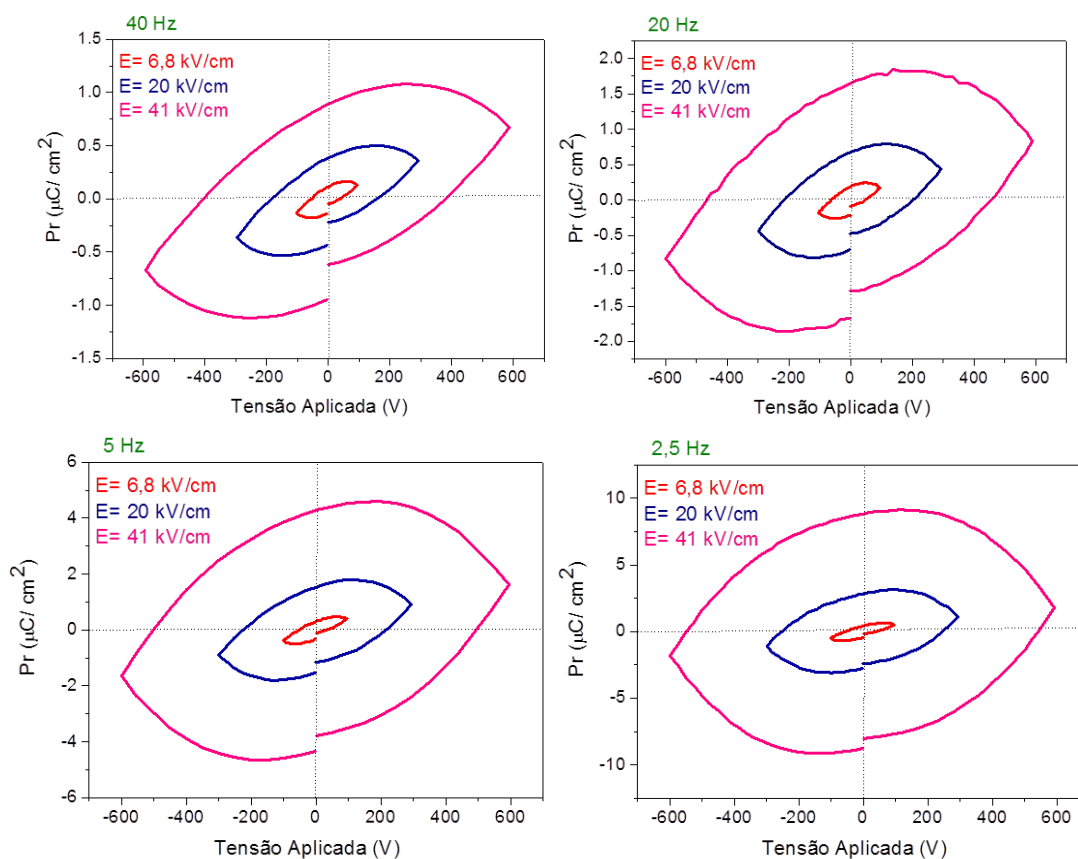
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

Tabela7: Valores de Pr e Ps obtidos em diferentes frequências para o compósito CbNN 30%.

E= kV/cm	Frequência	Pr= $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	Ps= $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
8,7	40 Hz	0,05	0,07
26		0,19	0,21
52		0,5	0,5
8,7	20 Hz	0,09	0,1
26		0,3	0,28
52		0,8	0,5
8,7	5 Hz	0,15	0,16
26		0,6	0,5
52		2,0	0,9
8,7	2,5 Hz	0,2	0,2
26		1,0	0,5
52		4,0	0,83

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

Figura 68: Laços de histerese ferroelétrica obtidos em diferentes frequências para os compósitos CbNN 40%.



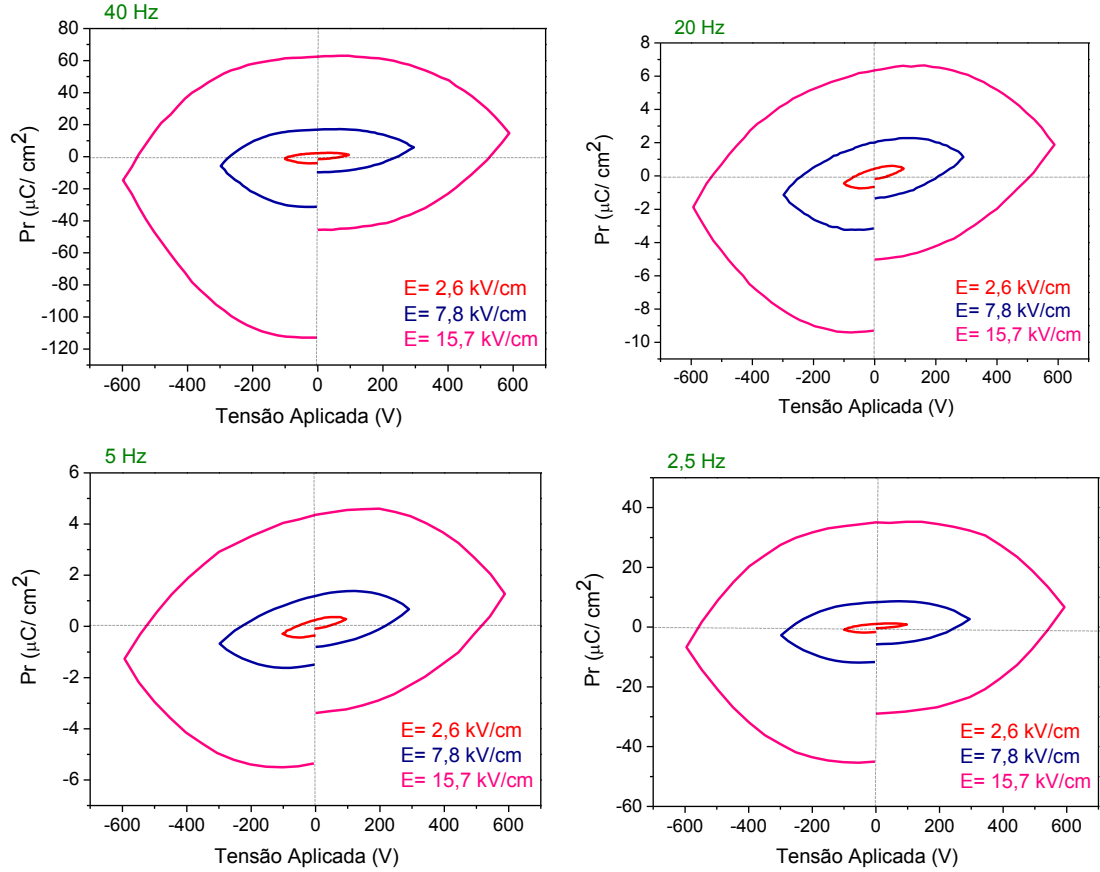
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

Tabela 8: Valores de Pr e Ps obtidos em diferentes frequências para o compósito CbNN 40%.

E= kV/cm	Frequência	Pr= $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	Ps= $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
6,8	40 Hz	0,1	1,13
20		0,4	0,3
41		0,8	0,6
6,8	20 Hz	0,2	0,16
20		0,6	0,4
41		1,6	0,8
6,8	5 Hz	0,3	0,4
20		1,5	0,9
41		4,0	0,6
6,8	2,5 Hz	0,4	0,4
20		2,8	1,04
41		8,7	1,6

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

Figura 69: Laços de Histerese ferroelétrica obtidos em diferentes frequências para os compósitos CbNN 50%.



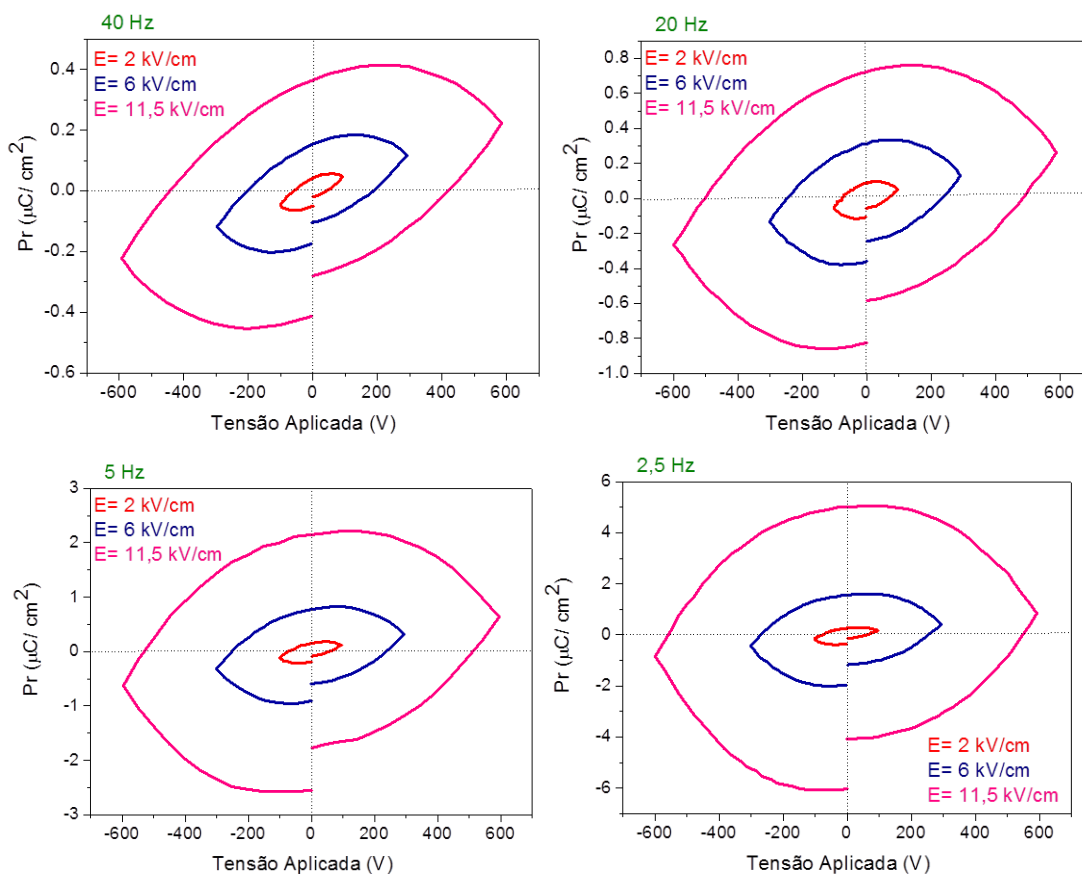
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

Tabela 9: Valores de Pr e Ps obtidos em diferentes frequências para o compósito CbNN 50%.

E= kV/cm	Frequência	Pr= μC/cm²	Ps= μC/cm²
2,6	40 Hz	3,0	3,0
7,8		16,0	5,75
15,7		62,0	13,0
2,6	20 Hz	0,4	0,5
7,8		2,0	1,12
15,7		6,3	1,8
2,6	5 Hz	0,2	0,3
7,8		1,1	0,6
15,7		4,0	1,2
2,6	2,5 Hz	1,1	0,8
7,8		8,0	3,0
15,7		34	6,5

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

Figura 70: Laços de Histerese ferroelétrica obtidos em diferentes frequências para os compósitos CbNN 60%.



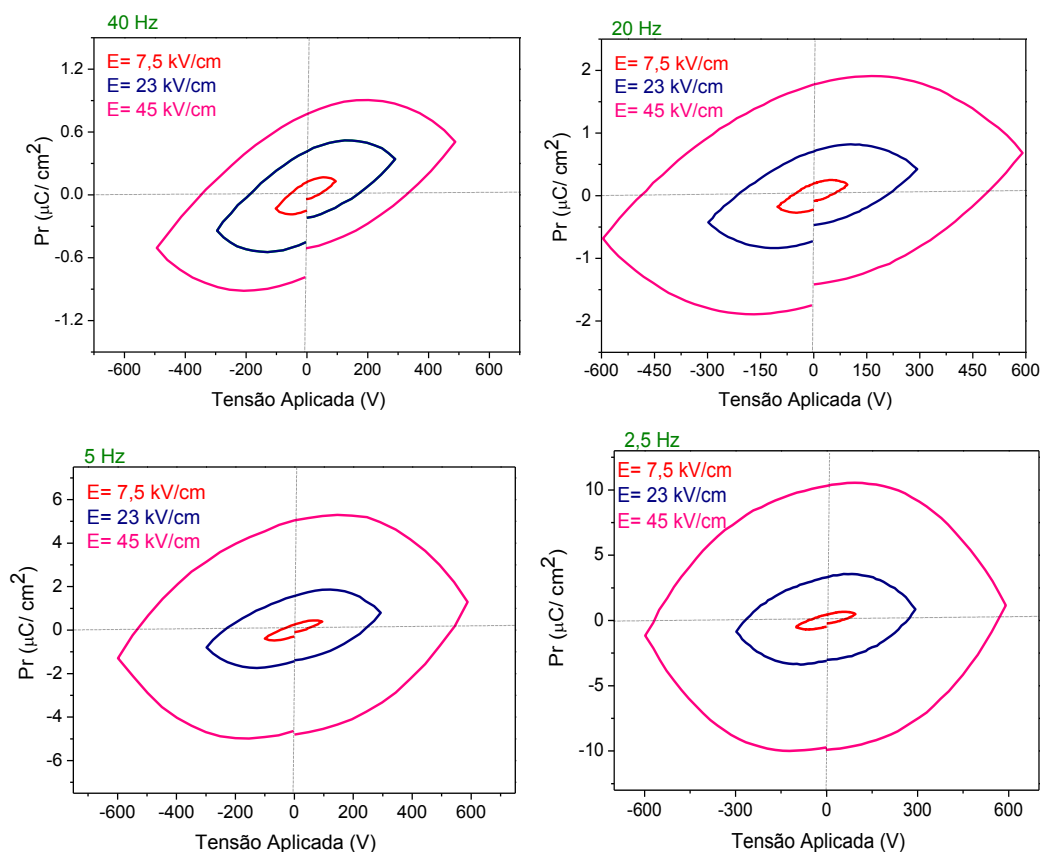
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

Tabela 10: Valores de Pr e Ps obtidos em diferentes frequências para o compósito CbNN 60%.

E= kV/cm	Frequência	Pr= $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	Ps= $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
2	40 Hz	0,04	0,04
6		0,15	0,11
11,5		0,35	0,2
2	20 Hz	0,08	0,04
6		0,3	0,1
11,5		0,7	0,2
2	5 Hz	0,1	0,1
6		0,7	0,3
11,5		2,0	0,6
2	2,5 Hz	0,3	0,2
6		1,5	0,4
11,5		0,5	0,8

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

Figura 71: Histereses ferroelétricas obtidas em diferentes frequências para os compósitos FbNN 30%.



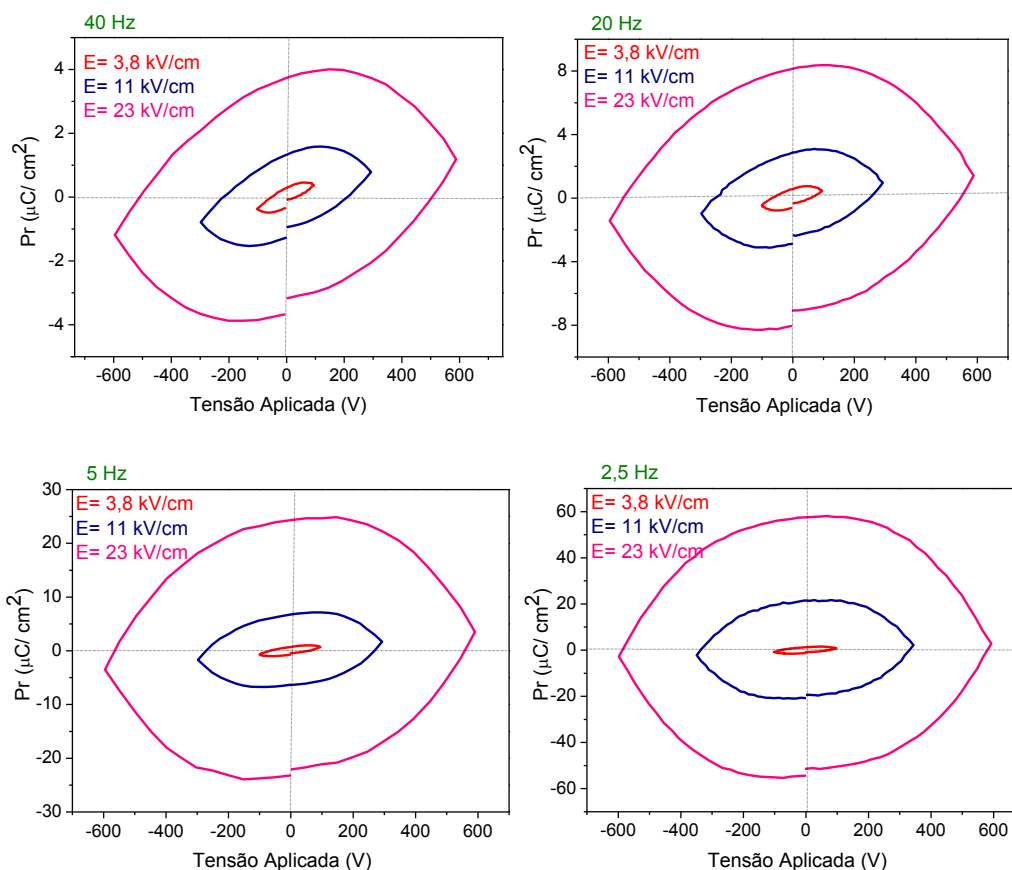
Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Tabela 11: Valores de Pr e Ps obtidos em diferentes frequências para o compósito FbNN 30%.

E= kV/cm	Frequência	Pr= μC/cm ²	Ps= μC/cm ²
7,5	40 Hz	0,11	0,12
23		0,4	0,3
45		0,5	0,5
7,5	20 Hz	0,19	0,16
23		0,7	0,4
45		1,7	0,6
7,5	5 Hz	0,31	0,38
23		1,5	0,7
45		5,0	1,3
7,5	2,5 Hz	0,5	0,4
23		3,0	0,8
45		10	1,3

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

Figura 72: Laços de Histerese ferroelétrica obtidos em diferentes frequências para os compósitos FbNN 40%.



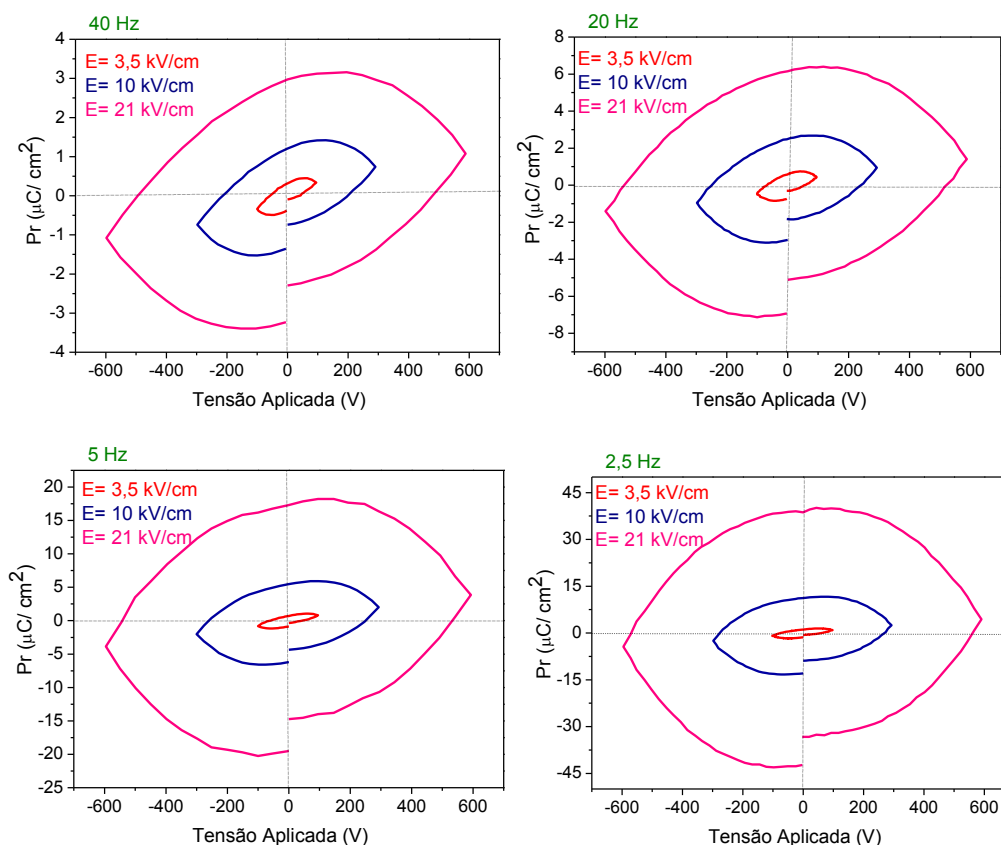
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

Tabela 12: Valores de Pr e Ps obtidos em diferentes frequências para o compósito FbNN 40%.

E= kV/cm	Frequência	Pr= $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	Ps= $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
3,8	40 Hz	0,3	0,3
11		1,3	0,7
23		3,7	1,1
3,8	20 Hz	0,6	0,4
11		2,8	0,8
23		8,1	1,4
3,8	5 Hz	0,7	0,7
11		6,6	1,6
23		23	3,3
3,8	2,5 Hz	1,6	0,8
11		21	2,0
23		57	2,7

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

Figura 73: Laços de histerese ferroelétrica obtidos em diferentes frequências para os compósitos FbNN 50%.



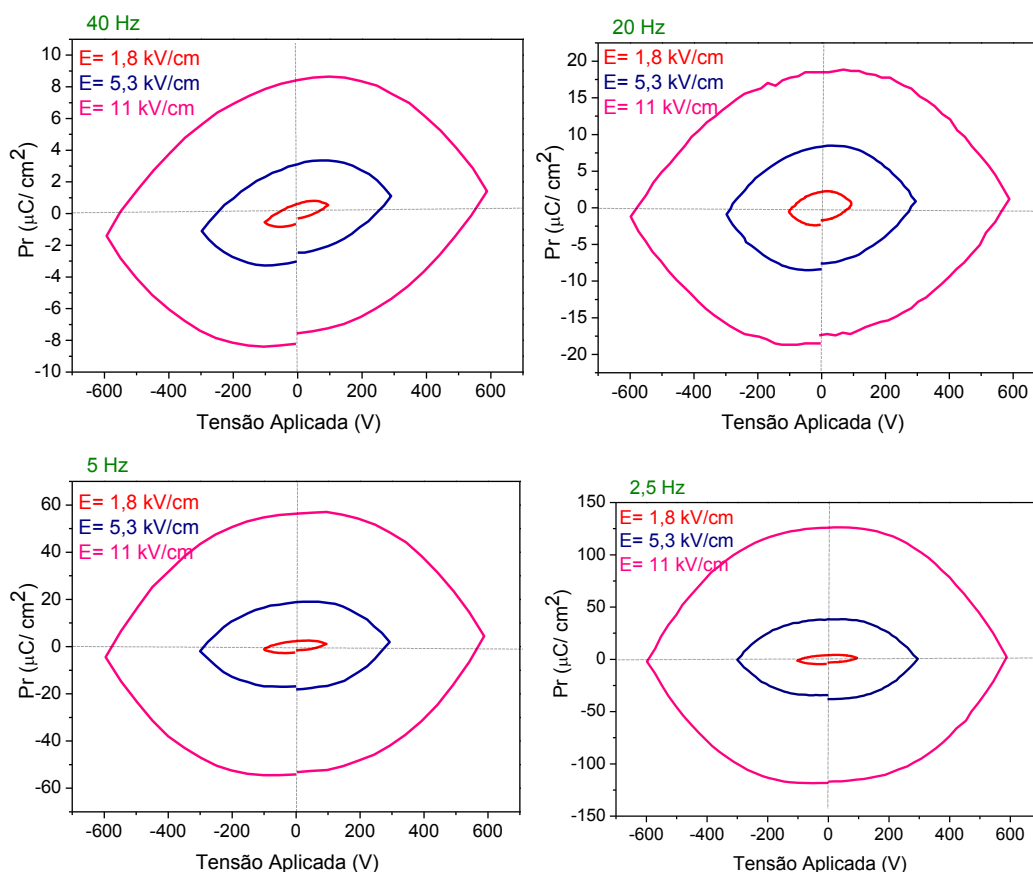
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

Tabela 13: Valores de Pr e Ps obtidos em diferentes frequências para o compósito FbNN 50%.

E= kV/cm	Frequência	Pr= $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	Ps= $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
3,5	40 Hz	0,3	0,3
10		1,2	0,7
21		3,0	1,1
3,5	20 Hz	0,6	0,4
10		2,5	0,9
21		6,0	1,3
3,5	5 Hz	0,7	0,7
10		5,4	2,0
21		17	3,7
3,5	2,5 Hz	1,15	0,9
10		11,0	2,5
21		39,0	4,2

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

Figura 74: Valores de Pr e Ps obtidos em diferentes frequências para o compósito FbNN 50%.



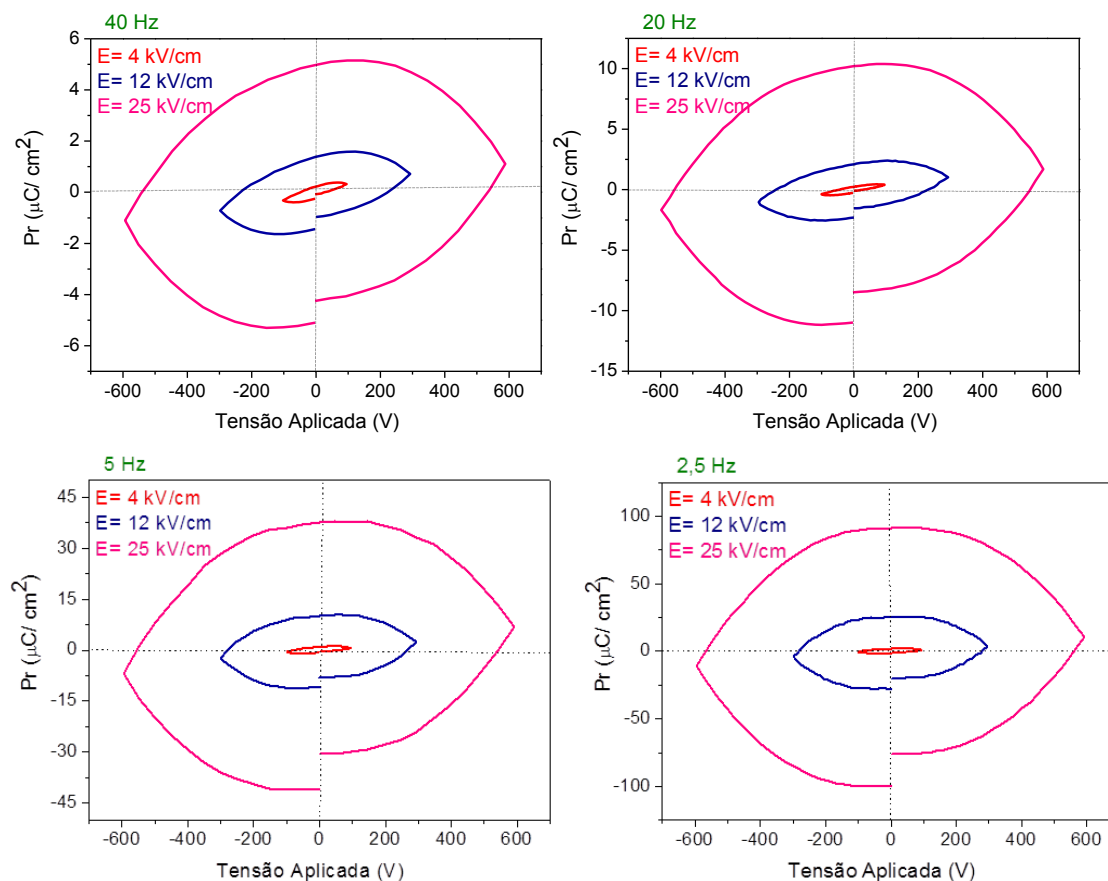
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

Tabela 14: Valores de Pr e Ps obtidos em diferentes frequências para o compósito FbNN 60%.

E= kV/cm	Frequência	Pr= $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	Ps= $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
1,8	40 Hz	0,57	0,51
5,3		3,0	1,0
11		8,3	1,3
1,8	20 Hz	2,0	0,3
5,3		8,2	0,8
11		18,3	11,2
1,8	5 Hz	2,4	1,2
5,3		18,0	2,0
11		56	4,0
1,8	2,5 Hz	5,4	0,3
5,3		37	0,3
11		125,0	2,0

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

Figura 75: Valores de Pr e Ps obtidos em diferentes frequências para o compósito FbNN 60%.



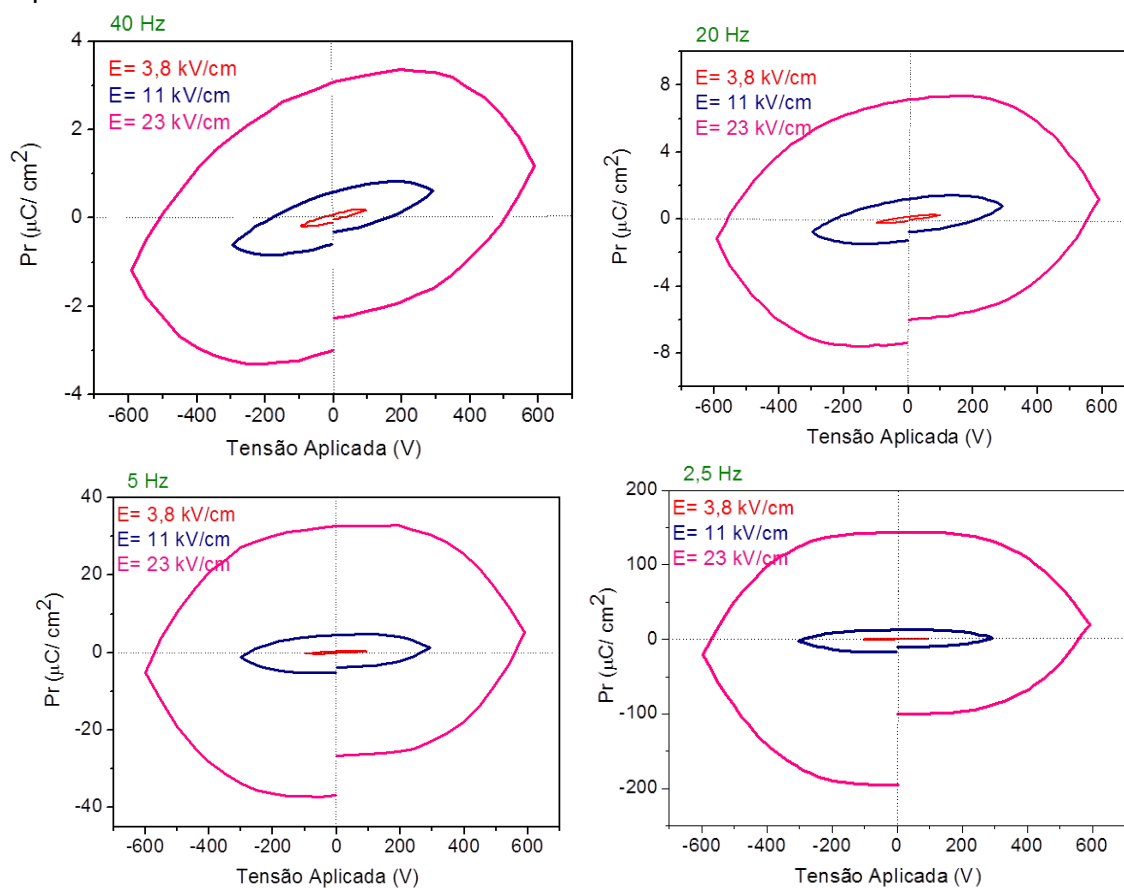
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

Tabela 15: Valores de Pr e Ps obtidos em diferentes frequências para o compósito FbNN 30%-PAni.

E= kV/cm	Frequência	Pr= $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	Ps= $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
4	40 Hz	0,2	0,3
12		1,4	0,7
25		5,0	1,1
4	20 Hz	0,3	0,35
12		2,1	1,2
25		10,0	1,6
4	5 Hz	0,6	0,3
12		10,0	2,5
25		37,5	6,4
4	2,5 Hz	1,5	0,8
12		24,0	3,0
25		90,0	9,7

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

Figura 76: Laços de histerese ferroelétrica obtidos em diferentes frequências para os compósitos FbNN 40%-PAni.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015

Tabela 16: Valores de Pr e Ps obtidos em diferentes frequências para o compósito FbNN 40%-PAni.

E= kV/cm	Frequência	Pr= $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	Ps= $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
3,8	40 Hz	0,08	0,2
11		0,5	0,6
23		3,0	1,1
3,8	20 Hz	0,1	0,2
11		1,2	0,7
23		7,1	1,1
3,8	5 Hz	0,28	0,3
11		4,5	1,3
23		32,4	4,7
3,8	2,5 Hz	0,6	0,3
11		12,5	2,5
23		142	21

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

4.3.6. Condutividade e Constante Dielétrica

Avaliar os efeitos da condutividade em materiais compósitos é extremamente importante do ponto de vista de caracterização do material e suas aplicações, pois entende-se que os mesmos caracterizam-se por uma heterogeneidade microestrutural, já que seus componentes apresentam capacidades condutivas distintas. Esta heterogeneidade consiste de muitas regiões de fase única, que são estatisticamente distribuídas, em que várias propriedades macroscópicas destes materiais estão diretamente ligadas a esta distribuição ¹¹⁹.

Ao estudar compósitos o método de preparo e a fração volumétrica da fase polimérica e da fase cerâmica são parâmetros que podem influenciar nas propriedades dos materiais. A matriz polimérica é isolante e dependendo da fração volumétrica da cerâmica imersa na matriz, as partículas de NaNbO_3 poderão estar isoladas uma das outras ou conectadas entre si. A transição entre a cerâmica isolada e a cerâmica conectada recebe o nome de limiar de percolação.

O limiar de percolação está relacionado com a teoria de percolação, que é a formação de ligação de longo alcance em um sistema aleatório. Abaixo do limite, o componente ou sistema como um todo não está conectado, e acima do limite, um dos componentes é encontrado em maior quantidade em relação ao outro. ¹²⁰ No caso de materiais compósitos do tipo polímero/cerâmica, no qual há uma transição entre a parte isolante do polímero e a parte condutora da cerâmica, próximo ao limiar de percolação ocorre um aumento da constante dielétrica e a faixa de condutividade é baixa. ¹²¹

A condutividade efetiva do compósito é diretamente proporcional à interação entre a fase cerâmica e a matriz polimérica. Matematicamente, a condutividade efetiva (σ_{eff}) ou constante dielétrica efetiva (ϵ_{eff}) dos compósitos é descrita da seguinte maneira ^{119,121}:

$$\sigma_{eff} = \sigma_f (f_f - f_c)^t, \quad \text{para } f_f > f_c, \quad (7)$$

$$\sigma_{eff} = \sigma_{PVDF} (f_c - f_f)^{-s}, \quad \text{para } f_f < f_c, \quad (8)$$

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_f (f_f - f_c)^{t'}, \quad \text{para } f_f > f_c, \quad (9)$$

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_{PVDF} (f_c - f_f)^{-s'}, \quad \text{para } f_f < f_c, \quad (10)$$

Onde f_f é a fração da cerâmica, onde há o aumento de condutividade, f_c é o limiar de percolação, e σ_f , σ_{PVDF} , ε_f e ε_{PVDF} são respectivamente a condutividade e a constante dielétrica da fase cerâmica e da fase polimérica pura (no caso, do PVDF puro). Os expoentes t e s são respectivamente os expoentes crítico da região de condução e da região isolante. Neste trabalho utilizou-se a Equação 10 com valores provenientes do melhor *fit* da constante dielétrica versus a fração de fase cerâmica, resultando no limiar de percolação dos compósitos.

Como já reportado, o limiar de percolação é influenciado através da morfologia, tamanho e constituição das partículas^{122,123}. As imagens de MEV-FEG das partículas utilizadas para a confecção dos compósitos (Figuras 21-NN12, 31 e 32) ilustram que os cubos são as partículas de maior tamanho, com média de 0,8 μm , as fibras possuem diâmetro aproximado de 130 nm e para as fibras recobertas com PAni o diâmetro aproximado é igual a 200 nm.

Os limiares de percolação dos compósitos são calculados e descritos a seguir, junto aos dados de constante dielétrica e de condutividade obtidos a 1 kHz. Observa-se na Figura 77 a constante dielétrica e a condutividade dos compósitos CbNN (30%, 40%, 50% e 60%). Os dados resultam em um aumento da constante dielétrica e da condutividade após 50 % de fração volumétrica de NaNbO_3 . Ao realizar o melhor *fit* e os cálculos utilizando a Equação 10, obteve um valor de 54,6% de fração volumétrica de NaNbO_3 para o limiar de percolação, um valor próximo ao sugerido do aumento de condutividade.

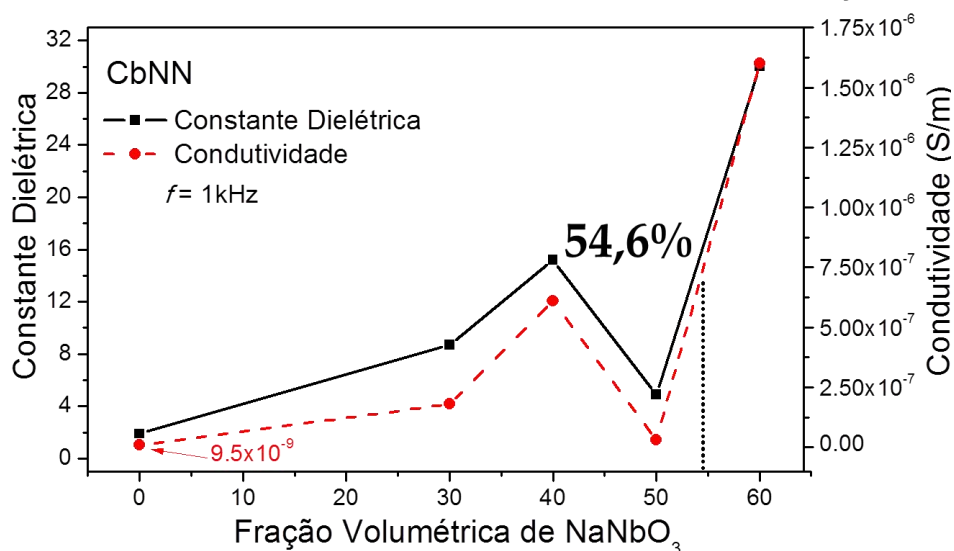
Os compósitos quando submetidos à aplicação de um campo elétrico, respondem ao campo aprisionando cargas nas interfaces de suas partículas. Em cada compósito as partículas são diferentes e por isso necessitam de diferentes

concentrações na matriz para que ocorra a interconexão entre elas, ou seja, requer-se uma distância mínima entre as partículas para ocorrer a percolação ¹²⁴.

Quando as partículas possuem forma semelhante a cubos, necessita-se que a distância entre elas seja muito curta, pois a polarização ocorre de forma homogênea entre as interfaces dos cubos, o que requer alta concentração de partículas na matriz polimérica para que a polarização interfacial ocorra interconectando as partículas, a fim de formar uma rede conectada na matriz e atingir o limiar de percolação, o que ocorre quando cerca de 54,6% de NaNbO_3 na forma de cubos estão presentes na matriz polimérica.

As variações de aumento da constante dielétrica e condutividade antes do limiar de percolação, como observado em 40% (Figura 77), devem-se às polarizações interfaciais e início de caminhos de percolação na matriz.

Figura 77: Constante dielétrica e condutividade para as diferentes frações volumétricas de NaNbO_3 para os compósito CbNN, e o respectivo valor de limiar de percolação.

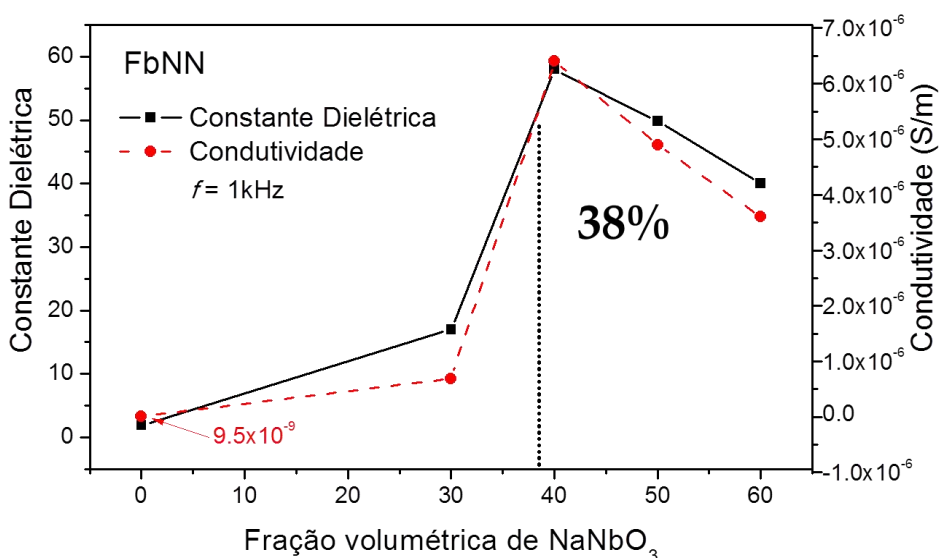


Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

O gráfico ilustrado pela Figura 78 refere-se aos valores de constante dielétrica e condutividade para os compósitos FbNN (30%, 40%, 50% e 60%). Observando a imagem, observa-se o aumento de condutividade após 30% de NaNbO_3 e realizando o melhor *fit* e os cálculos da Equação 10, encontra o valor da fração volumétrica de NaNbO_3 igual a 38,0% no limiar de percolação. No caso do NaNbO_3 na forma de fibras, a simetria permite que a polarização ocorra em duas dimensões, se

estendendo em uma grande faixa de percurso de uma ponta a outra do corpo da fibra. Assim, as distâncias entre as partículas não precisam ser necessariamente muito curtas e com menores quantidades de partículas já se atinge a interconexão entre elas, e assim o limiar de percolação com apenas 38% de NaNbO_3 .

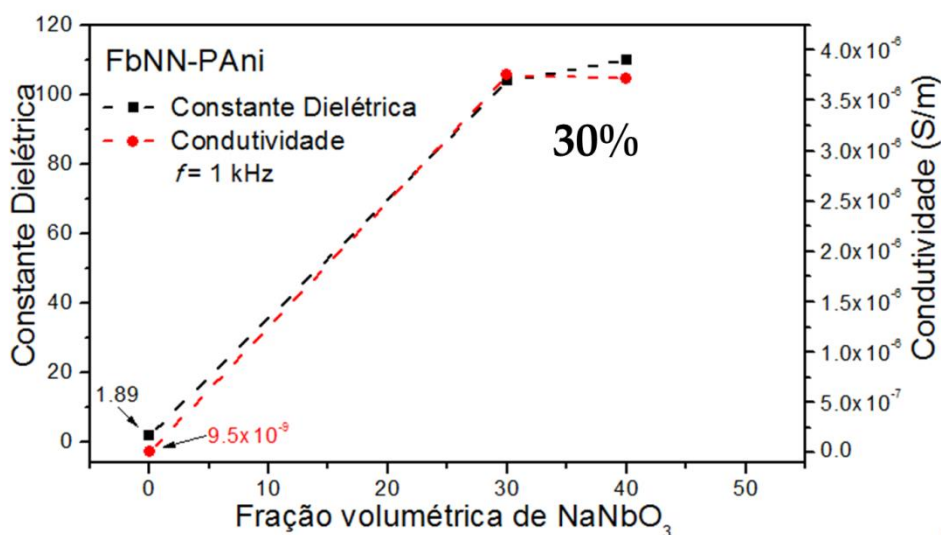
Figura 78: Constante dielétrica e condutividade para as diferentes frações volumétricas de NaNbO_3 para os compósito FbNN, e o respectivo valor de limiar de percolação.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

A Figura 79 representa o gráfico dos valores de condutividade e constante dielétrica para os compósitos FbNN-PAni (30% e 40%). O aumento dos valores de constante dielétrica e condutividade já são observados na primeira concentração analisada (30 % de fração volumétrica de NaNbO_3), assim já alcançou-se o limiar de percolação nesta concentração. Este valor pode ser explicado por meio das características da fase cerâmica, como a simetria da partícula em forma de fibra e também o recobrimento parcial com PAni, o que facilita a condutividade já que a PAni na sua forma protonada é um polímero condutor. Portanto, para uma análise conclusiva do limiar de percolação neste material, faz-se necessário um estudo a menores frações volumétricas de NaNbO_3 .

Figura 79: Constante dielétrica e condutividade para as diferentes frações volumétricas de NaNbO_3 para os compósito FbNN-PAni, e o respectivo valor de limiar de percolação.

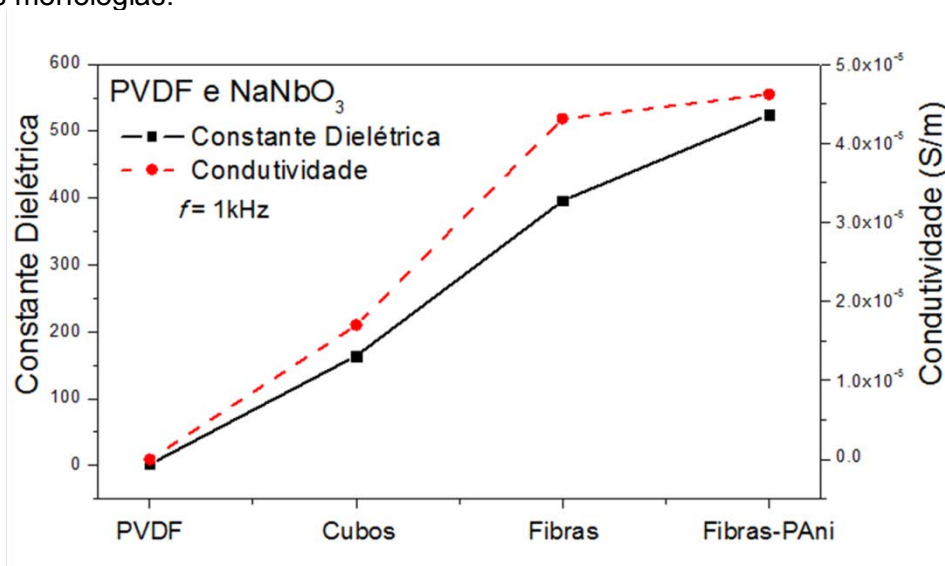


Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

Na Figura 80 são demonstrados os valores de constante dielétrica e condutividade para as diferentes condições de NaNbO_3 e para o PVDF puro. Para a realização das medidas, o NaNbO_3 na forma de pó foi compactado em forma de pastilhas. Os valores de condutividade não são tão elevados, em contrapartida os materiais apresentaram alto valor de constante dielétrica. O crescente aumento da constante dielétrica e condutividade na ordem de: PVDF < NaNbO_3 na forma de cubos < NaNbO_3 na forma de fibras < NaNbO_3 na forma de fibras recobertas com PAni, é explicado devido o polímero ser um material isolante, com estruturas unidas por fortes ligações covalentes, o que pode gerar uma polarização, contudo com muita dificuldade resultando em baixos valores de constante dielétrica e condutividade. Já o NaNbO_3 é uma estrutura perovskita que apresenta maior facilidade de polarização. A morfologia também tem influência para estes valores, pois as estruturas na forma de fibras facilitam a polarização quando comparadas às estruturas na forma de cubos, conforme explicado anteriormente. Ao recobrir parcialmente as fibras com um polímero condutor, os valores de condutividade e constante dielétrica aumentam. Analisando as partículas de NaNbO_3 verifica-se altos valores de constante dielétrica e condutividade na ordem decrescente para NaNbO_3 na forma de fibras parcialmente recobertas com PAni, NaNbO_3 na forma de fibras sem o recobrimento e NaNbO_3 na forma de cubos. Esta mesma sequência é

observada para os valores de limiar de percolação dos compósitos, inferindo que estes valores relacionam-se entre si.

Figura 80: Constante dielétrica e condutividade para o PVDF puro e para o NaNbO_3 em diferentes morfologias.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2015.

5. Conclusão

Partindo de partículas *lead-free* de NaNbO_3 de diferentes morfologias, obtidas via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas pode-se obter compósitos de conectividade 0-3 com propriedade piezoelétrica, ferroelétrica e fotoluminescente.

As diferentes frações volumétricas das partículas de NaNbO_3 dispersas na matriz polimérica (30%, 40%, 50% e 60%) influenciam nas propriedades dos compósitos. O aumento da fração volumétrica melhora as propriedades elétricas dos compósitos, porém a flexibilidade dos mesmos é prejudicada, devido à mudança de conectividade.

A anisotropia das partículas de NaNbO_3 influencia diretamente no aumento do coeficiente piezoelétrico e da polarização remanescente dos compósitos. Quando as partículas de NaNbO_3 apresentam forma de fibras tais propriedades são superiores às apresentadas pelos compósitos obtidos com NaNbO_3 na forma de cubos. O recobrimento das fibras de NaNbO_3 com o polímero condutor PANi, faz com que as propriedades dos compósitos seja ainda superior às dos compósitos obtidos sem o recobrimento.

Além das propriedades elétricas, os compósitos também apresentam fotoluminescência. As maiores intensidades de emissão são encontradas para as amostras obtidas partindo das fibras sem o recobrimento com PANi. Já, quando utiliza-se as partículas recobertas, a emissão fotoluminescente é a menor, e para as amostras obtidas utilizando os cubos de NaNbO_3 a intensidade de emissão fotoluminescente é intermediária (Intensidade de emissão fotoluminescente $\text{FbNN-Pani} < \text{CbNN} < \text{FbNN}$).

Observou-se também que as partículas de NaNbO_3 também influenciam na região de emissão fotoluminescente dos compósitos, uma vez que para os compósitos FbNN a emissão é em uma região de menor energia do espectro eletromagnético (596 nm) quando comparado aos compósitos CbNN (550 nm) e FbNN-PAni (512 nm).

O fato dos compósitos apresentarem propriedade fotoluminescente torna a exploração deste material bastante promissora, pois não há relatos de compósitos *lead-free* constituídos por NaNbO_3 e PVDF que apresentem esta propriedade. Isto faz com que a área de aplicação desses materiais seja mais ampla, possibilitando o uso dos mesmos em dispositivos com múltiplas funções baseados em propriedades ópticas e elétricas.

6. Trabalhos Futuros

- A fim de verificar as melhores condições de modificação da superfície das partículas cerâmicas pela PANi, o processo de recobrimento pode ser variado, modificando as quantidades de reagentes utilizados e a quantidade de partículas cerâmicas a serem recobertas.
- Submeter os compósitos ao processo de deformação causada pela pressão da onda eletromagnética da luz, a fim de verificar a resposta piezofotônica dos mesmos.
- Obter novos compósitos dispersando as partículas cerâmicas em outras matrizes poliméricas, como por exemplo, na matriz polimérica de PU (poliuretano).
- .Confeccionar compósitos com outros padrões de conectividade.
- Sintetizar outras partículas *lead-free*, como o KNbO_3 (niobato de potássio) a fim de também serem utilizadas em compósitos.
- Efetuar a deposição das partículas *lead-free* em substratos flexíveis.

Referências

- 1 INDUSTRIAL FABRICS ASSOCIATION INTERNATIONAL. Future applications for flexible composites. **Specialty Fabrics Review**, June 2010. Disponível em: <http://specialtyfabricsreview.com/articles/0610_f2side1_future.html> Acesso em: 24 fev. 2015.
- 2 LIU, Z. H.; PAN, C. T.; SU, C. Y.; LIN, L. W.; CHEN, Y. J.; TSAI, J. S. A flexible sensing device based on a PVDF/MWCNT composite nanofiber array with an interdigital electrode. **Sensor and Actuators A: Physical**, v. 211, n. 1, p. 78-88, May 2014.
- 3 VENTURA, A. M. F. M. Os compósitos e sua aplicação na reabilitação de estruturas metálicas. **Ciência e Tecnologia dos Materiais**, v. 21, n. 3/4, p. 10-19, jul. 2009.
- 4 VENKATRAGAVARAJ, E.; VINOD, P. R.; VIJAI, M. S. Piezoelectric properties of ferroelectric PZT–polymer composites. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 34, n. 4, p. 487-492, Feb. 2001.
- 5 GURUJARA, T. R.; SCHULZE, W.; CROSS, L. E.; NEWNHAM, R. E.; AULD, E. A.; WANG, Y. J. Piezoelectric composite materials for ultrasonic transducer applications. Part I: resonant modes of vibration of PZT rod-polymer composites. **Transactions on Sonic and Ultrasonics**, v. 32, n. 4, p. 481-498, July 1985.
- 6 GUAN, X.; ZHANG, Y.; LI, H.; OU, J. PZT/PVDF composites doped with carbon nanotubes. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 194, n. 5, p. 228-231, May 2013.
- 7 SUCHANEK, W. L.; RIMAN, R. E.; Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders. **Advances in Science and Technology**, v. 45, p. 184-193, 2006. Disponível em: <http://sawyerllc.com/DataSheets/Hydrothermal_Synthesis_Ceramic_Powders.pdf> Acesso em: 23 fev. 2015.
- 8 LIU, X.-F.; XIONG, C.-X.; SUN, H.-J.; DONG, L.-J.; LIU, Y. Piezoelectric and dielectric properties of PZT/PVC and graphite doped with PZT/PVC composites. **Materials Science and Engineering: B**, v. 127, n. 2/3, p. 261-266, Feb. 2006.
- 9 XIAOJUN, Y.; JIANIONG, L.; YONGPING, L. The preparation and dielectric properties of BT/PANI/PVDF composite. **Materials Science and Engineering II**, v. 668, n. 17, p. 17-20, Mar. 2013.
- 10 CAVA, R. J. **Perovskite structure and derivatives**. Disponível em: <<http://www.princeton.edu/~cavalab/tutorials/public/structures/perovskites.html>> Acesso em 24 fev. 2015.

-
- 11 ZHANG, D.; SHI, F.; CHENG, J.; YANG, X.; YAN, E.; CAO, M. Preparation and characterization of orthorhombic NaNbO_3 long bar. **Ceramics International**, v. 40, n. 9, p. 14279-14285, Nov. 2014.
- 12 MOLAK, A.; KUBACKI, J. Structure of NaNbO_3 : x Mn single crystals at room temperature. **Crystal Research and Technology**, v. 36, n. 1, p. 893-902, Jan. 2001.
- 13 LI, L.; BAI, W.; ZHANG, Y.; SHEN, B.; ZHAI, J. The preparation and piezoelectric property of textured KNN-based ceramics with plate-like NaNbO_3 powders as template. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 622, n. 2, p. 137-142, Feb. 2015.
- 14 WANG, X.; WU, J.; XIAO, D.; ZHU, J.; CHENG, X.; ZHENG, T. Giant piezoelectricity in potassium-sodium niobate lead-free ceramics. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 7, p. 2905-2910, Feb. 2014.
- 15 LI, G.; KAKO, T.; WANG, D.; ZOU, Z.; YE, J. Synthesis and enhanced photocatalytic activity of NaNbO_3 prepared by hydrothermal and polymerized complex methods. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, n. 10, p. 2487-2491, Oct. 2008.
- 16 LI, G.; YI, Z.; BAI, Y.; ZHANG, W.; ZHANG, H. Anisotropy in photocatalytic oxidization activity of NaNbO_3 photocatalyst. **Dalton Transactions**, v. 41, n. 34, p. 10194-10198, May 2012.
- 17 CHAIYOA, N.; MUANGHLUA, R.; NIEMCHAROEN, S.; BOONCHOM, B.; VITTAYAKORN, N. Solution combustion synthesis and characterization of lead free piezoelectric sodium niobate (NaNbO_3) powders. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 5, p. 2445-2449, Feb. 2011.
- 18 FU, D.; ARIOKA, T.; TANIGUCHI, H.; TANIYAMA T.; ITOH, M. Ferroelectricity and electromechanical coupling in $(1-x)\text{AgNbO}_3$ - $x\text{NaNbO}_3$ solid solutions. **Applied Physics Letters**, v. 99, n. 1, p. 012904/1-012904/3, July 2011.
- 19 YONEDA, Y.; FU, D.; KOHARA, S. Local structure analysis of NaNbO_3 . **Journal of Physics Conference Series**, v. 502, p. 12022/1-12022/4, 2014. doi:10.1088/1742-6596/502/1/012022.
- 20 CHEN, N.; LI, G.; ZHANG, W. Effect of synthesis atmosphere on photocatalytic hydrogen production of NaNbO_3 . **Physica B: Condensed Matter**, v. 447, n. 15, p. 12-14, Aug. 2014.
- 21 LIU, W. Dielectric and sintering properties of NaNbO_3 ceramic prepared by Pechini method. **Journal of Electroceramics**, v. 31, n. 3/4, p. 376-381, Dec. 2013.

-
- 22 WATANABE, W.; WATANABE, M.; SUZUKI, T.; YAMABI, S.; YABUTA, H.; MIURA, K.; ITO, N.; KUMADA, N. Platelet NaNbO_3 grown by single-step molten salt synthesis: study on bismuth migration in topochemical conversion reaction. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 53, n. 9S, p. 09PB08/1-09PB08-5, Sept. 2014.
- 23 MODESHIA, D. R.; DARTON, R. J.; ASHBROOKB, S. E.; WALTON, R. I. Control of polymorphism in NaNbO_3 by hydrothermal synthesis. **Chemical Communications**, v. 7, n. 1, p. 68-70, Jan. 2009.
- 24 BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M.; **Handbook of hydrothermal technology: a technology for crystal growth and materials processing**. New Jersey: Noyes Publications, 2001. 870 p.
- 25 RIMAN, R. E. The chemical synthesis of ceramics powders. In: PUGH, R.; BERGSTRÖM, L. (Ed.). Surface and colloid chemistry in advanced ceramics processing. New York: Marcel Dekker, 1994. Chap. 2, p. 29-69. (Surfactant science series, v. 51).
- 26 BILECKA, I.; NIEDERBERG, M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. **Nanoscale**, v. 2, n. 8, p. 1358-1374, Feb. 2010.
- 27 HAYES, B. L. **Microwave synthesis: chemistry at speed of light**. Matthews: CEM Publishing, 2002. 295 p.
- 28 TEIXEIRA, G. F.; RAGO, T. W.; MANFROI, D. C.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; ZAGHETE, M. A. Photoluminescence in NaNbO_3 particles and films. **Materials Letters**, v. 139, n. 9, p. 443-446, Jan. 2015.
- 29 LÓPEZ-JUÁREZ, R.; CASTAÑEDA-GUZMÁN, R.; VILLAFUERTE-CASTREJÓN, M. E. Fast synthesis of NaNbO_3 and $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ by microwave hydrothermal method. **Ceramics International**, v. 40, n. 9, p. 14757-14764, Nov. 2014.
- 30 PAULA, A. J.; ZAGHETE, M. A.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of structurally and morphologically controlled sodium niobates by using niobic acid as a precursor. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2008, n. 8, p. 1300-1308, Mar. 2008.
- 31 KONG, L. B.; ZHANG, T. S.; MA, J.; BOEY, F. Progress in synthesis of ferroelectric ceramic materials via high-energy mechanochemical technique. **Progress in Materials Science**, v. 53, n. 2, p. 207-322, Feb. 2008.
- 32 ZHAO, H.; QU, Z.-R.; YE, H.-Y.; XIONG, R.-G. In situ hydrothermal synthesis of tetrazole coordination polymers with interesting physical properties. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 1, p. 84-100, 2008.

33 APC INTERNATIONAL. **Piezoelectricity**. Disponível em: <<https://www.americanpiezo.com/knowledge-center/piezoelectricity.html>>. Acesso em: 26 de fev. 2015.

34 PATEL, I. Ceramic based intelligent piezoelectric energy harvesting device. In: SIKALIDIS, C. (Ed.). **Advances in ceramics-electric and magnetic ceramics, bioceramics, ceramics and environmental**. Rijeka: InTech, 2011. v. 1, Chap. 8, p. 133-155.

35 BAUR, C.; APO, D. J.; MAURYA, D.; PRIYA, S.; VOIT, W. Advances in piezoelectric polymer composites for vibrational energy harvesting. In: LI, L.; WONG-NG, W.; SHARP, J. (Ed.). **Polymer composites for energy harvesting, conversion, and storage**. Washington, DC: American Chemical Society, 2014. Chap 1, p. 1-27. (ACS symposium series, v. 1161).

36 LIZANDARA-PUEYO, C.; SIROKY, S.; WAGNER, M. R.; HOFFMANN, A.; REPARAZ, J. S.; LEHMANN, M.; POLARAZ, S. Shape anisotropy influencing functional properties: trigonal prismatic ZnO nanoparticles as an example. **Advanced Functional Materials**, v. 21, n. 2, p. 295-304, Jan. 2011.

37 JUNG, J. H.; LEE, M.; HONG, J.-I.; DING, Y.; CHOU, C.-Y.; WANG, Z. L. Lead free NaNbO₃ nanowires for a high output piezoelectric nanogenerator. **ACS Nano**, v. 5, n. 12, p. 10041-10046, Nov. 2011.

38 LUCENA, P. R. de; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; LÁZARO, S.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. dos. Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural. **Cerâmica**, v. 50, n. 314, p. 138-144, jun. 2004.

39 CANHAN, L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. **Applied Physics Letters**, v. 57, n. 10, p. 1046-1048, Sept. 1990.

40 OLIVEIRA, L. H. de. **Influência dos íons Cu²⁺ nas propriedades ópticas dos pós de (Ca_{1-x}Cu_x)TiO₃ preparados por métodos químicos**. 2012. 101 f. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

41 CULLIS, A. G.; CANHAM, L. T.; CALCOTT, P. D. J. The structural and luminescence properties of porous silicon. **Applied Physics Letters**, v. 82, n. 3, p. 909-965, Aug. 1997.

42 WANG, Z. L. Piezopotential gated nanowire devices: piezotronics and piezophotonics. **Nano Today**, v. 5, n. 6, p. 540-552, Dec. 2010.

43 KUMAR, K. U.; SILVA, W. F.; KRISHNAIAH, C. K.; JAYASANKAR, C. J. Three- and two-photon upconversion luminescence switching in Tm³⁺/Yb³⁺-codoped sodium niobate nanophosphor. **Journal of Nanophotonics**, v. 8, n. 1, p. 083093/1-083093/10, Mar. 2014.

-
- 44 KUMAR, K. U.; VIJARA, O. J.; JACINTO, E. de L. R. Multicolor upconversion emission and color tunability in $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. **Materials Express**, v. 2, n. 4, p. 294-302, Dec. 2012.
- 45 PIN, S.; PICCINELLI, F.; KUMAR, K. U.; ENZO, S.; GHIGNA, P.; CANNAS, C.; MISINU, A.; MARIOTTO, G.; BERTTINELLI, M.; SPEGHINI, A. Structural investigation and luminescence of nanocrystalline lanthanide doped NaNbO_3 and $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 196, n. 6, p. 1-10, Dec. 2012.
- 46 BOUTINAUD, P.; SARAKHA, L.; MAHIOU, R. $\text{NaNbO}_3:\text{Pr}^{3+}$: a new red phosphor showing persistent luminescence. **Journal of Physics: Materials Condenser**, v. 21, n. 2, p. 025901- 025906, Jan. 2009.
- 47 NARUKE, H.; YAMASE, T. Green/yellowish-white color-tunable up-conversion phosphor prepared from Er/Yb-polyoxoaluminoniobate complex. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 391, n. 1/2, p. 302-306, Apr. 2005.
- 48 BHIMASANKARAM, T.; SURYANARAYANA, S. V.; PRASAD, G. Piezoelectric polymer composite materials. **Current Science**, v. 74, n. 11, p. 967-976, June 1998.
- 49 YANG, R.; QIN, Y.; LI, C.; ZHU, G.; WANG, Z. L. Converting biomechanical energy into electricity by a muscle-movement-driven nanogenerator. **Nano Letters**, v. 9, n. 3, p. 1201-1205, Feb. 2009.
- 50 PARK, K.-I.; SON, J. H.; HWANG, G.-T.; JEONG, C. K.; RYU, J.; KOO, M.; CHOI, I.; LEE, S. H.; BYUN, M.; WANG, Z. L.; LEE, K. J. Highly- efficient, flexible piezoelectric PZT thin film nanogenerator on plastic substrate. **Advanced Materials**, v. 26, n. 16, p. 2514-2520, Apr. 2014.
- 51 SKINNER, D. P.; NEWNHAM, R. E.; CROSS, L. E. Flexible composite transducers. **Materials Research Bulletin**, v. 13, n. 6, p. 599-607, June 1978.
- 52 NEWNHAM, R. E. Composite electroceramics. **Ferroelectrics**, v. 68, n. 1, p. 1-32, Aug. 1986.
- 53 AKDOGAN, E. K.; ALLAHVERDI, M.; SAFARI, A. Piezoelectric composites for sensor and actuator applications. **IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control**, v. 52, n. 5, p. 746-775, May 2005.
- 54 FUZARI JUNIOR, G. de C.; SAKAMOTO, W. K.; Mechanical properties and connectivity evaluation of a conductive e coated piezoceramic/polymer composite. **Journal of Advanced Dielectrics**, v. 4, n. 3, p. 1450019, Aug. 2014. doi:10.1142/S2010135X14500192.
- 55 RIBEIRO, C.; CORREIA, D. M.; RIBEIRO, S.; SENCADAS, V.; BOTELHO, G.; MANCERO-MÉNDEZ, S. Piezoelectric poly(vinylidene fluoride) microstructure and poling state in active tissue engineering. **Engineering in Life Sciences**, 2015. doi:10.1002/elsc.201400144.

-
- 56 GUIMARÃES, M. di G. B. **Dependência da fluência e recuperação do fluoreto de polivinilideno (pvdf) com a temperatura e taxa de recuperação**. 2013. 48 f. Projeto de Graduação (Engenharia dos Materiais) - Engenharia de Materiais da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.
- 57 CASTILHO-CASTRO, T. del; CASTILHO-ORTEGA, M. M.; HERRERA FRANCO, P. J. Electrical, mechanical and piezo-resistive behavior of a polyaniline/poly (n-butyl methacrylate) composite. **Composite Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 40, n. 10, p. 1573-1579, Oct. 2009.
- 58 SAKAMOTO, W. K.; FUZARI JUNIOR, G. de C.; ZAGHETE, M. A. FREITAS, R. L. B de. Lead titanate-based nanocomposite: fabrication, characterization and application and energy conversion evaluation. In: LALLART, M. (Ed.). **Ferroelectrics: material aspects**. Rijeka: InTech, 2011. v. 1, chap. 13, p. 252-276.
- 59 DUTRA, G. V. S. **Estudo teórico da interação da polianilina com ácido L-glutâmico e síntese da polianilina em solução do aminoácido**. 2014. 106 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) – Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2014.
- 60 AUGUSTO, T. **Introdução a polímeros condutores: síntese e caracterização eletroquímica da polianilina**. Disponível em: <http://www2.iq.usp.br/pos-graduacao/images/documentos_pae/1sem2009/quimica_organica/quimica_analitica/atiana.pdf> Acesso em: 03 mar. 2015.
- 61 XU, H.; NYMAN, M.; NENOFF, T. M.; NAVROTSKY, A. Prototype sandia octahedral molecular sieve (SOMS) $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$: synthesis, structure and thermodynamic stability. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 10, p. 2034-2040, Apr. 2004.
- 62 ZHU, H.; ZHENG, Z.; GAO, X.; HUANG, Y.; YAN, Z.; ZOU, J.; UIN, H.; ZOU, Q.; KABLE, S. H.; ZHAO, J.; XI, Y.; MARTENS, W. N.; FROST, R. L. Structural evolution in a hydrothermal reaction between Nb_2O_5 and NaOH solution: from Nb_2O_5 grains to microporous $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot 2/3 \text{H}_2\text{O}$ fibers and NaNbO_3 cubes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 7, p. 2373-2384, Jan. 2006.
- 63 WU, S. Y.; LIU, X. Q.; CHEN, X. M. Hydrothermal synthesis of NaNbO_3 with low NaOH concentration. **Ceramic International**, v. 36, n. 1, p. 871-877, Jan. 2010.
- 64 JIANG, L.; ZHANG, Y.; QIU, Y.; YI, Z. Improved photocatalytic activity by utilizing the internal electric field of polar semiconductors: a case study of self-assembled NaNbO_3 oriented nanostructure. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 4, n. 7, p. 3165-3170, Oct. 2014.
- 65 PSS PARTICLES SIZE SYSTEMS. **Ostwald ripening**. Disponível em : <[http:// pssnicomp.com/definitions/ostwald-ripening/](http://pssnicomp.com/definitions/ostwald-ripening/)> Acesso em: 03 fev. 2015.

-
- 66 WILSON, G. J.; MATIJASEVICH, A. S.; MITCHELL, D. R. G.; SCHULZ, J. C.; WILL, G. D. Modification of TiO₂ for enhanced surface properties: finite Ostwald ripening by a microwave hydrothermal process. **Langmuir**, v. 22, n. 5, p. 2016-2027, Jan. 2006.
- 67 LIN, M.; FU, Z. Y.; TAN, H. R.; TAN, J. P. Y.; NG, S. C.; TEO, E. Hydrothermal synthesis of CeO₂ nanocrystals: Ostwald ripening or oriented attachment? **Crystal Growth & Design**, v. 12, n. 6, p. 3296-3303, May 2012.
- 68 XU, Q. (Ed.). **Nanoporous materials**: synthesis and applications. New York: CRC Press, 2013. 384 p.
- 69 MOURA, A. P. de; OLIVEIRA, L. H. de; PEREIRA, P. F. S.; ROSA, I. L. V.; LI, M. S.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Photoluminescent properties of CoMoO₄ nanorods quickly synthesized and annealed in a domestic microwave oven. **Advances in Chemical Engineering and Science**, v. 2, n. 4, p. 465-473, Oct. 2012.
- 70 KE, T.-Y.; CHEN, H.-A.; SHEU, H.-S.; YEH, J.-W.; LIN, H.-N.; LEE, C.-Y.; CHIU, H.-T. Sodium niobate nanowire and its piezoelectricity. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 24, p. 8827-8831, June 2008.
- 71 WU, J.; XUE, D. Crystallization of NaNbO₃ microcubes by a solution-phase ion exchange route. **Crystal Engineering Community**, v. 13, n. 11, p. 3773-3781, Apr. 2011.
- 72 SHI, H.; LI, X.; WANG, D.; YUAN, Y.; ZOU, Z.; YE, J. NaNbO₃ nanostructures: facile synthesis, characterization, and their photocatalytic properties. **Catalysis Letters**, v. 132, n. 1/2, p. 205-212, Sept. 2009.
- 73 MENDOZA, M.; KHAN, M. A. R.; SHUVO, M. A. I.; GUERRERO, A.; LIN, Y. Development of lead-free nanowire composites for energy storage applications. **ISRN Nanomaterials**, v. 2012, 2012. doi:10.5402/2012/151748.
- 74 SRINIVAS, K. Possible lead-free nanocomposite polymer dielectrics for high energy storage applications. **International Journal of Advanced Engineering and Nano Technology**, v. 1, n. 9, p. 9-14, Aug. 2014.
- 75 PENG, Q. X.; LUO, W. B.; WU, C. G.; SUN, X. Y.; LI, P.; CHEN, X. Y. The fabrication and pyroelectric properties of single crystalline PZT nanorod synthesized by hydrothermal reaction. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 25, n. 12, p. 1627-1632, Apr. 2014.
- 76 WANG, J.; DURUSSEL, A.; SANDU, C. S.; SAHINI, M. G.; HE, Z.; SETTER, N. Mechanism of hydrothermal growth of ferroelectric PZT nanowires. **Journal of Crystal Growth**, v. 347, n. 1, p. 1-6, May 2012.
- 77 GU, Q.; ZHU, K.; LIU, J.; LIU, P.; CAO, Y.; QIU, J. Rod-like NaNbO₃: mechanisms for stable solvothermal synthesis, temperature-mediated phase transitions and morphological evolution. **RSC Advances**, v. 4, n. 29, p. 15104-15110, Mar. 2014.

78 JI, S.; LIU, H.; SANG, Y.; LIU, W.; YU, G.; LENG, Y. Synthesis, structure, and piezoelectric properties of ferroelectric and antiferroelectric NaNbO_3 nanostructures. **Crystal Engineering Community**, v. 16, n. 32, p. 7598-7604, June 2014.

79 JIANG, X. C.; WANG, Y. L.; HERRICKS, T.; XIA, Y. N. Ethylene glycol-mediated synthesis of metal oxide nanowires. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, n. 4, p. 695-703, Jan. 2004.

80 LIU, L.; DINGHUA, B. L.; CUI, Y.; ZHOU, X.; DING, W. Temperature-induced solid-phase oriented rearrangement route to the fabrication of NaNbO_3 nanowires. **Chemical Communication**, v. 46, n. 3, p. 427-429, Nov. 2009.

81 SHIRATORI, Y.; MAGREZ, A.; DORNSEIFFER, J.; HAEGEL, F.-H.; PITHAN, C.; WASER, R. Polymorphism in micro-, submicro-, and nanocrystalline NaNbO_3 . **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 43, p. 20051-20656, Oct. 2005.

82 MISHRA, K. K.; SIVASUBRAMANIAN, V.; ARORA, A. K. Low-temperature Raman spectroscopic studies in NaNbO_3 . **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 42, n. 3, p. 517-521, Mar. 2011.

83 JUANG, Y. D.; DAI, S. B.; WANG, Y. C.; CHOU, W. Y.; HWANG, J. S.; HU, M. L.; TSE, W. S. Phase transition of $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ studied by raman scattering method. **Solid State Communications**, v. 111, n. 12, p. 723-728, Aug. 1999.

84 HARDCALTL, F. D.; WACHS, I. E. Determination of niobium oxygen bond distances and bond orders by Raman spectroscopy. **Solid State Ionics**, v. 45, n. 3/4, p. 201-213, Feb. 1992.

85 PAULA, J. A. **Síntese de templates para aplicação em piezocerâmicas livre de chumbo**. 2008. 114 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

86 ZHANG, T.; ZHAO, K.; YU, J.; JIN, J.; QI, Y.; LI, H.; HOU, X.; LIU, G. Photocatalytic water splitting for hydrogen geration on cubic, orthorhombic, and tetragonal KNbO_3 microcubes. **Nanoscale**, v. 5, n. 18, p. 8375-8383, Sept. 2013.

87 BAIER-Saip, J. A.; RAMOS-MOOR, E.; CABRERA, A. L.; Raman study of phase transitions in KNbO_3 . **Solid State Communications**, v. 135, n. 6, p. 367-372, Aug. 2005.

88 ZIELINSKA, B.; BOROWIAK-PALEN, E.; KALENCZUK, R. J. Preparation, characterization and photocatalytic activity of metal-loaded NaNbO_3 . **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 72, n. 2, p. 117-123, Feb. 2011.

89 YU, A.; QIAN, J.; LIU, L.; PAN, H.; ZHOU, X. Surface sprouting growth of $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nanowires and fabrication of NaNbO_3 nanostructures with controlled morphologies. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 8, p. 3490-3496, Feb. 2012.

-
- 90 SHANKER, V.; SAMAL, S. L.; PRADHAN, G. K.; NARAYANA, C.; GANGULI, A. K. Nanocrystalline NaNbO_3 and NaTaO_3 : Rietveld studies, Raman spectroscopy and dielectric properties. **Solid State Sciences**, v. 11, n. 2, p. 562-569, Feb. 2009.
- 91 ROY, S. K.; SINGH, S. N.; KUMAR, K.; PRASAD, K. Structural, FTIR and ac conductivity studies of NaMeO_3 ($\text{Me} \equiv \text{Nb, Ta}$) ceramics. **Advances in Material Research**, v. 2, n. 3, p. 173-180, Aug. 2013.
- 92 LI, P.; OUYANG, S.; ZHANG, Y.; KAKOZB, T.; YE, J. Surface-coordination-induced selective synthesis of cubic and orthorhombic NaNbO_3 and their photocatalytic properties. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 4, p. 1185-1191, Oct. 2012.
- 93 SHI, L.; LIANG, R.-P.; QIU, J.-D. Controllable deposition of platinum nanoparticles on polyaniline-functionalized carbon nanotubes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 33, p. 17196-17203, July 2012.
- 94 XU, F.; ZHENG, G.; WU, D.; LIANG, Y.; LI, Z.; FU, R. Improving electrochemical performance of polyaniline by introducing carbon aerogel as filler. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 13, p. 3270-3275, Feb. 2010.
- 95 TAUC, J.; WOD, D. L. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 5, p. 3144-3151, May 1972.
- 96 LONGO, V. M.; FIGUEIREDO, A. T. de; LÁZARO, S. de; GURGEL, M. F.; COSTA, M. G. S.; PAIVA-SANTOS, C. O.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; MASTELARO, V. R.; VICENTE, F. S. de; HERNANDES, A. C.; FRANCO, R. W. A. Structural conditions that leads to photoluminescence emission in SrTiO_3 : an experimental and theoretical approach. **Journal of Applied Physics**, v.104, n. 2, p. 023515/1-023515/11, July 2008.
- 97 PIKE TECHNOLOGIES. **Diffuse reflectance**: theory and applications. Madison, 2011. Application Note. Disponível em : <<http://www.piketech.com/files/pdfs/DiffuseAN611.pdf>>. Acesso em: 12 fev. 2015.
- 98 TEIXEIRA, G. F. **Otimização das propriedades fotoluminescentes de nanoestruturas preparadas via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas**. 2011. 85 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2011.
- 99 IM, J.- H.; CHUNG, J.; KIM, S.-J.; PARK, N.-G. Synthesis, structure, and photovoltaic property of a nanocrystalline 2H perovskite-type novel sensitizer $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{PbI}_3$. **Nanoscale Research Letters**, v. 7, n. 353, June 2012. Disponível em: <<http://www.nanoscalereslett.com/content/7/1/353>>. Acesso em: 07 abr. 2015.
- 100 ZIELINSKA, B.; BOROWIAK-PALEN, E.; KALENCZUK, R. J. Preparation, characterization and photocatalytic activity of metal-loaded NaNbO_3 . **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.72, n. 2, p. 117-123, Feb. 2011.

-
- 101 LI, P.; OUYANG, S.; XI, G.; KAKO, T.; YE, J. The effects of crystal structure and electronic structure on photocatalytic H₂ evolution and CO₂ reduction over two phases of perovskite-structured NaNbO₃. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 14, p. 7621-7628, Mar. 2012.
- 102 LASLAU, C.; ZUJOVIC, Z.; TRAVAS-SEJDIC, J. Theories of polyaniline nanostructure self-assembly: towards an expanded, comprehensive Multi-Layer Theory (MLT). **Progress in Polymer Science**, v. 35, n. 12, p. 1403-1419, Dec. 2010.
- 103 YAKUPHANOGLU, F.; BASARAN, E.; SENKAL, B. F.; SEZER, E. Electrical and optical properties of an organic semiconductor based on polyaniline prepared by emulsion polymerization and fabrication of Ag/polyaniline/n-Si Schottky diode. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, v. 34, p. 16908-16913, Aug. 2006.
- 104 ALMEIDA, E.; MENEZES, L. de S.; ARAÚJO, C. B.; LIPOVSKII, A. A. Luminescence properties and optical dephasing in a glass-ceramic containing sodium niobate nanocrystals. **Journal of Applied Physics**, v. 109, n. 11, p. 1131080-1131085.
- 105 MARQUES, V. S.; CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; VOLANTI, D. P.; ESPINOSA, J. W. M.; JOYA, M. R. M.; SANTOS, R. M. C.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Influence of microwave energy on structural and photoluminescent behavior of CaTiO₃ powders. **Solid State Science**, v. 10, n. 8, p. 1056-1061, Aug. 2008.
- 106 TEIXEIRA, G. F.; ZAGHETE, M. A.; GASPAROTTO, G.; COSTA, M. G. S.; ESPINOSA, J. W. M.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Photoluminescence properties and synthesis of a PZT mesostructure obtained by the microwave-assisted hydrothermal. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 512, n. 1, p. 124-127, Jan. 2012.
- 107 SILVA JUNIOR, E. da; LA PORTA, F. A.; LIU, M.; ANDRÉS, J.; VARELA, J. A.; LONGO E. A relationship among structural, electronic orderdisorder effects and optical properties in crystalline TiO₂ nanomaterials. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 7, p. 3159-3175, Dec. 2014.
- 108 LONGO, V. M.; CAVALCANTE, L. S.; PARIS, E. C.; SCZANCOSKI, J. C.; PIZANI, P. S.; LI, M. S.; ANDRES, J.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Hierarchical assembly of CaMoO₄ nano-octahedrons and their photoluminescence properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 13, p. 5207-5219, Mar. 2011.
- 109 DEVI, P. I.; RAMACHANDRAN, K. Dielectric studies on hybridized PVDF-ZnO nanocomposites. **Journal of Experimental Nanoscience**, v. 6, n. 3, p. 281-293, May 2011.
- 110 HIPPEL, A. R. V. **Dielectrics materials and applications**. London: Chapman and Hall, 1955. 438 p.

-
- 111 FUZARI JUNIOR, G. de C. **Propriedades piezo, piroelétrica e dielétrica de compósitos cerâmica ferroelétrica/polímero dopados com polianilina**. 2011. 111 f. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2011.
- 112 MALMONGE, J. A.; MALMONGE, L. F.; JUNIOR, G. de C. F.; MALMONGE, S. M.; SAKAMOTO, W. K. Piezo and dielectric properties of PHB-PZT composite. **Polymer Composites**, v. 30, n. 9, p. 1333-1337, Sept. 2009.
- 113 FUZARI JUNIOR, G. de C.; ARLINDO, E. P. S.; ZAGHETE, M. A.; LONGO, E.; SAKAMOTO, W. K. Poled polyaniline coated piezo composite using low electric field and reduced poling time: a functional material, **Journal of Materials Science and Engineering B**, v. 4, n. 14, p. 109-115, Apr. 2014.
- 114 OLIVEIRA, C. A. de. **Otimização do processamento para obtenção de compósitos polímero/cerâmica com propriedades piezo e piroelétricas**. 2012. 97 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2012.
- 115 MACARIO, L. R. **Preparo e caracterização de compósitos polímero/cerâmica com potencial aplicação como sensor multifuncional**. 2013. 109 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2013.
- 116 JIANG, M.; LI, X.; ZHU, J.; ZHU, X.; SHU, W.; LI, L.; XIAO, D.; ZHU, J. Double hysteresis loops induced by Mn doping in $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})_{0.98}\text{O}_3$ ferroelectric ceramics. **Current Applied Physics**, v. 10, n. 12, p. 526-530, Mar. 2010.
- 117 GANG, Y.; XUEFENG, C.; FEI, C.; GENSHUI, W.; XIANLIN, D. Dynamic ferroelectric hysteresis scaling behavior of $_{40}\text{BiScO}_3\text{-}_{60}\text{PbTiO}_3$ bulk ceramics. **Solid State Communications**, v. 150, n. 23/24, p. 1045-1047, June 2010.
- 118 PELÁIZ-BARRANCO, A.; MARIN-FRANCH. Piezo-, pyro, ferro-, and dielectric properties of ceramic/polymer composites obtained from two modifications of lead titanate. **Journal of Applied Physics**, v. 97, n. 3, p. 034104/1-034104/5, Jan. 2005.
- 119 CE-WEN, N. P. Physics of inhomogeneous Inorganic materials. **Progress in Materials Science**, v. 37, n. 1, p. 1-116, 1993.
- 120 SAHIMI, M. **Applications of percolation theory**. New York: Taylor & Francis, 1994. 276 p.
- 121 DANG, Z. M.; NAN, C. W.; XIE, D.; ZHANG, Y. H.; TJONG, S. C. Dielectric behavior and dependence of percolation threshold on the conductivity of fillers in polymer-semiconductor composites. **Applied Physics Letters**, v. 85, n. 1, p. 97-99, July 2004.

122 DEEPA K. S.; SEBASTIAN, M. T.; JAMES, J. Effect of interparticle distance and interfacial area on the properties of insulator-conductor composites. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 20, p. 202904/1- 202904/3, Nov. 2007.

123 DEEPA, K. S.; GOPIKA, M. S.; JAMES, J. Influence of matrix conductivity and Coulomb blockade effect on the percolation threshold of insulator-conductor composites. **Composites Science and Tecnology**, v. 78, n. 80, p. 18-23, Apr. 2013.

124 HONG, J. L.; SCHADLER, L. S.; SIEGEL, R. W. Rescaled electrical properties of ZnO/low density polyethylene nanocomposites. **Applied Physics Letters**, v. 82, n. 12, p. 1956-1958, Mar. 2003.