



Universidade de Aveiro Departamento de Física
2019

**SÍLVIA LUÍSA SORETO DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS PARA
TEIXEIRA ARMAZENAMENTO DE ENERGIA**



SÍLVIA LUÍSA SORETO TEIXEIRA **DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS PARA ARMAZENAMENTO DE ENERGIA**

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica do Doutor Luís Manuel Cadillon Martins Costa, professor associado com agregação do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e co-orientação do Doutor Manuel Pedro Fernandes Graça, investigador principal do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto I3N, UID/CTM/50025/2013, financiado pelo fundo nacional através de FCT/MEC e cofinanciado pelo FEDER sob acordo PT2020. A autora agradece ao apoio financeiro da FCT, através da bolsa de doutoramento SFRH/BD/105211/2014.

Dedico este trabalho à minha filha, pela enorme paciência.

o júri

presidente

Prof. Doutor Valeri Skliarov
professor catedrático da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Henrique Leonel Gomes
professor associado com agregação da Universidade do Algarve

Prof. Doutor Senentxu Lanceros-Mendez,
professor associado da Universidade do Minho

Prof. Doutora Paula Maria Lousada Silveirinha Vilarinho
professora associada da Universidade de Aveiro

Prof. Doutora Maria Madalena Alves Campos de Sousa Dionísio Andrade
professora auxiliar com agregação da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Prof. Doutor Luís Manuel Cadillon Martins Costa
professor associado com agregação da Universidade de Aveiro (Orientador)

agradecimentos

Agradeço em especial aos meus orientadores, Professor Doutor Luís Cadillon Costa e Professor Doutor Manuel Graça, pelos seus conhecimentos, que em muito, ajudaram à concretização deste trabalho. Também quero agradecer ao Professor Doutor Manuel Valente por todo o auxílio na caracterização magnética, em especial na discussão de resultados.

Não posso deixar de agradecer a todos os colegas de laboratório e amigos, pelo apoio na discussão de dúvidas e sugestões.

À Doutora Marketa Ilčíkova e Doutor Miroslav Mosnacek pela ajuda na preparação dos compósitos contendo SIS, no Instituto de Polímeros da Academia de Ciências da Eslováquia.

À Professora Doutora Ana Barros na discussão de dúvidas e sugestões para preparação do compósito contendo PLA.

Quero expressar o meu agradecimento à Professora Doutora Madalena Dionísio e Doutora Teresa Plaza por algumas medidas elétricas efetuadas.

Um agradecimento muito especial à minha filha, Francisca, ao meu marido, Paulo, e à minha mãe, Fátima, pelo incansável apoio e força para que esta etapa fosse concluída.

palavras-chave

Ferrites; Compósitos; Propriedades elétricas; Micro-ondas; Espectroscopia de impedâncias; Armazenamento de energia.

resumo

Desenvolveram-se materiais para dispositivos de armazenamento de energia elétrica e/ou magnética. Foram preparadas ferrites de lítio, sódio e ítrio, na forma de pós, através dos métodos de reação de estado sólido e sol-gel. Com vista à otimização dos parâmetros de síntese os materiais obtidos foram tratados termicamente e, posteriormente, foi feita uma caracterização estrutural, morfológica, elétrica e magnética.

Com o objetivo de se obterem materiais flexíveis e leves, para serem aplicados em dispositivos eletrônicos de armazenamento de energia, prepararam-se dois tipos de compósitos. Utilizou-se, em cada tipo, a matriz polimérica (SIS ou PLA) e nela dispersaram-se partículas de ferrite de lítio, com diferentes concentrações. A preparação destes compósitos teve como objetivo manter as propriedades elétricas da ferrite e mecânicas do polímero, proporcionando uma nova classe de materiais com aplicabilidade industrial. Após serem preparados foram caracterizados termicamente, estruturalmente e eletricamente de forma a obter-se o mais apropriado para armazenar energia. Na gama de baixa frequência, as ferrites de sódio e de ítrio, obtidas por sol-gel, são as mais promissoras para armazenar energia, i.e., com maior constante dielétrica e menores perdas dielétricas. Na região de micro-ondas, as amostras de ferrite de sódio, obtidas quer por reação de estado sólido, quer por sol-gel, apresentam excelentes propriedades para serem aplicadas em dispositivos eletrônicos. No que concerne à caracterização magnética, a amostra contendo ferrite de lítio, obtida por reação de estado sólido, é a que apresenta maior suscetibilidade magnética e menor coercividade, sendo a mais interessante do ponto de vista magnético.

Para o compósito com SIS como matriz, as partículas de ferrite de lítio foram modificadas superficialmente, obtendo-se um aumento de constante dielétrica de 15 %. No compósito à base de PLA, os resultados são promissores, sendo uma escolha adequada, pois trata-se de um polímero biodegradável, com menor impacto ambiental.

keywords

Ferrites; Composites; Electrical properties; Microwaves; Impedance spectroscopy; Energy storage.

abstract

Materials were developed for electric and magnetic energy storage devices. Powders of lithium, sodium and yttrium ferrites were prepared by solid state reaction and sol-gel. In order to optimize the synthesis parameters, the found materials were heat treated and, later, a structural, morphological, electrical and magnetic characterization was performed.

In order to achieve flexible and light materials, to be applied in electronic energy storage devices, two types of composites were prepared. A polymer matrix (SIS or PLA) was used for each type and lithium ferrite particles were dispersed therein at different concentrations. The preparation of these composites had as objective to maintain the electrical properties of the ferrite and the mechanical properties of the polymer, providing a new class of materials with industrial applicability. After their preparation, they were characterized thermally, structurally and electrically in order to obtain the most suitable for storing energy.

In the low frequency range, sodium and yttrium ferrites, obtained by sol-gel, were the most promising to store energy, i.e., with higher dielectric constant and lower dielectric losses. In the microwave region, samples of sodium ferrite, prepared either by solid-state reaction or by sol-gel, were very likely to be applied in electronic devices. Regarding the magnetic characterization, the sample containing lithium ferrite, obtained by solid state reaction, was the one that presented greater magnetic susceptibility and less coercivity, being interesting in the magnetic point of view.

For the composites with SIS as a matrix, the surface of the lithium ferrite particles was modified, obtaining an increasing of the dielectric constant of 15%. In the PLA-based composite, the results are promising, being an assertive choice because it is a biodegradable polymer having a lower impact on the environment.

LISTA DE SÍMBOLOS.....	5
LISTA DE ACRÓNIMOS	9
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	21
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO.....	23
I.1. ENQUADRAMENTO DO TRABALHO	23
I.1.1. Ferrite de lítio.....	30
I.1.2. Ferrite de sódio	33
I.1.3. Ferrite de ítrio	35
I.1.4. Poli-estireno-isopreno-estireno (SIS).....	38
I.1.5. Ácido polilático (PLA).....	39
I.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	42
I.2.1. Métodos de preparação das ferrites	42
I.2.1.1 Preparação por reação no estado sólido	43
I.2.1.2 Preparação por sol-gel.....	44
I.3. TRATAMENTOS TÉRMICOS.....	47
I.4. PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS.....	49
I.4.1. Compósito formado por LiFe_5O_8 disperso na matriz polimérica de estireno-isopreno-estireno (SIS)	49
I.4.2. Compósito formado por LiFe_5O_8 disperso na matriz polimérica de ácido polilático (PLA)	54
I.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	56
I.5.1. Caracterização térmica	57
I.5.1.1 Análise térmica diferencial (ATD)	57
I.5.1.2 Calorimetria diferencial de varrimento (CDV)	58
I.5.1.3 Análise termogravimétrica (ATG)	60
I.5.2. Caracterização estrutural.....	62
I.5.2.1 Difração de raios X (DRX).....	62
I.5.2.2 Espectroscopia de Raman	64
I.5.2.3 Espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier (EIVTF)	68
I.5.3. Caracterização morfológica.....	69
I.5.3.1 Microscopia eletrónica de varrimento (MEV)	69
I.5.4. Caracterização elétrica.....	71
I.5.4.1 Condutividade dc.....	71
I.5.4.1.1 Energia de ativação dc, $E_a(\text{dc})$	72

I.5.4.1.2 Modelo de percolação.....	73
I.5.4.2 Condutividade ac.....	74
I.5.4.2.1 Modelo de Jonscher.....	78
I.5.4.2.2 Métodos de medição.....	79
I.5.4.3 Representação de fenômenos de relaxação.....	87
I.5.4.4 Modelos físicos de relaxação.....	90
I.5.4.4.1 Modelo de Debye.....	90
I.5.4.4.2 Modelos empíricos.....	92
I.5.4.4.3 Energia de ativação, <i>E_a</i>	97
I.5.4.5 Materiais cerâmicos e espectroscopia de impedâncias: modelo brick-layer.....	100
I.6. CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA.....	102
I.6.1. Magnetismo.....	102
I.6.1.1 Ferromagnetismo.....	105
I.6.1.2 Ferrimagnetismo.....	108
I.6.1.3 Ciclo de histerese.....	110
I.6.2. Método de medição - magnetômetro de amostra vibrante (MAV).....	111
CAPÍTULO II – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	115
II.1. PREPARAÇÃO DE PÓS POR REAÇÃO DE ESTADO SÓLIDO (RES).....	115
II.1.1. Ferrite de lítio.....	115
II.1.1.1 Análise estrutural.....	115
II.1.1.2 Análise morfológica.....	121
II.1.1.3 Caracterização elétrica.....	122
II.1.1.3.1 Região de baixas frequências.....	122
II.1.1.3.2 Condutividade dc (<i>σ_{dc}</i>).....	129
II.1.1.3.3 Região de micro-ondas.....	130
II.1.1.4 Caracterização magnética.....	133
II.1.1.4.1 Suscetibilidade magnética.....	133
II.1.1.4.2 Ciclo de histerese magnética.....	135
II.1.1.5 Breve síntese.....	137
II.1.2. Ferrite de sódio.....	138
II.1.2.1 Análise estrutural.....	138
II.1.2.2 Análise morfológica.....	143
II.1.2.3 Caracterização elétrica.....	144
II.1.2.3.1 Região de baixas frequências.....	144
II.1.2.3.2 Região de micro-ondas.....	150
II.1.2.4 Caracterização magnética.....	152
II.1.2.4.1 Suscetibilidade magnética.....	152
II.1.2.4.2 Ciclo de histerese magnética.....	153
II.1.2.5 Breve síntese.....	156
II.1.3. Ferrite de Ítrio.....	157
II.1.3.1 Análise estrutural.....	157

II.1.3.2	Análise morfológica	163
II.1.3.3	Caracterização elétrica	163
II.1.3.3.1	Região de baixas frequências	163
II.1.3.3.2	Região de micro-ondas	171
II.1.3.4	Caracterização magnética	173
II.1.3.4.1	Suscetibilidade magnética	173
II.1.3.4.2	Ciclo de histerese magnética	176
II.1.3.5	Breve síntese	177
II.2.	PREPARAÇÃO DE PÓS POR SOL-GEL (SG)	178
II.2.1.	<i>Ferrite de lítio</i>	178
II.2.1.1	Análise estrutural	178
II.2.1.2	Análise morfológica	181
II.2.1.3	Caracterização elétrica	182
II.2.1.3.1	Região de baixas frequências	182
II.2.1.3.2	Condutividade dc (σ_{dc})	187
II.2.1.3.3	Região de micro-ondas	189
II.2.1.4	Caracterização magnética	191
II.2.1.4.1	Suscetibilidade magnética	191
II.2.1.4.2	Ciclo de histerese magnética	192
II.2.1.5	Breve síntese	194
II.2.2.	<i>Ferrite de sódio</i>	195
II.2.2.1	Análise estrutural	195
II.2.2.2	Análise morfológica	199
II.2.2.3	Caracterização elétrica	200
II.2.2.3.1	Região de baixas frequências	200
II.2.2.3.2	Região de micro-ondas	205
II.2.2.4	Caracterização magnética	207
II.2.2.4.1	Suscetibilidade magnética	207
II.2.2.4.2	Ciclo de histerese magnética	209
II.2.2.5	Breve síntese	210
II.2.3.	<i>Ferrite de Ítrio</i>	211
II.2.3.1	Análise estrutural	211
II.2.3.2	Análise morfológica	216
II.2.3.3	Caracterização elétrica	217
II.2.3.3.1	Região de baixas frequências	217
II.2.3.3.2	Região de micro-ondas	224
II.2.3.4	Caracterização magnética	226
II.2.3.4.1	Suscetibilidade magnética	226
II.2.3.4.2	Ciclo de histerese magnética	227
II.2.3.5	Breve síntese	229
II.3.	COMPÓSITOS	229
II.3.1.	<i>Compósito 1- Partículas de LiFe_5O_8 dispersas no copolímero SIS</i>	229

II.3.1.1 Análise estrutural	230
II.3.1.2 Análise morfológica	235
II.3.1.3 Caracterização elétrica	236
II.3.1.3.1 Região de baixas frequências	236
II.3.2. <i>Compósito 2 – Partículas de LiFe₅O₈ dispersas no biopolímero PLA</i>	245
II.3.2.1 Análise estrutural	245
II.3.2.2 Análise morfológica	249
II.3.2.3 Caracterização elétrica	250
II.3.2.3.1 Região de baixas frequências	250
CAPÍTULO III – CONCLUSÃO E TRABALHO FUTURO	259
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	267

LISTA DE SÍMBOLOS

A – Área dos elétrodos

α e β – Parâmetros de forma do processo de relaxação

β_{KWW} – Parâmetro de forma (modelo KWW)

B – Indução magnética

B_s – Indução de saturação

B_r – Indução residual

C – Capacidade de um condensador

C_0 – Capacidade de um condensador no vazio

C_1 e C_2 – Parâmetros de WLF

d – Espessura da amostra

d_{cg} – Espessura da camada contendo contornos de grão homogêneos

d_g – Comprimento da aresta do grão (modelo *brick layer*)

δ_p – Profundidade de penetração de uma onda eletromagnética

ΔC_p – Variação da capacidade calorífica

ΔQ – Variação do fator de qualidade

Δf – Variação da frequência de ressonância

$\Delta\varepsilon$ – Força de relaxação dielétrica

ε^* – Permitividade complexa

ε_0 – Permitividade dielétrica no vazio

ε_∞ – Constante dielétrica para altas frequências

ε_r – Permitividade complexa relativa. Neste trabalho considera-se $\varepsilon_r = \varepsilon'$

ϵ_s – Constante dielétrica estática

E_0 – Campo elétrico fora do material

E_a – Energia de ativação do processo de relaxação

$E_a(ac)$ – Energia de ativação ac

$E_a(dc)$ – Energia de ativação dc

E_i – Campo elétrico dentro do material

f – Frequência

f_0 – Frequência de ressonância

f_a – Frequência para temperatura infinita

$f_{máx}$ – Frequência para o valor máximo

f_p – Frequência de relaxação

H – Intensidade do campo magnético

H_C – Coercividade

H_{ci} – Coercividade intrínseca

I – Corrente elétrica

$I(t)$ – Intensidade da corrente elétrica em função do tempo

K_B – Constante de Boltzmann

L – Indutância

M – Magnetização de um material

M^* – Módulo dielétrico complexo

M_s – Magnetização de saturação

N – Concentração de portadores de carga

N_A – Número de Avogadro

μ – Mobilidade

μ – Permeabilidade do meio

μ_0 – Permeabilidade no vazio

μ_r – Permeabilidade relativa

q – Carga

Q – Fator de qualidade

χ – Suscetibilidade magnética

R – Constante dos gases perfeitos

R – Resistência elétrica

R_{cg} – Resistência do contorno de grãos

R_{el} – Resistência da interface dos elétrodos

R_g – Resistência de grãos

$\sigma_{0ac}, \sigma_{0dc}$ – Fator pré-exponencial

σ_{0ac}' – Fator pré-exponencial dependente da temperatura

σ_{ac} – Condutividade ac

σ_{dc} – Condutividade dc

σ_i – Condutividade de cada portador

T – Temperatura

$\tan\delta$ – Fator de perdas

τ_0 – Tempo de relaxação para temperatura infinita

T_C – Temperatura de Curie

T_{comp} – Temperatura de compensação

τ – Tempo de relaxação

τ_D – Tempo de relaxação (modelo de Debye)

θ – Diferença de fase

t_i – Número de portadores de carga

T_g – Temperatura de transição vítrea

T_N – Temperatura de Néel

T_{ref} – Temperatura de referência

T_V – Temperatura de Vogel

τ_{KWW} – Tempo de relaxação (modelo KWW)

V – Tensão ou diferença de potencial elétrico

v – Volume da amostra

V_c – Volume da cavidade

$V(t)$ – Tensão em função do tempo

W – Largura da banda da cavidade à frequência de ressonância

ω_p – Frequência angular

x_c – Concentração crítica ou o limiar da percolação

Y^* – Admitância complexa

Z' – Parte real da permitividade complexa

Z'' – Parte imaginária da permitividade complexa

Z^* – Impedância complexa

LISTA DE ACRÓNIMOS

ATG – Análise térmica gravimétrica

CDV – Calorimetria diferencial de varrimento

DRX – Difração de raios X

EDE – Espetroscopia por dispersão de energia

EI – Espetroscopia de impedâncias

EIVTF – Espetroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier

FC – *field-cooled* (arrefecimento com campo magnético aplicado)

LFO – Ferrite de lítio

MAV – Magnetómetro de amostra vibrante

MEV – Microscopia eletrónica de varrimento

MWS – Contribuição de Maxwell-Wagner-Sillars

PTFE – Politetrafluoroetileno (Teflon)

RES – Reação por estado sólido

SG – Sol-gel

VFTH – Equação de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse

VRH – Modelo de condução por saltos variáveis

WLF – Equação de Williams-Landel-Ferry

ZFC – *zero-field-cooled* (arrefecimento sem campo magnético aplicado)

LISTA DE FIGURAS

Figura I.1 – Desenvolvimento histórico dos armazenadores de energia (condensadores). Retirado de (Tan et al., 2006).	24
Figura I.2 – Evolução da densidade de energia magnética, $(B \cdot H)_{\text{máx}}$, à temperatura ambiente, para o mesmo campo magnético produzido e distância da superfície do polo magnético, de materiais duros, durante o século XX (Gutfleish et al., 2011).	30
Figura I.3 – Sistema cristalino cúbico da LiFe_5O_8 : (a) fase ordenada, α , com grupo espacial $P4_32(213)$, constituído por tetraedros (amarelo) com iões de ferro (castanho) no centro e octaedros (azul e rosa) contendo iões de ferro (castanho) e iões de lítio (verde), respetivamente; (b) fase desordenada β , (grupo espacial $Fd3m$) constituído por tetraedros (amarelo) com iões de ferro (castanho) no centro, octaedros (rosa) contendo iões de e lítio (verde).....	31
Figura I.4 – Sistema cristalino das estruturas delafossitas: (a) $\alpha\text{-NaFeO}_2$ constituído por camadas hexagonais de Fe_2O_3 separadas por iões de sódio (azul) no centro dos octaedros (amarelo); fase $\beta\text{-NaFeO}_2$ em que os iões de Fe^{3+} (amarelo) estão nos centros de entidades tetraédricas (cinza) de FeO_4 , cujos cantos são compartilhados num arranjo ordenado tipo wurtzite. Nesta estrutura os iões de sódio (azul) ocupam os sítios do tetraedro (verde) nas cavidades da estrutura.	34
Figura I.5 – Célula unitária do sistema cristalino monocíclico da fase $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$, constituída por átomos de sódio (azul) no interior de octaedros (amarelo) e tetraedros (verde) contendo iões de ferro e oxigénio.	34
Figura I.6 – Sistemas cristalinos de ferrite de ítrio: (a) $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG) de estrutura cúbica e (b) YFeO_3 de estrutura ortorrômbica. (iões de oxigénio (vermelho e rosa); iões de ítrio (azul); iões de ferro (castanho).	36
Figura I.7 – Fórmula de estrutura da unidade de repetição estireno-isopreno-estireno presente no copolímero SIS (Kunanuruksapong & Sirivat, 2008).....	38
Figura I.8 – Fórmula das unidades de repetição dos monómeros: (a) L-LA originando o PLLA e (b) D-LA originando o PDLA (Xu et al., 2006).	40
Figura I.9 – Comparação das temperaturas de fusão, T_f , e de transição vítrea T_g , (Lim et al., 2008).	42
Figura I.10 – Esquema de preparação das amostras através do método por reação de estado sólido.	44
Figura I.11 – Esquema de preparação da ferrite de sódio através do método de sol-gel.	46
Figura I.12 – Prensa hidráulica e molde de 8 mm.	47

Figura I.13 – Representação esquemática de mudanças microestruturais que ocorrem durante a sinterização de pós compactados: (a) pós prensados, (b) coalescência das partículas e formação de poros- início da sinterização e (c) avanço de sinterização-alteração do tamanho e forma de poros (Callister 2007).	48
Figura I.14 – Esquema de tratamento térmico a uma determinada temperatura, durante 4 h.....	49
Figura I.15 – Esquema de funcionalização das partículas de ferrite de lítio com 3-aminopropiltriethoxisilano e com cloroformato de colesterol.....	50
Figura I.16 – Processo de funcionalização da superfície das partículas: (a) preparação das partículas com tolueno e (b) adição de 3-aminopropiltriethoxisilano e refluxo da mistura por 8 h a 110 °C.....	51
Figura I.17 – Funcionalização da superfície das partículas com cloroformato de colesterol: (a) colocação de argon no sistema e adição de THF e cloroformato de colesterol e (b) mistura em agitação (8 h) após adição trietilamina.	52
Figura I.18 – Mistura da solução do compósito em agitador mecânico de lâminas	53
Figura I.19 – Compósitos de partículas de LiFe ₅ O ₈ modificadas e não modificadas dispersas em SIS, de concentração %(m/m) de 1 e 10 %.....	53
Figura I.20 – Preparação dos compósitos: (a) dispersão das partículas no solvente CLF, (b) dissolução do PLA em CLF e (c) homogeneização da mistura das partículas LiFe ₅ O ₈ com PLA.	55
Figura I.21 – Evaporação do solvente do compósito à temperatura ambiente e pressão atmosférica: (a) solução de compósito após preparação e (b) após evaporação do solvente.	56
Figura I.22 – Diagrama esquemático do compartimento da análise de ATD.....	57
Figura I.23 – Curva típica de uma análise térmica diferencial: (a) ausência de reação; (b) reação exotérmica; (c) reação endotérmica e (d) deslocamento da linha de base, permitindo determinar ΔC_p	58
Figura I.24 – Termograma de uma amostra, onde é visível a identificação da T_g	59
Figura I.25 – Esquema em corte do DSC131 (Anon 1999).....	60
Figura I.26 – Esquema de um equipamento de termogravimetria	61
Figura I.27 – Difração de Raios X num cristal (Suryanarayana & Grant Norton, 1998).	63
Figura I.28 – Diagrama de níveis de energia para o espalhamento de Rayleigh e espalhamentos de Raman: Stokes e anti-Stokes (Adaptado de Ferraro et al. 2003).	66
Figura I.29 – Espetros de Raman e de infravermelhos do ácido benzoico. Traçado superior corresponde à absorção de infravermelho no modo de transmissão (%T); traçado inferior corresponde à dispersão de Raman (Smith & Dent 2005).	68

Figura I.30 – Representação esquemática dos constituintes do microscópio eletrônico de varrimento (Dedavid et al. 2007).	69
Figura I.31 – Representação esquemática da informação resultante da interação entre um feixe de elétrons e tipologia de microscópio eletrônico. Os acrônimos correspondem a técnicas de espectroscopia de dispersão de energia (EDE) e de microscopia: eletrônica de varrimento (MEV) e eletrônica de transmissão (MET).	70
Figura I.32 – Esquema do sistema de medição σdc (Costa, 1995).	72
Figura I.33 – Vetor planar da impedância através das suas componentes, real, Z' e imaginária, Z''	75
Figura I.34 – Esquema do princípio básico da espectroscopia de impedâncias.	75
Figura I.35 – Sumário de sistema de medidas dielétricas (adaptado de (Kremer & Schonhals, 2003a)).	77
Figura I.36 – Resposta dielétrica e tipos de polarização em função da frequência (adaptado de (Mauritz, 2001)).	78
Figura I.37 – Circuito de anulação de tensão.	79
Figura I.38 – Caverna de 2.7 GHz.	81
Figura I.39 – Transmissão da caverna contendo porta amostras vazio, com teflon e com a amostra.	82
Figura I.40 – Sistema de medição da transmissão da caverna usando HP 8753D Network Analyser, para as cavernas 2.7 GHz (a) e 5 GHz (b), utilizando porta amostras e amostra de PTFE e amostra em estudo (c).	83
Figura I.41 – Espectro dos microtubos de vidro vazios e preenchidos com água destilada.	84
Figura I.42 – Linearização dos pontos experimentais de $\Delta f/f_0$ vs Volume utilizando a caverna de 2.7 GHz.	85
Figura I.43 – Linearização dos pontos experimentais de $1/Q_1 - 1/Q_0$ vs. Volume utilizando a caverna de 2.7 GHz.	85
Figura I.44 – Linearização dos pontos experimentais de $\Delta f/f_0$ vs Volume utilizando a caverna de 5 GHz.	86
Figura I.45 – Linearização dos pontos experimentais de $1/Q_1 - 1/Q_0$ vs. Volume utilizando a caverna de 5 GHz.	87
Figura I.46 – Exemplo do comportamento da permissividade complexa no domínio da frequência (Kremer & Schonhals 2003b).	88
Figura I.47 – Representação de um gráfico Cole-Cole.	88
Figura I.48 – Representação de Nyquist utilizando a função da impedância complexa.	89

Figura I.49 – Parte imaginária da permissividade vs. temperatura, a uma frequência de 10^4 Hz, para o poli(cis-1,4-isopropeno) com diferentes valores de massa molecular (Schonhals 2003).	90
Figura I.50 – Variação das partes real e imaginária da permissividade em função da frequência para um processo de relaxação de Debye, adaptado de Schonhals (Schonhals & Kremer 2003).	92
Figura I.51 – Gráfico Cole-Cole, segundo o modelo Cole-Cole, para $\Delta\epsilon = 1$, $\tau = 1$, $\epsilon^\infty = 1$ e $\alpha = 0,5$ (Kremer & Schonhals, 2003b).	93
Figura I.52 – Permissividade complexa associada à expressão Cole-Davidson (adaptado de (McKubre & Macdonald, 2005).	94
Figura I.53 – Gráfico Cole-Cole para $\Delta\epsilon = 1$, $\epsilon^\infty = 1$, $\tau = 1$, $\alpha = 0.7$ and $\beta = 0.6$ (Kremer & Schonhals, 2003b).	95
Figura I.54 – Representação de um material cerâmico, em grãos e contornos de grãos, segundo o modelo brick-layer (tijolos em camadas), visualizando-se a decomposição da célula unitária de acordo com o trajeto em série e em paralelo da passagem de corrente.	100
Figura I.55 – Circuitos equivalentes dos modelos de camadas em série e em paralelo.	101
Figura I.56 – Impedância complexa do circuito, tendo em conta a contribuição dos grãos, contornos de grão e interface dos elétrodos (Verkerk et al., 1982).	102
Figura I.57 – Momento magnético associado ao movimento do eletrão (a) na orbital e (b) com o spin do eletrão, adaptado de (Callister 2007).	103
Figura I.58 – Características da suscetibilidade magnética de materiais paramagnéticos e diamagnéticos.	104
Figura I.59 – Esquema do alinhamento mútuo dos dipolos magnéticos para um material ferromagnético, na ausência de um campo magnético externo (Callister 2007).	105
Figura I.60 – Variação da magnetização em função do campo magnético aplicado (a) e da temperatura (b) para materiais ferromagnéticos (Reis, 2013).	107
Figura I.61 – Esquema de domínios para um material ferromagnético ou ferrimagnético; as setas representam os dipolos magnéticos atômicos (Callister, 2007).	107
Figura I.62 – Esquema de orientação dos domínios para um material ferromagnético antes e durante a aplicação de um campo magnético externo (Callister, 2007).	108
Figura I.63 – Representação da suscetibilidade magnética em função da temperatura para as várias respostas magnéticas, em que T_N e T_C são as temperaturas de Néel e de Curie.	108
Figura I.64 – Variação da magnetização em função do campo magnético aplicado (a) e da temperatura (b) para materiais ferrimagnéticos (Reis, 2013).	109

Figura I.65 – Variação do inverso da suscetibilidade em função da temperatura em função do tipo de resposta magnética (Reis, 2013).	109
Figura I.66 – Esquema do da configuração dos momentos magnéticos de spin nos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} para a magnetite (Fe_3O_4), material ferrimagnético (Callister, 2007).	110
Figura I.67 – Curvas de magnetização e ciclos de histerese (a altura da curva M está exagerada relativamente à curva B) (Cullity & Graham, 2009).	111
Figura I.68 – (a) Esquema simplificado de um MAV: (1) transdutor de altifalante, (2) copo/suporte cônico em papel, (3) suporte da amostra, (4) amostra de referência, (5) amostra, (6) bobinas de referência, (7) bobinas sensoras, (8) magnete, (9) suporte metálico; (b) Detalhes da construção mecânica de um MAV (Foner, 1959).	112
Figura II.1 – Análise térmica diferencial dos pós obtidos da RES dos nitratos de ferro e de lítio. 115	
Figura II.2 – Difractograma das amostras tratadas termicamente entre 200 e 1400 °C.	117
Figura II.3 – Tamanho de cristalite da fase cristalina $LiFe_5O_8$ nas amostras tratadas termicamente a 1000, 1050, 1100, 1150 e 1200 °C.	118
Figura II.4 – Espectro de Raman das amostras com tratamento térmico entre 400 e 1400 °C.	119
Figura II.5 – Micrografias das amostras tratadas termicamente de 400 °C a 1400 °C.	121
Figura II.6 – Dependência da energia de ativação ac, $Ea(ac)$, e condutividade ac, σac , com a temperatura de tratamento térmico, a 300 K e 100 kHz.	123
Figura II.7 – Dependência da permitividade complexa com a frequência a 300 K.	124
Figura II.8 – Parte imaginária do Modulus, M'' , para a amostra tratada a 1050 °C, no intervalo de temperaturas entre 260-360 K, $\Delta T= 10$ K.	125
Figura II.9 – Gráfico de Nyquist para a amostra tratada a 400 °C, à temperatura de 300 K.	125
Figura II.10 – Gráfico de Nyquist para a amostra tratada termicamente a 1050 °C numa gama de temperaturas entre 300 e 360 K. Gráfico inset- Variação do tempo de relaxação com a temperatura.	126
Figura II.11 – Dependência do parâmetro α com a temperatura, das amostras tratadas termicamente a 1050, 1100 e 1150 °C.	127
Figura II.12 – Dependência da frequência de relaxação com o inverso da temperatura para todas as amostras.	128
Figura II.13 – $\ln(\sigma dc)$ versus $1000/T$	129
Figura II.14 – Ajuste dos pontos experimentais obtidos na cavidade de 2.7 GHz, para a amostra tratada termicamente a 1100 °C.	130
Figura II.15 – Transmissão das cavidades de 2.7 e 5 GHz para amostras.	131
Figura II.16 – ϵ' e $\tan \delta$ a 2.7 e 5 GHz de frequência.	132

Figura II.17 – Suscetibilidade magnética vs. temperatura, gravada em ZFC e FC com $H= 1$ kOe, entre 5 e 300 K, para as amostras com tratamento térmico de (a) 200 °C e (b) 400 °C.	133
Figura II.18 – Suscetibilidade magnética vs. temperatura, em FC com um campo aplicado de 1 kOe, entre 5 e 300 K.	134
Figura II.19 – Curvas de histerese magnética a 5 K das amostras tratadas termicamente de (a) 200 a 400 °C e (b) 1000 a 1200 °C.	136
Figura II.20 – Análise térmica diferencial dos pós obtidos da RES dos nitratos de ferro e de acetato de sódio.	138
Figura II.21 – Difractograma das amostras tratadas termicamente a 300, 500 e 800 °C e a 800, 950, 1050 e 1100°C usando o perfil térmico de três patamares.	139
Figura II.22 – Refinamento da amostra pré-tratada a 600 °C (12 h) seguido de tratamento térmico a 1100 °C (4 h), contendo 87.61% de β -NaFeO ₂ e 12.03% de FeCO ₃ , com $S= 1.24$	140
Figura II.23 – Tamanho de cristalite para amostras tratadas termicamente com o perfil térmico de 3 patamares.	142
Figura II.24 – Espectro de Raman das amostras com tratamento térmico a 800 °C e amostras tratadas termicamente a 800, 950 e 1100 °C usando o perfil térmico de três patamares.	143
Figura II.25 – Micrografias das amostras tratadas termicamente a 800 °C (4 h) e com pré-tratamento (600 °C; 12 h) e posterior tratamento térmico (4 h) a 800, 950, 1050, 1100 °C (superfície) e fratura.	144
Figura II.26 – $\ln(\sigma ac)$ vs. $1000/T$, a 100 kHz.	145
Figura II.27 – Energia de ativação ac ($E_a(ac)$) e condutividade ac (σac), à temperatura de 300 K e frequência de 100 kHz, em função da temperatura de tratamento térmico.	146
Figura II.28 – Permittividade complexa versus frequência a $T=300$ K.	147
Figura II.29 – Dependência da permittividade complexa e módulo complexo com a frequência, para a amostra tratada a 1100 °C.	147
Figura II.30 – Gráficos de Nyquist para as amostras tratadas com pré-tratamento (600 °C; 12 h) e posterior tratamento térmico (4 h) a 950 °C e a 1050 °C, à temperatura de 300 K.	148
Figura II.31 – Dependência do parâmetro ΔM com a temperatura das amostras tratadas termicamente a entre 800 °C e 1100°C.	149
Figura II.32 – Dependência da frequência de relaxação com o inverso da temperatura.	150
Figura II.33 – Suscetibilidade magnética vs. temperatura, gravada em ZFC e FC, $H= 1$ kOe, entre 5 e 300 K, para as amostras com tratamento térmico entre 800 °C e de 1100 °C.	153
Figura II.34 – Curvas de histerese magnética ($T=5$ K).	154

Figura II.35 – Magnetização em função do campo magnético aplicado para a amostra tratada a 1050 °C, às temperaturas de 5 K e de 300 K.....	155
Figura II.36 – Curvas de histerese magnética ($T=300$ K).....	156
Figura II.37 – Termograma obtido por ATD dos pós precursores.....	157
Figura II.38 – Difractogramas das amostras tratadas a 400, 600, 1000, 1200 e 1400 °C.	159
Figura II.39 – Refinamento da amostra tratada termicamente a 1400 °C, usando DBWS Tools software, com um fator de qualidade $S= 1.23$	160
Figura II.40 – Espetro de Raman para todas as amostras em estudo.	162
Figura II.41 – Micrografias da superfície das amostras tratadas termicamente a 600, 1000, 1200 e 1400 °C.....	163
Figura II.42 – Dependência da condutividade ac com o inverso da temperatura, a 10 kHz, amostras tratadas termicamente a 600, 1000, 1200 e 1400 °C.	164
Figura II.43 – Partes real e imaginária da permitividade, em função da frequência, a 300 K.....	166
Figura II.44 – M' e M'' em função da frequência e temperatura, para a amostra tratada a 600 °C.	166
Figura II.45 – (a) Gráfico de Nyquist, a 300 K, de todas as amostras e a 365 K para a amostra tratada a 1000 °C (verde claro); (b) Ajuste de M'' em função da frequência, da amostra tratada a 1000 °C, a 365 K e representação a 300 K.....	167
Figura II.46 – Parâmetros de ajuste utilizando o software WinFit para as amostras tratadas às temperaturas de: (a) 600, (b) 1000, (c) 1200 e (d) 1400 °C.....	168
Figura II.47 – Funções de ϵ' , ϵ'' e ajuste de M'' em função da frequência para a amostra tratada termicamente a 1400 °C a 300 K onde se mostra um processo de relaxação (1400 °C_2), atribuído a condutividade, sendo frequência relaxação a frequência em que $\epsilon'=\epsilon''$	169
Figura II.48 – Mapa de relaxação para as amostras tratadas termicamente a 600, 1000, 1200 e 1400 °C.	170
Figura II.49 – ϵ' e $\tan \delta$ em função da temperatura de tratamento térmico, a 2.7 GHz e 5 GHz, das amostras tratadas a 600, 1000, 1200 e 1400 °C.	173
Figura II.50 – Suscetibilidade magnética em função da temperatura, das amostras tratadas de 600 a 1400 °C, gravada sob condições de FC, com um campo 1 kOe, entre 6 e 300 K.....	174
Figura II.51 – Suscetibilidade magnética em função da temperatura, das amostras tratadas a 1000, 1200 e 1400 °C, gravada sob condições de FC e ZFC, com um campo magnético aplicado de 1 kOe, entre 6 e 300 K.	175
Figura II.52 – Curvas de histerese magnética a 5 K (6 K amostra 1400 °C) e 300 K.....	177
Figura II.53 – Análise térmica diferencial da ferrite de lítio obtida por sol-gel.	178
Figura II.54 – Difractograma das amostras tratadas termicamente entre 400 e 1200 °C.....	179

Figura II.55 – Tamanho de cristalite da fase LiFe_5O_8 em função da temperatura de tratamento térmico.....	180
Figura II.56 – Espectro de Raman das amostras tratadas a 400, 600, 800 e 1200 °C.	181
Figura II.57 – Micrografias das amostras tratadas termicamente de 400 a 1200 °C.....	182
Figura II.58 – $\text{Ln}(\sigma_{ac})$ versus $1000/T$, a 100 kHz.	183
Figura II.59 – Condutividade ac ($f= 100$ kHz; $T= 300$ K) versus temperatura de tratamento térmico das amostras.	183
Figura II.60 – Permittividade complexa: (a) constante dielétrica, (b) perdas dielétricas versus frequência, a 300 K.	184
Figura II.61 – Partes real (a) e imaginária (b) da permittividade complexa e parte imaginária do módulo dielétrico (c), para a amostra tratada a 800 °C, entre 200 e 360 K, com $\Delta T= 20$ K.	185
Figura II.62 – Mapa de relaxação para as amostras tratadas de 800 a 1200 °C.	186
Figura II.63 – Ajuste de M'' versus frequência, a 300 K, para a amostra tratada termicamente a 800 °C.....	187
Figura II.64 – $\text{Log}(\sigma_{ac})$ em função de $\text{Log}(\omega)$ a 330, 300 e 270 K para a amostra tratada termicamente a 1200 °C.....	188
Figura II.65 – Parte imaginária da condutividade e da função módulo dielétrico em função da frequência, para a amostra tratada a 1200 °C.....	189
Figura II.66 – Parte real da permittividade complexa, ϵ' , em função da temperatura de tratamento térmico da amostra.	190
Figura II.67 – Suscetibilidade magnética vs. temperatura, gravada em ZFC e FC com campo de 1 kOe, entre 7 e 300 K, para amostras tratadas termicamente a 600, 800 e 1200 °C.	192
Figura II.68 – Curvas de histerese magnética ($T=7$ K).	193
Figura II.69 – Curvas de histerese magnética da amostra tratada a 1200 °C, a 7 e 300 K.	194
Figura II.70 – Análise térmica diferencial da ferrite de sódio obtida por sol-gel.....	195
Figura II.71 – Difractograma das amostras tratadas termicamente a 400, 600, 800, 1000, 1100 e 1150 °C.....	196
Figura II.72 – Espectro de Raman para as amostras tratadas a 400, 600, 1000 e 1100 °C.....	199
Figura II.73 – Micrografias da superfície das amostras tratadas termicamente entre 600 e 1100 °C.	200
Figura II.74 – Dependência da condutividade ac com o inverso da temperatura, a 100 kHz, de amostras tratadas termicamente a 600, 800, 1000 e 1100 °C.	201
Figura II.75 – Constante dielétrica e perdas dielétricas, em função da frequência, a 300 K.....	202
Figura II.76 – Gráfico de Nyquist à temperatura de 300 K.	203

Figura II.77 – Mapa de relaxação para todas as amostras.....	204
Figura II.78 – ϵ' e $\tan \delta$ em função da temperatura de tratamento térmico, a 2.7 GHz e 5 GHz. ..	206
Figura II.79 – Suscetibilidade magnética em função da temperatura, das amostras tratadas a 600, 800, 1000 e 1100 °C, sob condições ZFC e FC, com campo 1 kOe, entre 2 e 300 K.	208
Figura II.80 – Curvas de histerese magnética a (a) 5 K e (b) 300 K.	210
Figura II.81 – Termogramas obtidos por CDV e ATG dos pós precursores.....	211
Figura II.82 – Difractogramas das amostras tratadas a 1000, 1300, 1350, 1400, 1450 e 1500 °C, contendo informação acerca da composição mássica de cada fase cristalina.	213
Figura II.83 – Refinamento usando DBWS Tools, da amostra tratada a 1400 °C, com um fator de qualidade $S= 1.17$	214
Figura II.84 – Espetro de Raman para todas as amostras em estudo.	216
Figura II.85 –Micrografias MEV para as amostras tratadas entre 1000 e 1500 °C.....	217
Figura II.86 – Condutividade ac versus inverso da temperatura, a 10 kHz.	218
Figura II.87 – (a) Constante dielétrica, ϵ' ; (b) perdas dielétricas, $\tan \delta$; (c) condutividade ac, σac , às temperaturas de 200, 300 e 330 K e frequência de 1 kHz.....	219
Figura II.88 – (a) Constante dielétrica, ϵ' , e (b) parte imaginária da permitividade complexa, ϵ'' versus frequência, da amostra tratada a 1400 °C. As curvas sólidas indicam as funções de ajuste dos dados experimentais.	221
Figura II.89 – Efeito MWS presente nas amostras tratadas termicamente a 1400, 1450 e 1500 °C.....	222
Figura II.90 – Parâmetros de relaxação, $\Delta\epsilon$, α e β versus temperatura para a amostra tratada a 1400 °C.....	222
Figura II.91 – Parâmetros de relaxação, $\Delta\epsilon$, α e β , a 300 K, para todas as amostras.....	223
Figura II.92 – Mapa de relaxação das amostras com temperatura de tratamento térmico entre os 1000 e 1500 °C.....	224
Figura II.93 – Suscetibilidade magnética versus temperatura, gravada sob condições de FC e ZFC, com um campo aplicado de 1 kOe, entre 7 e 300 K.....	227
Figura II.94 – Curvas de histerese magnética a 7 e 300 K.....	228
Figura II.95 – Espetro EIVTF: (a) partículas de LFO não modificadas, 3-aminopropiltriétoxissilano (Silano) e partículas LFO modificadas com 3-aminopropiltriétoxissilano (LFO-Silano); (b) cloroformato de colesterilo e partículas LFO modificadas com cloroformato de colesterilo (LFO-Cloroformato de colesterilo).	230
Figura II.96 – Difractograma das amostras de compósitos contendo 1 e 8 % _{m/m} de partículas de ferrite de lítio modificadas (Mod.) e não modificadas (NMod.).....	231

Figura II.97 – Espectro de Raman dos compósitos com 1 e 8 % _{m/m} de partículas LFO modificadas (Mod.) e não modificadas (NMod.).	232
Figura II.98 – Termograma obtido por ATG dos compósitos com concentração em massa de 1 e 8%, contendo partículas de ferrite de lítio (LFO) com superfície modificada (Mod.) e não modificada (NMod.).	233
Figura II.99 – Termogramas obtidos por CDV mostrando <i>T_g</i> para cada composição e tipo de partículas de LFO, modificadas (Mod.) e não modificadas (NMod.), na matriz polimérica.	234
Figura II.100 – Micrografias obtidas por MEV-EDE dos compósitos contendo 1 % e 8 % de partículas de LFO (modificadas e não modificadas).	236
Figura II.101 – Parte real da permitividade complexa (a) versus temperatura (<i>f</i> =1 kHz); (b) versus concentração em massa de partículas de LiFe ₅ O ₈ , a 300 K e 1 kHz.	237
Figura II.102 – <i>tan δ</i> , (a) versus temperatura, a 1 kHz; (b) versus % <i>m/m</i> de partículas LFO, a 300 K e 1 kHz.	237
Figura II.103 – <i>tan δ</i> vs. frequência, para o compósito 8% LFO (Mod.).	238
Figura II.104 – Ajuste dos dados experimentais da parte imaginária, da permitividade complexa, em função da frequência, para a amostra de concentração 8 % LFO (NMod.) dispersas na matriz polimérica, a <i>T</i> = 97 °C.	239
Figura II.105 – Mapa de relaxação para compósito SIS+8%LFO (Mod.).	241
Figura II.106 – Condutividade versus frequência, para <i>T</i> =127 °C.	244
Figura II.107 – Termograma obtido por ATG dos compósitos com concentração em massa de 3.5 a 19.5 %, contendo partículas de ferrite de lítio (LFO).	245
Figura II.108 – Termogramas obtidos por CDV, mostrando a temperatura de transição vítrea, <i>T_g</i> , e variação de entalpia de fusão, <i>ΔH_f</i> , para cada compósito (2º aquecimento), linha a cheio, e para PLA (1º aquecimento), linha a tracejado.	246
Figura II.109 – Difractograma das amostras de partículas de ferrite de lítio (LFO), de biopolímero PLA, a 25 °C (linha sólida preta) e após tratamento térmico a 120 °C (linha pontuada vermelha) e dos compósitos contendo entre 3.5 e 19.5 % _{m/m} de partículas de ferrite de lítio (LFO).	248
Figura II.110 – Micrografias obtidas por MEV do biopolímero PLA e compósitos contendo 3.5, 8.5 e 19.5 % de partículas de LFO dispersas na matriz polimérica.	249
Figura II.111 – Condutividade versus frequência, para <i>T</i> = 20 °C.	250
Figura II.112 – Condutividade dc versus concentração de partículas no compósito.	251

Figura II.113 – Partes real e imaginária da permitividade complexa do biopolímero PLA, de -120 a 140 °C.....	252
Figura II.114 – Partes real e imaginária da permitividade complexa do compósito contendo 3.5 % de partículas de LFO dispersas na matriz de PLA, de -120 a 130 °C.	252
Figura II.115 – Mapa de relaxação para o biopolímero PLA, tendo-se extrapolado τ_{IG} (estrela preenchida a verde). Os pontos (estrela aberta cinza) foram obtidos pelo método dos isócronos, comprovando a qualidade do ajuste.....	253
Figura II.116 – Mapa de relaxação para o compósito PLA+3.5%LFO, tendo-se extrapolado τ_{IG} (estrela a verde). Os pontos (estrelas e quadrados cinza) foram obtidos pelo método dos isócronos, comprovando a qualidade do ajuste.....	254
Figura III.1 – ϵ' , ϵ'' e $\tan \delta$ das amostras que apresentam melhores propriedades elétricas, a 300 K e 1 kHz, preparadas por sol-gel (SG) e por reação de estado sólido (RES).	260
Figura III.2 – ϵ' , ϵ'' e $\tan \delta$ das amostras que apresentam melhores propriedades elétricas, a 2.7 GHz e 300 K.	261
Figura III.3 – ϵ' , ϵ'' e $\tan \delta$ das amostras que apresentam melhores propriedades elétricas, a 5 GHz e 300 K.....	262
Figura III.4 – Máximo de suscetibilidade magnética, χ , a 0.1 T, magnetização de saturação, M_s , e campo magnético, H_c e $B.H_{m\acute{a}x}$ à temperatura de 5 K, das amostras.	263
Figura III.5 – Comparação de ϵ' , ϵ'' , $\tan\delta$ e fragilidade, m , para os compósitos 1 e 2.....	264

LISTA DE TABELAS

Tabela I.1- Características elétricas de polímeros à temperatura ambiente. (Tan, Irwin, and Cao 2006); ^a (Nofal & Zihlif, 2010); ^b (Kunanuruksapong & Sirivat, 2008); ^c (Katsuyoshi Shinyama & Fujita, 2008); ^d (K Shinyama & Fujita, 2003).....	26
Tabela I.2- Resumo das características elétricas e magnéticas da ferrite de lítio.	32
Tabela I.3- Resumo das características elétricas e magnéticas da ferrite de sódio (α -NaFeO ₂ e β -NaFeO ₂).....	35
Tabela I.4- Características elétricas, tais como as partes real, ϵ' , e imaginária, ϵ'' , da permissividade, perdas dielétricas, $\tan \delta$, e magnéticas como a magnetização, M , e campo magnético coercivo, H_c , das ferrites de ítrio (YIG) e YFeO ₃ (* para $f= 7.688$ GHz).	37
Tabela I.5- Rácio de copolímeros e temperaturas de transição vítrea, T_g , e de fusão, T_f , (Bigg, 2004).	41
Tabela I.6- Largura a meia altura, W , e frequência central, f_0 , obtidos a partir do ajuste dos pontos experimentais usando a função de Lorentz, utilizando microtubos vazios e microtubos com água destilada e determinação de $\Delta f/f_0$ e $1/Q_1 - 1/Q_0$ (cavidade de 2.7 GHz).....	84
Tabela I.7- Largura a meia altura, W , e frequência central, f_0 , obtidos a partir do ajuste dos pontos experimentais usando a função de Lorentz, utilizando microtubos vazios e microtubos com água destilada e determinação de $\Delta f/f_0$ e $1/Q_1 - 1/Q_0$ (cavidade de 5 GHz).....	86
Tabela II.1- Identificação dos picos de Raman para todas as amostras de acordo com as referências bibliográficas: (a) Wolska et al. 2001; Cook & Manley 2010; (b) Nasibulin et al. 2009.	120
Tabela II.2- Energia de ativação do processo de relaxação para todas as amostras.	128
Tabela II.3- Comparação dos valores de energia de ativação, ac e dc, para cada amostra.....	130
Tabela II.4- ϵ' , ϵ'' e $\tan \delta$, com respectivos erros, à frequência de 2.7 GHz.	131
Tabela II.5- ϵ' , ϵ'' e $\tan \delta$, com respectivos erros, à frequência de 5 GHz.	132
Tabela II.6- Parâmetros de refinamento de Rietveld.	141
Tabela II.7- Parâmetros dos processos de condutividade ac e de relaxação.	150
Tabela II.8- ϵ' , ϵ'' e $\tan \delta$, com respectivos erros, a 2.7 GHz e 300 K.....	151
Tabela II.9- ϵ' , ϵ'' e $\tan \delta$, com respectivos erros, a 5 GHz e 300 K.....	152
Tabela II.10- Composição, % m/m , de cada fase cristalina, parâmetros cristalográficos e qualidade do refinamento de Rietveld, S , das amostras tratadas termicamente de 1000 a 1400 °C.	161

Tabela II.11- Condutividade ac e permitividade complexa das amostras tratadas de 600 a 1400 °C.	165
Tabela II.12 - ϵ' , ϵ'' e $\tan \delta$ a 2.7 GHz com respectivos erros.	171
Tabela II.13 – ϵ' , ϵ'' e $\tan \delta$ a 5 GHz com respectivos erros.....	172
Tabela II.14- Energia de ativação dos processos de relaxação para todas as amostras.....	187
Tabela II.15- ϵ' , ϵ'' e $\tan \delta$ para a cavidade de 2.7 GHz com respectivos erros.	189
Tabela II.16- Informação acerca da composição (% <i>m/m</i>) de cada fase cristalina, parâmetros cristalográficos e qualidade do refinamento de Rietveld (<i>S</i>).	198
Tabela II.17- Condutividade ac e permitividade complexa das amostras tratadas de 600 a 1100 °C.	205
Tabela II.18- ϵ' , ϵ'' e $\tan \delta$ para a cavidade de 2.7 GHz com respectivos erros.	205
Tabela II.19- ϵ' , ϵ'' e $\tan \delta$ para a cavidade de 5 GHz com respectivos erros.	206
Tabela II.20- Informação acerca da composição, % <i>m/m</i> , de cada fase cristalina, parâmetros cristalográficos e a qualidade do refinamento de Rietveld, <i>S</i>	215
Tabela II.21- Condutividade ac e permitividade complexa.	219
Tabela II.22- Comparação dos resultados dielétricos com os apresentados na literatura. ^(a) (Cheng et al., 2012); ^(b) (M. Wang et al., 2017); ^(c) (Ma et al., 2008); ^(d) (Y. J. Wu et al., 2007).....	220
Tabela II.23- ϵ' , ϵ'' e $\tan \delta$ a 2.7 GHz com respectivos erros.	225
Tabela II.24- ϵ' , ϵ'' e $\tan \delta$ a 5 GHz com respectivos erros.	225
Tabela II.25 – Máximo de perdas dielétricas, $\tan \delta_{\text{máx}}$, constante dielétrica, ϵ' , (1 kHz), temperatura de transição vítrea, <i>Tg</i> , por CDV e por EI, energia de ativação, <i>Ea</i> , e fragilidade, <i>m</i> , para todas as composições.	243
Tabela II.26- Parâmetros da lei de Jonscher para todos os compósitos (T=127 °C).	244
Tabela II.27- Percentagem de cristalinidade % <i>cristalinidade</i> do PLA e compósitos, a partir da variação de entalpia de fusão (ΔH_f) obtida por CDV e entalpia de fusão do PLA, 100% cristalino.	247
Tabela II.28 - Parâmetros dos processos de relaxação α , βJG e βI e energia de ativação, temperatura de transição vítrea, <i>Tg</i> , e condutividade ac, σ_{ac} , do PLA e compósitos.....	257
Tabela III.1 – Temperatura de tratamento térmico e método de preparação das amostras em que foram detetadas por DRX as fases cristalinas de LiFe ₅ O ₈ , NaFeO ₂ e de Y ₃ Fe ₅ O ₁₂ . (*temperatura mínima à qual é apenas detetada a fase de LiFe ₅ O ₈)	259

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

1.1. Enquadramento do trabalho

A produção de compósitos a partir de partículas cerâmicas dispersas numa matriz polimérica, quimicamente compatível, pode constituir um material com potencialidade para armazenar energia, como por exemplo em condensadores, a serem aplicados em placas de circuito impresso (PCI). Apresentam a vantagem de serem flexíveis, leves e permitem desenvolver dispositivos com dimensões reduzidas (Zhao, Sánchez, Dobson, & Grant, 2011).

O desenvolvimento de condensadores que operem no intervalo de temperaturas entre 150 e 300 °C, com elevada densidade de energia, é uma difícil barreira tecnológica a vencer. Estes dispositivos têm aplicações nas mais diversas áreas, como a dos transportes, em veículos híbridos e elétricos, ou na exploração profunda do petróleo/gás, onde as reservas de combustíveis fósseis são cada vez mais inacessíveis (Tan, Irwin, & Cao, 2006). A figura I.1 mostra a evolução técnica dos condensadores desde o século XVIII até aos dias de hoje (Tan et al., 2006). A tendência da redução do tamanho dos condensadores tem vindo a ser uma constante. Estes podem ser divididos em diferentes categorias: filmes poliméricos, cerâmicos, mica e eletrolíticos (Al, Ta e Nb). Consoante a sua tipologia existem vantagens e limitações na sua utilização. Os condensadores eletrolíticos podem apresentar uma maior capacidade, mas degradam-se mais facilmente. Normalmente possuem maiores correntes de fuga a altas temperaturas e frequências. Os condensadores à base de cerâmicos podem operar com correntes muito altas, mas sofrem envelhecimento mais rápido. Os condensadores de polímeros apresentam maiores vantagens para um maior armazenamento de energia, a baixa tensão, alta frequência, para além de serem mais fiáveis, mas são limitados na temperatura máxima de operação, a cerca de 105 °C. Os condensadores de alta temperatura são uma tecnologia emergente projetada para atender várias aplicações que operam a alta temperatura.

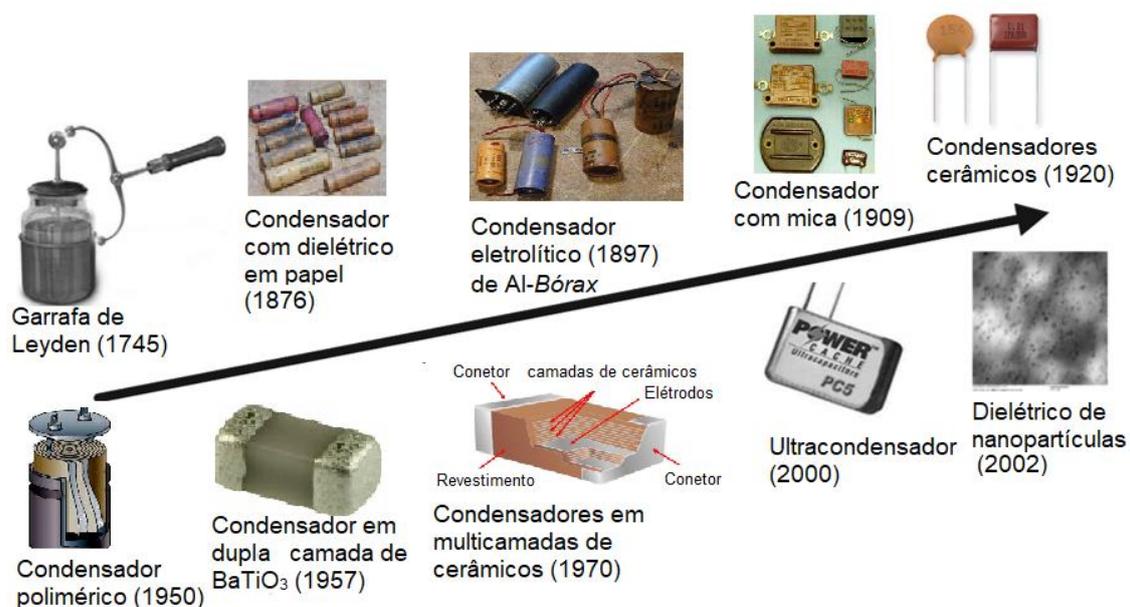


Figura I.1 – Desenvolvimento histórico dos armazenadores de energia (condensadores).
Retirado de (Tan et al., 2006).

Os condensadores à base de filmes poliméricos apresentam grande potencial na densidade de energia que é armazenada, maiores tensões de ruptura e temperatura. Os polímeros com elevada constante dielétrica permitem uma densidade de energia superior a 5 J/cm^3 . Os ultracondensadores podem armazenar mais energia, entre 10 e 20 J/cm^3 , mas operam sob tensão e temperatura muito baixas. Dielétricos incorporando partículas cerâmicas nanométricas podem provavelmente atingir densidades de 5 a 10 J/cm^3 . A tecnologia de futuro para os condensadores será a utilização de materiais inovadores, tais como compósitos, com elevada constante dielétrica e resistência à ruptura elétrica, de forma a serem sujeitos a tensões da ordem de kV, permitindo uma densidade de energia de armazenamento superior a 15 J/cm^3 . A incorporação partículas com elevada constante dielétrica, em filmes poliméricos, é um método possível (Tan et al., 2006). O desafio é, no entanto, otimizar as vantagens de ambos os materiais e evitar as suas limitações individuais nas propriedades elétricas, mecânicas e térmicas.

A utilização de polímeros de elevada constante dielétrica também é o indicado para a construção de um compósito a integrar em condensadores, para além de que os

polímeros oferecem maior resistência à quebra e flexibilidade mecânica. No entanto, polímeros de alta permitividade estável, de baixo custo e processáveis ainda não estão disponíveis (Tan et al., 2006; Zhao et al., 2011). A Tabela I.1 resume características de polímeros que podem integrar em compósitos com vista a serem utilizados nos referidos dispositivos eletrônicos. Com o aumento da constante dielétrica, o fator de perda aumenta e a tensão de rutura diminuem. O polímero polar PVDF exhibe uma grande constante dielétrica, cerca de 8.4, a 1 MHz e 300 K, e demonstra excelentes propriedades piezelétricas e piroelétricas. Embora o campo elétrico de rutura intrínseca seja de 600 MV/m, o processamento prático do filme, resulta em valores muito menores (Tan et al., 2006). Quando PP ou PS é misturado com PVDF, a qualidade do filme e a resistência à quebra são melhoradas, resultando numa maior densidade de energia de armazenamento, de 5 a 12 J/cm³, conforme reportado pela *Lithium Power Technologies* (US 6,645,675 B1, 2003).

A síntese de compósitos de alta permitividade através da incorporação de várias partículas (cerâmica, semicondutor, metal, orgânico) na matriz polimérica utilizada em dispositivos para armazenar energia tem sido alvo de investigação nos últimos anos (Cho, Lee, Hyun, & Paik, 2004). Acredita-se que os fatores importantes para o sucesso são (Tan et al., 2006):

- (i) matriz de constante dielétrica mais alta;
- (ii) partículas cerâmicas de constante dielétrica mais alta;
- (iii) dispersão adequada;
- (iv) boa adesão interfacial entre carga e polímero.

Tabela I.1- Características elétricas de polímeros à temperatura ambiente. (Tan, Irwin, and Cao 2006); ^a(Nofal & Zihlif, 2010); ^b(Kunanuruksapong & Sirivat, 2008); ^c(Katsuyoshi Shinyama & Fujita, 2008); ^d(K Shinyama & Fujita, 2003)

Polímero	ϵ' (300 K)	Campo elétrico de rutura [MV/m]	Temperatura de transição vítrea [°C]	ρ [Ω .m]	$\tan \delta$ (300 K)
PTFE	2.1	280	97	1.0×10^{14}	0.0002-0.001
PS ^a (Poliestireno)	2.8 (1 MHz)	300-600	100	1.0×10^{12}	0.005
PPS (Polisulfeto de fenileno)	4.3 (1 MHz)	560	85	1.0×10^{12}	0.003
PEI Poli(eterimidia)	3.2 (1 MHz)	502	215	7.0×10^{13}	0.002
PC Policarbonato	2.9 (1 MHz)	530	147	1.0×10^{12}	0.01
PET Polietileno tereftalato	3.0 (1 MHz)	170	75-85	1.0×10^{14}	0.002
PES Polietersulfona	3.5 (1 MHz)	160	220	1.0×10^{13}	0.0035
PI Poli(imida)	3.2 (1 kHz)	22-280	260	1.0×10^{12}	0.002
PVDF Fluoreto de polivinilideno	8.4 (1 MHz)	600	-34	2.0×10^{12}	0.06
SIS ^b Poli(estireno- isopreno- estireno)	2.74 (20 Hz)		-48.7; 111.1 (1 Hz)	5×10^{17}	
PLA ^c	2.46-2.59 (1 kHz)	500	60		$2.6-3.0 \times 10^{-3}$ (1 kHz)
	2.43-2.65 (100 kHz)	280	60	$> 5 \times 10^{16}$	$4.9-9.0 \times 10^{-3}$ (1 kHz)
PLA ^d Ácido poliláctico	2.43-2.65 (100 kHz)	280	60	$> 5 \times 10^{16}$	$4.9-9.0 \times 10^{-3}$ (1 kHz)

Nos trabalhos consultados, partículas incorporadas de constante dielétrica elevada, tais como BaTiO₃ e SrTiO₃ foram adicionadas a diferentes polímeros incluindo silicone, poliamida, PVDF e epóxi, e o valor da constante dielétrica do compósito não foi muito elevado. O aumento da constante dielétrica do compósito é limitado e é restrito até um certo nível, não importando quão elevada seja a constante dielétrica das cargas utilizadas (Cho et al., 2004; Grannan, Garland, & B.Tanoë, 1981; Schadler, Roy, Nelson, Maccrone, & Schadler, 2005). Normalmente, a inserção de partículas promove o aumento da constante dielétrica e, conseqüentemente, aumento das perdas dielétricas. Por exemplo, para a mesma temperatura e frequência, ao incorporar 50% de BaTiO₃ ($\epsilon' \sim 4400$) em epóxi ($\epsilon' \sim 3.5$), a constante dielétrica do compósito é de apenas 29.5. Outro exemplo, em que a constante dielétrica composta permanece praticamente inalterada, é quando a constante dielétrica da carga é aumentada para 17.800, substituindo o BaTiO₃ por partículas de Pb(Mg_{0.33}Nb_{0.66})O₃-PbTiO₃ (PMN-PT). Quando o polímero é substituído por outro de constante dielétrica mais alta, como por exemplo o cianopolímero ($\epsilon' \approx 5$), o aumento da constante dielétrica é notável ($\epsilon' \approx 42$) (Schadler et al., 2005). As partículas analisadas incluem materiais cerâmicos (SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, BaTiO₃, SrTiO₂, PZT, PMN-PT, PLZT, MgO, mica, silicato em camadas, Si₃N₄, BN), semicondutores (Si, ZnO, SnO₂, SnO₂ modificado com antimônio) e metais (Al, Cu, Ag, Co-ACAC, Pt), carbono (*Dots* (CD), nanotubos de carbono (CNT) (Tan et al., 2006). No entanto, alcançar a morfologia nanoestrutural com propriedades dielétricas desejadas requer novas abordagens, conceitos e engenharia. A motivação neste trabalho foi a obtenção de compósitos, em que as partículas dispersadas pudessem ser ferrites, nomeadamente ferrites de lítio (LiFe₅O₈), sódio (NaFeO₂) e ítrio (Y₃Fe₅O₁₂) e a matriz polimérica fosse um material com propriedades mecânicas e elétricas promissoras, como por exemplo o SIS, também conhecido por Kraton, e um biopolímero, PLA, para minimizar o impacto com a natureza.

As partículas incorporadas (ferrites) na matriz polimérica, foram preparadas por reação de estado sólido (RES), recorrendo a um moinho planetário, e por sol-gel (SG), usando a rota de Pechini. A escolha destes métodos de preparação prende-se com o facto de que método de RES apresenta como vantagens a rapidez com que é efetuado, apesar do custo económico durante o tratamento térmico para se obter a fase desejada ser elevado, quando comparado com método de SG. Geralmente as partículas obtidas por RES são de tamanho micrométrico, quando o pretendido é de tamanho nanométrico (Silva, Bernardi, Maia, Frigo, & Mastelaro, 2009). No entanto, a redução do tamanho pode conseguir-se através do processo de moagem dos pós base (Rothschild, Menesklou, Tuller, & Ivers-Tiffée, 2006). O método de síntese por SG apresenta como vantagens a obtenção da fase cristalina desejada a temperaturas mais baixas, com excelente homogeneidade química, para além do tamanho das partículas ser nanométrico e possuírem baixa contaminação (Guo, Li, & Kou, 2011). Apresenta como desvantagens, a eliminação de grandes quantidades de materiais orgânicos. A obtenção de materiais desejáveis, a baixas temperaturas, é tópico de interesse devido à redução de custos na sua produção. Após a obtenção dos materiais cerâmicos, as suas propriedades estruturais, morfológicas, elétricas e magnéticas serão estudadas, bem como as dos compósitos, posteriormente fabricados.

A escolha de ferrites prende-se com o facto de serem uma das classes de óxidos magnéticos cerâmicos mais importantes, apresentando propriedades bastante interessantes, tais como, magnetização espontânea na ausência de campo magnético externo, elevada permeabilidade, baixas perdas magnéticas, elevada resistividade elétrica, baixas perdas por corrente de Foucault e uma elevada estabilidade térmica e química (Louh, Reynolds, & Buchanan, 1986; Pullar, 2012; Rubinger et al., 2007; Snelling, 1988; Teixeira, Graça, & Costa, 2012).

As ferrites cristalizam segundo três estruturas diferentes, do tipo (Gingasu, Mindru, Patron, & Stoleriu, 2008):

- (i) *espinélica “spinel”* ($MO.Fe_2O_3$, onde M representa um ou mais catiões com carga positiva dupla Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+});
- (ii) *hexagonal* ($MO.6Fe_2O_3$ onde M pode ser Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+});
- (iii) *“granada”* ($3M_2O_3.5Fe_2O_3$ onde M pode ser um ou mais catiões com carga positiva tripla, tais como o ítrio ou elementos do grupo de terras raras).

Desde 1950 que as ferrites são aplicadas em magnetes permanentes. O produto energético, $(B.H)_{máx}$, tem sido a principal figura de mérito deste tipo de magnetes. Os aços descobertos durante a primeira parte do século XX, foram os materiais iniciadores destes magnetes, com $(B.H)_{máx} \approx 1$ MGOe, as ferrites hexagonais conseguem atingir 3 MGOe, e finalmente, durante a última década, os magnetes à base de Nd-Fe-B, atingem 56 MGOe (Gutfleish et al., 2011).

A evolução histórica dos magnetes permanentes, abrangendo quase 100 anos, é mostrada na (Figura I.2).

O mercado dos magnetes permanentes está em franca expansão, sabendo-se que foram utilizados em todo o mundo, 15 kton (125 milhões de dólares) em 1964, 650 kton (15.3 bilhões de dólares) em 2012 e estima-se que, em 2019 se utilizarão 1168.7 kton (28.7 bilhões de dólares). As ferrites encontram-se no topo de vendas de materiais a aplicar neste tipo de magnetes (4.344 bilhões de dólares), seguindo-se as de NdFeB (2.927 bilhões de dólares), de SmCo (722 milhões de dólares) e Alnico (355 milhões de dólares) (Gutfleish et al., 2011).

Este estudo reforça que o custo é um fator bastante importante na escolha de materiais e, tendo em conta a finalidade da aplicação, nem sempre o mais eficiente é o mais utilizado, existindo um compromisso entre o custo e a aplicação.

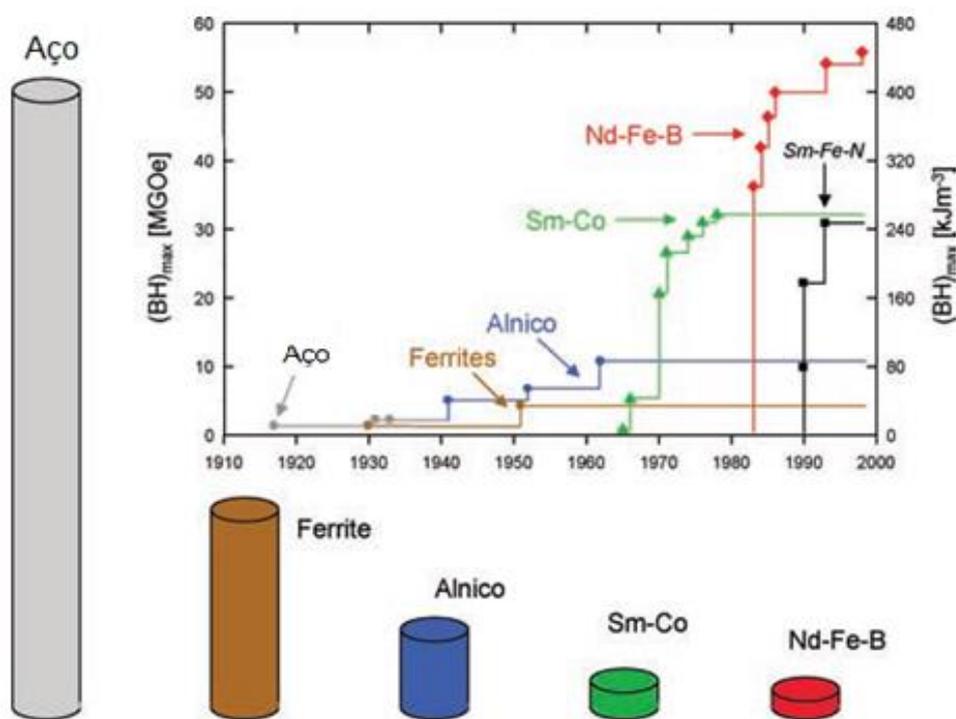


Figura I.2 – Evolução da densidade de energia magnética, $(B \cdot H)_{máx}$, à temperatura ambiente, para o mesmo campo magnético produzido e distância da superfície do polo magnético, de materiais duros, durante o século XX (Gutfleish et al., 2011).

1.1.1. Ferrite de lítio

A ferrite de lítio (LiFe_5O_8), apresenta um sistema cristalino cúbico (Figura I.3), com estrutura espinélica (Wolska, Piszora, Nowicki, & Darul, 2001), sendo uma das mais importantes ferrites. Pertence ao grupo dos materiais magnéticos moles, com elevada temperatura de Curie ($T_c = 620 \text{ }^\circ\text{C}$) (Iliev et al., 2011) apresentando histerese magnética e elevada magnetização.

Apresenta duas fases cristalinas: ordenada, $\alpha\text{-LiFe}_5\text{O}_8$ (grupo espacial $P4_132/P4_332$) e a desordenada, $\beta\text{-LiFe}_5\text{O}_8$ (grupo espacial $Fd3m$). A última é obtida pelo *quenching* rápido de amostras a temperaturas acima de $800 \text{ }^\circ\text{C}$ até à temperatura ambiente. A fase ordenada é obtida com um arrefecimento lento, formando-se à temperatura de $750 \text{ }^\circ\text{C}$, aproximadamente (Ahniyaz, Fujiwara, Song, & Yoshimura, 2002). Relativamente à disposição dos iões, na fase $\alpha\text{-LiFe}_5\text{O}_8$, as

posições 12d dos vértices dos octaedros e 8c dos tetraedros são ocupadas por Fe^{3+} , enquanto que, as 4b do octaedros são ocupadas por Li^+ , na célula primitiva cúbica.

A estrutura desordenada, β - $LiFe_5O_8$, apresenta uma estrutura espinélica invertida, em que os vértices 8a dos octaedros são ocupados por Fe^{3+} e os iões Li^+ e Fe^{3+} são aleatoriamente distribuídos pelas posições 16d do octaedro (Dey, Roy, Das, & Ghose, 2004; Jovic, Antic, Goya, & Spasojevic, 2012).

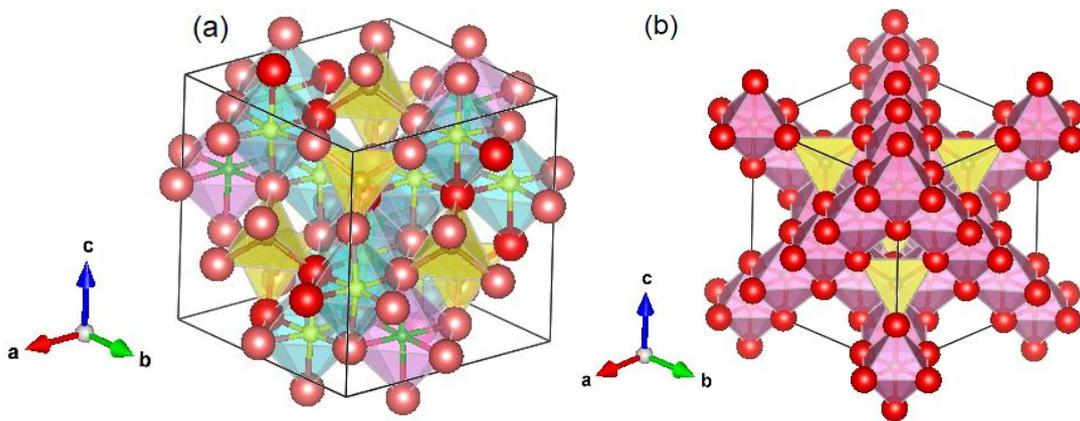


Figura I.3 – Sistema cristalino cúbico da $LiFe_5O_8$: (a) fase ordenada, α , com grupo espacial $P4_132$ (213), constituído por tetraedros (amarelo) com iões de ferro (castanho) no centro e octaedros (azul e rosa) contendo iões de ferro (castanho) e iões de lítio (verde), respetivamente; (b) fase desordenada β , (grupo espacial $Fd3m$) constituído por tetraedros (amarelo) com iões de ferro (castanho) no centro, octaedros (rosa) contendo iões de e lítio (verde).

As propriedades elétricas e magnéticas da ferrite de lítio, são promissoras. A Tabela I.2 faz a sua síntese, consoante o seu método de preparação.

Tabela I.2- Resumo das características elétricas e magnéticas da ferrite de lítio.

Referências	Método de preparação	Propriedades elétricas			Propriedades magnéticas	
		ϵ'	$\tan \delta$	σ_{ac} [S/m]	M_S [emu/g]	χ [emu.g ⁻¹ .T ⁻¹]
(Dar, Mujasam, Verma, Siddiqui, & Kotnala, 2010)	Autocombustão (ácido cítrico)	100	22	3x10 ⁻⁶	55.2	-
		(300 K; 5 kHz)			(300 K)	
(Verma, Karande, Patidar, & Joy, 2005)	Autocombustão (glicina)				37.5	
					(300 K)	
(Verma & Joy, 2005a)	Autocombustão (glicina)				61	600
					(300 K)	(0.005 T)
(Hankare et al., 2009)	Autocombustão de sol-gel	≈ 1000	10	3x10 ⁻⁵	58	-
		(300 K; 10 kHz)				
(Kharabe, Devan, Kanamadi, & Chougule, 2006)	Convencional com duas sinterizações	45	0.35	-	37	-
		(300 K; 1 kHz)				
(Reddy & Rao, 1982)	-	100	0.05	-	-	-
		(300 K; 1 kHz)				
(Gingasu et al., 2008)	Decomposição térmica	-			49	-
					(300 K)	
(Singhal & Chandra, 2010)	Rota aerossol	-			66.92	-
					(300 K)	
(Srivastava et al., 2014)	Sol-gel	-			50.96	-
					(300 K)	
(Verma et al., 2005)	Gel citrato	-			60	-
					(300 K)	
(Dar, Shah, Siddiqui, & Kotnala, 2012)	Co-precipitação	-			35	460
					(310 K)	(0.005 T)
	Microemulsão	-			10	24
					(310 K)	(0.005 T)

1.1.2. Ferrite de sódio

Óxidos monoférricos do tipo ($AFeO_2$) ($A=Li, Na, \text{ and } Ag$) são conhecidos pelas suas propriedades físicas e aplicações tecnológicas (Layek et al., 2016), como no campo das baterias de iões (Armstrong, Tee, Mantia, Nova, & Bruce, 2008), sensores de gás (X. Wang et al., 2014), absorsores de gases (Yanase, Kameyama, & Kobayashi, 2010), entre outros. Estes materiais destacam-se por serem multiferróicos (Terada et al., 2012; Viret et al., 2012). Dependendo das condições de preparação, o sistema $Na_2O-Fe_2O_3$ pode levar ao composto polimorfo $NaFeO_2$ existindo segundo três fases: $\gamma-NaFeO_2$, $\alpha-NaFeO_2$ e $\beta-NaFeO_2$ (Hewston & Chamberland, 1987; West, 1974). A fase $\alpha-NaFeO_2$ (Figura I.4(a)) é paramagnética, obtida a baixa temperatura e foi descrita pela primeira vez por Van Bemmelen e Klobbie (Bemmelen & Klobbie, 1892). Esta fase cristalina é uma estrutura cúbica de iões de oxigénio, onde os iões de sódio e ferro ocupam os interstícios octaédricos (Romers, Rooymans, & Graaf, 1967). À temperatura de 800 °C esta estrutura transforma-se noutra, do tipo ortorrômbica, designada por $\beta-NaFeO_2$ (Théry, Lejus, Briançom, & Collongues, 1961) e próximo de 1010 °C, pode transformar-se em $\gamma-NaFeO_2$, com estrutura tetragonal (West, 1974).

A fase $\beta-NaFeO_2$ (Figura I.4(b)) apresenta-se como um material ferromagnético fraco, à temperatura ambiente (Watanable & Fukase, 1961), com uma temperatura de Néel ($T_N= 723 \text{ K}$) (Viret et al., 2012). Estudos da fase na forma de filmes finos multiferróicos mostraram uma melhoria significativa das propriedades de magnetização, polarização e acoplamento (Bakaimi, Papadopoulou, Kenanakis, Spanakis, & Lappas, 2018a). Neste sistema $Na_2O-Fe_2O_3$, pode ainda encontrar-se uma fase diferente da anterior, $Na_3Fe_5O_9$, apresentando um sistema cristalino monocíclico. Esta fase é antiferromagnética, formando-se apenas a temperaturas elevadas ($\approx 1100 \text{ °C}$) (Romers et al., 1967). Sob condições de alta pressão ($> 20 \text{ kbar}$) e temperatura ($\approx 500 \text{ °C}$), esta estrutura pode decompor-se em $NaFeO_2$ e Fe_2O_3 .

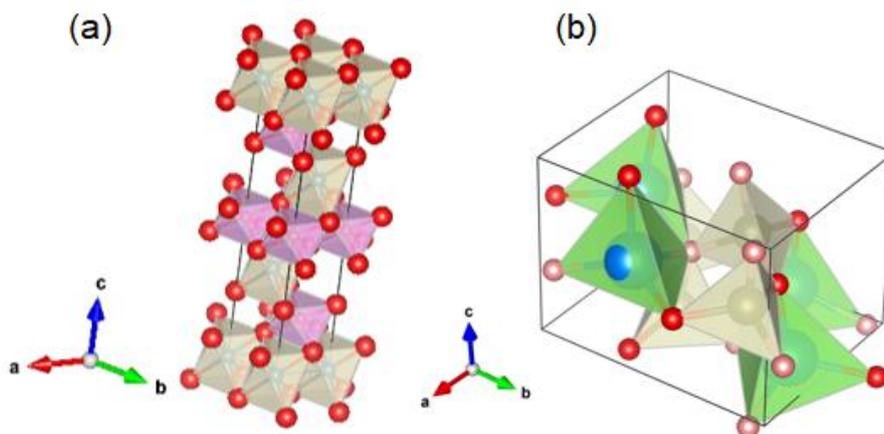


Figura 1.4 – Sistema cristalino das estruturas delafossitas: (a) α - NaFeO_2 constituído por camadas hexagonais de Fe_2O_3 separadas por iões de sódio (azul) no centro dos octaedros (amarelo); fase β - NaFeO_2 em que os iões de Fe^{3+} (amarelo) estão nos centros de entidades tetraédricas (cinza) de FeO_4 , cujos cantos são compartilhados num arranjo ordenado tipo wurtzite. Nesta estrutura os iões de sódio (azul) ocupam os sítios do tetraedro (verde) nas cavidades da estrutura.

No entanto, a fase NaFeO_2 não se encontra muito reportada na literatura, sendo apenas conhecidos alguns resultados de estudos elétricos e magnéticos (Tabela I.3).

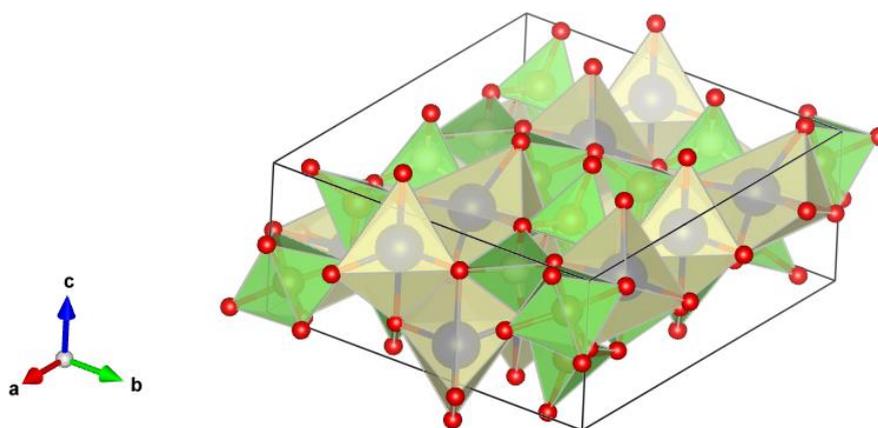


Figura 1.5 – Célula unitária do sistema cristalino monocíclico da fase $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$, constituída por átomos de sódio (azul) no interior de octaedros (amarelo) e tetraedros (verde) contendo iões de ferro e oxigénio.

Tabela 1.3- Resumo das características elétricas e magnéticas da ferrite de sódio (α -NaFeO₂ e β -NaFeO₂).

Referências	Método de preparação	Propriedades elétricas		Propriedades magnéticas		
		ϵ'	ϵ''	M [emu/g]	χ [emu.g ⁻¹ .T ⁻¹]	T_N [K]
β -NaFeO ₂ (Viret et al., 2012)	Reação de estado sólido	-	-	0.450 (5 T; 300 K)	140	723
α -NaFeO ₂ (Terada et al., 2014)	Reação de estado sólido	9 (5 K)	0.25 (5 K)	1.2x10 ⁻⁴ (9 T; 5 K)	-	$T_{N1}= 11$ $T_{N2}= 7.5$
α -NaFeO ₂ (Mcqueen et al., 2007)	Reação de estado sólido			1.79x10 ⁻³ (1 T; 11 K)	-	11

1.1.3. Ferrite de ítrio

A granada Y₃Fe₅O₁₂ (YIG) tem a fórmula geral 3M₂O₃.5Fe₂O₃, em que M é o ítrio. Uma particularidade que é muito importante neste tipo de estruturas é o facto de que todos os catiões serem trivalentes e, conseqüentemente, apresentarem alta resistividade, não havendo possibilidade de saltos de eletrões ao longo do material (Razak et al., 2012). O YIG é um material ferromagnético com interessantes propriedades dielétricas e magnéticas, tais como a magnetização de saturação controlável e baixas perdas. O efeito magneto-elétrico que o YIG apresenta torna-o um material com muito interesse científico e tecnológico (Y. J. Wu, Gao, & Chen, 2007). Devido às suas características magneto-ópticas, apresenta interesse em diversas aplicações na área de telecomunicações, tais como componentes de sintetizadores para rádios digitais, moduladores e armazenamento de informações magneto-ópticas por dispersão de nanocristais num substrato de vidro (Hosseini Vajargah, Madaah Hosseini, & Nemati, 2006).

Para sintetizar YIG monofásico, inúmeras técnicas foram utilizadas. A preparação usando o método convencional, usando ítrio e óxidos de ferro como materiais

iniciadores, não é um método fácil, exigindo altas temperaturas de sinterização, além do grande tamanho das partículas obtidas (tamanho micrométrico) (Rajendran, Deka, Joy, & Bhattacharya, 2006). Para preparar partículas finas de pós de granada pura, de tamanho submicrométrico, outras rotas químicas são usadas, tais como sol-gel, co-precipitação ou síntese glicotérmica (Rajendran et al., 2006).

Por outro lado, as perovskitas de ortoferrite de terras raras, com a fórmula geral $M\text{FeO}_3$, em que M é um elemento de terras raras, foi estudado devido ao seu uso em células a combustível de óxido sólido (Minh, 1993), fotocatalise e conversores catalíticos para veículos (X. Li, Tang, Ai, Dong, & Xu, 2010; Pena & Fierro, 2001). YFeO_3 é um material antiferromagnético com alta temperatura Néel ($T_N = 640 \text{ K}$) e alta resistividade (Rearick, Catchen, & Adams, 1993). Pode ser utilizado em outras aplicações, tais como em sensores de campos magnéticos, comutadores óticos ultrarrápidos e em sensores de corrente magneto-ótica (Shen, Xu, Jin, & Jiang, 2012). É ainda um candidato promissor no campo da química, nomeadamente em sensores (Maiti, Basu, & Chakravorty, 2009). As suas propriedades dielétricas, como alta permissividade e baixas perdas dielétricas, permitem que seja utilizado em sistemas de comunicação sem fio (Maiti et al., 2009).

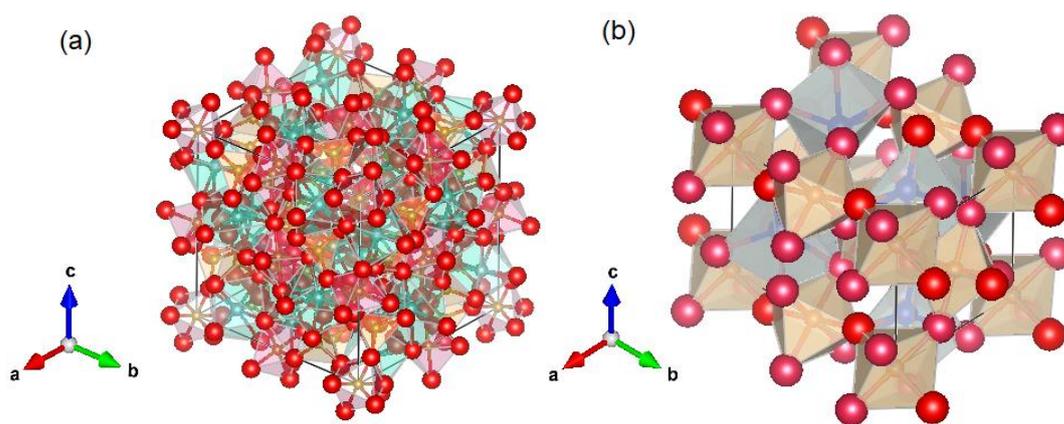


Figura 1.6 – Sistemas cristalinos de ferrite de ítrio: (a) $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG) de estrutura cúbica e (b) YFeO_3 de estrutura ortorrômbica. (iões de oxigénio (vermelho e rosa); iões de ítrio (azul); iões de ferro (castanho)).

A figura I.6 mostra as células unitárias dos sistemas cristalinos das fases de YIG e de YFeO₃, de estruturas cúbica e ortorrômbica, respetivamente.

A Tabela I.4 resume algumas das características elétricas e magnéticas de YIG e de YFeO₃.

Tabela I.4- Características elétricas, tais como as partes real, ϵ' , e imaginária, ϵ'' , da permissividade, perdas dielétricas, $\tan \delta$, e magnéticas como a magnetização, M , e campo magnético coercivo, H_c , das ferrites de ítrio (YIG) e YFeO₃ (* para $f=7.688$ GHz).

Material	Método de preparação	Propriedades elétricas			Propriedades magnéticas	
		ϵ'	ϵ''	$\tan \delta$	M [emu/g]	H_c [T]
		(300 K; 1 kHz)			(300 K)	
YFeO ₃ (Cheng et al., 2012)	Reação de estado sólido			1		
YFeO ₃ (M. Wang, Wang, Song, Ma, & Liu, 2017)	Reação de estado sólido (tratado por SPS)	10 ⁸	5		3 (6 T)	0.091
YFeO ₃ (Mathur et al., 2004)	Sol-gel				1.9 (7 T)	2.46
YFeO ₃ (L. Wu, Yu, Zhang, Wang, & Li, 2004)	Reação de combustão				0.46 (0.65 T)	0.25
YFeO ₃ (fase principal)+YIG (Ma, Chen, & Lin, 2008)	RES	35	1		2.1 (5 T)	0.1
YIG (Y. J. Wu et al., 2007)	RES	≈1000		1.5		
YIG (E. Mallmann, Sombra, Góes, & Fachine, 2013)	RES	20*		1.4x10 ⁻³ *	$M_s=26.9$ (0.1 T)	1.04

1.1.4. Poli-estireno-isopreno-estireno (SIS)

O copolímero estireno-b-isopreno-b-estireno, SIS (Figura I.7), também conhecido comercialmente por *Kraton* pertence ao grupo dos termoplásticos, sendo também um elastômero.

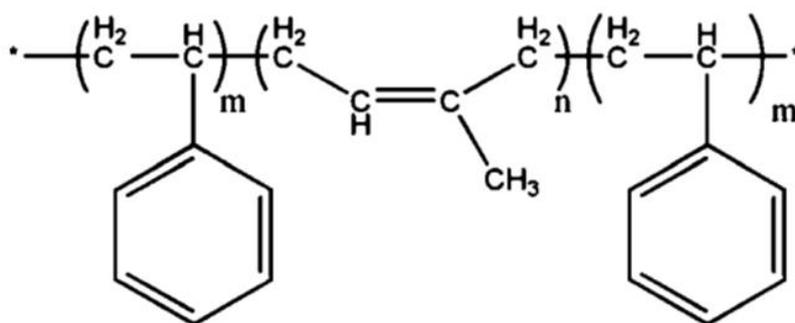


Figura I.7 – Fórmula de estrutura da unidade de repetição estireno-isopreno-estireno presente no copolímero SIS (Kunanuruksapong & Sirivat, 2008).

Os copolímeros do tipo ABA, como poliestireno-poli-isopreno-poliestireno, são amplamente utilizados na indústria pois apresentam propriedades interessantes, tais como uma boa flexibilidade, alta resistência à tração e baixa dilatação na água. A escolha deste copolímero residuiu nas suas propriedades elétricas e mecânicas pois este tipo de combinação conduz a uma matriz macia, elastomérica, característica do isopreno, para além de contemplar o forte domínio vítreo do estireno (Thongsak, Kunanuruksapong, Sirivat, & Lerdwijitjarud, 2010). A repetição do segmento de estireno aumenta o módulo de cisalhamento, G , em comparação com o poli-isopreno. Além disso, as ligações cruzadas dão origem a um copolímero que exibe propriedades elastoméricas de uma borracha reticulada que pode ser facilmente obtida por métodos convencionais como a extrusão ou método de solvente (W. Lee, Kim, & Kim, 2006). O SIS pode ser dividido em três tipos diferentes de morfologia: lamelar, cilíndrico e micelar dependendo do teor de estireno. Em geral, materiais poliméricos são sistemas muito complexos, quando comparados com compostos de baixo peso molecular. Um grande número de cadeias macromoleculares é responsável por um grande número de

conformações com consequências ao nível da flexibilidade da cadeia. A temperatura tem uma importante influência nessa flexibilidade e, conseqüentemente, esse comportamento é refletido nas propriedades físicas.

Relativamente às suas propriedades térmicas apresenta duas temperaturas de transição vítreas, T_g , (Ilčíková, Mosnáček, et al., 2014) devidas às fases do poliisopreno ($T_{g1} = -48.7$ °C) e do poliestireno ($T_{g2} = 111.1$ °C), obtidas por Análise Mecânica Dinâmica (AMD), à frequência de 1 Hz.

Na preparação dos compósitos é conhecida que a modificação covalente da superfície das partículas a dispersar afeta significativamente as interações entre partículas e a matriz polimérica (Ilčíková, Mosnáček, et al., 2014). Essa modificação aumenta a compatibilidade com a matriz polimérica resultando numa melhoria das propriedades mecânicas da matriz polimérica, para além do compósito beneficiar das propriedades elétricas das partículas a incluir.

1.1.5. Ácido polilático (PLA)

Ácido polilático (PLA) é um poliéster alifático biodegradável e compostável, derivado de recursos renováveis, que ganhou muito interesse nos últimos anos. Do ponto de vista ambiental, o PLA pode tornar-se numa alternativa competitiva em aplicações diárias face aos plásticos tradicionais.

É um termoplástico, de elevada resistência mecânica, elevado módulo, sendo facilmente processado em equipamentos de molde, filmes ou fibras (M. H. Hartmann, 1998).

É um polímero facilmente degradado pela hidrólise da ligação do grupo éster não sendo necessária a presença de enzimas para ativar esta reação (M. H. Hartmann, 1998). O PLA é usado principalmente na área da biomedicina, em suturas e dispositivos de libertação de drogas (Xu, Teng, & Yu, 2006) e também na área da

alimentação, nomeadamente em plásticos que contactam com os alimentos, sendo reconhecido como seguro para a saúde (M. H. Hartmann, 1998).

É um dos poucos polímeros em que a sua estrutura estereoquímica pode ser facilmente modificada por polimerização de uma mistura controlada de isómeros óticos (enantiómeros) L e D-LA (Figura I.8) com o intuito de se obter um polímero com elevado peso molecular amorfo ou um polímero cristalino. Outro atributo interessante do PLA é a capacidade de se poderem formar misturas enantioméricas de PLLA e do isotático PDLA, formando um estereocomplexo com capacidade de cristalizar e elevada estabilidade cristalina (Ikada, Jamshidi, Tsuji, & Hyon, 1987).

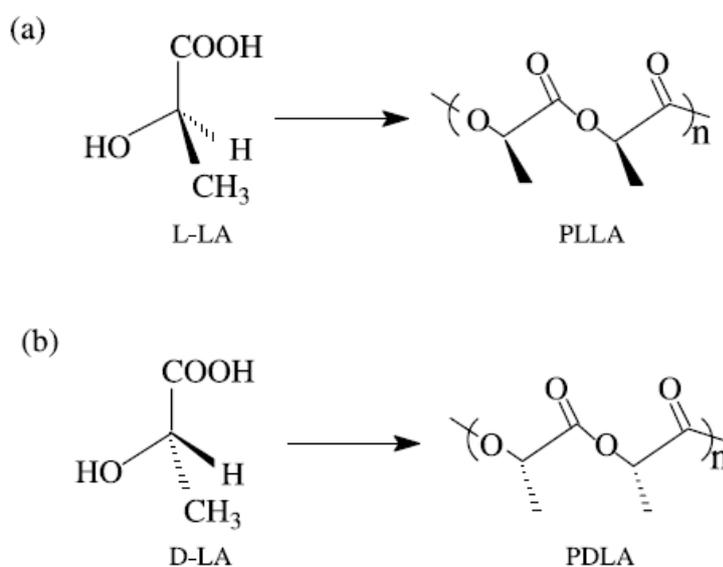


Figura I.8 – Fórmula das unidades de repetição dos monómeros: (a) L-LA originando o PLLA e (b) D-LA originando o PDLA (Xu et al., 2006).

Os primeiros estudos acerca das misturas de PLLA e PDLA foram publicados por (Ikada et al., 1987) na formação de estereocomplexo com temperatura de fusão de ≈ 230 °C, cerca de 50 °C mais elevada do que os enantiómeros poliméricos. A adição de pequenas quantidades de PDLA ao PLLA contribui para o aumento significativo da cristalização de PLLA, formando cristalites do estereocomplexo na matriz de PLLA (Yamane & Sasai, 2003). Dependendo da composição destes

enantiómeros, PLA pode cristalizar nas formas α , β e γ (Lim, Auras, & Rubino, 2008). A estrutura α é a mais estável, tendo uma temperatura de fusão, T_f , de 185 °C em comparação com a estrutura β , com uma T_f de 175 °C (Auras, Harte, & Selke, 2004).

A pureza ótica do PLA tem efeitos profundos nas propriedades estruturais, térmicas, de barreira e mecânicas do polímero (Auras et al., 2004; M. H. Hartmann, 1998). Polímeros de PLA com conteúdo de L-LA superiores a 90% tendem a ser cristalinos, enquanto aqueles com pureza ótica mais baixa são amorfos. Além disso, as temperaturas de fusão e transição vítrea e cristalinidade diminuem com a diminuição do isómero L-LA polímero (Auras et al., 2004; M. H. Hartmann, 1998).

Tabela I.5- Rácio de copolímeros e temperaturas de transição vítrea, T_g , e de fusão, T_f , (Bigg, 2004).

Rácio de copolímeros	T_g [°C]	T_f [°C]
100/0 (L/D,L)-PLA	63	178
95/5 (L/D,L)-PLA	59	164
90/10 (L/D,L)-PLA	56	150
85/15 (L/D,L)-PLA	56	140
80/20 (L/D,L)-PLA	56	125

A figura I.9 compara as temperaturas de fusão e de transição vítrea do PLA com outros termoplásticos mostrando que se trata de um polímero bastante promissor pois apresenta uma temperatura de fusão elevada.

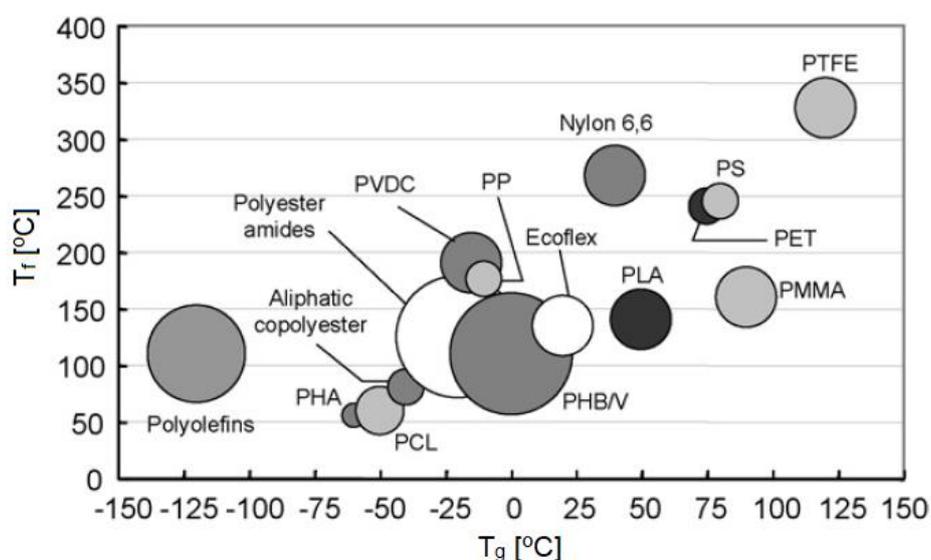


Figura 1.9 – Comparação das temperaturas de fusão, T_f , e de transição vítrea T_g , (Lim et al., 2008).

Os homopolímeros PLLA e PDLA apresentam um padrão de difração de raios X bastante semelhante, com sistema cristalográfico pseudo-ortorrômbico, com picos a 15, 16, 18.5 e 22.5°, respectivamente (Ikada et al., 1987). A mistura estereocomplexa de PDLA e PLLA apresenta um difractograma ligeiramente diferente, i.e. são observados picos a 12, 20.9 e 24° (Xu et al., 2006) cristalizando num sistema triclinico.

1.2. Preparação das amostras

1.2.1. Métodos de preparação das ferrites

Este capítulo é dedicado à descrição dos métodos usados para a preparação das ferrites de lítio, sódio e ítrio na forma de pós, discos e cilindros. Os pós base de cada ferrite foram preparados através de dois diferentes métodos, o de reação no estado sólido e o de sol-gel. Após a preparação dos pós, e com base no conhecimento das suas características obtidas pelas análises térmicas, foram realizados tratamentos térmicos de forma a promover a formação das fases

cristalinas desejadas. De referir que estes tratamentos foram realizados aos materiais de base na forma de pó prensado e não prensado.

O subcapítulo finaliza com a descrição do método usado para a preparação de compósitos orgânico-inorgânico, na forma de filme, usando como fase inorgânica a ferrite de lítio na forma de pó.

1.2.1.1 Preparação por reação no estado sólido

Nesta técnica de preparação de pós, os materiais de partida, nitratos de ferro e nitratos de lítio e ítrio, e para o caso particular da ferrite de sódio o acetato de sódio, foram pesados de acordo com a proporção estequiométrica da fase cristalina que se pretendia obter, isto é LiFe_5O_8 , NaFeO_2 e $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. A título de exemplo, para a obtenção de 15 g de ferrite de lítio, sendo a proporção estequiométrica entre os iões de lítio e ferro de 1:3, $\left(\frac{1 \text{ mol Li}^+}{3 \text{ mol Fe}^{3+}}\right)$, pesaram-se 2.4956 g de LiNO_3 e 73.1644 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Após a pesagem dos materiais de partida, homogeneizou-se a mistura, recorrendo a um moinho de bolas planetário (*Fritsch-Pulverisette 5.0*). Os pós foram colocados em vasos de ágata, neles inseriram-se esferas de ágata de igual diâmetro, em número tal para que, o volume total fosse muito próximo ao do pó existente no vaso. O processo de homogeneização iniciou-se com uma etapa de mistura durante 1 h, a 250 rpm. Numa segunda fase, adicionou-se a essa mistura 5 mL de etanol e iniciou-se um novo processo de mistura, durante 3 h a 360 rpm. Para evitar o sobreaquecimento da mistura, devido ao aumento da energia cinética média das partículas, fruto da agitação, fizeram-se paragens de 5 min a cada hora de moagem. O passo seguinte foi a secagem da mistura, e para isso colocou-se o vaso numa estufa a 90 °C, durante 24 h, promovendo a total evaporação do etanol ainda presente. De forma sumária, o processo de preparação das diversas ferrites, por este método de reação no estado sólido, é esquematizado na Figura I.10:

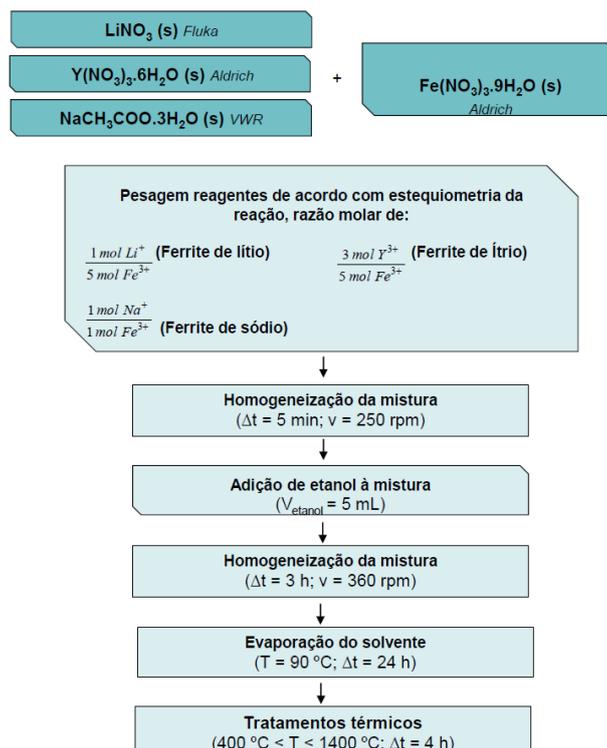


Figura I.10 – Esquema de preparação das amostras através do método por reação de estado sólido.

Salienta-se que na preparação da ferrite de sódio utilizaram-se como materiais de partida nitrato de ferro nonahidratado e acetato de sódio trihidratado. A utilização do acetato de sódio e não do respetivo nitrato foi a de mostrar a polivalência dos materiais de base, mantendo o mesmo catião, na obtenção do material desejado.

Os pós obtidos foram sujeitos a tratamentos térmicos controlados e cujos parâmetros de processo serão descritos nos subcapítulos dedicados a cada composição.

1.2.1.2 Preparação por sol-gel

O processamento por sol-gel é um método atualmente bastante utilizado para a formação de partículas de tamanho nanométrico. Neste método, após a formação de uma solução coloidal, à qual se dá o nome de sol, é promovida uma fase de gelificação que tem por objetivo formar uma rede tridimensional. Uma das rotas de sol-gel mais utilizadas é a dos precursores poliméricos, também conhecido por

método de Pechini, por ter sido patenteado por Magio Pechini em 1967 (US Pat. 3330697, 1967). Este processo específico consiste na formação de quelatos entre soluções contendo cátions metálicos complexados por ácidos carboxílicos, como por exemplo o ácido cítrico ou o ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA). Posteriormente, a polimerização é conseguida através da reação de esterificação com poliálcoois (ex.: etilenoglicol), com o objetivo de se obter uma melhor distribuição dos cátions ao longo da estrutura polimérica. As reações de condensação com formação de água e ésteres são conseguidas através de aquecimento a temperaturas moderadas (100-200 °C). Durante este estágio ocorrem as reações de poliesterificação sendo a maior parte do excesso de água removida, resultando numa “resina” polimérica sólida. Aumentando a temperatura para 300 °C, aproximadamente, o poliéster pode ser decomposto em CO₂ e H₂O, sendo também eliminada parte da matéria orgânica (calcinação) (Carreno, Leite, Santos, Lisboa-Filho, & Longo, 2002).

Neste trabalho, obtiveram-se as diversas ferrites a partir das soluções de metal, tomando por exemplo o nitrato de ítrio [Y(NO₃)₃.6H₂O, *Aldrich*] e nitrato de ferro [Fe(NO₃)₃.9H₂O, *Aldrich*] como materiais de partida, com ácido cítrico (AC) e agente quelante de etilenoglicol (EG). Assim, numa primeira fase foram preparadas, separadamente, as suspensões de nitratos, misturando esses pós com água desionizada numa proporção molar de X:Y. Essas suspensões foram misturadas com AC, através de uma misturadora magnética à temperatura ambiente e durante 2 h. Após esta fase adicionou-se EG como agente polimerizador, mantendo a mistura magnética ativa. A água e óxidos de azoto tenderam a evaporar o que foi facilmente observado pelo aumento da viscosidade da solução indicando a formação do gel. De acordo com Goldman, misturando a solução a 100 °C, promovendo a evaporação das entidades mais voláteis, será necessário um tempo médio de duas horas para considerar a reação completa (Goldman, 2006).

Neste trabalho, e nas diversas ferrites preparadas, cada suspensão inicial, contendo já as quantidades estequiométricas de cada material de partida, foi misturada inicialmente com AC, numa razão molar de 1:3, isto é com um excesso de AC para se ter certeza que a reação seja completa, controlando $\text{pH} \approx 2-3$. Numa segunda fase, misturou-se o EG, numa proporção molar de 2:3 entre AC-EG, também para garantir que todo o AC seja esterificado. A fim de promover a solubilidade, a suspensão de cada metal contendo AC e EG, foi agitada durante 30 minutos à temperatura ambiente. Após esta fase adicionaram-se as duas suspensões, a que contem o ião ferro e a que contem o ião necessário para cada ferrite, mantendo a agitação magnética à temperatura ambiente durante 24 h. Posteriormente, e para se proceder à evaporação do solvente, a mistura foi submetida a um tratamento térmico à temperatura de 250 °C durante 60 h, findo o qual se obteve o pó base de cada ferrite. Como referido anteriormente a ferrite de sódio foi a única preparada não usando nitrato de sódio como material de partida, mas sim acetato de sódio. A figura I.11. apresenta o esquema geral da preparação desta ferrite, cujos passos foram exatamente os usados nos outros casos.

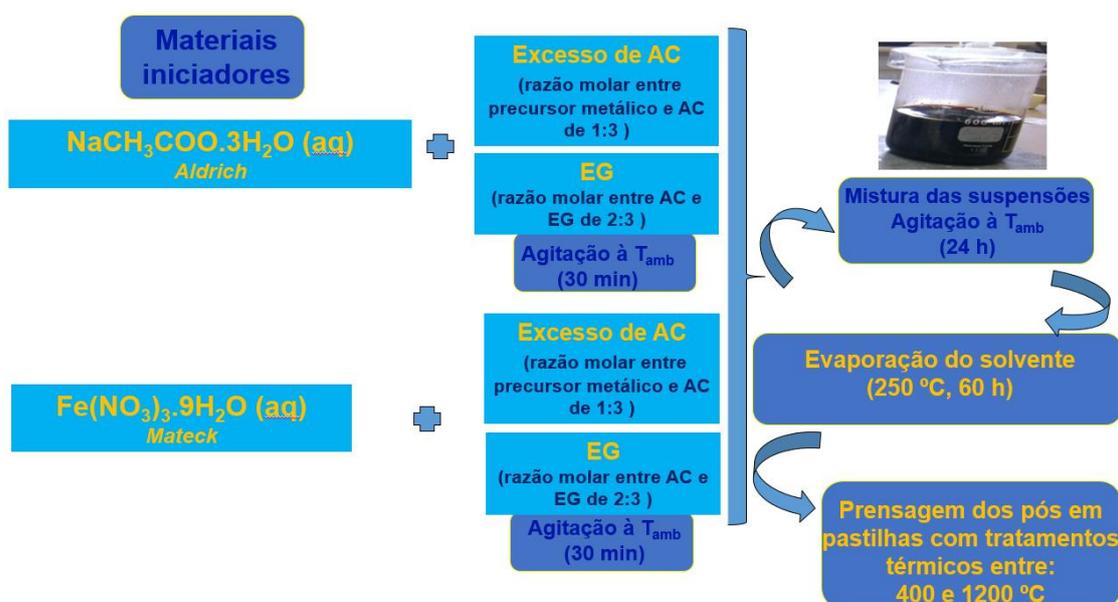


Figura I.11 – Esquema de preparação da ferrite de sódio através do método de sol-gel.

1.3. Tratamentos térmicos

Após a obtenção dos pós através dos métodos referidos anteriormente foram preparados discos e cilindros para serem tratados termicamente nas mesmas condições do pó base. A preparação destas pastilhas foi realizada utilizando uma prensa hidráulica uniaxial, em que os pós são compactados em moldes de aço de diâmetros entre 4 e 8 mm (Figura I.12), aplicando pressões máximas na ordem de 2 tnf/cm². A figura I.12 mostra o sistema usado.

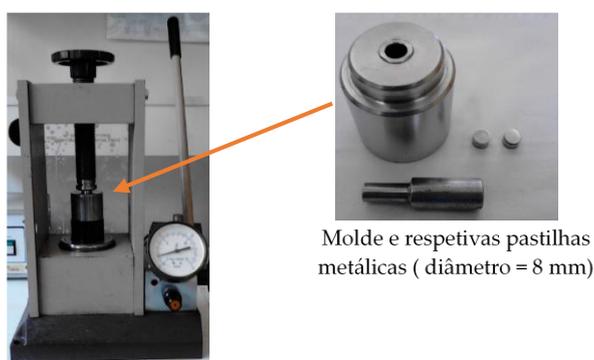


Figura I.12 – Prensa hidráulica e molde de 8 mm.

Os tratamentos térmicos efetuados a todas as amostras, na forma de pós, discos ou cilindros teve sempre dois objetivos: 1) promover a formação da fase cristalina pretendida; 2) favorecer a densificação (discos e cilindros). Durante o tratamento térmico, os principais parâmetros a controlar foram a taxa de aquecimento, a temperatura do tratamento térmico, o tempo de permanência nessa temperatura, a taxa de arrefecimento e a atmosfera. Todos estes parâmetros interferem na estrutura cristalina formada, no grau de cristalinidade, na formação de fases cristalinas secundárias, no tamanho das partículas, no seu grau de agregação e, para o caso dos discos e cilindros, na sua densificação. Durante o tratamento térmico e por existir desde início contacto físico entre as partículas, estas tendem a agregar-se, sofrendo contração e dando origem a uma redução do seu volume total com uma consequente diminuição da porosidade. No final é esperado amostras

com a fase cristalina pretendida e com uma resistência mecânica suficiente para se proceder às diversas caracterizações elétricas. De acordo com Callister, essas alterações ocorrem pela coalescência das partículas de pó, numa massa mais densa, processo que é denominado de sinterização (Callister, 2007) e que está representado na figura I.13.

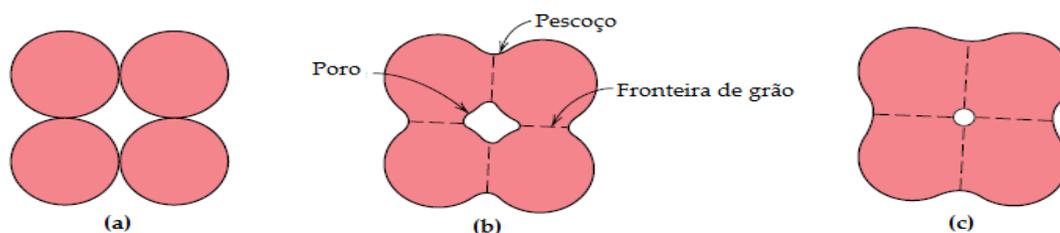


Figura I.13 – Representação esquemática de mudanças microestruturais que ocorrem durante a sinterização de pós compactados: (a) pós prensados, (b) coalescência das partículas e formação de poros- início da sinterização e (c) avanço de sinterização-alteração do tamanho e forma de poros (Callister 2007).

De acordo com a figura I.13, após o processo de prensagem, as partículas estão muito próximas umas das outras (a). Durante a fase inicial da sinterização, verifica-se a formação de pescoços ao longo das regiões, entre partículas adjacentes e a formação de poros nos interstícios das partículas torna-se evidente (b). À medida que o processo de sinterização avança os poros diminuem de tamanho e tornam-se mais esféricos (c), tendendo a desaparecer. Em cerâmicos, o processo de sinterização é efetuado a uma temperatura abaixo da temperatura de fusão, e geralmente não existe uma fase líquida presente. O transporte de massa necessário para efetuar as mudanças microestruturais presente na figura I.13 é conseguido por difusão atômica desde as partículas do interior do material para as regiões do pescoço (Callister, 2007).

Neste trabalho, o tratamento térmico foi efetuado num forno convencional, em atmosfera oxidativa, usando sempre uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, com um primeiro patamar a 100 °C, nele permanecendo durante 1 h (Figura I.14).

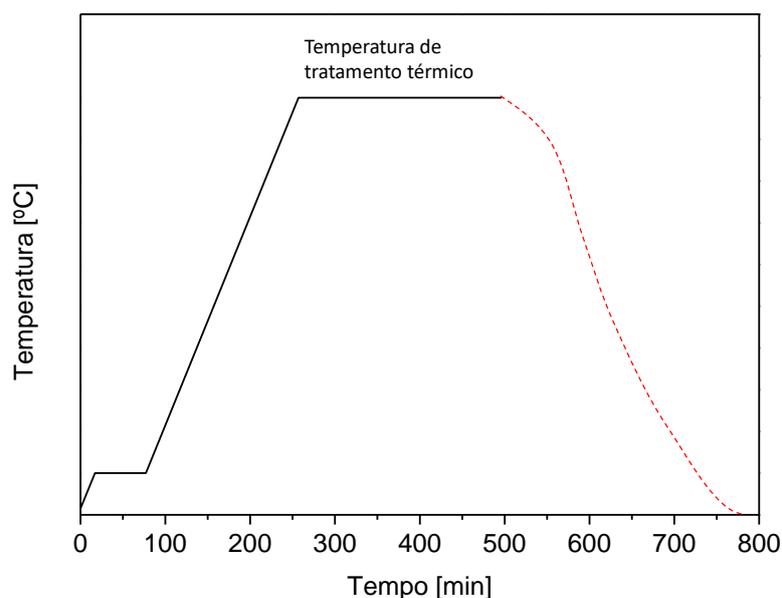


Figura 1.14 – Esquema de tratamento térmico a uma determinada temperatura, durante 4 h.

O objetivo foi retirar parte de umidade que possa existir. Após esta fase, e com a mesma taxa de aquecimento, chega-se ao segundo patamar, cuja temperatura é selecionada de acordo com os resultados da análise térmica efetuada ao pó base. O tempo de permanência nesse segundo patamar de temperatura foi de 4 h, de forma a promover quer a formação de estruturas cristalinas quer a densificação dos discos e cilindros. O arrefecimento foi realizado de forma lenta e com uma taxa não linear e que depende da inércia térmica do forno. Todas as amostras foram tratadas termicamente no mesmo forno.

1.4. Preparação de compósitos

1.4.1. Compósito formado por LiFe_5O_8 disperso na matriz polimérica de estireno-isopreno-estireno (SIS)

A matriz polimérica utilizada para dispersar as partículas de ferrite de lítio (LiFe_5O_8) foi o copolímero estireno-b-isopreno-b-estireno, SIS, também conhecido comercialmente por *Kraton* (*Kraton D1165*, *KRATON*), que se apresenta fisicamente

na forma de pastilhas. As partículas de LiFe_5O_8 usadas foram obtidas por reação no estado sólido (ver subcapítulo II.1.1.). Os pós utilizados foram os tratados termicamente à temperatura de $1100\text{ }^\circ\text{C}$, devido às características dielétricas que apresentaram, nomeadamente uma elevada constante dielétrica e um baixo fator de perdas. O processo de formação deste compósito é descrito em três etapas:

- (1) modificação das partículas de ferrite de lítio, com 3-aminopropiltriétoxissilano (*Sigma-Aldrich*);
- (2) reação com cloroformato de colesterol (*Sigma-Aldrich*);
- (3) preparação final para obtenção dos nanocompósitos.

As duas primeiras tiveram por objetivo funcionalizar a superfície das partículas magnéticas de ferrite de lítio, numa primeira fase com 3-aminopropiltriétoxissilano, que promove a formação de grupos amino-silano na superfície das partículas. Posteriormente, foi feita a funcionalização das partículas com cloroformato de colesterol. A figura I.15 mostra o esquema de funcionalização da superfície das partículas.

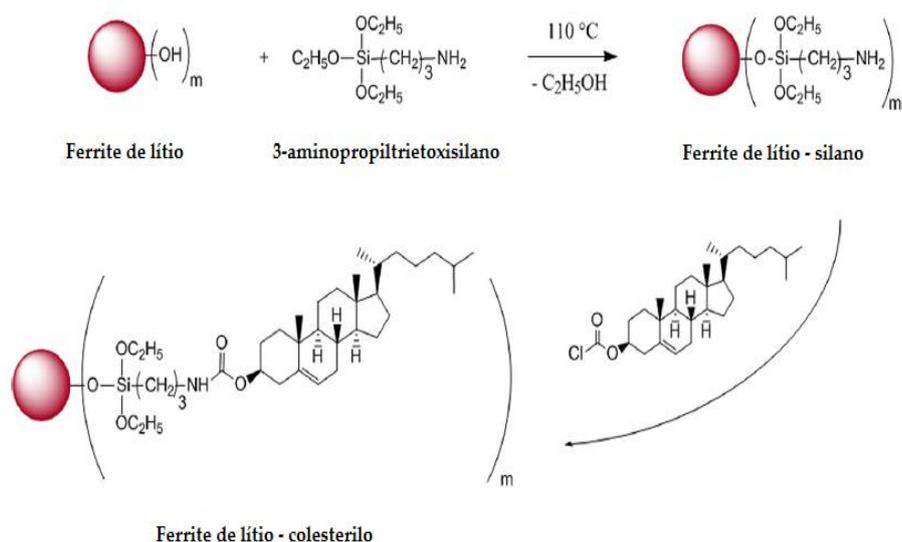


Figura I.15 – Esquema de funcionalização das partículas de ferrite de lítio com 3-aminopropiltriétoxissilano e com cloroformato de colesterol.

Etapa 1: Modificação das partículas de LiFe_5O_8 com 3-aminopropiltriétoxisilano

As partículas de LiFe_5O_8 (0.19 g) foram colocadas num balão de duas saídas e, para favorecer a dispersão das mesmas, foi adicionado 45 mL de tolueno. A mistura foi agitada mecanicamente, com uma vareta de vidro durante 30 min a 110 °C (Figura I.16(a)). Após esta fase foi adicionado, gota-a-gota, 3-aminopropiltriétoxisilano (6.64 μL , 3.77815 mol), previamente dissolvido em 5 mL de tolueno. Promoveu-se um processo de refluxo durante 8 h, a 110 °C (Figura I.16(b)) a essa mistura. As partículas foram então filtradas e lavadas sucessivamente em tolueno (100 mL), etanol (70 mL) e finalmente acetona (70 mL). Seguidamente foram secas numa estufa a 100 °C e à pressão de 300 mbar durante 2 h.



Figura I.16 – Processo de funcionalização da superfície das partículas: (a) preparação das partículas com tolueno e (b) adição de 3-aminopropiltriétoxisilano e refluxo da mistura por 8 h a 110 °C.

Etapa 2: Modificação das partículas de LiFe_5O_8 com cloroformato de colesterol

As partículas obtidas na etapa 1 foram colocadas num balão redondo de duas saídas. Fez-se vácuo no interior do balão e preencheu-se com argon (três vezes), para retirar os grupos H_2O que pudessem estar no sistema. A estas foi adicionada,

gota-a-gota, uma solução de cloroformato de colesterilo dissolvido em tetrahidrofurano, THF. A preparação desta solução foi realizada usando 200 mL de tetrahidrofurano, THF, (POCH), previamente refluxado em fios de sódio metálico para reter a água que pudesse existir (Figura I.17(a)), que dissolveu 0.02 g de cloroformato de colesterilo (0.02 g; 4.45×10^{-5} mol). A reação desta segunda funcionalização da superfície das partículas de ferrite de lítio iniciou-se com a adição de trietilamina (Fluka) (4 mL, 29 mmol). Esta reação decorreu sob agitação, durante 8 h (Figura I.17(b)). As partículas obtidas foram filtradas e lavadas (3 vezes) com 50 mL de acetona e posteriormente secas numa estufa em duas fases, a primeira a 100 °C durante 3 h a uma pressão de 300 mbar, e a segunda a 100 °C durante 1 h a 100 mbar.

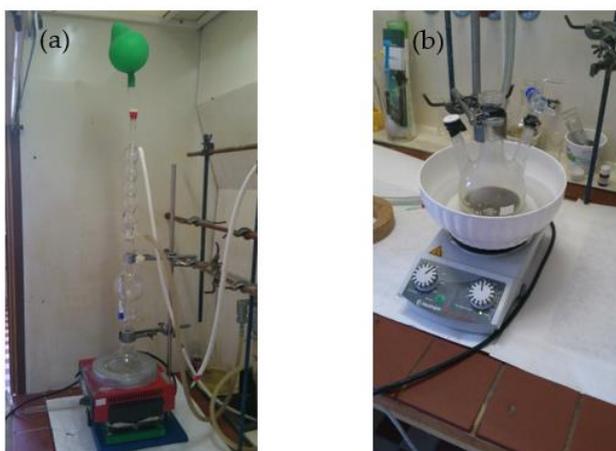


Figura I.17 – Funcionalização da superfície das partículas com cloroformato de colesterilo: (a) colocação de argon no sistema e adição de THF e cloroformato de colesterilo e (b) mistura em agitação (8 h) após adição trietilamina.

Etapa 3: Preparação do compósito

Nesta etapa o copolímero SIS, que se apresenta na forma de pastilha, foi dissolvido em tolueno (4 mL) e as partículas obtidas na etapa 2 foram adicionadas em quantidades que permitissem formar compósitos com concentrações de ferrite de lítio de 1% e 8% (%_{om/m}). Foram ainda preparados compósitos usando pós de ferrite

de lítio não modificados quimicamente, nas mesmas concentrações dos modificados. A figura I.18 mostra o equipamento usado para a mistura das partículas com SIS. Em todos os casos foi usado o agitador metálico de lâminas, à temperatura ambiente, a uma velocidade de rotação de 1200 rpm, durante 2 h.



Figura I.18 – Mistura da solução do composto em agitador mecânico de lâminas.

Posteriormente, o composto, em solução, foi colocado em moldes de politetrafluoroetileno (PTFE) para que o solvente fosse evaporando lentamente em condições de temperatura ambiente e pressão atmosférica (Figura I.19).



Figura I.19 – Compósitos de partículas de LiFe_2O_8 modificadas e não modificadas dispersas em SIS, de concentração $\%(m/m)$ de 1 e 10 %.

Após a fase anterior e para promover a completa remoção de algum solvente residual, o composto foi colocado numa estufa, à pressão de 300 mbar, aumentando-se gradualmente a temperatura desde a ambiente até 80 °C, usando

uma rampa de 10 °C/dia. Em seguida, a pressão foi gradualmente reduzida, 100 mbar/dia, até se atingir 2 mbar. Nesse ponto aumentou-se a temperatura até 100 °C, mantendo a pressão a 2 mbar e durante 30 minutos. O processo completo de secagem/remoção do solvente teve a duração total de aproximadamente 10 dias.

As amostras obtidas, apresentavam forma quadrada, com espessura inferior a 300 µm.

1.4.2. Compósito formado por LiFe_5O_8 disperso na matriz polimérica de ácido polilático (PLA)

Neste compósito a matriz polimérica utilizada foi o biopolímero ácido polilático (PLA) fornecido pela *Corbio Purac* ($M_n = 100000$ g/mol; $d = 1.3$) e nele foram dispersas as partículas de ferrite de lítio com as percentagens (% m/m) de 3.5%; 5%; 8.5%; 9.5% e 19.5%. As partículas de ferrite de lítio usadas foram as mesmas usadas para o processo descrito na secção anterior.

Neste processo utilizou-se clorofórmio (*Aldrich*) como solvente (10 mL) e uma massa máxima de 400 mg de PLA e massa de partículas de LiFe_5O_8 de acordo com a concentração pretendida. Para se obter uma mistura das partículas homogénea, dispersaram-se as partículas em 2 mL em clorofórmio (CLF), utilizando-se uma ponta de ultrassons, *UP100H* ($P = 100$ W; amplitude=60%; ciclo=0.7 s) (Figura I.20(a)). Em simultâneo dissolveu-se o PLA em CLF (8 mL) utilizando-se uma vareta de vidro acoplada a um agitador mecânico a uma velocidade de 400 rpm (Figura I.20(b)). Estes dois processos levaram cerca de 60 minutos.



Figura I.20 – Preparação dos compósitos: (a) dispersão das partículas no solvente CLF, (b) dissolução do PLA em CLF e (c) homogeneização da mistura das partículas LiFe_5O_8 com PLA. Seguidamente, colocaram-se as partículas dispersas no CLF, no copo que continha o PLA dissolvido, em agitação mecânica, durante 45 minutos, para se obter uma melhor dispersão das partículas na matriz polimérica (Figura I.20(c)). Para evitar que o solvente, durante o processo de agitação, sofresse evaporação, todos os processos foram efetuados em banho de gelo. Ainda assim, na maioria dos ensaios, foi necessário acrescentar 4 mL de CLF em todo o processo de preparação.

Depois do processo de homogeneização deixou-se a solução repousar num molde de politetrafluoroetileno (6.00 cm \times 6.00 cm) e também em caixas de Petri (diâmetro de 6.00 cm), para que o solvente pudesse evaporar em condições de temperatura ambiente e pressão atmosférica (Figura I.21). A espessura dos filmes obtidos variou entre 0.069 mm (filme de PLA) e 0.162 mm (compósito PLA+19.5%), aproximadamente.

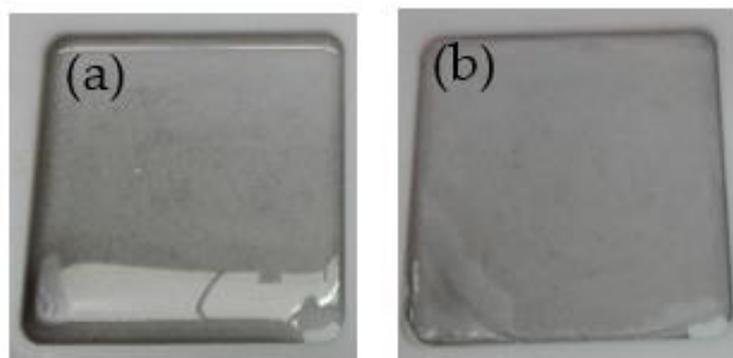


Figura 1.21 – Evaporação do solvente do compósito à temperatura ambiente e pressão atmosférica: (a) solução de compósito após preparação e (b) após evaporação do solvente.

1.5. Técnicas de caracterização

Esta secção descreve as técnicas experimentais de caracterização de materiais usadas nesta tese, nomeadamente para os estudos estrutural, morfológico, elétrico e magnético. Para a caracterização estrutural das amostras foram utilizadas as técnicas de análise térmica diferencial (ATD), calorimetria diferencial de varrimento (CDV), análise termogravimétrica (ATG), difração de raios X (DRX), espectroscopia de Raman e de infravermelhos (EIVTF). As informações dadas por estas técnicas são cruciais para analisar alterações estruturais, como por exemplo as promovidas através de tratamentos térmicos. As características morfológicas foram analisadas recorrendo à microscopia eletrónica de varrimento (MEV). A caracterização elétrica das amostras e compósitos foi feita através da análise de impedâncias, utilizando a técnica de espectroscopia de impedância (IS). Para caracterizar magneticamente as amostras, mediu-se a suscetibilidade magnética utilizando um magnetómetro de amostra vibrante (MAV).

1.5.1. Caracterização térmica

1.5.1.1 Análise térmica diferencial (ATD)

A técnica de análise térmica diferencial (ATD) baseia-se na medição da diferença de temperaturas existente entre o material a estudar e um material tomado como referência, enquanto submetidos simultaneamente a um varrimento linear controlado de temperatura. O material tomado como referência geralmente é o óxido de alumínio (Al_2O_3), devido à sua estabilidade térmica característica. No entanto, em alguns casos também se poder utilizar o ar como referência. A amostra a analisar e a referência são submetidas à mesma variação de temperatura, que são monitorizadas pelos sensores de temperatura, geralmente termopares. A figura 1.22 mostra, de uma forma esquemática, o funcionamento experimental desta técnica.

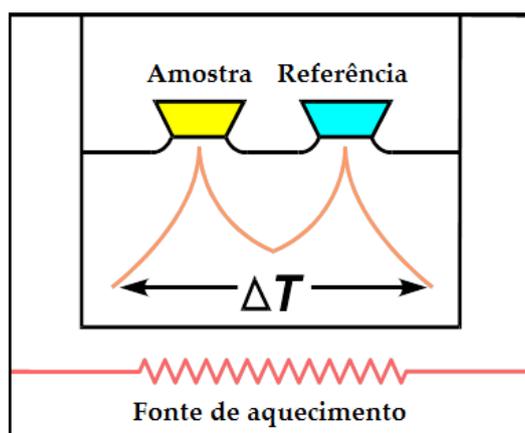


Figura 1.22 – Diagrama esquemático do compartimento da análise de ATD.

Ao longo do programa de aquecimento a temperatura da amostra e da referência mantem-se iguais até se verificar alguma alteração estrutural, podendo esta ser física ou química. Se essa alteração promover uma libertação de calor pela amostra, i.e., fenómeno exotérmico, o sensor da amostra irá registar uma temperatura superior à da referência. Inversamente, se o fenómeno for endotérmico, o sensor colocado na amostra irá registar uma temperatura inferior à registada na referência.

De acordo com a figura I.23, quando não se verifica diferença de temperatura entre a amostra e a referência então é porque não está a ocorrer nenhuma reação na amostra, para a gama de temperaturas em análise, traduzindo-se por uma linha horizontal (a). Mudanças de estado físico presentes na amostra ou transformações químicas, tais como a cristalização (b) ou a fusão (c) são então registadas sob a forma de bandas endotérmica e exotérmica, respetivamente. Quando se verifica que a linha de base sofre um deslocamento (d) então pode determinar-se a variação da capacidade calorífica da amostra, ΔC_p . Na figura I.23, no eixo das ordenadas está representada variações de temperatura. No entanto pode, por vezes, estar representada a diferença de potencial.

O equipamento utilizado neste trabalho foi um *Linseis 63A*, funcionando entre a temperatura ambiente e 1200 °C, em atmosfera de ar.

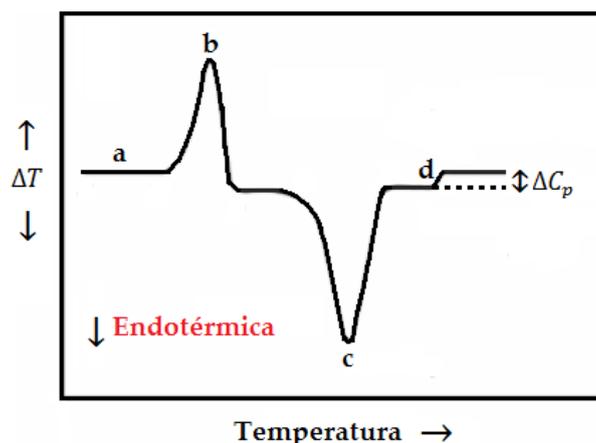


Figura I.23 – Curva típica de uma análise térmica diferencial: (a) ausência de reação; (b) reação exotérmica; (c) reação endotérmica e (d) deslocamento da linha de base, permitindo determinar ΔC_p .

1.5.1.2 Calorimetria diferencial de varrimento (CDV)

A calorimetria diferencial de varrimento (CDV) é uma das técnicas mais utilizadas no estudo de relaxações estruturais, onde a propriedade monitorizada é a entalpia, daí a designação relaxação entálpica, para este processo. Mede a diferença de fluxo de calor entre uma cápsula que contém a amostra e outra vazia tomada como

referência, quando são submetidas a um varrimento linear de temperatura (Hohne, Hemminger, & Flammersheim, 2003). Quanto às cápsulas, convém referir que estas são seladas adiabaticamente.

Esta técnica permite determinar a temperatura de transição vítrea, T_g , quando se verifica uma diferença (absorção/libertação) de calor, traduzida por diferentes valores de temperatura entre a cápsula que contém a referência e a cápsula que contém a amostra. A temperatura a que está a amostra pode ser convertida num gráfico de fluxo de calor versus temperatura, em que o cálculo da T_g se faz a partir do valor médio entre a diferença dos fluxos de calor entre a amostra e a referência tomada como padrão, como se ilustra na figura I.24.

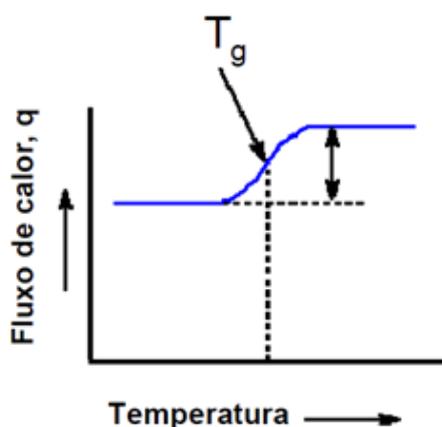


Figura I.24 – Termograma de uma amostra, onde é visível a identificação da T_g .

As medidas de CDV dão informação do “calor total” de reação ou transição, mas também dos “calores parciais”, a partir da seleção de um determinado intervalo de temperaturas (Hohne et al., 2003). Esta técnica é particularmente usada quando se pretende caracterizar polímeros, fazer uma comparação relativa para identificar substâncias, determinar a evolução de diagramas de fases e efetuar investigações tanto a nível cinético, como de carácter de pureza desses materiais (Hohne et al., 2003).

Para se fazerem medidas calorimétricas utilizou-se o equipamento *Setaram DSC131* (Figura I.25). Com este equipamento foram efetuadas medidas, com uma

resolução de $0.4 \mu\text{W}$ (Setaram, 1999), numa gama de temperaturas compreendidas entre $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ e $170 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo a taxa de aquecimento selecionada para todos os ensaios de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. A análise dos resultados obtidos foi feita usando software *SETSOFT2000*, também da *Setaram*.

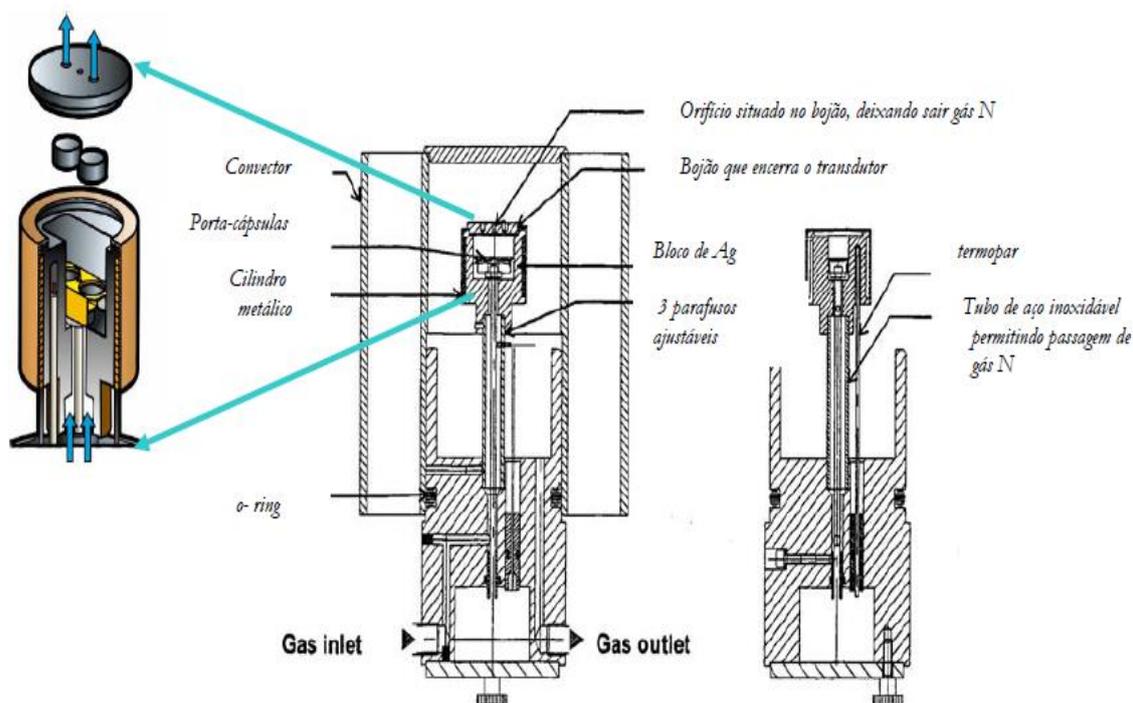


Figura I.25 – Esquema em corte do DSC131 (Anon 1999).

1.5.1.3 Análise termogravimétrica (ATG)

Termogravimetria (TG) ou análise termogravimétrica (ATG), é um método de análise térmica que mede alterações de massa de uma amostra em função da temperatura ou tempo (Groenewoud, 2001). ATG é utilizada no estudo e desenvolvimento de várias substâncias e materiais (sólidos e líquidos), a fim de se obter conhecimento sobre a sua estabilidade térmica e composição. Esta técnica tem sido cada vez mais utilizada, nomeadamente na indústria de processamento de polímeros, para controlo de qualidade. O equipamento é constituído por uma microbalança, um forno, termopares e um sistema de fluxo de gás (Figura I.26). O equipamento pode ter o forno posicionado relativamente à balança em três formas

distintas: abaixo, acima ou em paralelo. Os equipamentos menos sensíveis possuem o forno colocado abaixo da balança. Relativamente ao posicionamento do termopar, este também pode ser posicionado de três modos: no forno, na amostra ou próximo da amostra. Embora devesse estar colocado na amostra, o local mais utilizado é o compartimento do forno por forma a minimizar interferências com o mecanismo da balança.

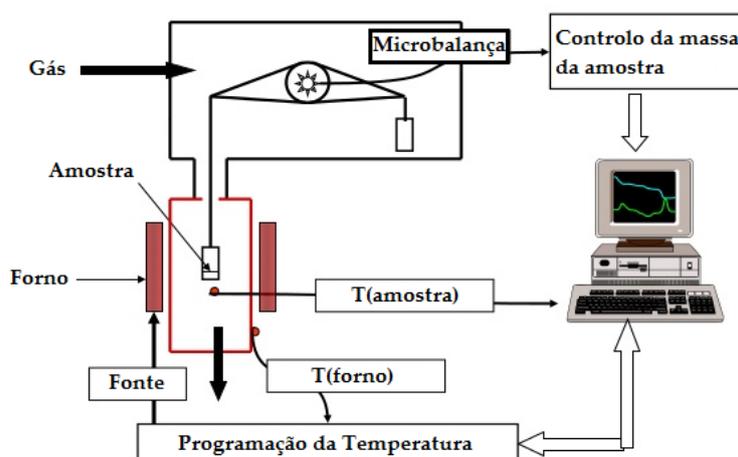


Figura I.26 – Esquema de um equipamento de termogravimetria.

Tal como se verifica nas técnicas CDV e ATD, a seleção dos cadinhos depende de vários fatores: da temperatura máxima que se pretende atingir, da natureza química das amostras/reactividade e da quantidade de material. Em função das características da amostra o cadinho a utilizar pode ser de platina, alumina, quartzo ou vidro.

Na calibração devem usar-se materiais com temperaturas de fusão conhecidas podendo ser alumínio ou estanho com temperaturas de fusão mais baixas, índio ou cobre, com temperaturas de fusão intermédias e no caso de ser necessário atingir temperaturas muito elevadas pode utilizar-se níquel ou platina.

Neste trabalho, as medidas de análise termogravimétrica foram efetuadas, no equipamento *Mettler Toledo TGA/SDTA 851*, com fluxo de azoto de 30 mL/min,

com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, no intervalo de temperaturas compreendido entre 25 e 800 °C, utilizando um cadinho de platina. Para calibrar a temperatura foram usadas massas de índio e alumínio.

1.5.2. Caracterização estrutural

1.5.2.1 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X permite obter informação sobre propriedades químicas, estruturais e físicas de um material. A descoberta dos raios X deve-se ao físico alemão Wilhem Conrad Röntgen, em 1895, a partir das experiências realizadas com “tubos catódicos” (Guinebretière, 2007). O nome atribuído deve-se ao facto do desconhecimento da natureza desta radiação. O estudo da difração de raios X em cristais iniciou-se com Max von Laue, em 1912, quando este verificou que esta radiação tem um comprimento de onda semelhante ao espaço interplanar atómico de um cristal. Assim, a interação desta radiação com o material pode promover uma difração dessa própria radiação e que é dependente do arranjo estrutural dos átomos no material (Suryanarayana & Grant Norton, 1998). O primeiro difractograma obtido por Laue foi o de sulfato de cobre. Utilizando os seus conhecimentos sobre a difração de raios X, Laue formulou uma teoria para estruturas tridimensionais cristalinas, valendo-lhe o prémio Nobel da Física em 1912. Em 1913, W. Bragg e seu pai W. H. Bragg aplicaram o conhecimento que se sabia até então, para a determinação de estruturas cristalinas em metais, ligas, minerais, compostos orgânicos e inorgânicos (Suryanarayana & Grant Norton, 1998). Posteriormente, a técnica de difração de raios X também foi aplicada para saber informações acerca da estrutura fina dos materiais, tais como tamanho de cristalite, microdeformação de rede cristalina, composição química, entre outras (Suryanarayana & Grant Norton, 1998).

De uma forma sucinta, o funcionamento experimental da difração de raios X consiste em incidir numa amostra um feixe de raios X, com determinado ângulo de incidência e registrar a radiação, emitida pela amostra, através de um detetor de radiação, que regista a intensidade e o ângulo. As condições para que ocorra difração de raios X (interferência construtiva ou numa mesma fase) em dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, dependem da diferença do “caminho” percorrido pelos raios X refletidos e o comprimento de onda da radiação incidente (Suryanarayana & Grant Norton, 1998). De acordo com figura I.27, a diferença dos percursos será entre \overline{DE} e $\overline{EC'}$ e corresponde a um múltiplo inteiro de comprimentos de onda. Nesta situação, verifica-se o aparecimento de um pico no difractograma, cuja intensidade é dependente do número de átomos em cada plano (Suryanarayana & Grant Norton, 1998).

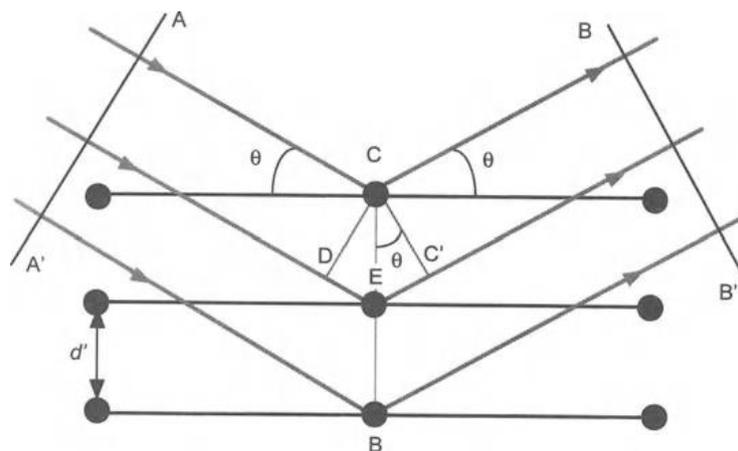


Figura I.27 – Difração de Raios X num cristal (Suryanarayana & Grant Norton, 1998).

Para que ocorra difração de raios X, tem de se verificar a lei de Bragg (Woolfson, 1997):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (I.1)$$

em que λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, n é um número inteiro, designando-se por ordem de difração, d é a distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índices de Miller) de uma estrutura cristalina e θ é o ângulo de incidência dos raios X, medido entre o feixe incidente e os planos

cristalográficos. Os planos de difração, as distâncias interplanares, assim como a densidade de átomos ao longo de cada plano da rede cristalina são específicas e únicas de cada substância cristalina, e da mesma forma o padrão difratométrico por ela gerado é único, comparando-se a uma “impressão digital”, também única e característica de cada indivíduo. A principal aplicação desta técnica consiste na identificação de compostos cristalinos, sejam eles orgânicos ou inorgânicos. Para se conseguir identificar a fase cristalina, ou fases, compara-se o difractograma experimental com os dados existentes numa base de dados disponibilizada pelo *JCPDS* (Joint Committee on Powder Diffraction Standards-International Center for Diffraction Data).

Neste trabalho o difractómetro utilizado foi um *Philips MPD X'Pert*, sendo as medidas efetuadas à temperatura ambiente. O registo do difractograma foi realizado através de um varrimento contínuo de 2θ compreendido entre 10.0° e 60.0° com $\Delta\theta$ de 0.02° . A montagem experimental deste equipamento utiliza um ânodo de cobre (Cu) excitado por uma corrente de 45 mA e uma tensão de 40 kV, libertando uma radiação monocromática de comprimento de onda 1.5406 \AA ($K\alpha$).

1.5.2.2 Espectroscopia de Raman

As principais técnicas de espectroscopia utilizadas para detetar vibrações em moléculas são baseadas nos processos de absorção de radiação infravermelha e dispersão de Raman. Os espectros obtidos conseguem fornecer informações acerca da estrutura química e propriedades físicas. O fenómeno da dispersão de Raman foi pela primeira vez identificado 1928, por Sir Chandrasekhra Venkata Raman (Ferraro, Nakamoto, & Brown, 2003), usando uma instrumentação muito básica: luz do Sol como fonte luminosa, um telescópio como coletor e os seus olhos como detetores. Na espectroscopia, como o foco de interesse é a interação da radiação com os estados da molécula a ser analisada, é comum utilizar-se as grandezas

frequência, ν , ou número de onda, $\bar{\omega}$, pois estão relacionadas linearmente com a energia, a partir da expressão (I.2) (E. Smith & Dent, 2005):

$$\bar{\omega} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (\text{I.2})$$

A radiação ao interagir com a matéria pode ser absorvida ou dispersa. No caso de ser dispersa, como acontece na espectroscopia de Raman, as moléculas são excitadas. Atualmente, nesta técnica faz-se incidir uma fonte de luz monocromática, por exemplo laser de baixa potência, nas moléculas, o que vai distorcer/polarizar a nuvem eletrônica em torno dos núcleos. Esta polarização excita a molécula para um estado energético com tempo de vida curto, designado de estado virtual (E. Smith & Dent, 2005). Como este estado não é estável, rapidamente o elétron regressa para um estado vibracional de energia, havendo emissão de luz. Se a polarização apenas induzir uma polarização da nuvem eletrônica, em que a interação da molécula com o fóton não provoca alterações nos níveis de energia vibracional e/ou rotacional da unidade estrutural, os fótons dispersos possuem a mesma frequência da radiação incidente e o processo é considerado elástico (dispersão de Rayleigh) (E. Smith & Dent, 2005).

Por outro lado, se aquando da polarização ocorrer uma troca de energia entre a luz incidente e a molécula, ou seja, o fóton incidente possuir energia diferente do fóton disperso, está-se perante uma dispersão inelástica (dispersão de Raman), podendo esta corresponder a transições de Stokes ou anti-Stokes.

No esquema da figura I.28 visualiza-se a diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada/dispersa pela amostra.

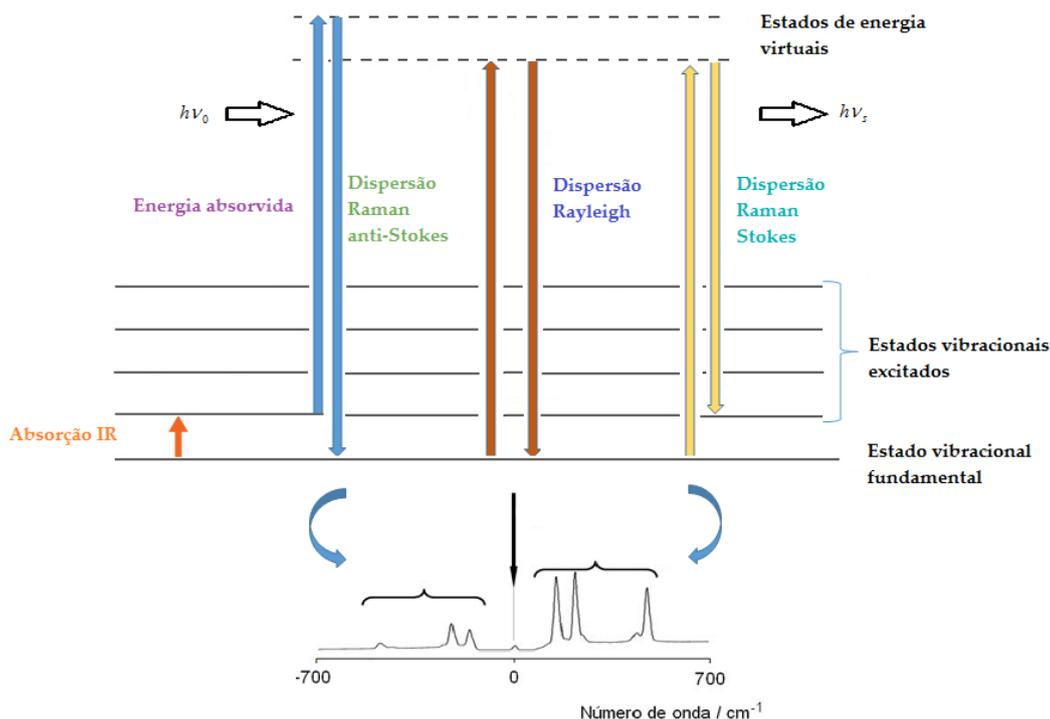


Figura I.28 – Diagrama de níveis de energia para o espalhamento de Rayleigh e espalhamentos de Raman: Stokes e anti-Stokes (Adaptado de Ferraro et al. 2003).

De acordo com a figura I.28 as linhas horizontais contínuas correspondem aos níveis de energia característicos da substância em estudo e as linhas horizontais a tracejado correspondem a níveis de energia transitórios, com um tempo de vida muito curto (da ordem de 10^{-15} s). A energia da radiação incidente está representada por $h\nu_0$ e a radiação dispersa pela amostra está representada por $h\nu_s$.

Como já foi referido anteriormente, na dispersão de Raman, os níveis de energia vibracional e/ou rotacional das moléculas são alterados pela variação de energia ($\pm\Delta E$). Assim, se a molécula no estado vibracional fundamental sofre colisão com o fóton de energia $h\nu_0$, passa para um estado virtual e decai, em seguida, para um estado vibracional de energia, E . Como a molécula absorveu energia, $\Delta E > 0$, significa que $\nu_0 > \nu_s$, originando as linhas de Stokes, no espetro da figura I.28. Neste caso o fóton disperso, de energia $h\nu_0 - E$, tem energia menor do que a do fóton incidente. Por outro lado, se o fóton atinge a molécula já num estado excitado e após a interação com a molécula, regressa para um estado de menor energia vibracional, ocorre perda de energia, $\Delta E < 0$ ou seja, $\nu_0 < \nu_s$, originando as linhas

anti-Stokes do espectro. Neste caso, a frequência do fóton disperso apresenta energia $h\nu_0 + E$.

O espectro de Raman representado (Figura I.28), em que as linhas Stokes e anti-Stokes são obtidos em função de diferença entre os números de onda do fóton incidente e o disperso, também é designado por deslocamento de Raman. Utilizando a expressão (I.3) consegue-se determinar este deslocamento:

$$\bar{\omega} = \frac{1}{\lambda_s} - \frac{1}{\lambda_0} \quad (I.3)$$

A diferença de energia entre a radiação incidente e a radiação dispersa corresponde à energia de vibração dos átomos que estão a ser estudados e essa frequência de vibração permite inferir como os átomos estão ligados, ter informação da geometria molecular, portanto o seu arranjo espacial e também como interagem as espécies químicas entre si. Esta técnica apresenta um potencial muito grande, na medida que permite diferenciar substâncias polimorfas.

A dispersão de Rayleigh é o processo mais frequente relativamente à dispersão de Raman, pois apenas 1 em cada 10^6 - 10^8 fótons é disperso inelasticamente. Relativamente à maior intensidade da dispersão de Stokes face à de anti-Stokes, à temperatura ambiente ou a temperaturas mais baixas, deve-se ao facto de o estado de vibração fundamental encontrar-se com uma maior densidade populacional relativamente ao primeiro estado excitado. Com o aumento da temperatura a intensidade do sinal da dispersão anti-Stokes aumenta relativamente à dispersão Stokes (Ferraro et al., 2003; E. Smith & Dent, 2005).

Os espectros de Raman foram obtidos num espectrómetro, *Jobin Yvon 64000*, à temperatura ambiente, com as seguintes características: laser de 532 nm, uma objetiva de 100x e fendas de 200 μm . O tempo de integração foi de 20 s com a realização de 3 espectros cumulativos.

1.5.2.3 Espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier (EIVTF)

A espectroscopia de Raman e espectroscopia de infravermelhos são técnicas complementares, que se baseiam na interação da radiação com a amostra, para a caracterizar estruturalmente (E. Smith & Dent, 2005). A técnica de espectroscopia de infravermelhos permite detetar transições entre estados vibracionais, a partir da interação da radiação infravermelha com a amostra. Para que um modo vibracional esteja ativo, tem que ocorrer alteração do momento dipolar da molécula. No caso de moléculas diatómicas homonucleares, como não possuem momento dipolar também não absorvem radiação infravermelha.

Para se obter um espectro infravermelho, faz-se incidir na amostra um feixe de radiação infravermelha e mede-se a quantidade de luz absorvida em função de λ . Com esta informação pode representar-se um espectro de absorção ou de transmissão determinando-se quais os comprimentos de onda que são absorvidos pela amostra e posteriormente interpretar o tipo de ligações químicas presentes.

O gráfico da figura I.29 mostra a comparação de um espectro de Raman e de infravermelhos para o ácido benzoico.

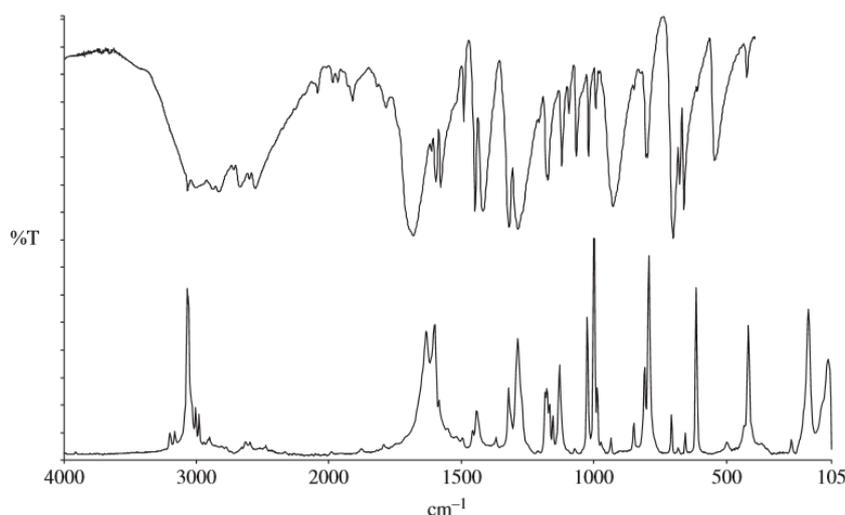


Figura I.29 – Espectros de Raman e de infravermelhos do ácido benzoico. Traçado superior corresponde à absorção de infravermelho no modo de transmissão (%T); traçado inferior corresponde à dispersão de Raman (Smith & Dent 2005).

No gráfico de absorção de infravermelho cada pico representa a energia da radiação absorvida pela molécula. O eixo dos yy fornece informação acerca da %T, correspondendo o máximo da absorvância ao traçado mínimo do gráfico.

Neste trabalho utilizou-se um espectrómetro de infravermelhos do *Nicolet Impact 400*, em modo absorvância.

1.5.3. Caracterização morfológica

1.5.3.1 Microscopia eletrónica de varrimento (MEV)

A MEV foi descrita pela primeira vez em 1935, por Knoll. Posteriormente, em 1938, Von Ardenne contruiu um microscópio eletrónico de varrimento e transmissão, aplicando umas bobinas de varrimento a um microscópio eletrónico de transmissão (Dedavid, Gomes, & Machado, 2007). Esta técnica é utilizada quando se pretende fazer uma caracterização morfológica pormenorizada de materiais como metais, cerâmicos, revestimentos, compósitos, biomateriais, nomeadamente as formas, tamanhos e orientações.

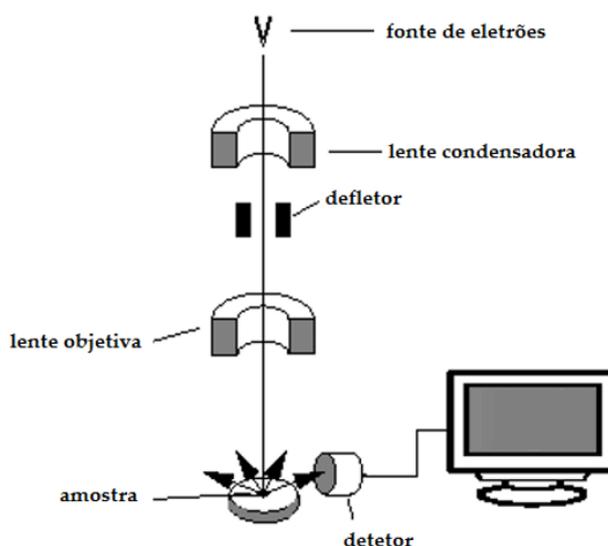


Figura 1.30 – Representação esquemática dos constituintes do microscópio eletrônico de varrimento (Dedavid et al. 2007).

Num microscópio eletrônico de varrimento faz-se incidir um feixe de elétrons, de pequeno diâmetro ($< 4 \text{ nm}$), num ponto da superfície de uma amostra, e posteriormente recolhe-se os sinais emitidos pelo material da amostra (Figura I.30). Para se proceder a esta análise, as superfícies das amostras têm de ser condutoras, têm de suportar o vazio e obviamente a energia do feixe incidente. Em materiais isolantes é necessário fazer uma deposição de um material condutor, normalmente carbono. O feixe de elétrons é focado finamente por um sistema de lentes. A maioria dos instrumentos utiliza como fonte de elétrons um filamento de tungsténio. Os elétrons são acelerados através da alta tensão gerada entre o ânodo e o filamento, podendo aquela variar até um máximo de 50 kV. O feixe ao interagir com a amostra emite elétrons que, quando coletados por detetores, são convertidos num sinal para se produzir uma imagem (Figura I.31).

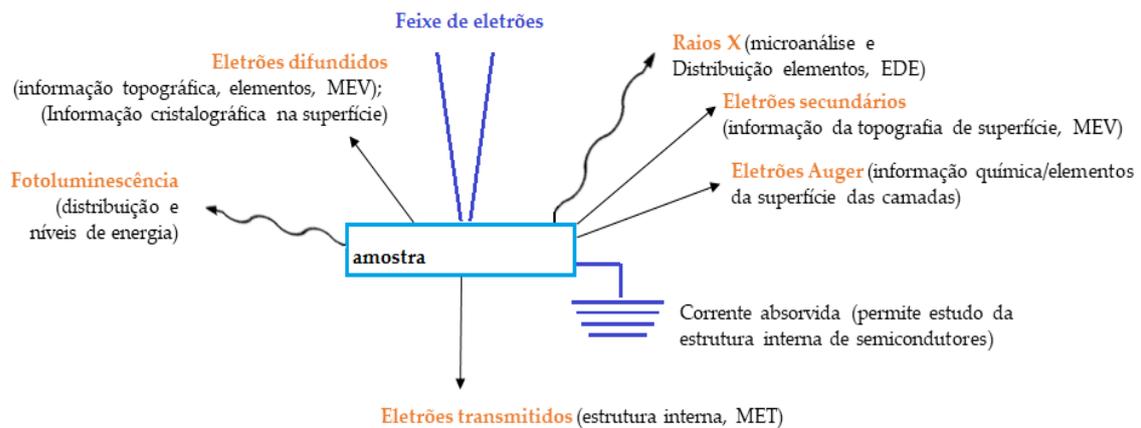


Figura I.31 – Representação esquemática da informação resultante da interação entre um feixe de elétrons e tipologia de microscópio eletrônico. Os acrónimos correspondem a técnicas de espectroscopia de dispersão de energia (EDE) e de microscopia: eletrónica de varrimento (MEV) e eletrónica de transmissão (MET).

De acordo com a figura I.31, nessa técnica, os elétrons secundários detetados e difundidos resultantes da interação do feixe primário de elétrons com a amostra dão origem ao sinal necessário para construir a imagem topográfica da superfície em análise.

No caso de o microscópio eletrónico de varrimento ter acoplado detetores de raios X, poderão obter-se informações qualitativas e quantitativas acerca da composição da amostra na região onde o feixe de eletrões incidir. Os detetores mais utilizados são os de energia dispersiva (EDE). Esta análise é feita através da incidência de um feixe de eletrões na superfície da amostra, que emite raios X, que são detetados e posteriormente analisados para se identificar a sua composição química. Neste trabalho as micrografias foram obtidas em dois microscópios eletrónicos de varrimento, *Hitachi S4100-1* e *Tescan Vega II LSH*.

1.5.4. Caracterização elétrica

1.5.4.1 Condutividade dc

Os processos de condução presentes num material podem ser estudados a partir da variação da condutividade, em corrente contínua, em função da temperatura.

A condutividade iónica em sólidos sempre foi vista como associada ao salto de um ião de uma posição de energia mínima para outra posição, energeticamente similar, na estrutura. Em materiais cristalinos, tais posições são facilmente identificadas e o transporte ocorre através da participação de lacunas e defeitos de Frenkel (Lidiard, 1957). O transporte que ocorre sob a aplicação de um campo elétrico unidirecional é conhecido como condutividade de corrente contínua (dc). A condutividade total, σ_{dc} , de uma amostra pode ser traduzida pela soma das condutividades de todos os portadores de carga numa amostra (Rao, 2002).

$$\sigma_{dc} = \sum t_i \sigma_i \quad (I.4)$$

Em que, t_i , é o número de portadores de carga e σ_i é a condutividade de cada portador. Quando a condução ocorre predominantemente devido apenas a uma espécie iónica, $t_i \approx 1$, a condutividade traduz-se por:

$$\sigma = \sigma_i = N \cdot q \cdot \mu \quad (I.5)$$

em que N , é a concentração dos portadores de carga, q é a carga e μ a mobilidade.

A medição da condutividade dc, σ_{dc} , foi feita no sistema ilustrado na figura I.32:

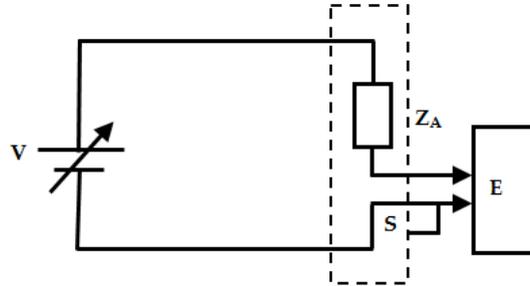


Figura I.32 – Esquema do sistema de medição σ_{dc} (Costa, 1995).

De acordo com a figura I.32, na amostra, Z_A , é aplicada uma tensão, V , utilizando uma fonte de tensão variável, e posteriormente é medida a corrente utilizando um eletrômetro, E , (Keithley 617). No esquema, S , representa uma blindagem do sistema, a fontes eletrostáticas externas. Para se calcular a condutividade dc, σ_{dc} , utiliza-se a seguinte expressão:

$$\sigma_{dc} = \frac{d \cdot I}{A \cdot V} \quad (I.6)$$

Sendo I a corrente medida pelo eletrômetro, V corresponde à tensão aplicada aos terminais da amostra, sendo d a espessura da amostra e A a área dos elétrodos.

I.5.4.1.1 Energia de ativação dc, E_a (dc)

Quando a dependência da condutividade com a temperatura é linear, pode ser ajustada através de uma equação do tipo Arrhenius:

$$\sigma_{dc} = \sigma_{0dc} e^{\left(\frac{E_a(dc)}{k_B \cdot T}\right)} \quad (I.7)$$

Em que, σ_{0dc} , corresponde a um fator pré-exponencial, E_a , a energia de ativação, k_B , a constante de Boltzman (1.380658×10^{-23} J/K) e T , a temperatura. Aplicando a função logaritmo, representando $\ln(\sigma_{dc})$ em função de $\frac{1}{T}$ pode obter-se a E_a (dc) a partir do declive da melhor reta de ajuste aos dados experimentais:

$$\ln(\sigma_{dc}) = -\frac{E_a(dc)}{K_B} \cdot \frac{1}{T} + \text{constante} \quad (\text{I.8})$$

Quando não se obtém uma dependência linear, e se verifica que o fator pré-exponencial depende da temperatura, $\sigma_{0_{dc}}'$, pode fazer-se o ajuste utilizando a expressão (I.9):

$$\sigma_{dc} = \frac{\sigma_{0_{dc}}'}{T} e^{\left(-\frac{E_a}{K_B \cdot T}\right)} \quad (\text{I.9})$$

Em que a energia de ativação pode ser obtida através do declive da reta de ajuste de $\ln(\sigma_{dc} \cdot T)$ em função do inverso da temperatura, $\frac{1}{T}$ (Rao, 2002):

$$\ln(\sigma_{dc} \cdot T) = -\frac{E_a(dc)}{K_B} \cdot \frac{1}{T} + \text{constante} \quad (\text{I.10})$$

1.5.4.1.2 Modelo de percolação

No caso dos polímeros, a condutividade é bastante baixa para pequenas concentrações de partículas condutoras incluídas. No entanto, quando esta concentração de partículas aumenta, atingindo-se o limiar da percolação, as partículas estão muito próximas umas das outras e fazem, com que possa existir um caminho elétrico (Stauffer & Anthony, 1992). A concentração crítica, x_c , ou o limiar da percolação determina a transição de um isolador para um condutor. Esta transição, pode ser considerada como um fenómeno que pode ser descrito através da teoria da percolação, de acordo com a relação:

$$\sigma_{dc} \approx (x - x_c)^t \quad (\text{I.11})$$

Em que, x , corresponde à fração de volume relativa à fase condutora e t , o expoente crítico (Zallen, 2004). Este expoente toma valores de $t \approx 1.3$, $t \approx 1.9$ e $t = 3$, para os sistemas de percolação bidimensionais, tridimensionais e hexadimensionais, respetivamente (Feng, Halperin, & Sen, 1987). Para o regime de $x < x_c$, o

mecanismo de condução por bandas traduzido pelas expressões (I.7) e (I.8) não consegue explicar os processos de condução.

1.5.4.2 Condutividade ac

O conceito da impedância elétrica foi introduzido por Oliver Heaviside nos anos 1880 e rapidamente foi desenvolvido em diagramas de vetores ou representação complexa por A. E. Kennelly e em especial por C. P. Steinmetz (McKubre & Macdonald, 2005).

A técnica de espectroscopia de impedância (EI) permite estudar detalhadamente, a dinâmica molecular e transporte de carga presente nos materiais, numa gama alargada de temperaturas e frequências. Nesta técnica a amostra é colocada entre dois elétrodos e a partir da aplicação de uma tensão sinusoidal ($V(t)$), de baixa intensidade, dada por $V(t) = V_0 \sin(\omega t)$, sendo a frequência angular, ω , dada por $\omega = 2\pi f$, é gerada uma corrente $I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta)$. Esta é também uma função sinusoidal, mas com desfasamento de θ relativamente à tensão aplicada.

Aplicando a lei de Ohm, no regime ac, a impedância, pode ser traduzida por:

$$Z(\omega) \equiv \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \theta)} = Z e^{i\theta} \quad (\text{I.12})$$

A impedância é então uma função complexa, $Z^*(\omega)$, dada por:

$$\begin{aligned} Z^*(\omega) &= Z \cos\theta - iZ \sin\theta = Z' - iZ'' \\ \theta &= \tan^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right) \\ |Z| &= [(Z')^2 + (Z'')^2]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (\text{I.13})$$

em que Z' é a parte real e Z'' a parte imaginária da impedância complexa. A impedância pode ser representada no plano complexo (diagrama de Argand) como um vetor planar, como se mostra na figura I.33:

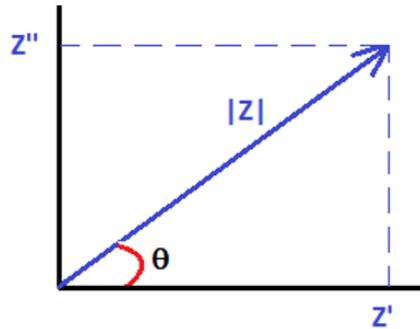


Figura I.33 – Vetor planar da impedância através das suas componentes, real, Z' e imaginária, Z'' .

A impedância depende do elemento elétrico, sendo de $Z^*(\omega) = R$, para uma resistência pura (R), de $Z^*(\omega) = \frac{-i}{\omega C}$ para uma capacitância pura (C) e de $Z^*(\omega) = i\omega L$ para uma indutância pura (L).

Os dados experimentais obtidos através da técnica de EI podem ser obtidos numa larga gama de frequências, permitindo retirar informação acerca das propriedades elétricas do sistema eletrodos-amostra. Esta técnica, de uma forma genérica, recorre à utilização de um campo elétrico $E(\omega)$ observando-se a polarização, produzido de acordo com o esquema da figura I.34.

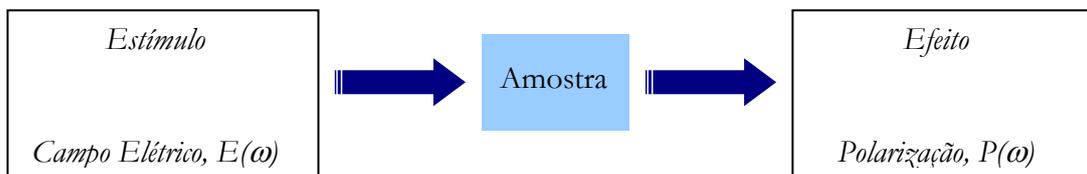


Figura I.34 – Esquema do princípio básico da espectroscopia de impedâncias.

Esta técnica macroscópica recorre à medição de impedâncias do material, Z^* , podendo os dados experimentais serem apresentados utilizando a função admitância complexa, Y^* , ou recorrendo aos formalismos intrínsecos dos materiais, como a permitividade complexa, ϵ^* , ou o módulo complexo, M^* .

As relações existentes entre estes formalismos podem ser traduzidas por:

$$1. Y^* \equiv Z^{*-1} \equiv Y' + iY'' \quad (\text{I.14})$$

É usual expressar Z^* e Y^* em termos de resistência e capacidade dos componentes, como $Z^*(\omega) = R_s(\omega) - iX_s(\omega)$ e $Y^*(\omega) = G_p(\omega) + B_p(\omega)$, em que X_s é a reatância sendo $X_s(\omega) \equiv [\omega C_s(\omega)]^{-1}$ e B_p a susceptância, em que, $B_p(\omega) \equiv \omega C_p(\omega)$ e os índices subscritos s e p referem-se aos elementos em série e em paralelo, respetivamente.

$$2. M^* \equiv \varepsilon^{-1} \equiv M' + iM'' \quad (\text{I.15})$$

As partes real e imaginária do módulo complexo podem ser definidas como $M'(\omega) = \frac{\varepsilon'(\omega)}{\varepsilon'(\omega)^2 + \varepsilon''(\omega)^2}$ e $M''(\omega) = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)^2 + \varepsilon''(\omega)^2}$, respetivamente. Salienta-se que neste trabalho, sempre que se refere a ε^* considera-se que $\varepsilon^* = \varepsilon_r$, em que ε_r é a permitividade complexa relativa. A permitividade complexa, é definida como $\varepsilon^*(\omega) \equiv \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$.

A função módulo complexa, $M^*(\omega)$, pode ainda ser definida $M^*(\omega) = i\omega C_0 Z^*(\omega)$ em que C_0 é a capacidade do condensador no vazio. Para um condensador de placas paralelas, $C_0 \equiv \frac{\varepsilon_0 A}{d}$, sendo ε_0 a permitividade dielétrica no vazio, $\varepsilon_0 \equiv 8.854 \times 10^{-12}$ F/m, A a área dos elétrodos e d a distância entre elétrodos.

A popularidade da permitividade dielétrica ficou a dever-se ao trabalho de Cole e Cole, em 1941, pois foram os primeiros a representar graficamente a permitividade no plano complexo, i.e., ε'' em função de ε' (Cole & Cole, 1941).

Experimentalmente, os dados provenientes da técnica da EI são obtidos no domínio da frequência e poderão, posteriormente, passar para o domínio do tempo através a aplicação da transformada de Fourier inversa. A maior vantagem da utilização do domínio da frequência está relacionada com a possibilidade de se

utilizarem filtros de banda estreita na frequência de interesse reduzindo a possibilidade da existência de ruído aquando as medições. A principal desvantagem é a necessidade de se utilizarem uma panóplia de técnicas/equipamentos para cobrirem uma larga gama de frequências, desde 10^{-4} a 10^{12} Hz, como se mostra na figura I.35 .

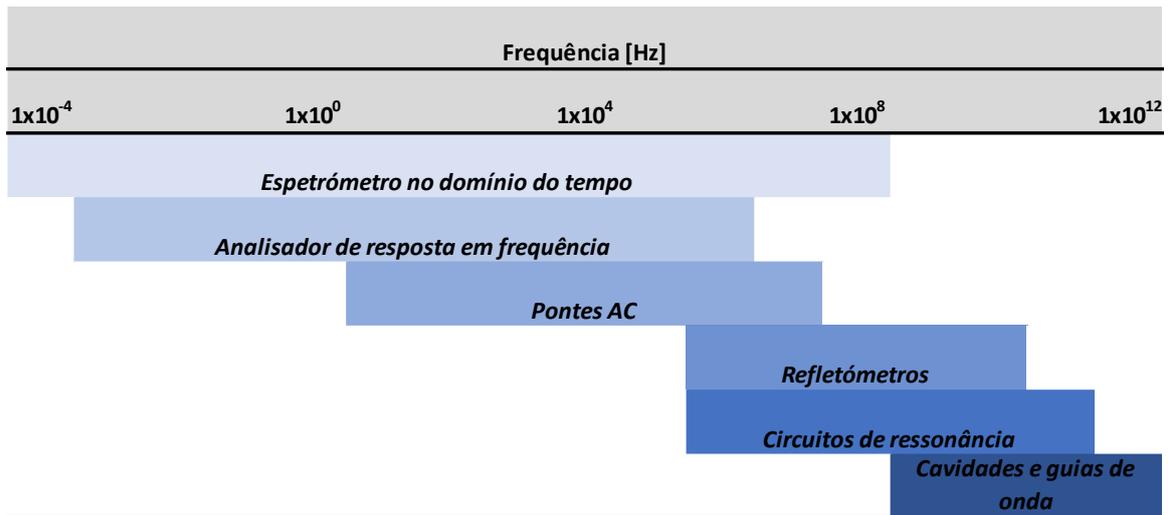


Figura I.35 – Sumário de sistema de medidas dielétricas (adaptado de (Kremer & Schonhals, 2003a)).

Com o aumento da frequência existem algumas limitações que devem ser tidas em conta, tais como impedâncias parasitas devido aos cabos e conetores. Quando se está num regime a baixas frequências a duração da medida pode ser bastante elevada e pode existir a contribuição indesejada da polarização entre as interfaces eléctrodos-amostra, em particular quando se está numa gama de elevadas temperaturas.

Quando um material dielétrico está sob influência de um campo eléctrico sinusoidal, $E(\omega) = E_0 e^{i\omega t}$, os dipolos da amostra são orientados quando a frequência for suficientemente baixa, mas para frequências elevadas os dipolos podem não ter tempo suficiente para se orientarem. Neste caso, a orientação dos dipolos não contribui para a polarização total e outro tipo de polarizações induzidas poderão ser contabilizadas, tais como as polarizações atómica e

eletrónica. Tanto a polarização como a permitividade dependem da frequência com que a orientação do campo elétrico é alterada.

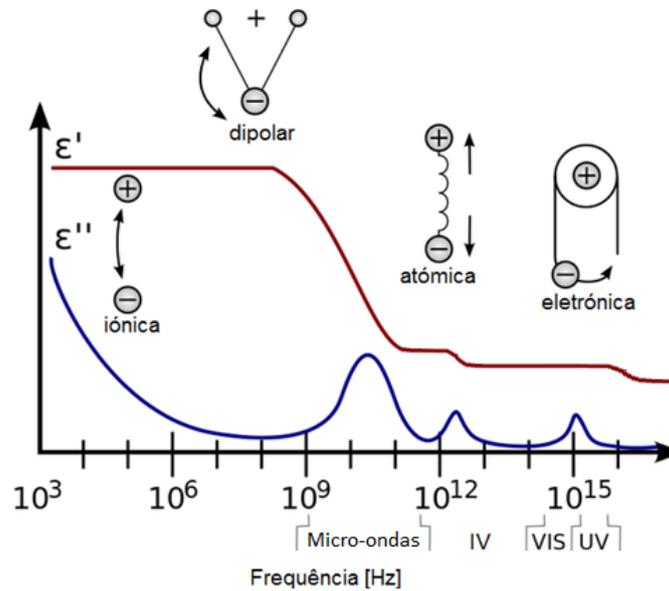


Figura I.36 – Resposta dielétrica e tipos de polarização em função da frequência (adaptado de (Mauritz, 2001)).

I.5.4.2.1 Modelo de Jonscher

Medidas dielétricas e de condutividade a baixa frequência ($f < 1$ kHz) podem fornecer informações adicionais sobre o mecanismo de transporte de cargas que as medidas de condutividade dc, por si só, não fornecem (McCrum, Read, & Williams, 1967). O fenómeno da dispersão de condutividade pode ser analisado usando a lei de Jonscher (Jonscher, 1978):

$$\sigma_{ac}(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^n \quad (I.16)$$

em que σ_{dc} é a condutividade em corrente contínua, A é uma constante, n é o expoente compreendido entre 0 e 1. O expoente n está relacionado com a dependência das perdas dielétricas com a frequência.

1.5.4.2.2 Métodos de medição

1.5.4.2.2.1 Região de baixas frequências

A medição de impedâncias pode ser feita utilizando um analisador de impedâncias, que se baseia na detecção de uma tensão nula de sinais em fase e em quadratura com o sinal de referência (Costa, 1995). O ponto de partida para a implementação desta técnica é a utilização de um amplificador inversor.

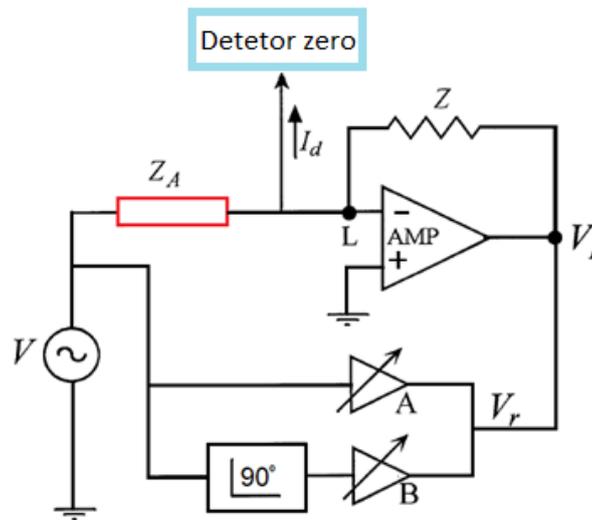


Figura I.37 – Circuito de anulação de tensão.

De acordo com a figura I.37 quando é aplicado um sinal sinusoidal a uma amostra com uma determinada impedância, Z_A , e sendo L a “terra virtual”, com tensão nula, o sinal detetado no final do amplificador operacional, apresentará uma tensão, V_1 , obtida de acordo com a expressão :

$$V_1 = -\frac{Z}{Z_A}V \Rightarrow Z_A = -Z\frac{V}{V_1} \quad (I.17)$$

Se os valores de Z e de V forem conhecidos e medindo V_1 é possível determinar a impedância desconhecida da amostra, Z_A .

De acordo com o circuito representado na figura I.37, o oscilador interno produz, além do sinal da amostra, sinais em fase e em quadratura com V , que após de atenuados e somados irão dar origem a uma tensão $V_r = AV + iBV$, sendo A e B os fatores de atenuação (McKubre & Macdonald, 2005). Os valores de A e de B são automaticamente ajustados por forma a que a corrente seja $I_d = 0$, estando nessas

condições o ponto L , com uma tensão $V_L = 0$. Desta forma, uma vez conhecidos os fatores de atenuação, impostos pelo detetor zero, calcula-se a impedância da amostra:

$$Z_A = -Z \frac{V}{V_1} = Z \frac{V}{AV + iBV} = \frac{Z}{A + iB} \quad (I.18)$$

A precisão deste método depende de vários fatores, particularmente os relacionados com as especificações do analisador de medida utilizado. Destes, salientam-se a resolução do detetor zero e a precisão do esfasador (Agilent, 2003).

Para se calcularem os valores das partes real, ϵ' , e imaginária, ϵ'' , da permitividade complexa, ϵ^* , obtém-se, do analisador de impedâncias, os valores capacidade, C_p , e da resistência, R_p , da amostra fazendo os cálculos através das equações (Jonscher, 1983):

$$\epsilon' = C_p \frac{d}{A\epsilon_0} \quad (I.19)$$

$$\epsilon'' = \frac{d}{\omega R_p \epsilon_0} \quad (I.20)$$

onde d , é a espessura da amostra, A a área dos elétrodos, ϵ_0 a permitividade do vazio e ω a frequência angular, respetivamente. Estas relações só são válidas se a espessura da amostra for muito menor que a dimensão linear (lado ou raio) dos elétrodos, ou seja, um condensador de placas paralelas.

1.5.4.2.2 Região de micro-ondas

Pode considerar-se uma cavidade ressonante como sendo uma região “dielétrica” delimitada por paredes condutoras, podendo armazenar energia, cujas soluções ressonantes correspondem aos modos normais da cavidade (Montgomery, Dicke, & Purcell, 1948). Cada cavidade possui diferentes modos normais, diferindo quer na frequência quer na configuração espacial. Assim, cada cavidade pode ser

caracterizada por uma frequência fundamental de ressonância, f_0 , e por um fator de qualidade, Q , relacionando-se através da seguinte expressão:

$$f_0 = Q \cdot W \quad (I.21)$$

em que W é a largura da banda da cavidade à frequência de ressonância (Montgomery et al., 1948).



Figura I.38 – Cavidade de 2.7 GHz.

Quando se coloca uma amostra no interior da cavidade (Figura I.38) há uma perturbação do campo elétrico, que é função das propriedades dielétricas do material constituinte da amostra. Essa perturbação tem repercussão nas variações da frequência de ressonância, Δf , e do fator de qualidade, ΔQ .

A teoria das pequenas perturbações pode ser aplicada para determinação de ε' e ε'' . Quando o campo elétrico na vizinhança da amostra é quase inalterado pela sua introdução na cavidade, obtém-se a relação (Henry, 1982):

$$\frac{\Delta f}{f_0} + i\Delta\left(\frac{1}{2Q}\right) = \varepsilon_0(\varepsilon^* - 1) \frac{\int_v E_i^* E_0 dv}{\int_{V_c} \varepsilon_0 E_0^2 dV_c} \quad (I.22)$$

em que f_0 , é a frequência de ressonância da cavidade, ε^* , a permitividade complexa do material, E_i e E_0 , o campo elétrico dentro e fora do material. Resolvendo o integral em ordem ao volume da cavidade, V_c , e em ordem ao volume da amostra, v , e separando a parte real e imaginária da permitividade complexa da equação (I.22) podem obter-se as relações:

$$\varepsilon' = K \frac{\Delta f}{f_0} \frac{V_c}{v} + 1 \quad (I.23)$$

$$\varepsilon'' = \frac{K}{2} \Delta \left(\frac{1}{Q} \right) \frac{V_c}{v} \quad (I.24)$$

onde K , é uma constante relacionada com o fator de despolarização que depende apenas dos parâmetros geométricos $\Delta \left(\frac{1}{Q} \right)$ e Δf dados por:

$$\Delta \left(\frac{1}{Q} \right) = \frac{1}{Q_m} - \frac{1}{Q_0} \quad (I.25)$$

$$\Delta f = f_0 - f_m \quad (I.26)$$

em que os índices 0 e m se referem à cavidade vazia, i.e., com o porta amostras vazio, e com a introdução do material cuja permitividade se pretende determinar, respetivamente.

De acordo com as equações (I.23) e (I.24), a variação da frequência de ressonância, Δf , está relacionada com a parte real da permitividade complexa, ε' (Figura I.39) e a alteração do inverso do fator de qualidade, $\Delta \left(\frac{1}{Q} \right)$, relaciona-se com a parte imaginária da permitividade complexa, ε'' .

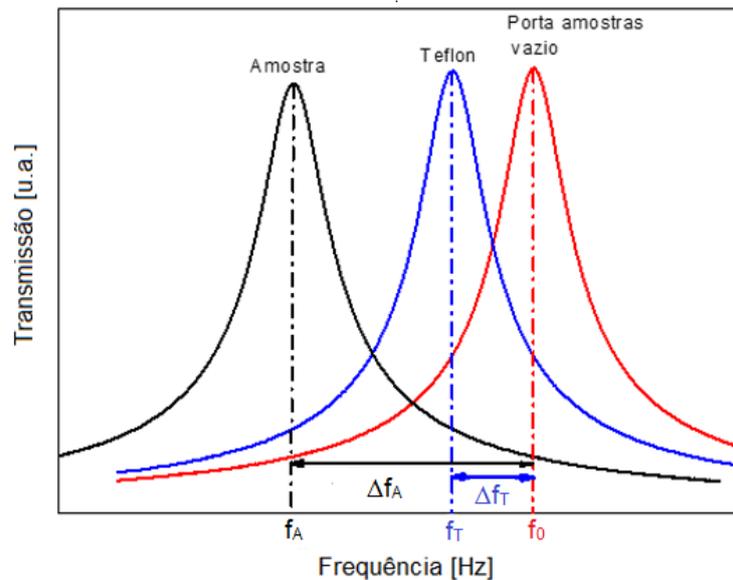


Figura I.39 – Transmissão da cavidade contendo porta amostras vazio, com teflon e com a amostra.

Para calcular K , usa-se uma amostra de material conhecido, como por exemplo o PTFE (Teflon), através da expressão:

$$K = (\varepsilon'_T - 1) \frac{v}{V_c} \frac{f_0}{\Delta f_T} \quad (I.27)$$

Em que ε'_T é a constante dielétrica do PTFE, $\varepsilon'_T = 2.1$, e Δf_T é a variação da frequência de ressonância pela introdução da amostra de PTFE. Os tamanhos e forma da amostra de PTFE e da amostra em estudo devem ser os mesmos.

Neste trabalho utilizaram-se duas cavidades nas frequências de ressonância de 2.7 e 5 GHz. Para medir valores de transmissão utilizou-se um analisador *HP 8753D Network Analyzer*, que se mostra na figura I.40:

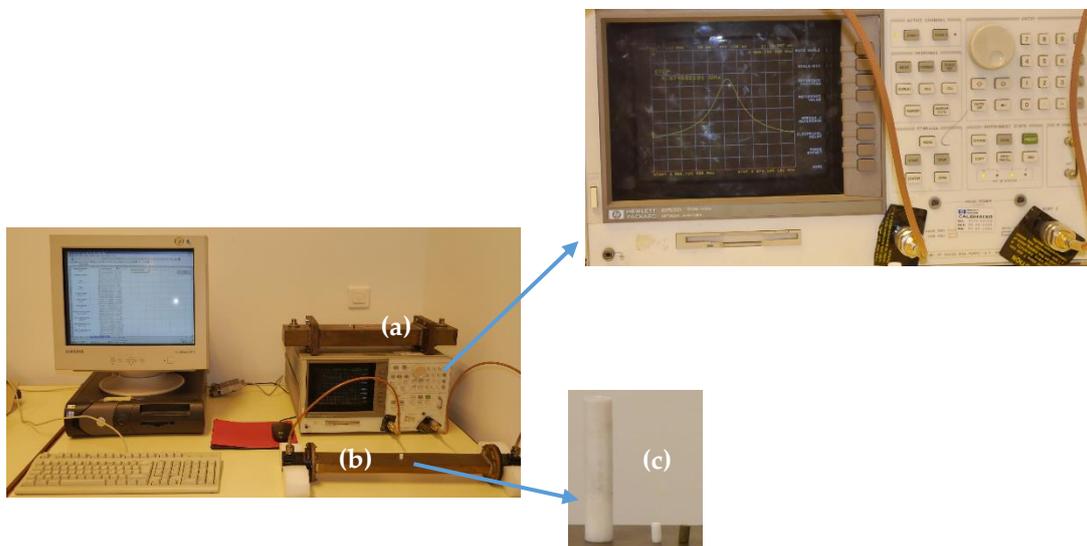


Figura I.40 – Sistema de medição da transmissão da cavidade usando *HP 8753D Network Analyser*, para as cavidades 2.7 GHz (a) e 5 GHz (b), utilizando porta amostras e amostra de PTFE e amostra em estudo (c).

Para se averiguar se é viável aplicar o método ou teoria das pequenas perturbações teve de se proceder ao estudo da linearidade da cavidade ressonante utilizada. Este fez-se utilizando microtubos de vidro, com volumes de 0.5, 1, 2, 5, 10, 20 e 50 μL , que foram posteriormente inseridos no interior do porta amostras cilíndrico de PTFE, fazendo-se as respetivas medidas de transmissão para os microtubos vazios e com água. Com o sinal obtido de cada microtubo (vazio e com água destilada) foram determinadas as frequências centrais dos picos (f_0 e f_1) e os fatores de qualidade (Q_0 e Q_1) através da expressão (I.25).

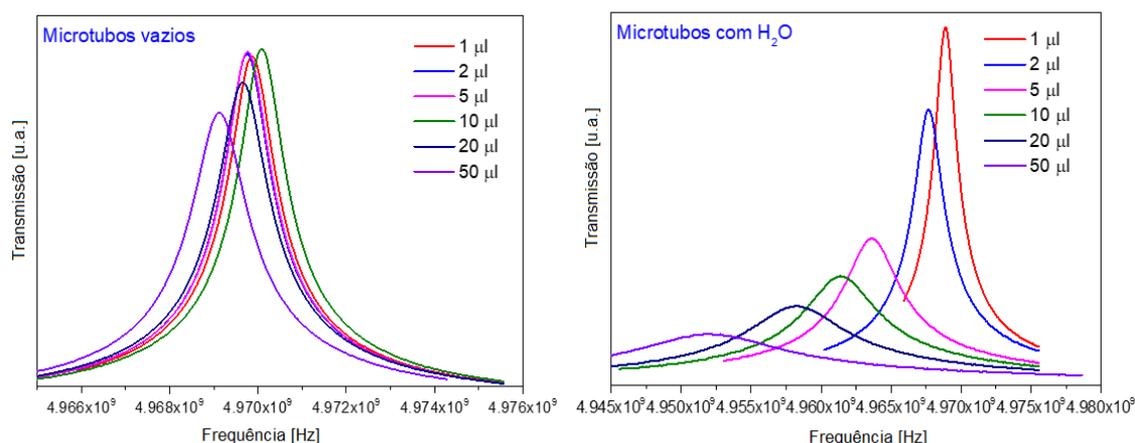


Figura I.41 – Espectro dos microtubos de vidro vazios e preenchidos com água destilada.

Como se pode observar, as perturbações utilizando apenas os microtubos de vidro foram bem mais pequenas do que as perturbações utilizando os microtubos preenchidos com água. Tal era esperado, uma vez que o vidro apresenta baixas perdas dielétricas e os volumes são pequenos. Relativamente às perturbações presentes na situação em que os microtubos estão preenchidos com água, a perturbação foi tanto maior quanto maiores foram os volumes de água. Na Tabela I.6 estão presentes os valores das frequências correspondentes aos máximos de intensidade e fatores de qualidade para os microtubos vazios e com água destilada, para a cavidade de 2.7 GHz.

Tabela I.6- Largura a meia altura, W , e frequência central, f_0 , obtidos a partir do ajuste dos pontos experimentais usando a função de Lorentz, utilizando microtubos vazios e microtubos com água destilada e determinação de $\Delta f/f_0$ e $1/Q_1 - 1/Q_0$ (cavidade de 2.7 GHz).

Cavidade 2.7 GHz				Microtubos vazios		Microtubos contendo H₂O destilada	
Volume tubo [µL]	Volume efetivo [µL]	$\Delta f/f_0$	$\frac{1}{Q_1} - \frac{1}{Q_0}$	f_0 [GHz]	W_0 [GHz]	f_1 [GHz]	W_1 [GHz]
0.5	0.400	5.011x10 ⁻⁵	*	2.7802	1.298	2.7800	1.344
1	0.800	1.096x10 ⁻⁴	*	2.7801	1.294	2.7798	1.398
2	1.601	2.196x10 ⁻⁴	5.615x10 ⁻⁵	2.7801	1.332	2.7795	1.488
5	4.002	5.496x10 ⁻⁴	1.626x10 ⁻⁴	2.7801	1.311	2.7786	1.762
10	6.254	1.100x10 ⁻³	4.001x10 ⁻⁴	2.7801	1.280	2.7771	2.390
50	12.802	2.400x10 ⁻³	9.498x10 ⁻⁴	2.7795	1.544	2.7729	4.174

Os gráficos da figura I.42 e da figura I.43 mostram os pontos experimentais de $\frac{\Delta f}{f_0}$ e de $\frac{1}{Q_1} - \frac{1}{Q_0}$ em função do volume, respectivamente.

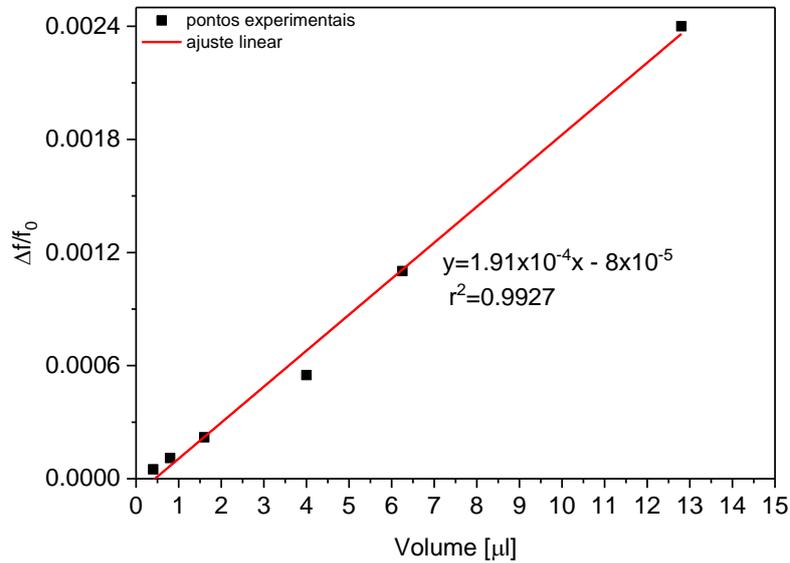


Figura I.42 – Linearização dos pontos experimentais de $\Delta f/f_0$ vs Volume utilizando a cavidade de 2.7 GHz.

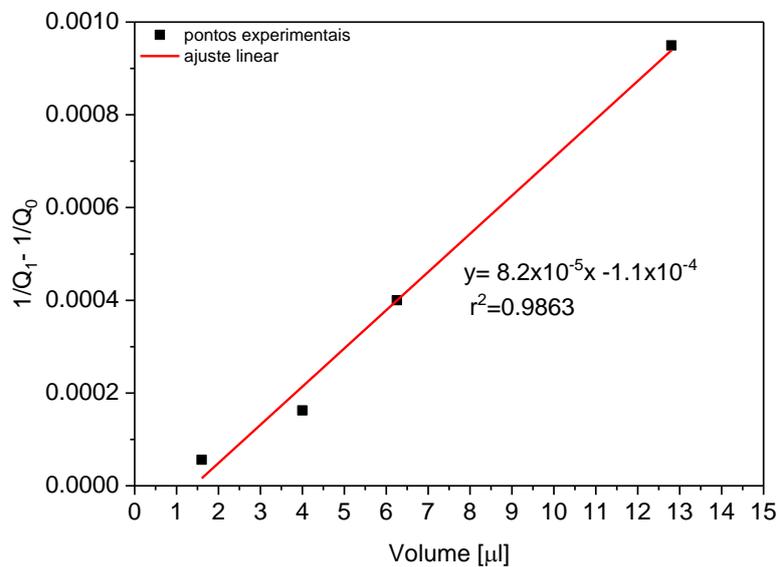


Figura I.43 – Linearização dos pontos experimentais de $1/Q_1 - 1/Q_0$ vs. Volume utilizando a cavidade de 2.7 GHz.

De acordo com os parâmetros das retas de ajuste, pode dizer-se que, se os materiais em estudo possuem valores de $\frac{\Delta f}{f}$ e $\frac{1}{Q_1} - \frac{1}{Q_0}$ inferiores a 0.0027 e 0.00096, então os valores obtidos de permitividade complexa são credíveis pois estão dentro da

linearidade da cavidade de 2.7 GHz. Na Tabela I.7 estão presentes os valores das frequências correspondentes aos máximos de intensidade e fatores de qualidade para os microtubos vazios e com água destilada, para a cavidade de 5 GHz.

Tabela I.7- Largura a meia altura, W , e frequência central f_0 , obtidos a partir do ajuste dos pontos experimentais usando a função de Lorentz, utilizando microtubos vazios e microtubos com água destilada e determinação de $\Delta f/f_0$ e $1/Q_1 - 1/Q_0$ (cavidade de 5 GHz).

Cavidade 5 GHz				Microtubos vazios		Microtubos contendo H ₂ O destilada	
Volume tubo (μ l)	Volume efetivo (μ l)	$\Delta f/f_0$	$\frac{1}{Q_1} - \frac{1}{Q_0}$	f_0 [GHz]	W_0 [GHz]	f_1 [GHz]	W_1 [GHz]
1	0.800	1.990×10^{-4}	3.766×10^{-5}	4.9699	1.542	4.969	2.101
2	1.601	4.188×10^{-4}	5.615×10^{-5}	4.9698	1.534	4.968	3.123
5	4.002	1.230×10^{-3}	1.626×10^{-4}	4.9698	1.621	4.964	5.592
10	6.254	1.740×10^{-3}	4.001×10^{-4}	4.9701	1.621	4.961	7.330
20	7.990	2.290×10^{-3}	1.070×10^{-3}	4.9697	1.773	4.958	9.847
50	12.802	3.430×10^{-3}	9.498×10^{-4}	4.9691	1.867	4.952	14.84

Os gráficos da figura I.44 e da figura I.45 mostram os pontos experimentais de $\frac{\Delta f}{f_0}$ e de $\frac{1}{Q_1} - \frac{1}{Q_0}$ em função do volume, respetivamente.

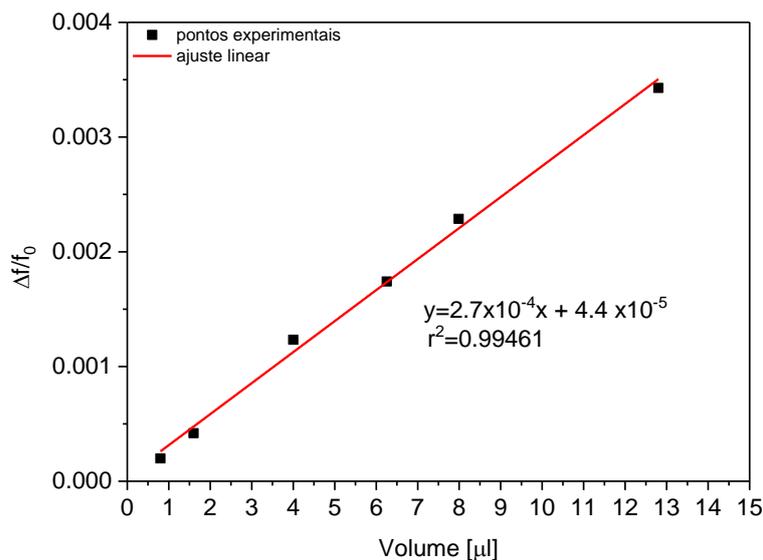


Figura I.44 – Linearização dos pontos experimentais de $\Delta f/f_0$ vs Volume utilizando a cavidade de 5 GHz.

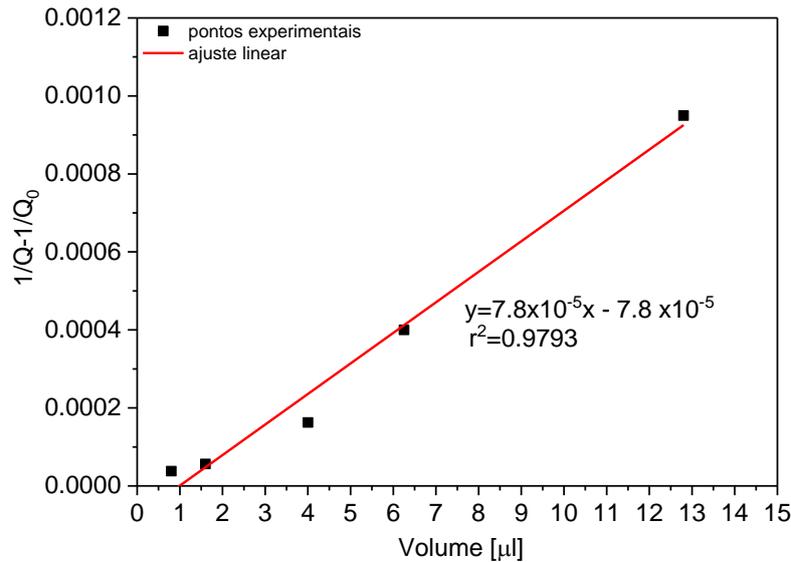


Figura I.45 – Linearização dos pontos experimentais de $1/Q_1 - 1/Q_0$ vs. Volume utilizando a cavidade de 5 GHz.

Para a cavidade de 5 GHz, de acordo com os parâmetros das retas de ajuste, pode dizer-se que, se os materiais em estudo, possuem valores de $\frac{\Delta f}{f_0}$ e $\frac{1}{Q_1} - \frac{1}{Q_0}$ inferiores a 0.0035 e 0.00086 então os valores obtidos de permitividade complexa são credíveis pois estão dentro da linearidade da cavidade.

1.5.4.3 Representação de fenómenos de relaxação

Uma representação possível dos dados experimentais da permitividade complexa, tendo em vista a identificação de eventuais mecanismos de relaxação, são os gráficos de ϵ' , ϵ'' ou do fator de perdas, $\tan\delta$ (razão entre ϵ'' e ϵ'), em função da frequência, a uma determinada temperatura (Figura I.46). Como as medidas de espectroscopia de impedâncias são efetuadas numa larga gama de frequências é comum usar-se uma escala logarítmica no eixo das abcissas. Na figura I.46 é visível o comportamento das partes real e imaginária da permitividade complexa no domínio da frequência, em que ϵ_s corresponde à constante dielétrica, obtida a baixas frequências, ϵ_∞ a constante dielétrica para altas frequências, sendo $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$, a força de relaxação dielétrica.

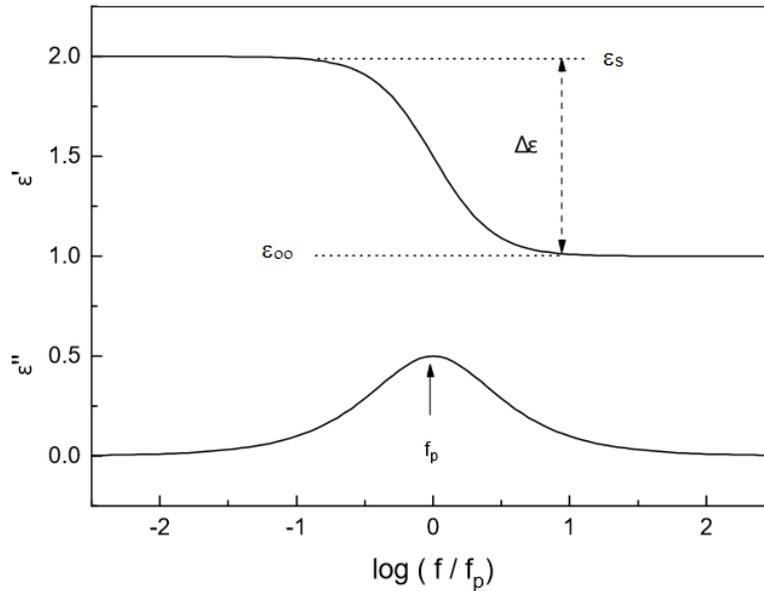


Figura I.46 – Exemplo do comportamento da permitividade complexa no domínio da frequência (Kremer & Schonhals 2003b).

A frequência que corresponde ao valor máximo de ϵ'' e uma inflexão da curva de ϵ' , representa a frequência de relaxação, em que $\omega_p = 2\pi f_p$, sendo τ o tempo de relaxação, em que $\tau = \frac{1}{\omega_p}$. Também é comum usar uma representação Cole-Cole (Cole & Cole, 1941), que consiste num gráfico de ϵ'' em função de ϵ' , a uma temperatura constante, em que cada ponto representado corresponde a uma determinada frequência de medida, aumentando no sentido anti-horário (Figura I.47).

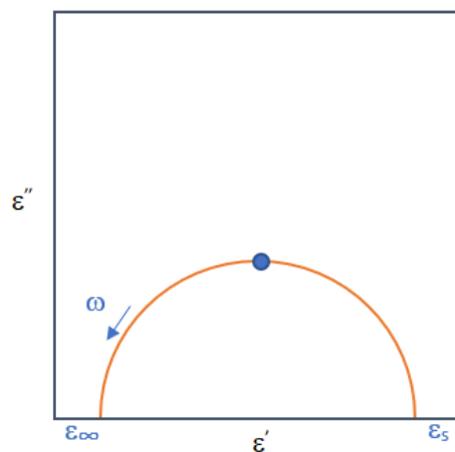


Figura I.47 – Representação de um gráfico Cole-Cole.

Neste tipo de representação, cada arco corresponde a um processo de relaxação. Assim, de acordo com a figura I.47, a presença de um arco, correspondendo a um único processo de relaxação.

Se em vez de representarmos ε'' vs. ε' utilizarmos as funções de impedância complexa ou módulo dielétrico complexo a representação designa-se de Nyquist (Figura I.48). Se estivermos a analisar a resposta, em frequência, utilizando o circuito mais simples (associação em paralelo de uma resistência, R , com um condensador, C), utilizando esta representação (Figura I.48), obtém-se um arco cujo centro está sobre o eixo das abcissas. Esta representação permite determinar o valor de R e calcular o valor de C , pois $\omega_p = 2\pi f_p = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{RC}$.

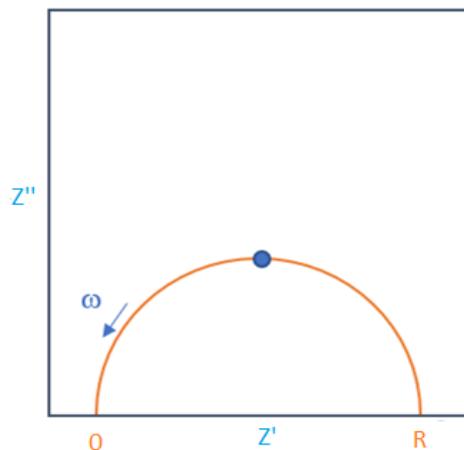


Figura I.48 – Representação de Nyquist utilizando a função da impedância complexa.

Quando estamos perante materiais contendo várias fases cristalinas, em vez de um arco são visíveis vários, estando cada um deles associado a um tipo de estrutura, com comportamentos elétricos de fenómenos diferentes. Uma limitação desta representação é a sobreposição dos arcos, caso as frequências de relaxação sejam muito próximas, sendo difícil obter informações acerca dos valores de R para cada estrutura. Neste caso, opta-se por realizar medidas num largo intervalo de temperaturas, para se conseguir isolar cada uma das relaxações, pois a resposta de cada estrutura irá ser diferente consoante a temperatura.

Outro modo de se apresentarem os dados obtidos é através da representação da ε'' , em função da temperatura, a frequência constante (Figura I.49). O aparecimento de máximos de $\varepsilon''(T)$, é indicativo da presença de processos de relaxação.

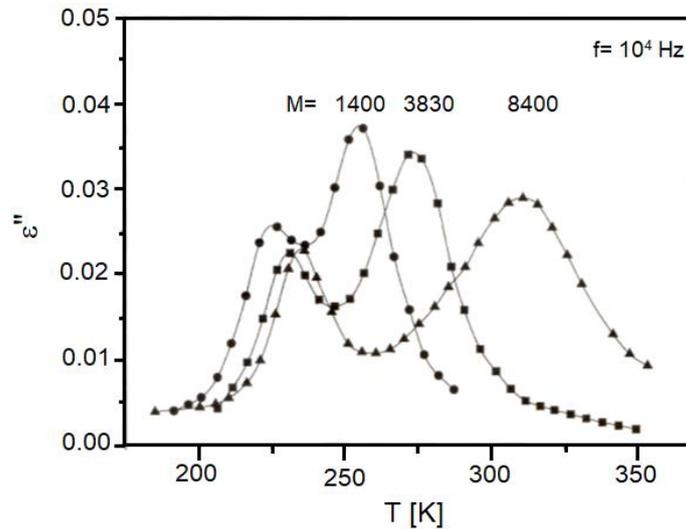


Figura I.49 – Parte imaginária da permitividade vs. temperatura, a uma frequência de 10^4 Hz, para o poli(cis-1,4-isopreno) com diferentes valores de massa molecular (Schonhals 2003).

Por vezes, quando os processos de relaxação não são muito visíveis através da representação da permitividade complexa em função da temperatura, é comum representar módulo, M^* , em função da temperatura. Esta grandeza, tal como foi descrita anteriormente, corresponde ao inverso da permitividade complexa, $M^* = \frac{1}{\varepsilon^*}$, proporcionando uma melhor identificação dos processos de relaxação dielétrica em alguns materiais (Bello, Laredo, & Grimau, 2006).

1.5.4.4 Modelos físicos de relaxação

1.5.4.4.1 Modelo de Debye

Este modelo foi definido por Debye, para a situação mais simples de um fenómeno de relaxação, ou seja, supondo que não existia interação entre os dipolos que integram o meio viscoso. Assim, segundo este modelo, quando é aplicado um campo elétrico no material, os seus dipolos orientam-se de acordo com a direção

do campo aplicado e regressam à sua posição de equilíbrio quando é retirado o campo, sendo em simultâneo para todos os dipolos. De uma forma mais simples, o fenómeno de relaxação dielétrica é atribuído ao decaimento da polarização após ter sido aplicado e removido o campo elétrico. Em termos matemáticos a despolarização, no domínio do tempo, pode ser descrita por uma função de decaimento, $\phi(t)$ (Schonhals & Kremer, 2003).

$$\phi(t) = \phi_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) \quad (\text{I.28})$$

onde τ_D é o tempo de relaxação de Debye. A passagem do domínio do tempo para o domínio da frequência é feita através da relação entre a permitividade complexa e a função de decaimento $\phi(t)$, sendo estabelecida através de uma transformada de Fourier ou de Laplace (Manning & Bell, 1940):

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = L\left\{-\frac{d\phi(t)}{dt}\right\} = \int_0^\infty \exp(-i\omega t) \left\{-\frac{d\phi(t)}{dt}\right\} dt \quad (\text{I.29})$$

A permitividade complexa $\varepsilon^*(\omega)$ pode ser descrita através da equação (I.30):

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau_D} \quad (\text{I.30})$$

As partes real e imaginária da permitividade, podem escrever-se:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + \omega^2\tau_D^2} \quad (\text{I.31})$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\Delta\varepsilon}{1 + \omega^2\tau_D^2} \omega\tau_D \quad (\text{I.32})$$

As curvas relativas às partes real e imaginária em função da frequência segundo o modelo de Debye são ilustradas na figura I.50:

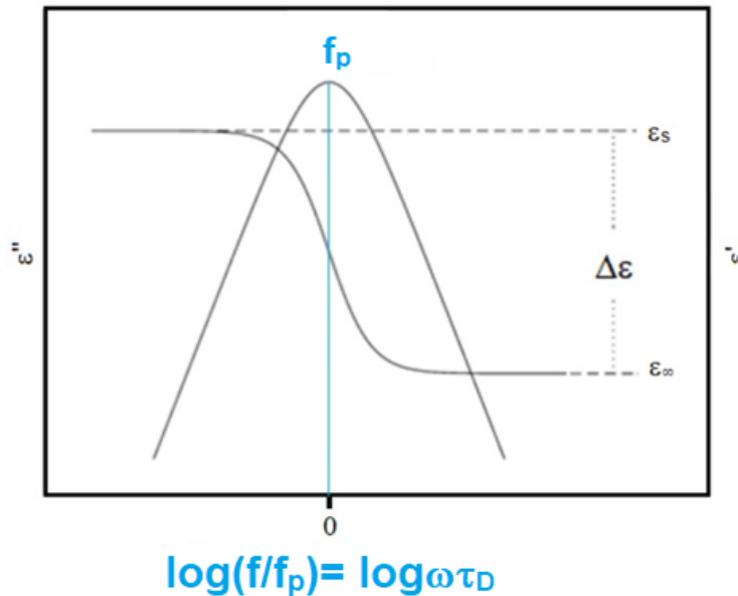


Figura I.50 – Variação das partes real e imaginária da permitividade em função da frequência para um processo de relaxação de Debye, adaptado de Schonhals (Schonhals & Kremer 2003).

As formas das curvas das equações (I.31) e (I.32) estão representadas na figura I.50, em que a ϵ' vs $\log\left(\frac{f}{f_p}\right)$ decresce de ϵ_s para ϵ_∞ e no ponto de inflexão desta, a curva ϵ'' vs. $\log\left(\frac{f}{f_p}\right)$ apresenta um máximo para a mesma frequência ($f = f_p = \frac{\omega_p}{2\pi}$). A curva ϵ'' vs $\log\left(\frac{f}{f_p}\right)$, neste modelo é simétrica e a largura do pico a meia altura, é de 1.14. Neste caso, a representação Cole-Cole, a partir das equações (I.31) e (I.32), origina um arco, cujo centro é coincidente com o eixo das abcissas (Figura I.47) e, pode dizer-se que, o processo de relaxação de Debye, apresenta um único tempo de relaxação, sendo o tipo de processo de mais simples.

I.5.4.4.2 Modelos empíricos

Como na maioria dos casos a função de decaimento descrita (I.28) não representa os casos mais comuns, pois não se obtém um tempo de relaxação, mas sim uma distribuição de tempos de relaxação, recorrem-se a modelos empíricos, ditos de não-Debye.

Existem diversos modelos que permitem ajustar diretamente o complexo da função dielétrica, $\varepsilon^*(\omega)$, e fornecer informação acerca dos processos de relaxação. A função geral pode escrever-se da seguinte forma:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{[1 + (i\omega\tau)^\alpha]^\beta} \quad (\text{I.33})$$

se na equação (I.33):

- $0 < \alpha < 1$; $\beta = 1$, o modelo sugerido por Cole-Cole (Cole & Cole, 1941), corrige o ajuste para o aumento da largura do pico correspondente à parte imaginária da permissividade, quando comparado à função de Debye, mas continua a observar-se que os parâmetros de forma apenas continuam ajustados para processos de relaxação simétricos relativamente ao seu pico.

A função é descrita por:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau)^\alpha} \quad (\text{I.34})$$

em que o parâmetro α ajusta a largura do pico de relaxação, τ , é o tempo de relaxação. No gráfico da figura I.51 mostra-se, na representação de Cole-Cole, para um caso particular. Note-se que a curva é simétrica e o centro da circunferência está abaixo do eixo de ε' .

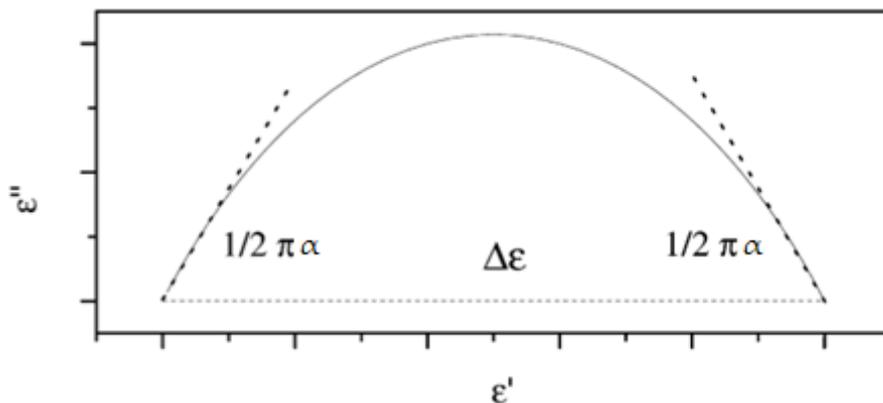


Figura I.51 – Gráfico Cole-Cole, segundo o modelo Cole-Cole, para $\Delta\varepsilon = 1$, $\tau = 1$, $\varepsilon_\infty = 1$ e $\alpha = 0,5$ (Kremer & Schonhals, 2003b).

- $\alpha = 1$; $0 < \beta < 1$, o modelo proposto por Cole-Davidson (Davidson & Cole, 1950). Com o objetivo de se corrigir a assimetria e a variação da largura visível nos processos de relaxação, surge o modelo Cole-Davidson, alterando o modelo anterior.

$$\varepsilon^* (\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + i\omega\tau)^\beta} \quad (I.35)$$

$$\omega_p = \frac{1}{\tau} \operatorname{tg} \left[\frac{\pi}{2\beta + 2} \right] \quad (I.36)$$

onde o parâmetro β é fundamental para corrigir o ajuste devido à forma assimétrica da curva de relaxação (Figura I.52).

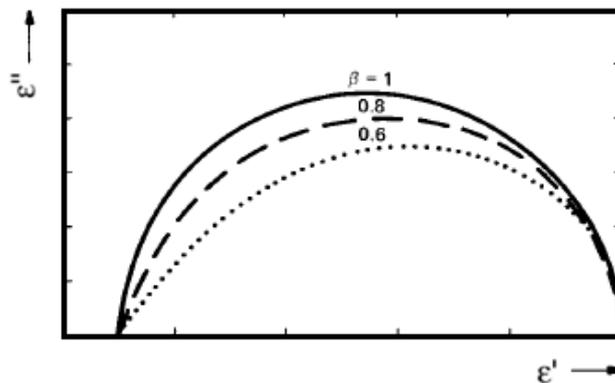


Figura I.52 – Permittividade complexa associada à expressão Cole-Davidson (adaptado de (McKubre & Macdonald, 2005).

- $0 < \alpha < 1$; $0 < \beta < 1$, modelo proposto por Havriliak-Negami (Havriliak & Negami, 1966). Como ainda existiam um elevado número de dados experimentais que eram difíceis de ajustar, surge o modelo de Havriliak-Negami (Figura I.53), que é uma combinação dos dois últimos modelos referidos anteriormente, de acordo com a seguinte função (Havriliak & Negami, 1966):

$$\varepsilon^* (\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1+i\omega\tau)^\alpha)^\beta} \quad (I.37)$$

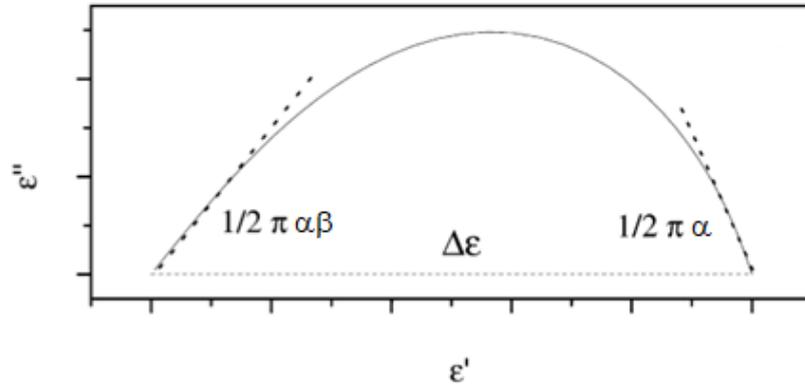


Figura I.53 – Gráfico Cole-Cole para $\Delta\epsilon = 1, \epsilon_\infty = 1, \tau = 1, \alpha = 0.7$ and $\beta = 0.6$ (Kremer & Schonhals, 2003b).

Os parâmetros de forma, α e β , afetam tanto a largura como a assimetria do processo de relaxação (Kremer & Schonhals, 2003b). No caso de existir mais do que um processo de relaxação os dados experimentais podem ser ajustados pela soma das funções HN. Os parâmetros de forma, α e β , definem o declive de ϵ'' para frequências mais baixas e mais elevadas que f_p e podem ser descritas através das equações:

$$\alpha = \frac{\partial \log \epsilon''}{\partial \log \omega}, \text{ para } \omega \ll \omega_p \quad (\text{I.38})$$

$$\alpha \cdot \beta = -\frac{\partial \log \epsilon''}{\partial \log \omega}, \text{ para } \omega \gg \omega_p \quad (\text{I.39})$$

O tempo de relaxação $\tau = 1/\omega_p$ pode ser facilmente extraído do ajuste HN de acordo com a função descrita pela equação (I.37). Também pode ser obtido pelos parâmetros de forma, usando a equação (I.40), sendo $\tau_{m\acute{a}x} = \frac{1}{2\pi f_{m\acute{a}x}}$:

$$\omega_p = 2\pi f_p = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{m\acute{a}x}} \left[\sin \frac{\alpha\pi}{2 + 2\beta} \right]^{\frac{1}{\alpha}} \left[\sin \frac{\alpha\pi}{2 + 2\beta} \right]^{-\frac{1}{\alpha}} \quad (\text{I.40})$$

Passando do domínio das frequências para o domínio dos tempos, a existência de uma distribuição de processos de relaxação transforma a equação (I.29) em:

$$\frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = \int_0^\infty \frac{\rho(\ln\tau)}{1 + i\omega\tau} d(\ln\tau) \quad (\text{I.41})$$

Alterando as equações (I.31) e (I.32), para:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \Delta\varepsilon \int_0^{+\infty} \frac{\rho(\ln\tau)}{1 + i\omega^2\tau^2} d(\ln\tau) \quad (I.42)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \Delta\varepsilon \int_0^{+\infty} \frac{\omega \cdot \tau \cdot \rho(\ln\tau)}{1 + i\omega^2\tau^2} d(\ln\tau) \quad (I.43)$$

Para este tipo de comportamentos, no domínio do tempo, o modelo descrito por Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) pode ser utilizado, em que a função de despolarização pode ser descrita através da equação (I.44) (Kohlrausch, 1847; Graham Williams & Watts, 1970):

$$\phi(t) = \phi_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{KWW}}\right)^{\beta_{KWW}} \quad (I.44)$$

em que τ_{KWW} é o tempo de relaxação (modelo KWW) e β_{KWW} é o parâmetro de forma, com valores compreendidos entre 0 e 1, levando a um alargamento assimétrico da curva $\phi(t)$ para tempos pequenos ou elevadas frequência quando comparado com o decaimento exponencial ($\beta_{KWW} = 1$).

Esta função, de acordo com a equação (I.29) tem uma correspondência no domínio da frequência dada pelos modelos de Debye ($\beta_{KWW} = 1$) e Cole-Cole, Cole-Davidson e Havrilliak-Negami ($\beta_{KWW} \neq 1$).

Para se fazer um estudo de sistemas complexos, como por exemplo vidros ou polímeros amorfos, as expressões simples do modelo de Debye não se conseguem ajustar aos dados experimentais, pelo facto de existir mais do que um processo de relaxação, o que leva ao conceito de função de distribuição de tempos de relaxação, $\rho(\tau)$. Neste tipo de materiais, um processo de relaxação depende de vários tempos de relaxação e não apenas só de um tempo de relaxação como traduz o modelo de Debye. Assim, o seu valor médio pode ser apresentado, partindo da equação (I.28) obtendo-se:

$$\langle \tau \rangle = \frac{1}{2\pi f_p} \quad (I.45)$$

onde τ_D foi substituído por $\langle \tau \rangle$, um tempo de relaxação médio, uma vez que agora se tem um processo dependente de vários tempos de relaxação. No caso de se verificar a não exponencialidade ao obter-se uma distribuição dos tempos de relaxação, a função de decaimento da despolarização é dada por:

$$\phi(t) = \int_0^{+\infty} \exp\left[-\frac{t}{\tau_D}\right] \cdot \rho(\ln\tau) d(\ln\tau) \quad (I.46)$$

A distribuição de tempos de relaxação, corresponde a uma função de densidade de probabilidade e deve estar normalizada, $\phi(t) = \int_0^{+\infty} \rho(\ln\tau) d(\ln\tau) = 1$.

I.5.4.4.3 Energia de ativação, E_a

No caso da dependência dos tempos de relaxação com o inverso da temperatura ter um comportamento linear, os processos são termicamente ativados, do tipo Arrhenius (Schönhals, 2003):

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B \cdot T}\right) \quad (I.47)$$

onde τ_0 é o tempo de relaxação para temperatura infinita, sendo para um processo ativado termicamente da ordem de 10^{-13} a 10^{-12} s, k_B é a constante de Boltzmann e E_a é a energia de ativação. Como $\tau = \frac{1}{\omega_p} = \frac{1}{2\pi f_p}$, a equação (I.47) transforma-se em:

$$\frac{1}{2\pi f_p} = \frac{1}{2\pi f_a} \exp\left(\frac{E_a}{k_B \cdot T}\right) \Leftrightarrow f_p = \frac{f_a}{\exp\left(\frac{E_a}{k_B \cdot T}\right)} \Leftrightarrow \quad (I.48)$$

$$\ln(f_p) = \ln(f_a) - \frac{E_a}{k_B \cdot T}$$

sendo $k_B = \frac{R}{N_A}$, sendo R a constante dos gases perfeitos, N_A o número de Avogadro e f_a frequência para temperatura infinita. A equação (I.48) também pode representar-se da seguinte forma:

$$\ln(f_p) = \ln(f_a) - \frac{E_a N_A}{R \cdot T} \quad (I.49)$$

Para se identificar qual o tipo de comportamento de um processo de relaxação é comum representar-se $\log(f_p)$ em função do inverso da temperatura, $\frac{1000}{T}$, respetivamente. Quando a representação anterior originar uma reta ($y = mx + b$), pode ser descrita através da equação de Arrhenius:

$$\text{Log}(f_p) = \text{Log}(f_a) - \frac{E_a}{2.303 \times 1000 \times R} \cdot \frac{1000}{T} \quad (\text{I.50})$$

A frequência de relaxação, f_p , pode ser traduzida pela expressão de Eyring, em que:

$$f_p = \frac{k_B \cdot T}{h} \exp\left[-\frac{\Delta G^*}{RT}\right] = \frac{k_B \cdot T}{h} \exp\left[\frac{\Delta S^*}{RT}\right] \exp\left[-\frac{\Delta H^*}{RT}\right] \quad (\text{I.51})$$

em que ΔG^* é o valor da energia de ativação de Gibbs, ΔH^* o valor de entalpia de ativação e ΔS^* o de entropia de ativação, h é a constante de Planck. Como $\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$ e para processos com este tipo de comportamento, $\Delta G^* \approx \Delta H^*$, sendo ΔG^* pouco dependente da temperatura.

Para representações que se afastam da linearidade, a dependência de f_p com o inverso da temperatura pode ser descrita segundo a equação de Vogel-Fulcher-Tamman-Hesse, VFTH, ocorrendo normalmente para processos de relaxação vítreo (Schönhals, 2003).

$$\ln(f_p) = \ln(f_a) - \frac{A}{T - T_V} \quad (\text{I.52})$$

onde, f_a é uma frequência constante, da ordem de 10^{10} a 10^{12} Hz, T_V é a temperatura de Vogel, encontrando-se 30 a 70 K abaixo de T_g , que é a temperatura de transição vítreo para um vidro ideal, obtida quando a velocidade de arrefecimento é infinitamente pequena. A equação representada em (I.52), pode ser representada de outra forma, de acordo com a equação Williams-Landel-Ferry (WLF):

$$\ln \frac{f_p(T)}{f_p(T_{ref})} = - \frac{C_1(T - T_{ref})}{C_2 + T - T_{ref}} \quad (\text{I.53})$$

onde, T_{ref} é a temperatura de referência, C_1 e C_2 são designados parâmetros de WLF, sendo $C_2 = T_{ref} - T_V$. Estes parâmetros dependem das características do

próprio material, em que $T_{ref} = T_g$ (Ferry, 1980). Esta equação tem por base a teoria do volume livre, que pressupõe que a mobilidade molecular a uma determinada temperatura depende da fração de volume livre, para essa mesma temperatura.

Nos processos descritos pela equação (I.52), a energia de ativação varia com a temperatura e é dada por:

$$E_a = -R \frac{\partial \ln f_p}{\partial (1/T)} \quad (I.54)$$

sendo possível determinar a dependência da E_a com uma temperatura, T , em que B é uma constante ($B = \tau_{T_{inf}}$):

$$E_a(T) = \frac{R \cdot B}{\left(1 - \frac{T_v}{T}\right)^2} \quad (I.55)$$

Para processos do tipo VFTH, a energia de ativação é dependente da temperatura de transição vítrea, T_g , sendo esta estimada para $\tau = 100$ s, na equação (I.52). A T_g pode definir-se de uma forma empírica como sendo a temperatura em que um material apresenta uma viscosidade na ordem de 10^{13} Poise, apresentando um tempo de relaxação na ordem de 100 s (R. Richert & Blumen, 1994). Determinando os valores de T_g e E_a , pode também calcular-se o índice de fragilidade, m , de acordo com a expressão seguinte (Ngai, Rendell, & Plazek, 1991):

$$m = \frac{\partial \log \tau}{\partial (T_g/T)_{T=T_g}} = \frac{E_a(T_g)}{\ln 10 R T_g} \quad (I.56)$$

De acordo com o comportamento das propriedades comuns das substâncias vitrificáveis, assim como a viscosidade, estas podem ser classificadas em fortes ou frágeis. Esta classificação foi proposta, tendo em conta a representação do logaritmo da viscosidade em função do quociente entre T_g e T , para $\frac{T_g}{T}$ compreendido entre 0 e 1. Assim, os materiais fortes são aqueles que evidenciam na representação anterior um comportamento linear descrito pela equação de Arrhenius, e os materiais frágeis manifestam um afastamento acentuado à

linearidade. Esta diferença de comportamento reflete a estabilidade estrutural do material, para pequenas variações de temperatura (Angell, 1991).

Vidros infinitamente fortes apresentam $m \cong 15 - 16$ (Ngai et al., 1991). Este limite para o índice de fragilidade advém do facto que os vidros fortes são caracterizados por um τ com comportamento descrito pela equação de Arrhenius e um fator pré-exponencial $\tau_0 \cong 10^{-13} - 10^{-14}$ s, e do tempo de relaxação à temperatura de transição vítrea ser de 100 s (Correia, 2002).

1.5.4.5 Materiais cerâmicos e espectroscopia de impedâncias: modelo brick-layer

De acordo com o modelo de *brick-layer* (tijolos em camadas) (Dijk & Burggraaf, 1981; Verkerk, Middelhuis, & Burggraaf, 1982), é feita uma aproximação da microestrutura de um cerâmico a uma rede cúbica, de grãos com forma cúbica (tijolos) com aresta d_g , separados por contornos de grão homogêneos em camadas de espessura d_{cg} (Figura I.54) A resposta dielétrica total dos materiais cerâmicos pode ser associada separadamente às contribuições dos grãos e contornos de grãos.

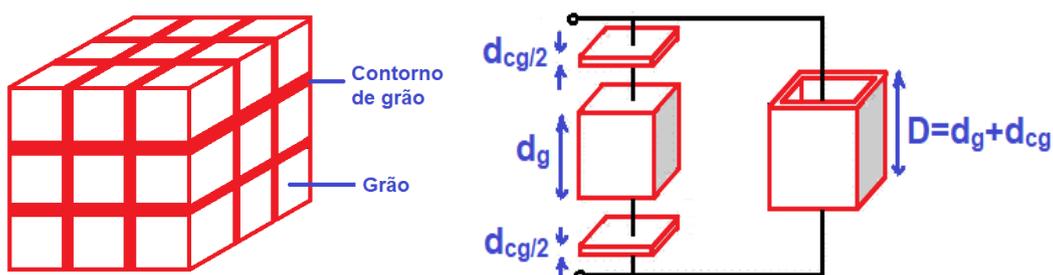


Figura I.54 – Representação de um material cerâmico, em grãos e contornos de grãos, segundo o modelo *brick-layer* (tijolos em camadas), visualizando-se a decomposição da célula unitária de acordo com o trajeto em série e em paralelo da passagem de corrente.

Quando a resistividade das duas fases é bastante diferente o modelo *brick-layer* pode reduzir-se a um destes cenários:

- (i) Modelo de camadas em série, quando os contornos de grãos são mais resistivos que os grãos ($R_{cg} \gg R_g$); a condução far-se-á ao longo dos grãos atravessando os contornos de grão
- (ii) Modelo de camadas em paralelo, quando os contornos de grãos são menos resistivos que os grãos ($R_{cg} \ll R_g$); a condução desenvolver-se-á predominantemente ao longo dos grãos.

Os circuitos elétricos correspondentes encontram-se na figura I.55.

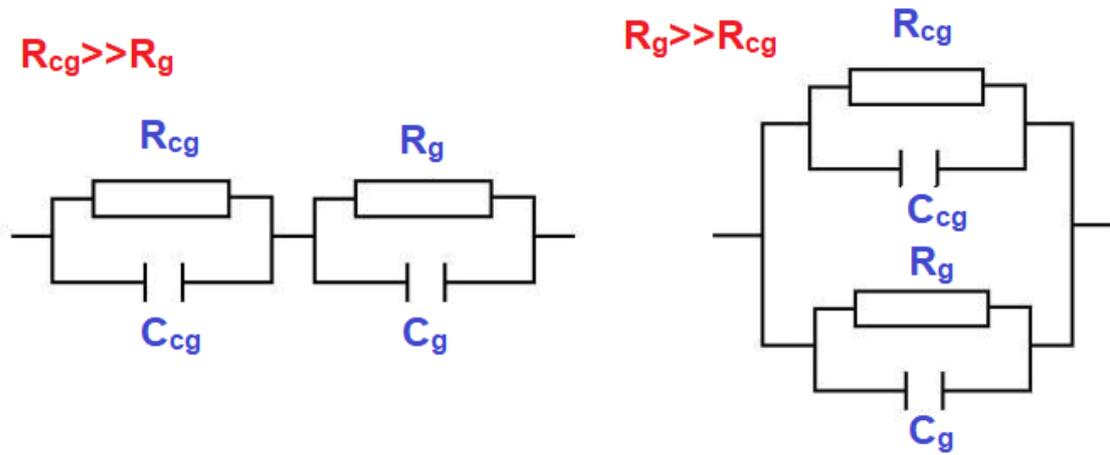


Figura I.55 – Circuitos equivalentes dos modelos de camadas em série e em paralelo.

Na prática, a maioria dos materiais cerâmicos possui a $R_{cg} \gg R_g$ sendo representado pelo circuito de camadas em séries. Os resultados experimentais estudados em impedância (Z^*), geralmente exibe a ocorrência de dois ou mais semicírculos (Figura I.56). A impedância total deste circuito pode ser determinada a partir da expressão (I.57):

$$Z^* = Z' - iZ'' = \sum_{i=1}^n \left(\frac{R_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} - i \frac{R_i \omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \right) \quad (I.57)$$

Em que i é o número de blocos $R - C$, i.e., o número de contribuições presentes, e τ o tempo de relaxação de cada contribuição. A diferença dos tempos de relaxação entre as diferentes contribuições (grão, contorno de grão e interface dos elétrodos) é que permite distinguir as impedâncias respetivas, pois $\tau = RC = \frac{1}{\omega_p} = \frac{1}{2\pi f_p}$.

Sendo as respectivas resistências calculadas através das expressões (Verkerk et al., 1982):

$$\begin{aligned}
 R_g &= R_1 \frac{A}{d} \\
 R_{cg} &= (R_2 - R_1) \frac{A}{d} \\
 R_{el} &= (R_3 - R_2) \frac{A}{d}
 \end{aligned}
 \tag{I.58}$$

Em que A/d é a relação entre a área da superfície e espessura da amostra e as resistências R_1 , R_2 e R_3 são obtidas a partir da representação de Z'' em função de Z' (Figura I.56). De acordo com esta representação, o tempo de relaxação devido à contribuição dos grãos será menor que o relativo aos contornos de grãos e por sua vez, se estivermos a ter em conta a polarização devida à interface dos elétrodos, esta será a que apresentará um maior tempo de relaxação.

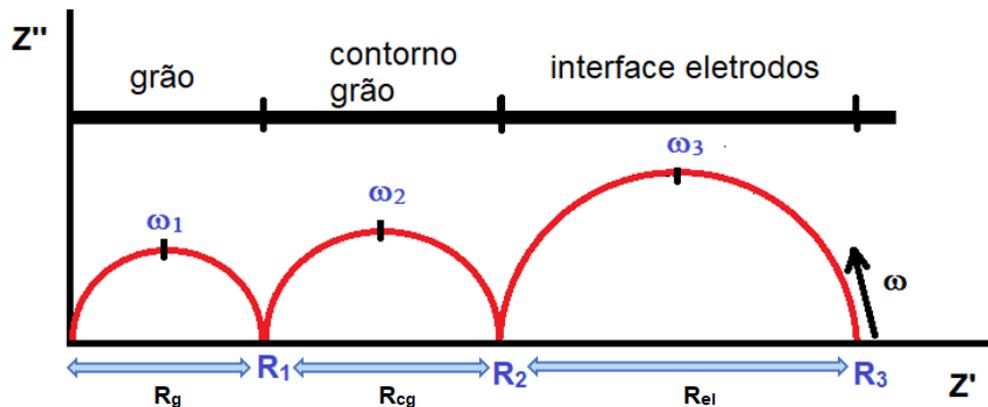


Figura I.56 – Impedância complexa do circuito, tendo em conta a contribuição dos grãos, contornos de grão e interface dos elétrodos (Verkerk et al., 1982).

I.6. Caracterização magnética

I.6.1. Magnetismo

Relativamente à origem do magnetismo, foi P. Langevin, em 1905, quem introduziu pela primeira vez o conceito de “momento magnético atómico intrínseco”, μ . As origens do magnetismo prendem-se com a estrutura dos

átomos, sendo um fenômeno essencialmente quântico. Num átomo, têm-se momentos magnéticos intrínsecos devido às partículas constituintes do átomo, i.e. dos prótons, nêutrons e elétrons. Comparando o magnetismo nuclear com o eletrônico sabe-se que o nuclear é muito mais débil pois $\mu_{\text{próton}} \approx \mu_{\text{nêutron}} \approx 10^{-3} \cdot \mu_{\text{elêtron}}$, podendo ser desprezável em primeira aproximação.

Quando se pretende saber a resposta de um material à ação de um campo magnético, interessa saber a sua situação macroscópica. As propriedades magnéticas macroscópicas dos materiais são consequência dos momentos magnéticos que estão associados aos elétrons individuais. Num átomo, o momento magnético associado ao elétron pode ser devido a três fontes: uma está relacionada com o movimento orbital do elétron em torno do núcleo, pois o elétron é uma carga em movimento, podendo ser considerado como que um pequeno circuito circular com corrente, que gera um campo magnético e que apresenta um momento magnético ao longo do seu eixo de rotação, como está ilustrado na figura I.57(a); outra causa do momento magnético pode ser devida ao movimento do elétron em torno do seu eixo (spin), (Figura I.57(b)); a terceira causa pode ser devida a mudanças do momento de orbital, provocadas por um campo magnético aplicado (efeito diamagnético) (Kittel, 2005). Cada elétron num átomo pode ser considerado como que um pequeno magnete possuindo momentos magnéticos orbital e de rotação permanentes.

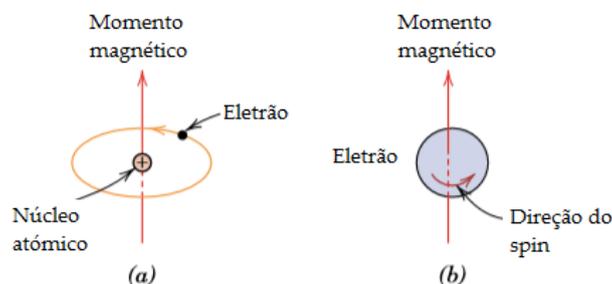


Figura I.57 – Momento magnético associado ao movimento do elétron (a) na orbital e (b) com o spin do elétron, adaptado de (Callister 2007).

A grandeza física indução magnética ou campo magnético, B , representa a magnitude do campo interno no interior de um material sujeito a um campo magnético externo, H . Estas grandezas relacionam-se através da expressão:

$$B = \mu \cdot H \quad (\text{I.59})$$

Em que μ é a permeabilidade do meio. No vazio, $B_0 = \mu_0 \cdot H$ onde μ_0 é a permeabilidade no vazio ($\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} = 1.257 \times 10^{-6}$ H/m). A magnetização, M é definida como o momento magnético por unidade de volume, estando relacionada com B e M através da expressão (Callister 2007):

$$B = \mu_0(H + M) \quad (\text{I.60})$$

Na presença de um campo H , os momentos magnéticos num material tendem a alinharem-se com esse campo externo. A suscetibilidade magnética, χ , é uma grandeza adimensional, $\chi = \mu_r - 1$, onde μ_r é a permeabilidade relativa, $\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0}$, em que:

$$\chi = \frac{M}{H} \Leftrightarrow M = \chi \cdot H \quad (\text{I.61})$$

A suscetibilidade magnética pode tomar valores positivos, designando o material em estudo como paramagnético, ferromagnético, ferrimagnético, antiferromagnético ou negativos, sendo o material diamagnético (Figura I.58) (Kittel 2005).

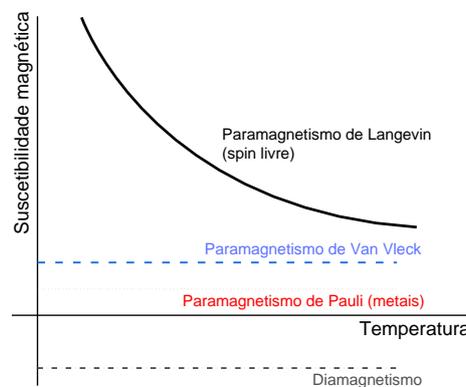


Figura I.58 – Características da suscetibilidade magnética de materiais paramagnéticos e diamagnéticos.

1.6.1.1 Ferromagnetismo

Materiais ferromagnéticos são materiais que contêm átomos magnéticos que desenvolvem um momento magnético macroscópico, na ausência de um campo aplicado, se forem arrefecidos a temperaturas suficientemente baixas (Figura I.59). Um material magnetizado espontaneamente é um exemplo de um sistema cooperativo, ou seja, os constituintes interatuam tão fortemente uns com os outros que não podem ser considerados independentes. Estes materiais quando sujeitos a um campo magnético aplicado manifestam uma resposta bastante forte.

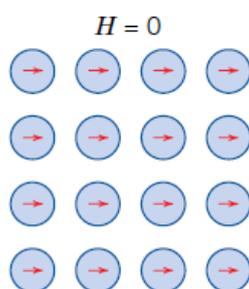


Figura I.59 – Esquema do alinhamento mútuo dos dipolos magnéticos para um material ferromagnético, na ausência de um campo magnético externo (Callister 2007).

Assim, os materiais ferromagnéticos mostram duas características bastante importantes:

1. Podem-lhe ser induzidas grandes magnetizações, espontaneamente ou por campos magnéticos baixos;
2. Observa-se a retenção de magnetização quando o campo é desligado.

Estas características são exibidas pelos metais de transição dos elementos ferro, cobalto, níquel e algumas terras-raras, por exemplo o gadolínio (Callister, 2007). A suscetibilidade magnética deste tipo de materiais é da ordem de 10^6 , como $H \ll M$ então a equação (I.60) pode reescrever-se da seguinte forma:

$$B \cong \mu_0 M \quad (\text{I.62})$$

Os momentos magnéticos permanentes resultam dos momentos magnéticos devido aos spins dos elétrons que não se anularam devido à sua estrutura

eletrónica. Também existe alguma contribuição do momento magnético orbital, mas esta é muito pequena quando comparada com o momento devido ao spin.

O comportamento ferromagnético é caracterizado por:

1. Uma temperatura crítica T_C , Temperatura de Curie, acima da qual o sistema se comporta como um sistema paramagnético, isto é, magnetização de zero na ausência de campo magnético. Abaixo da T_C o sistema possui magnetizações espontâneas, isto é, magnetização finita mesmo para na ausência de campo magnético. Numa primeira aproximação, T_C é uma medida de quão forte é a interação entre os momentos magnéticos.
2. Um valor da magnetização de saturação, M_S , de forma análoga ao caso paramagnético, isto é, mede a soma aritmética de todos os momentos magnéticos paralelos.

Relativamente à variação da magnetização em função do campo magnético aplicado, são possíveis duas situações (Figura I.60(a)): uma para temperaturas acima da T_C , cujo comportamento torna-se paramagnético sendo a curva semelhante ao caso paramagnético e outra para temperaturas abaixo da T_C em que é visível uma magnetização espontânea, pois a magnetização não começa na origem do referencial mas de um valor finito de magnetização. A interação entre momentos magnéticos gera um campo magnético interno, que atua nos próprios momentos magnéticos. Este facto permite que o sistema alcance o valor de saturação da magnetização para valores relativamente pequenos de campo magnético, em comparação com o caso paramagnético.

Quanto à variação da magnetização com a temperatura, tal como era esperado, corresponde a uma curva finita cujo valor da magnetização diminui com o aumento da temperatura (Figura I.60(b)), até um valor crítico, T_C , acima do qual não existe mais magnetização espontânea.

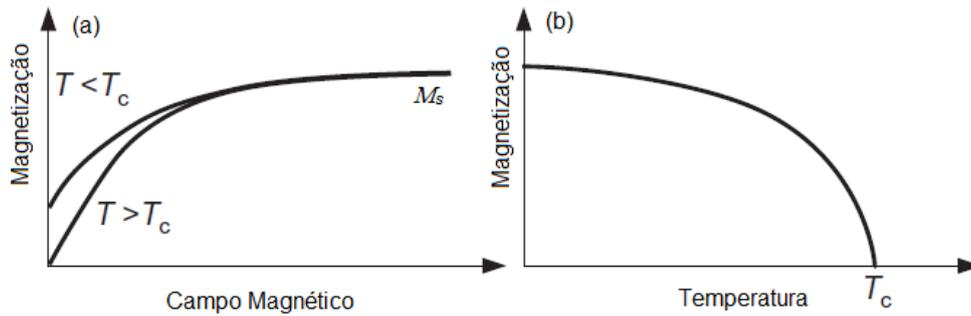


Figura 1.60 – Variação da magnetização em função do campo magnético aplicado (a) e da temperatura (b) para materiais ferromagnéticos (Reis, 2013).

A suscetibilidade magnética, χ , nos materiais ferromagnéticos é dada pela lei de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p} \quad (\text{I.63})$$

em que θ_p é a temperatura de Curie paramagnética (para alguns modelos $\theta_p = T_c$). Quando existe um alinhamento mútuo de spins ao longo de grandes regiões do volume de cristal, essas regiões denominam-se de domínios (Figura 1.61). Normalmente os domínios têm dimensões microscópicas e para amostras policristalinas, um grão pode evidenciar vários domínios com diferentes orientações. A amplitude da magnetização será a soma vetorial das magnetizações de todos os domínios, em que a contribuição de cada domínio é ponderada segundo a sua fração volumétrica.

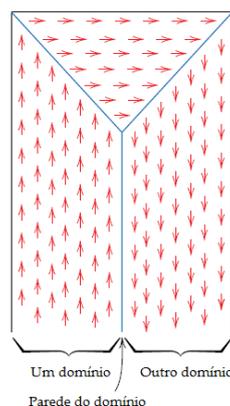


Figura 1.61 – Esquema de domínios para um material ferromagnético ou ferrimagnético; as setas representam os dipolos magnéticos atômicos (Callister, 2007).

Nos materiais ferromagnéticos, a magnetização máxima, M_s , resulta do perfeito alinhamento dos momentos de acordo com o campo magnético aplicado (Figura I.62).

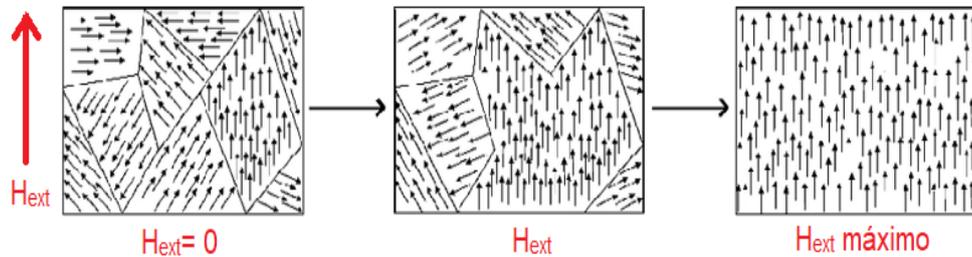


Figura I.62 – Esquema de orientação dos domínios para um material ferromagnético antes e durante a aplicação de um campo magnético externo (Callister, 2007).

A figura I.63 traduz a variação da suscetibilidade magnética com a temperatura para cada sistema magnético abordado.

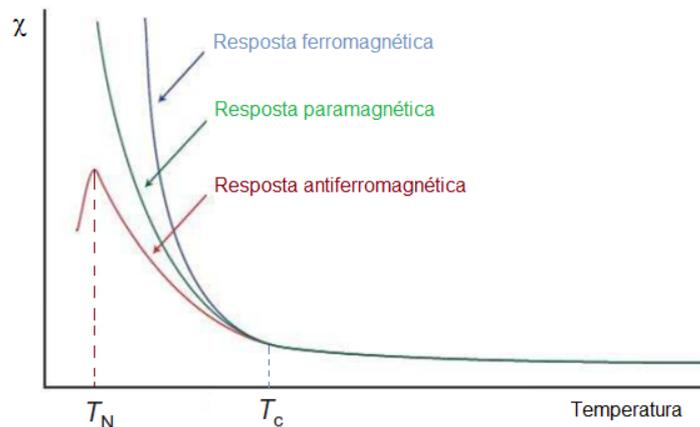


Figura I.63 – Representação da suscetibilidade magnética em função da temperatura para as várias respostas magnéticas, em que T_N e T_C são as temperaturas de Néel e de Curie.

I.6.1.2 Ferrimagnetismo

Existe outro tipo de fenómeno magnético cooperativo designado por ferrimagnetismo. As características magnéticas macroscópicas dos antiferromagnetes e dos ferrimagnetes são semelhantes na medida em que existe um alinhamento antiparalelo das “duas sub-redes”, mas neste caso com diferentes

valores do momento magnético ($M_A \neq M_B$). A variação da magnetização com o campo magnético (para valores baixos de temperatura) apresenta o mesmo comportamento do evidenciado nos materiais antiferromagnéticos com exceção da magnetização ser diferente de zero na ausência de campo magnético aplicado, resultado dos diferentes momentos magnéticos para cada “sub-rede” (Figura I.64(a)).

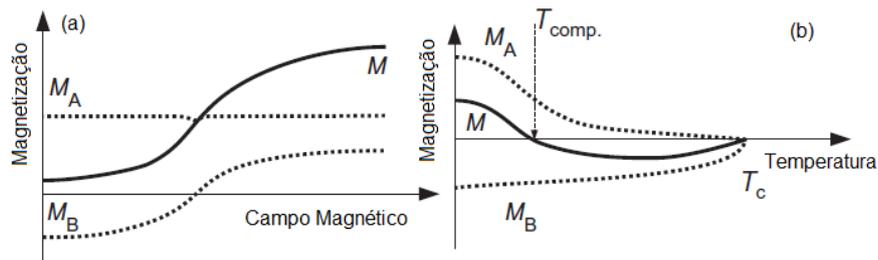


Figura I.64 – Variação da magnetização em função do campo magnético aplicado (a) e da temperatura (b) para materiais ferrimagnéticos (Reis, 2013).

Relativamente à variação da magnetização com a temperatura (Figura I.64(b)) uma vez que $M_A \neq M_B$ irá haver como que uma compensação a uma temperatura, $T_{comp.}$, cujo valor da magnetização total será de zero. Acima da temperatura T_C os materiais ferrimagnéticos perdem a magnetização espontânea tal como se passa nos materiais ferromagnéticos. Finalmente, a suscetibilidade magnética apenas segue a lei Curie-Weiss para temperaturas muito altas. Perto da temperatura T_C , a suscetibilidade magnética inversa perde sua linearidade e assume um comportamento hiperbólico, sendo zero em $T = T_C$ (Figura I.65).

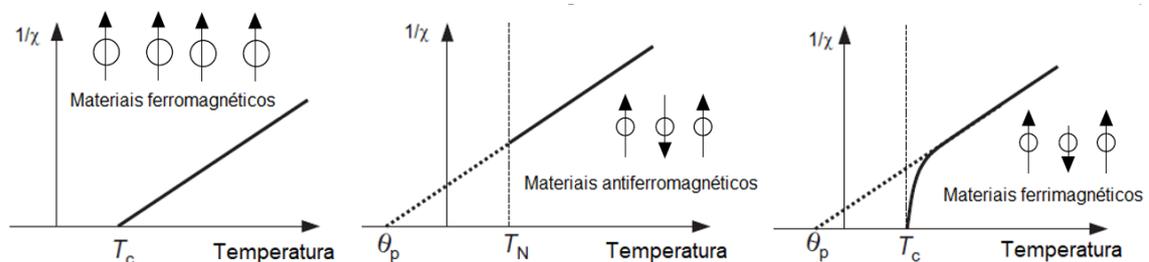


Figura I.65 – Variação do inverso da suscetibilidade em função da temperatura em função do tipo de resposta magnética (Reis, 2013).

As ferrites cúbicas exibem propriedades ferrimagnéticas. Veja-se, por exemplo, o caso da magnetite (Fe_3O_4) podendo ser escrita por $Fe^{2+}O^{2-}(Fe^{3+})_2(O^{2-})_3$ na qual os

iões de ferro existem nos estados de valência +2 e +3 na razão 1:2. Como os iões O^{2-} são magneticamente neutros só se tem momento magnético resultante para cada ião de Fe^{2+} e Fe^{3+} , designadamente de 4 e 5 magnetões de Bohr.

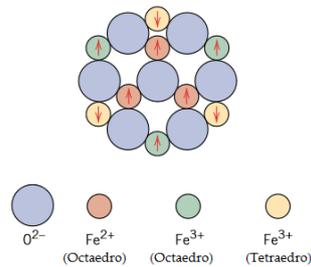


Figura I.66 – Esquema do da configuração dos momentos magnéticos de spin nos iões Fe^{2+} e Fe^{3+} para a magnetite (Fe_3O_4), material ferrimagnético (Callister, 2007).

As ferrites com estruturas hexagonal e granada também são ferrimagnéticas. As ferritas hexagonais têm estrutura cristalina inversa à da espinélica, com simetria hexagonal. A fórmula química para estes materiais pode ser representada por $AB_{12}O_{19}$, na qual A é um metal divalente como por exemplo o bário, estrôncio ou chumbo e B é um metal trivalente tal como o alumínio, gálio, cromo ou ferro. Os dois exemplos mais comuns de ferrites hexagonais são o $PbFe_{12}O_{19}$ e o $BaFe_{12}O_{19}$. As ferrites com estrutura cristalina de granada são mais complicadas, podendo ser representadas pela fórmula geral $M_3Fe_5O_{12}$ em que M representa um ião terra-rara, tal como samário, európio, gadolínio ou ítrio. A granada de ferro e ítrio ($Y_3Fe_5O_{12}$) é um exemplo comum de um material ferrimagnético.

1.6.1.3 Ciclo de histerese

A observação do ciclo de histerese podem ser consideradas como as impressões digitais do ferromagnetismo e do ferrimagnetismo (Bertotti, 1998). A figura I.67 mostra as curvas de magnetização tanto nos termos de B (linha a cheio desde a origem no primeiro quadrante) e de M_s (linha a tracejado). Como se pode observar, embora a magnetização seja constante após a primeira saturação, B continua a aumentar com o aumento de H . Tendo em conta a equação (I.60) o declive $\frac{\partial B}{\partial H}$ é

unitário para além da indução de saturação, B_s . O aumento continuado de H para além da saturação origina uma aproximação de $\mu_r \approx 1$ enquanto que H tenderá para infinito. A curva de B vs H desde o estado desmagnetizado até à saturação é chamada de magnetização normal ou curva de indução normal.

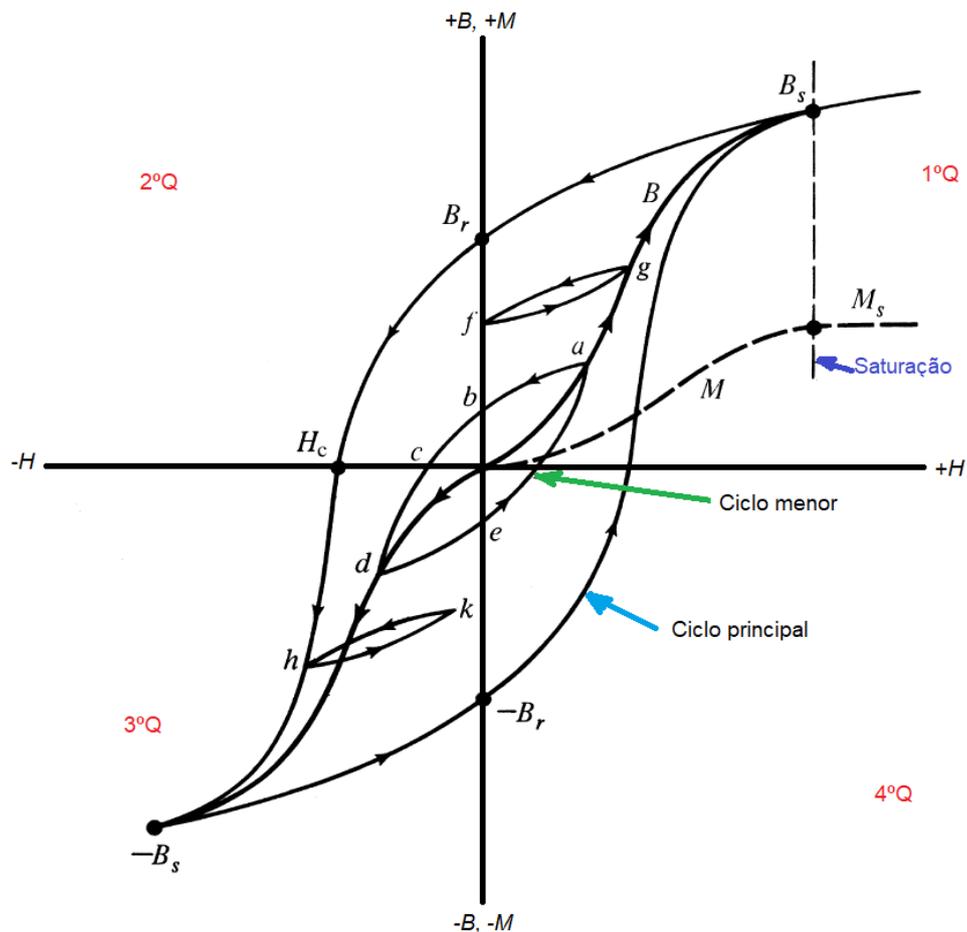


Figura 1.67 – Curvas de magnetização e ciclos de histerese (a altura da curva M está exagerada relativamente à curva B) (Cullity & Graham, 2009).

1.6.2. Método de medição - magnetómetro de amostra vibrante (MAV)

Simon Foner, em 1955 foi o primeiro a descrever um MAV. Nesse equipamento foi medido o momento magnético de uma amostra quando esta vibrava perpendicularmente ao campo magnético uniforme aplicado. O MAV conseguia detetar pequenas variações do momento magnético, de 10^{-5} a 10^{-6} emu. A figura

I.68 mostra o esquema e a construção detalhada de um MAV, proposto por Foner (Foner, 1959):

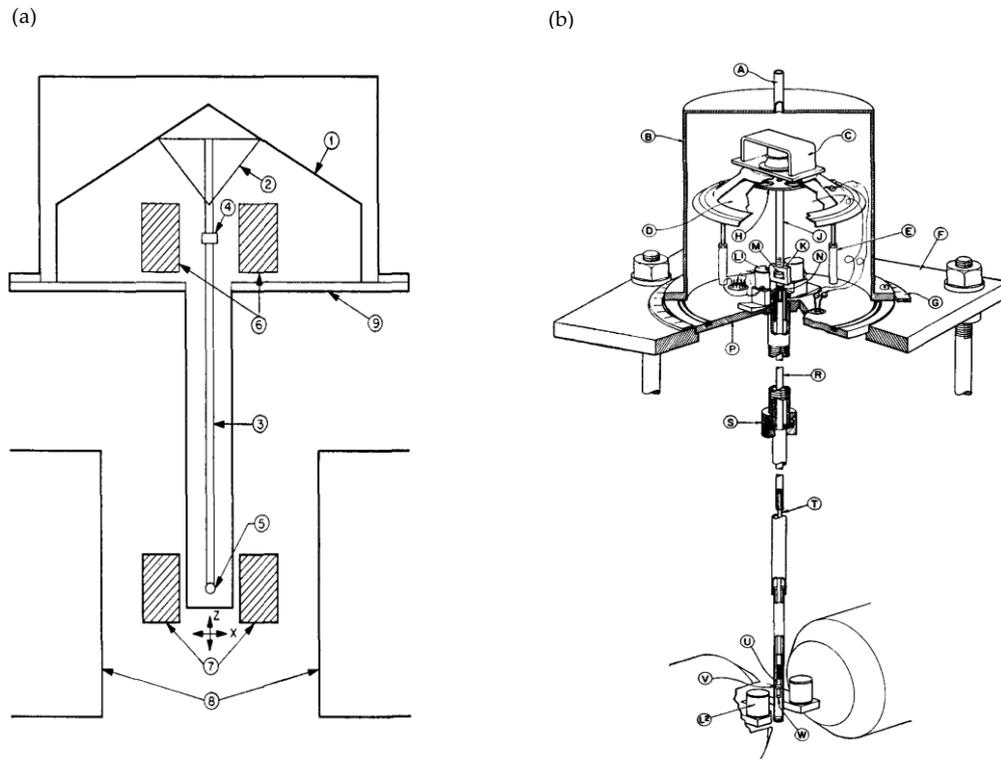


Figura I.68 – (a) Esquema simplificado de um MAV: (1) transdutor de altifalante, (2) copo/suporte cônico em papel, (3) suporte da amostra, (4) amostra de referência, (5) amostra, (6) bobinas de referência, (7) bobinas sensoras, (8) magnete, (9) suporte metálico; (b) Detalhes da construção mecânica de um MAV (Foner, 1959).

Conforme se pode visualizar na figura I.68, a amostra (5) é colocada a vibrar perpendicularmente ao campo aplicado pelo conjunto de altifalante (1), suporte cônico em papel (2) e suporte da amostra (3).

A variação do fluxo magnético gerado pela vibração da amostra gera uma tensão induzida nas bobinas sensoras (7). Esta tensão é proporcional à magnetização da amostra. Uma segunda tensão é induzida, de forma similar, nas bobinas de referência (6) por uma amostra de referência (4) (magnete). Uma vez que a amostra e a amostra de referência são acionadas de forma síncrona pelo suporte comum, a frequência e fase são as mesmas e a amplitude podem ser relacionadas

diretamente. Assim, de acordo com este procedimento, as medições são independentes da amplitude e da frequência de vibração.

A caracterização magnética, nomeadamente a medição da suscetibilidade magnética foi realizada recorrendo a um magnetómetro de amostra vibrante (MAV) da *Cryogenic* disponível no Departamento de Física da Universidade de Aveiro. As medidas de suscetibilidade e histerese magnética, foram realizadas nas amostras tendo sido feita a seguinte sequência experimental:

1. Inicialmente, as medidas foram feitas em condições *zero-field-cooled* (ZFC), isto é, a amostra foi arrefecida até 5 K (temperatura mínima) sem campo magnético aplicado. Posteriormente, foi aquecida a amostra até 300 K, sujeita a um campo magnético (H) de 1 kOe;
2. À temperatura ambiente, 300 K, foram feitas medições de magnetização (M) vs. campo magnético (H);
3. Posteriormente, as medidas do *field-cooled* (FC) foram realizadas, isto é, estando a amostra a 300 K, esta foi submetida a um campo magnético, 1 kOe, até atingir novamente os 5 K de temperatura;
4. A 5 K, foram feitas as medidas de M vs. H .

CAPÍTULO II – Apresentação e Discussão dos resultados

II.1. Preparação de pós por reação de estado sólido (RES)

II.1.1. Ferrite de lítio

II.1.1.1 Análise estrutural

De acordo com os resultados da análise térmica diferencial (Figura II.1) foram feitos tratamentos térmicos aos pós, discos e cilindros a temperaturas de patamar compreendidas entre 200 e 1400 °C, usando o perfil térmico descrito no subcapítulo I.3.

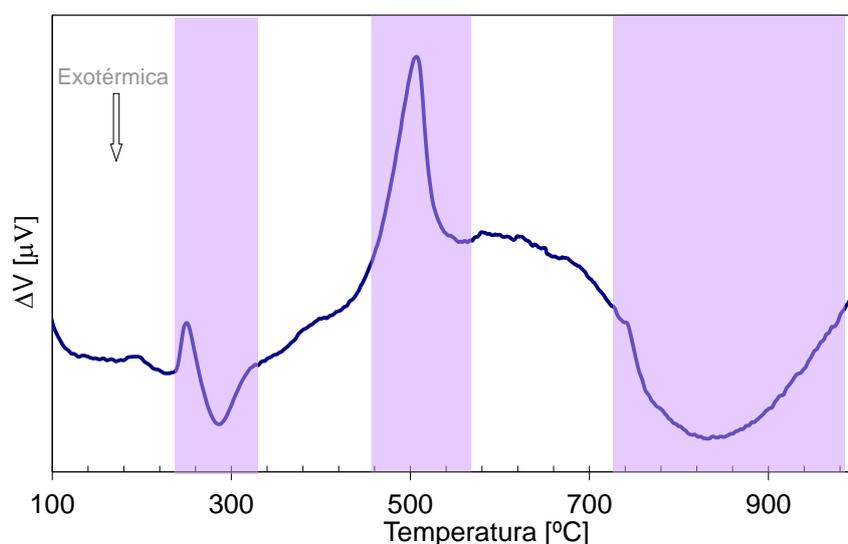
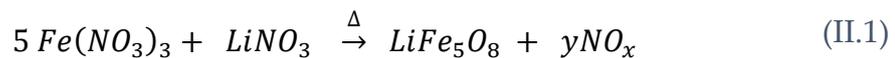


Figura II.1 – Análise térmica diferencial dos pós obtidos da RES dos nitratos de ferro e de lítio.

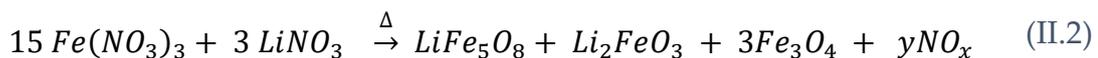
Na figura II.2 é mostrado o difractograma de raios-X das amostras em pó tratadas termicamente. Salienta-se que os espectros das amostras na forma de discos e cilindros é análogo ao do pó tratado à mesma temperatura. Dos espectros verifica-se que a amostra tratada a 200 °C mostra a presença da fase cristalina de nitrato de lítio, que desaparece com o incremento da temperatura de tratamento térmico. As amostras tratadas a 200 °C e 400 °C apresentam, como maioritária, a fase cristalina α -Fe₂O₃. A não detecção da fase cristalina de nitrato de lítio, ou uma outra qualquer

contendo íons de lítio, na amostra tratada a 400 °C, sugere a existência de uma fase amorfa. Este resultado também revela que o processo de moagem, através do programa descrito no subcapítulo I.2., não induz a formação de novas fases cristalinas antes do tratamento térmico.

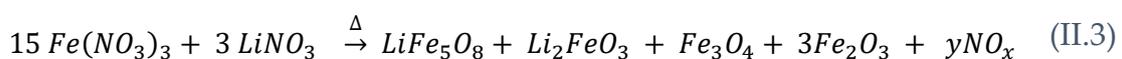
A fase cristalina de ferrite de lítio (LiFe_5O_8) é inicialmente encontrada na amostra tratada termicamente a 600 °C, embora os picos de difração mais intensos desse espectro sejam atribuídos à fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. O mesmo se passa com a amostra tratada a 1000 °C, todavia com maior evidência da presença da fase de ferrite de lítio o que indica a existência de uma reação entre $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e íons Li^+ presentes na fase amorfa. Nas amostras com tratamentos térmicos a 1050, 1100 e 1150 °C, todos os picos de difração são atribuídos à fase cristalina de ferrite de lítio, formada de acordo com o descrito na equação (II.1):



Na amostra tratada a 1200 °C, para além do pico atribuído à ferrite de lítio, é também detetada a fase de ferrato de lítio (Li_2FeO_3). A presença desta fase pode ser explicada através da reação química descrita pela equação (II.2) onde os picos de difração correspondentes a Fe_3O_4 também estão presentes.



Na amostra tratada a 1400 °C, para além dos picos característicos das fases cristalinas magnetite (Fe_3O_4), ferrite de lítio e ferrato de lítio existem picos largos característicos da fase de hematite. Esta deteção pode ser explicada através da reação química descrita pela equação (II.3). Nesta amostra a fase cristalina maioritária é atribuída ao ferrato de lítio que apresenta picos de difração bastante intensos.



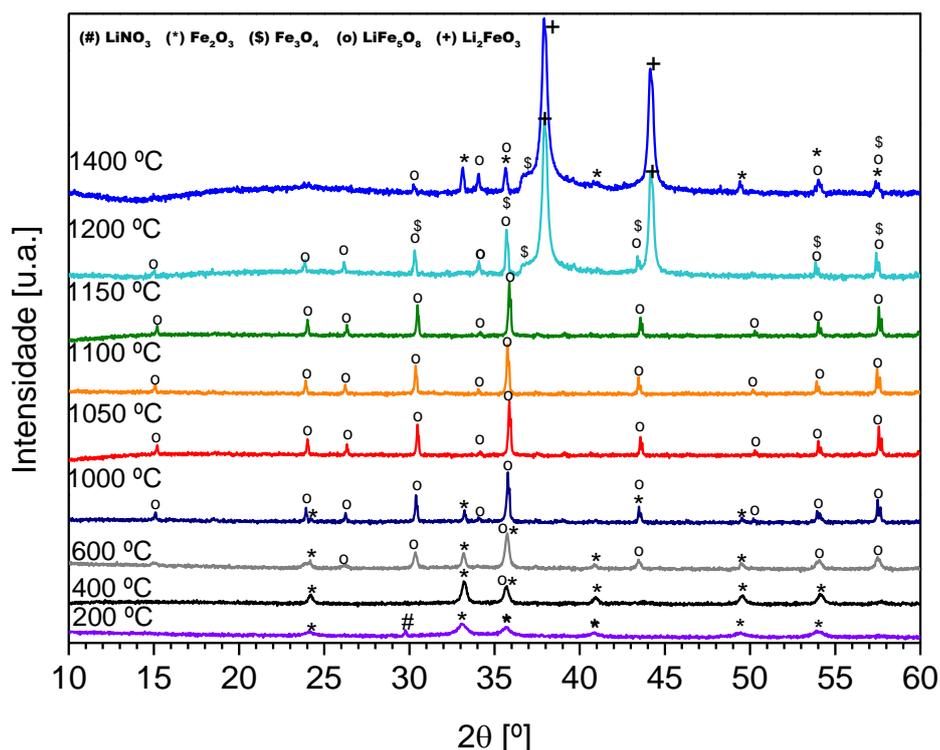


Figura II.2 – Difractograma das amostras tratadas termicamente entre 200 e 1400 °C.

De acordo com o trabalho de Wolska et al. (Wolska et al., 2001), a fase desordenada de ferrite de lítio (β -LiFe₅O₈), com grupo espacial $Fd\bar{3}m$, pode ser obtida para tratamentos térmicos acima de 1000 °C. De acordo com os nossos resultados (Figura II.2), a fase cristalina de ferrite de lítio foi detetada a partir de 400 °C. Salienta-se o facto da fase detetada ser a ordenada (α -LiFe₅O₈), pertencente ao grupo espacial $P4_132/P4_332$.

Para determinar o tamanho da cristalite, L_c , da fase cristalina de ferrite de lítio, foi utilizado o método de Debye-Scherrer, através da equação:

$$L_c = \frac{N \lambda}{\beta_1 \cos\theta} \quad (\text{II.4})$$

em que $\beta_1 = \sqrt{W_{exp}^2 - W_{inst}^2}$ está relacionado com a diferença dos valores da largura a meia altura do picos de difração experimentais, W_{exp} , e dos correspondentes para o padrão de calibração com LaB₆, W_{inst} , λ é o comprimento de onda dos Raios X, θ é o ângulo de difração e N é um fator numérico frequentemente referido como fator de forma da cristalite (Jones, 1938; Patterson,

1939). De acordo com a literatura, se não houver informação acerca deste parâmetro de forma, o valor de $N=0.9$ pode considerar-se uma boa aproximação (Devesa, Graça, Henry, & Costa, 2015). Substituindo os dados relevantes da medição da DRX, os tamanhos médios de cristalite e as barras de erros são mostrados na figura II.3.

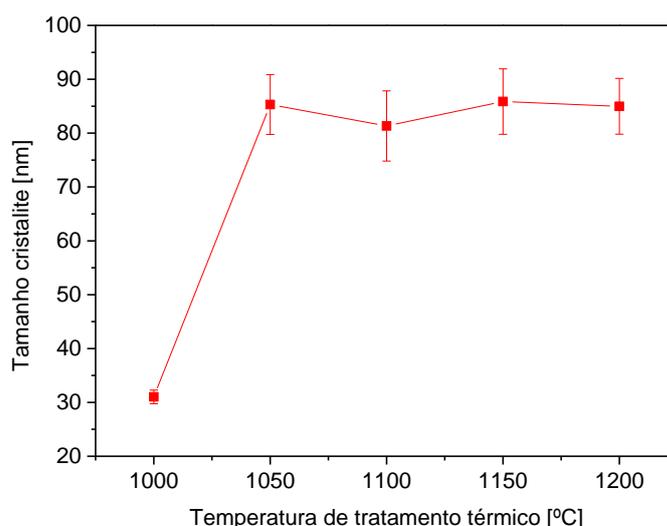


Figura II.3 – Tamanho de cristalite da fase cristalina LiFe_5O_8 nas amostras tratadas termicamente a 1000, 1050, 1100, 1150 e 1200 °C.

Um tamanho de cristalite de aproximadamente 85 ± 6 nm é obtido nas amostras tratadas termicamente a 1050, 1100, 1150 °C, em que só está presente a fase cristalina de LiFe_5O_8 , e também na amostra tratada a 1200 °C onde existe mais do que uma fase cristalina. A amostra tratada a 1000 °C, contendo as fases cristalinas de ferrite de lítio e hematite é a que evidencia um menor tamanho de cristalite associada à fase de ferrite de lítio, 31 ± 1 nm.

As amostras que apresentam LiFe_5O_8 como fase cristalina principal, ou seja, tratadas termicamente a temperaturas entre 400 e 1400 °C, também foram analisadas usando a espectroscopia Raman (Figura II.4). A Tabela II.1 resume todos os picos observados.

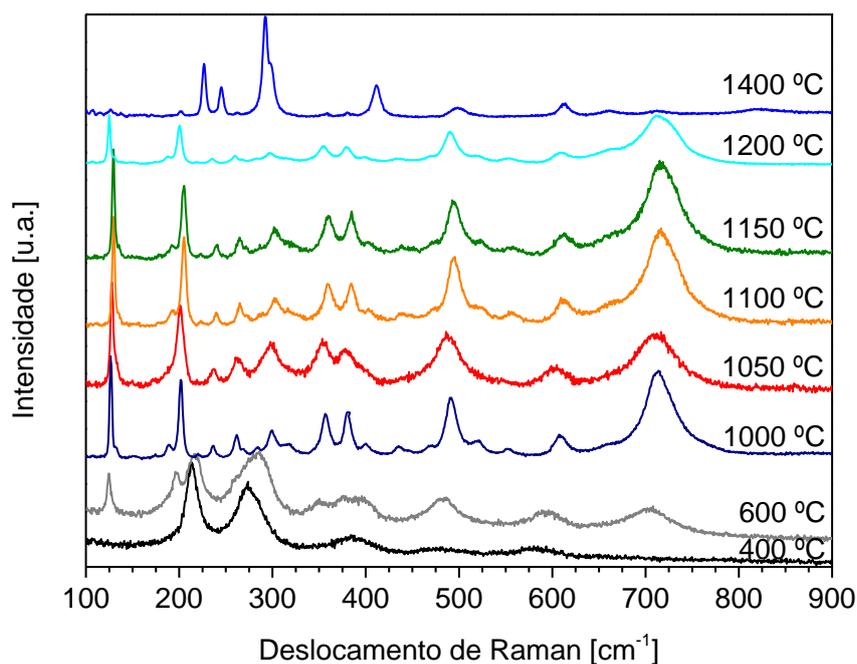


Figura II.4 – Espectro de Raman das amostras com tratamento térmico entre 400 e 1400 °C.

De acordo com os espectros de Raman, todas as amostras mostram os modos de vibração característicos das fases de ferrite de lítio ordenadas e desordenadas. Para as amostras tratadas a temperaturas entre 1000 e 1400 °C, os picos de vibração de 199-206 e 237-241 cm^{-1} indicam a presença da fase ordenada de ferrite de lítio, $\alpha\text{-LiFe}_5\text{O}_8$ (Cook & Manley, 2010). Todos os picos vibracionais da fase LiFe_5O_8 são apresentados na Tabela II.1. Nas amostras tratadas termicamente a 600 °C, 1000 °C e 1400 °C, além dos modos vibracionais que marcam a presença de ferrite de lítio, os modos vibracionais característicos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ também estão presentes (Nasibulin et al., 2009). De acordo com os espectros de Raman, e para a amostra tratada termicamente a 1200 °C, cruzando com os resultados DRX, podemos inferir sobre os modos de vibração do ferrato de lítio (Li_2FeO_3). A atribuição de modos de vibração relacionados com a ferrite de lítio e com a magnetite (Fe_3O_4) (Shebanova & Lazor, 2003) também foi feita. No caso particular do ferrato de lítio é interessante focar a existência de três bandas características, a banda de vibração com maior intensidade está centrada em 125 cm^{-1} e as bandas a 437 e 523 cm^{-1} que apresentam menor intensidade.

Tabela II.1- Identificação dos picos de Raman para todas as amostras de acordo com as referências bibliográficas: (a) Wolska et al. 2001; Cook & Manley 2010; (b) Nasibulin et al. 2009.

Temperatura dos tratamentos térmicos [°C]								Atribuição
400	600	1000	1050	1100	1150	1200	1400	
						125	125	Li ₂ FeO ₃
	126	126	128	130	130			LiFe ₅ O ₈
							137	α-Fe ₂ O ₃
		170	170	170	172	171		LiFe ₅ O ₈
						188		Fe ₃ O ₄ ^(b)
		195		196	195			LiFe ₅ O ₈
	199	202	201	206	206	201	202	α-LiFe ₅ O ₈ ^(a)
214	217							α-Fe ₂ O ₃ ^(b)
		223	220	226	221		226	LiFe ₅ O ₈
		237	239	241	241	239	245	α-LiFe ₅ O ₈ ^(a)
		263	267	266	267	262	262	α-LiFe ₅ O ₈ ^(a) β-LiFe ₅ O ₈ ^(a)
274	287	286					292	α-Fe ₂ O ₃ ^(b)
						298	298	Fe ₃ O ₄ ^(b)
		300	301	306	305	301		α-LiFe ₅ O ₈ ^(a) β-LiFe ₅ O ₈ ^(a)
		320						α-LiFe ₅ O ₈ ^(a) β-LiFe ₅ O ₈ ^(a)
	353	358	358	361	362	357	357	α-LiFe ₅ O ₈ ^(a) β-LiFe ₅ O ₈ ^(a)
388	379	383	382	386	385	382	380	α-LiFe ₅ O ₈ ^(a) β-LiFe ₅ O ₈ ^(a)
	400	405		407	410	409	410	α-LiFe ₅ O ₈ ^(a) β-LiFe ₅ O ₈ ^(a)
						437		Li ₂ FeO ₃
		439		438	441			α-LiFe ₅ O ₈ ^(a) β-LiFe ₅ O ₈ ^(a)
		475		475	475	473		α-LiFe ₅ O ₈ ^(a) β-LiFe ₅ O ₈ ^(a)
486	489	492	492	496	496	494	498	α-LiFe ₅ O ₈ ^(a) β-LiFe ₅ O ₈ ^(a)
		523		526	526	523		LiFe ₅ O ₈
		555		560	558	558		α-LiFe ₅ O ₈ ^(a) β-LiFe ₅ O ₈ ^(a)
590								Não identificado
	603							Não identificado
		611	610	612	614	612	613	α-LiFe ₅ O ₈ ^(a) β-LiFe ₅ O ₈ ^(a)
		663		660	660		661	α-LiFe ₅ O ₈ ^(a)
						668		Fe ₃ O ₄ ^(b)
	707	715	719	719	719	718		α-LiFe ₅ O ₈ ^(a) β-LiFe ₅ O ₈ ^(a)

II.1.1.2 Análise morfológica

Na análise morfológica das amostras (Figura II.5) verifica-se um aumento do tamanho das partículas, de aproximadamente 100 nm para amostra tratada a 400 °C, para 4 µm aproximadamente, na amostra tratada a 1400 °C.

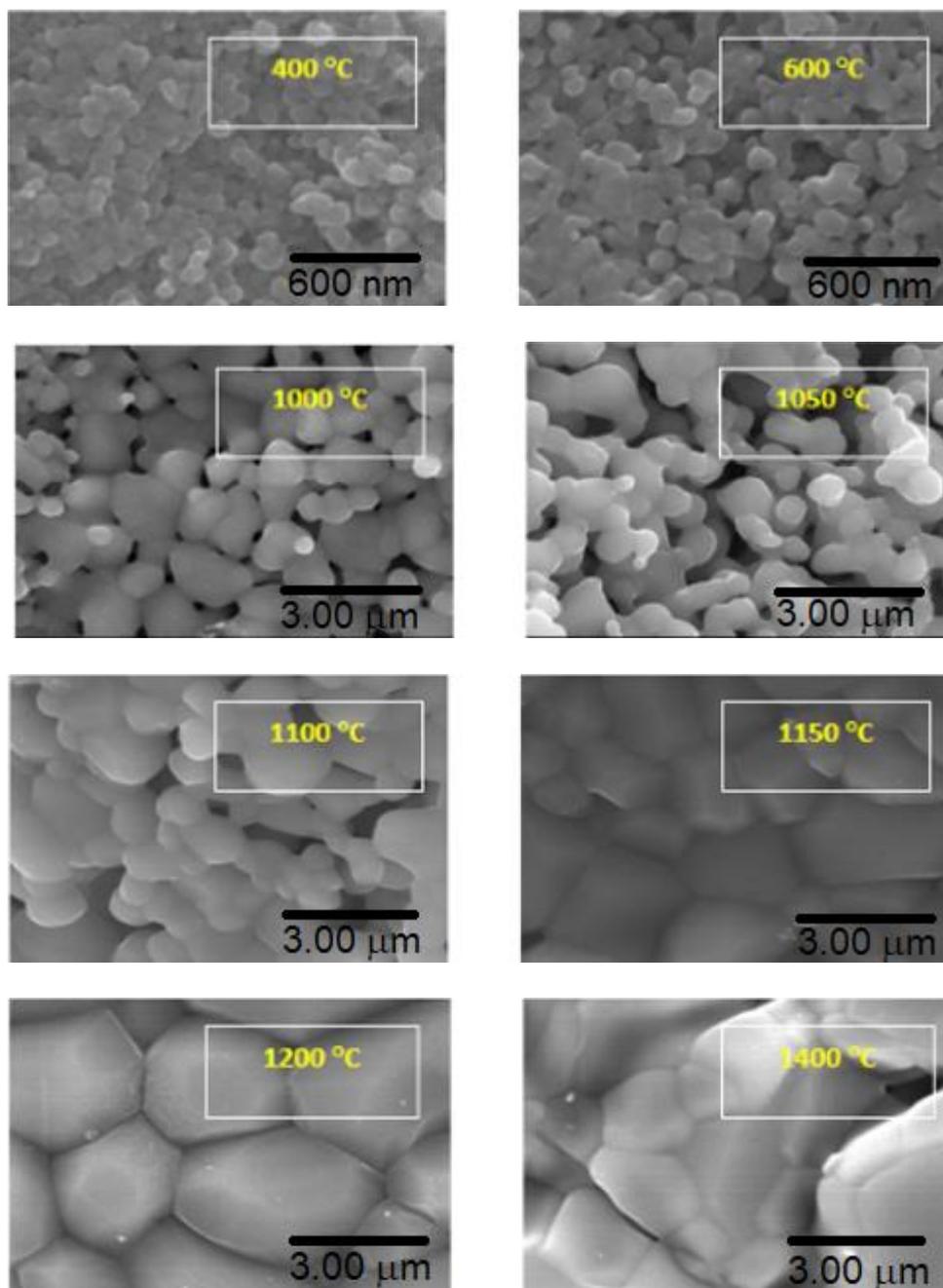


Figura II.5 – Micrografias das amostras tratadas termicamente de 400 °C a 1400 °C.

A agregação dos grãos quasi-esféricos, relacionados com a fase cristalina de Fe_2O_3 , com o aumento da temperatura de tratamento térmico é observada. A formação da fase LiFe_5O_8 apresenta diferente microestrutura, com a evidência de grãos com um hábito prismático que são claramente visíveis na amostra tratada a $1150\text{ }^\circ\text{C}$. Na amostra tratada a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ é visível a formação de pequenos grãos ligados aos grãos prismáticos. Como a forma desses grãos é aproximadamente esférica, pode ser atribuída à formação de Fe_2O_3 , uma vez que esta forma é a mesma que a presente nas amostras tratadas a baixas temperaturas. Esta agregação às partículas prismáticas também parece aparecer na amostra tratada a $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Estes resultados vão de encontro aos obtidos pelas técnicas de DRX e Raman.

II.1.1.3 Caracterização elétrica

II.1.1.3.1 Região de baixas frequências

As medidas elétricas foram efetuadas nas amostras tratadas termicamente entre 400 e $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Analisando o comportamento da condutividade ac, σ_{ac} , com a temperatura verifica-se que este pode ser descrito segundo o modelo de Arrhenius, traduzido através da expressão:

$$\sigma_{ac} = \sigma_{0_{ac}} \exp\left(-\frac{E_a(ac)}{K_B T}\right) \quad (\text{II.5})$$

em que, $\sigma_{0_{ac}}$ é um fator pre-exponencial e K_B a constante de Boltzmann e T a temperatura. A Figura II.6 mostra a dependência da energia de ativação, $E_a(ac)$, e da condutividade ac, σ_{ac} , com a temperatura de tratamento térmico. Conforme se pode verificar, para as amostras tratadas a 1000 , 1050 , 1100 e $1150\text{ }^\circ\text{C}$ existe uma concordância nos resultados obtidos da condutividade ac e da energia de ativação ac, i.e., no aumento/diminuição da condutividade verifica-se a diminuição/aumento da respetiva energia de ativação.

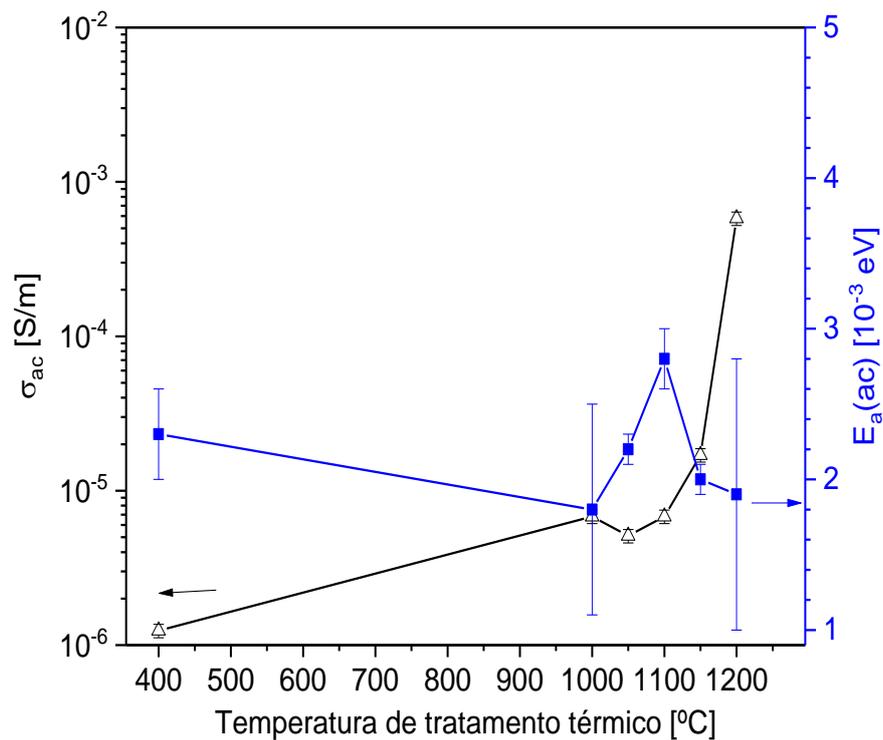


Figura II.6 – Dependência da energia de ativação ac, $E_a(ac)$, e condutividade ac, σ_{ac} , com a temperatura de tratamento térmico, a 300 K e 100 kHz.

A dependência da parte real da permitividade complexa, e da parte imaginária da permitividade complexa, a uma temperatura constante de 300 K, com a frequência é mostrada na figura II.7. A amostra tratada a 1200 °C apresenta os valores mais elevados de ϵ' , mas os resultados de ϵ'' não são adequados para o uso pretendido devido às elevadas perdas ($\tan \delta = 1.12$ a 300 K e 1 kHz). Por outro lado, as amostras com tratamentos térmicos a 1050, 1100 e 1150 °C possuem elevada constante dielétrica e baixas perdas nas mesmas condições de temperatura e frequência: 0.86, 0.40 e 0.84, respetivamente. O aumento da parte real da permitividade complexa com a temperatura de tratamento térmico deve-se às mudanças estruturais e morfológicas observadas, nomeadamente a existência da fase de ferrite de lítio, como fase maioritária, promovendo assim um aumento da constante dielétrica e por outro lado o aumento do tamanho da cristalite, que estimula o aumento do tamanho das partículas observadas por MEV (Figura II.3).

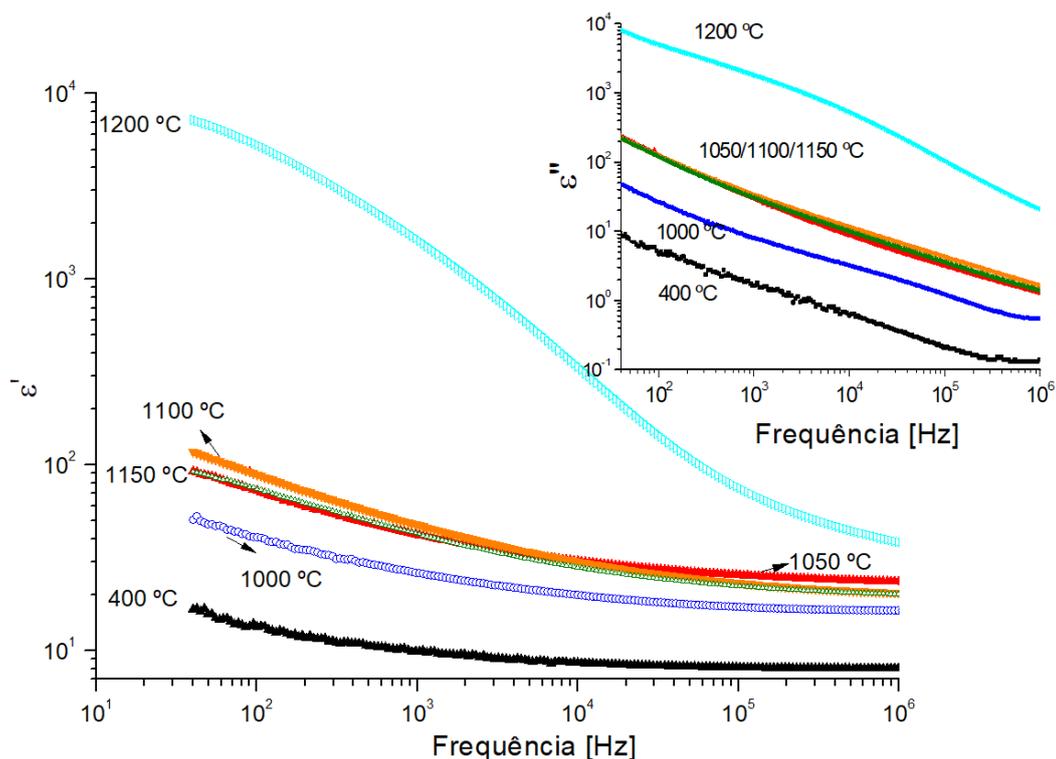


Figura II.7 – Dependência da permissividade complexa com a frequência a 300 K.

Nesta série de amostras, o tamanho da cristalite é máximo para as tratadas a 1050, 1100, 1150 e 1200 °C, o que contribui para o observado aumento da constante dielétrica. Este comportamento também foi verificado por Shitre et al. e Singh et al. (Shitre, Kawade, Bichile, & Jadhav, 2002; Singh, Goel, Mendiratta, Thakur, & Prakash, 2002) em diversas ferrites.

O formalismo módulo dielétrico, definido matematicamente por $M^* = \frac{1}{\epsilon^*}$, e proposto por Macedo et al. (Macedo, Moynihan, & Bose, 1972) foi utilizado para estudar a resposta dielétrica. Este formalismo minimiza o efeito das interfaces dos eletrodos, a baixas frequências, ou enfatiza pequenas contribuições, na região de mais altas frequências, otimizando a caracterização dos processos de relaxação. A figura II.8 mostra a dependência com a frequência da parte imaginária do módulo, M'' , para a amostra tratada termicamente a 1050 °C.

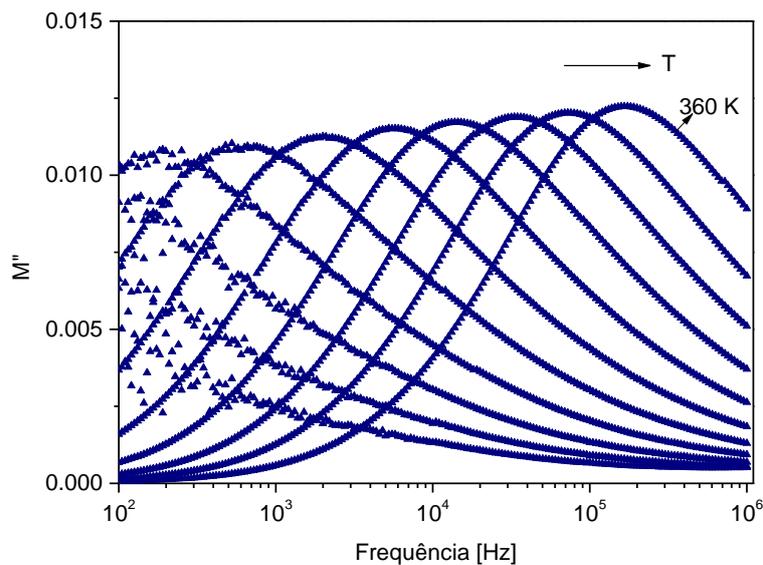


Figura II.8 – Parte imaginária do Modulus, M'' , para a amostra tratada a 1050 °C, no intervalo de temperaturas entre 260-360 K, $\Delta T=10$ K.

Deve ser referido que em todas as amostras contendo a fase cristalina de ferrite de lítio, o comportamento do M'' em função da frequência é semelhante. Assim, verifica-se a existência de um processo de relaxação dielétrica, cujo máximo se desloca para frequências superiores com o aumento da temperatura de medição. A representação de Nyquist, usando este formalismo, mostra a existência de um semicírculo com o seu centro abaixo do eixo de M' (eixo das abcissas) o que indica a existência de uma distribuição de tempos de relaxação.

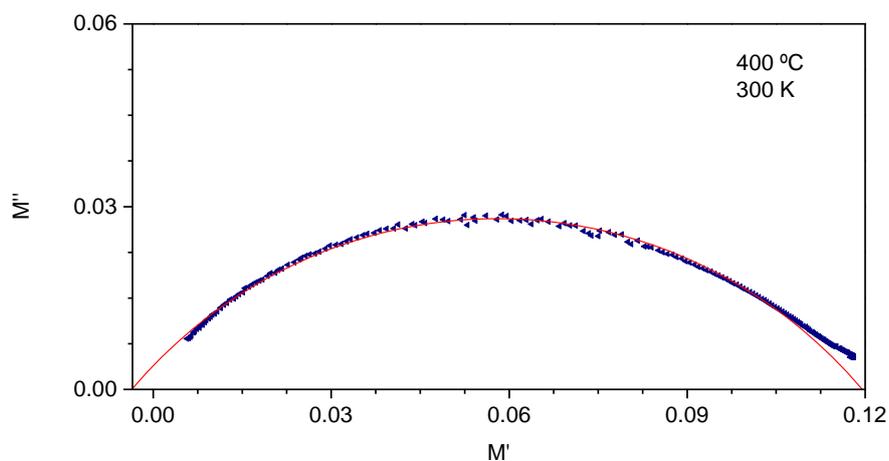


Figura II.9 – Gráfico de Nyquist para a amostra tratada a 400 °C, à temperatura de 300 K.

A Figura II.10 mostra a evolução da frequência de relaxação com a temperatura, para a amostra tratada termicamente a 1050 °C. Relativamente ao tempo de relaxação, τ , (Figura II.10 *inset*) este diminui com o aumento da temperatura, tal como era esperado.

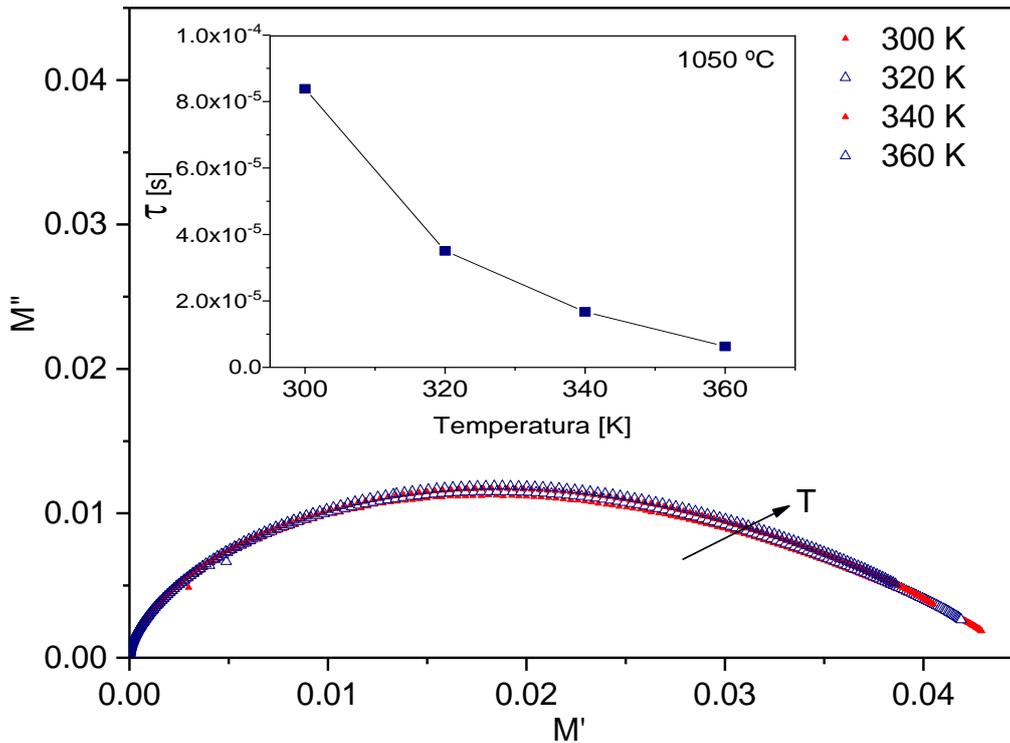


Figura II.10 – Gráfico de Nyquist para a amostra tratada termicamente a 1050 °C numa gama de temperaturas entre 300 e 360 K. Gráfico *inset*- Variação do tempo de relaxação com a temperatura.

O perfil mostrado na Figura II.10 indica, para todas as temperaturas, que um decaimento exponencial simples, correspondente a um relaxamento do tipo de Debye, não é apropriado para descrever estes fenómenos de relaxação. Este deve ser substituído por um modelo que considere a existência de uma distribuição de tempos de relaxação. Foi usado o formalismo módulo dielétrico, M^* , representado matematicamente pela expressão (Macedo et al., 1972):

$$M^* = M_\infty + \frac{\Delta M}{(1 + (i\omega\tau_M)^{\alpha_M})^{\beta_M}} \quad (\text{II.6})$$

Na equação (II.6) se os parâmetros α_M e β_M forem iguais a 1 significa que se está perante o modelo de Debye. De acordo com os resultados, $\beta_M = 1$ e $\alpha_M \neq 0$, o

modelo adequado para caracterizar estes processos de relaxação é o de Cole-Cole (Cole & Cole, 1941). Nesta função de ajuste, o parâmetro α_M está compreendido entre 0 e 1, refletindo a interação dipolar do sistema, ΔM é a força de relaxação no formalismo modulo dielétrico e τ_M o tempo de relaxação.

Utilizando o modelo Cole-Cole, verifica-se que para todas as amostras o parâmetro α_M , aumenta com a temperatura (Figura II.11). A título de exemplo, este parâmetro aumenta de 0.44 para 0.50 na amostra tratada a 400 °C e de 0.57 para 0.70 na amostra de 1200 °C. Para a força de relaxação da função modulo, ΔM , o comportamento é inverso do parâmetro α_M , diminuindo com a temperatura (Figura II.11).

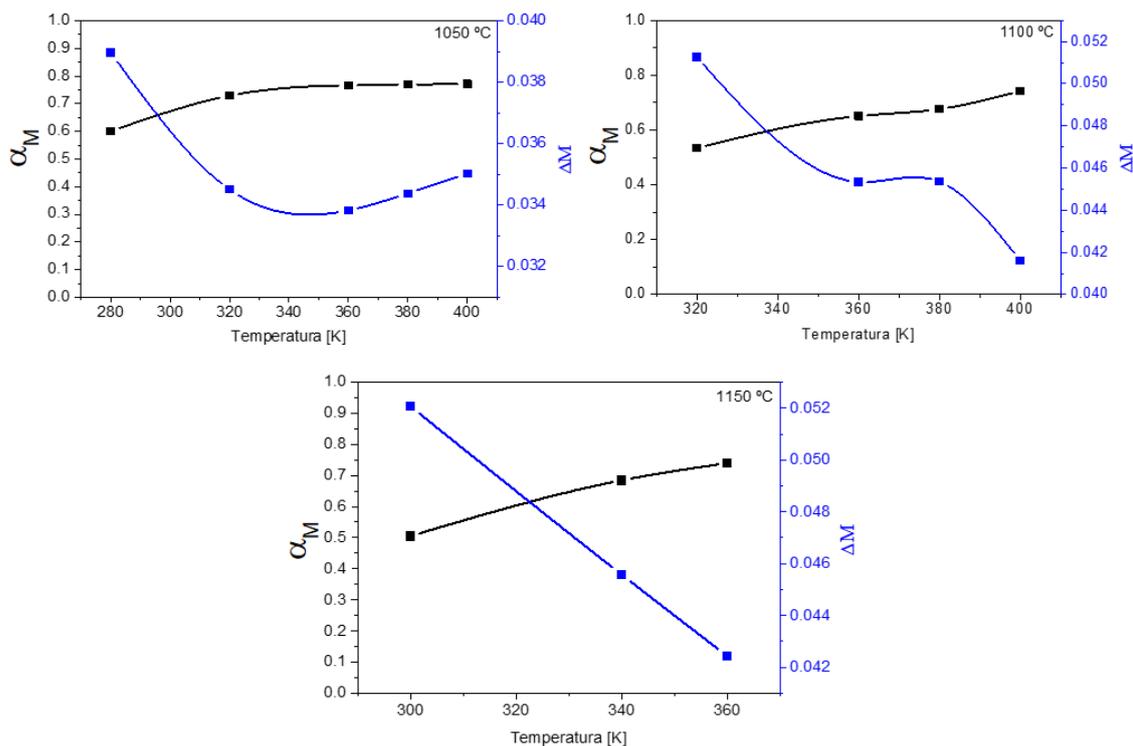


Figura II.11 – Dependência do parâmetro α com a temperatura, das amostras tratadas termicamente a 1050, 1100 e 1150 °C.

A figura II.12, obtida após análise do mapa de relaxação, mostra que a dependência da frequência de relaxação com o inverso da temperatura pode ser analisada com base na equação de Arrhenius (equação (I.47)).

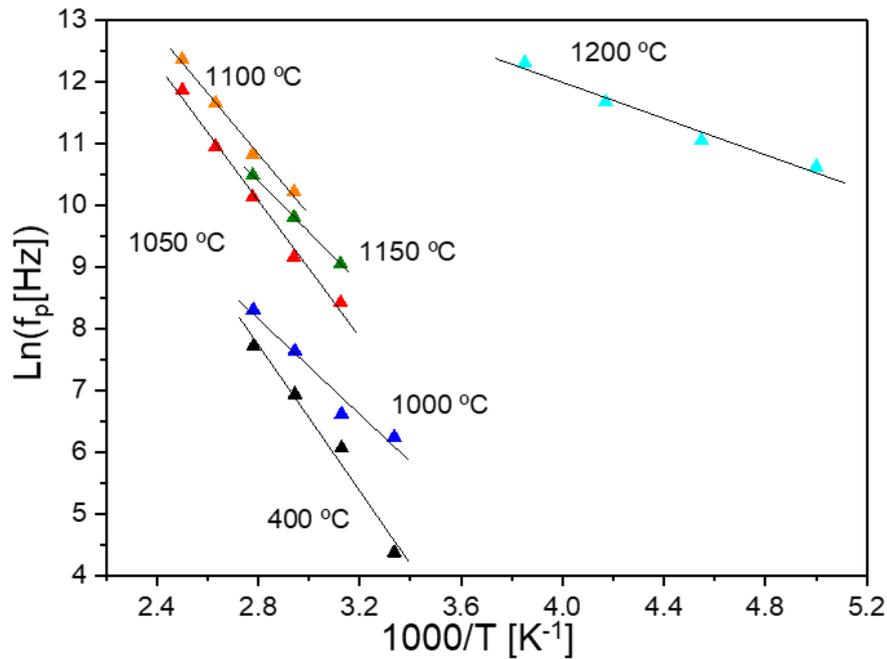


Figura II.12 – Dependência da frequência de relaxação com o inverso da temperatura para todas as amostras.

Em termos gerais, a energia de ativação do processo de relaxação diminui com a temperatura de tratamento térmico. Esta tendência pode estar relacionada com alterações estruturais, uma vez que, a energia de ativação diminui nas amostras que contém a fase cristalina de ferrite de lítio. Relativamente à condutividade ac, σ_{ac} , é observada a mesma tendência em termos de energia de ativação (Figura II.6). Os valores da energia de ativação do processo de relaxação encontram-se registados na Tabela II.2.

Tabela II.2- Energia de ativação do processo de relaxação para todas as amostras.

Temperatura de tratamento térmico [°C]	$E_a \pm \Delta E_a$ [eV]
400	0.51 ± 0.03
1000	0.33 ± 0.04
1050	0.48 ± 0.03
1100	0.42 ± 0.03
1150	0.357 ± 0.001
1200	0.13 ± 0.01

II.1.1.3.2 Condutividade dc (σ_{dc})

A dependência da condutividade dc, σ_{dc} , com a temperatura, apresenta um comportamento que pode ser descrito pela equação de Arrhenius, traduzido pela expressão:

$$\sigma_{dc} = \sigma_{0dc} \exp\left(-\frac{E_a(dc)}{K_B T}\right) \quad (\text{II.7})$$

A figura II.13 mostra o ajuste dos dados experimentais das amostras tratadas termicamente às temperaturas de 400, 1000, 1100 e 1200 °C.

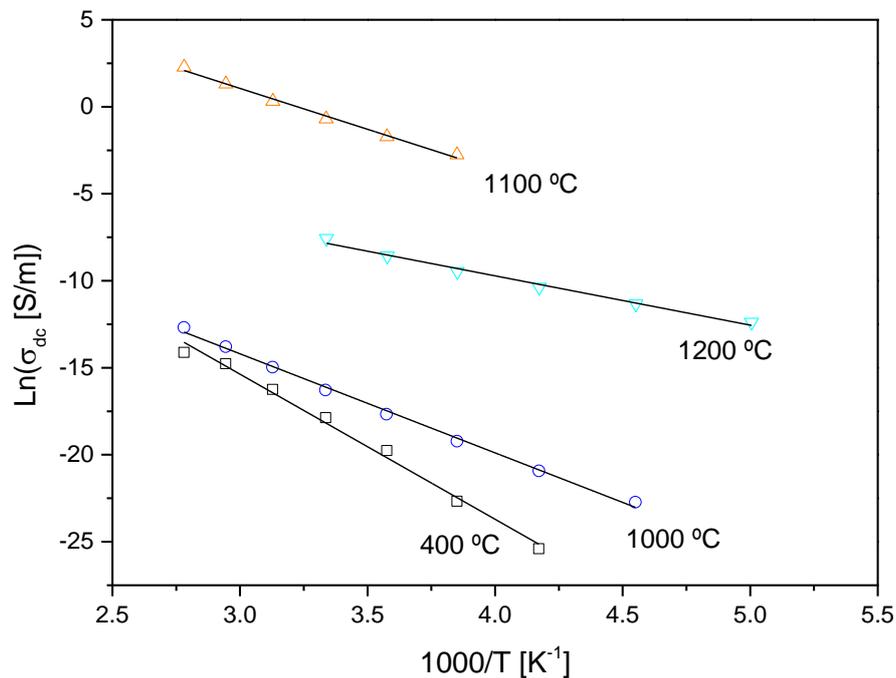


Figura II.13 – $\text{Ln}(\sigma_{dc})$ versus $1000/T$.

Observa-se que o máximo da condutividade é obtido para a amostra tratada termicamente a 1100 °C, e que, de acordo com o difractograma de raios X, apenas contém a fase LiFe_5O_8 . Para as outras amostras, que para além da fase de ferrite de lítio também contém hematite, a condutividade aumenta com a temperatura de tratamento térmico. Nessas amostras a energia de ativação diminui. Este comportamento pode ser explicado pela diminuição da fase cristalina hematite com o aumento da temperatura de tratamento térmico até 1100 °C. A inferior condutividade da amostra tratada a 1200 °C, em comparação com a tratada a 1100 °C, deve ser relacionada com a presença de uma segunda fase cristalina, a fase de

ferrato de lítio. Fazendo uma comparação dos resultados das condutividades e energias de ativação, regimes ac e dc (Tabela II.3), verifica-se que para cada amostra, a energia de ativação dc é sempre superior à energia de ativação ac, tal como é esperado obter.

Tabela II.3- Comparação dos valores de energia de ativação, ac e dc, para cada amostra.

Temperatura de tratamento térmico [°C]	$E_a(ac) \pm \Delta E_a(ac)$ [eV]	$E_a(dc) \pm \Delta E_a(dc)$ [eV]
400	0.0023 ± 0.0003	0.0075 ± 0.0007
1000	0.0018 ± 0.0007	0.00187 ± 0.00005
1050	0.0022 ± 0.0001	
1100	0.0028 ± 0.0002	0.0041 ± 0.0002
1150	0.0020 ± 0.0001	
1200	0.0019 ± 0.0009	0.00254 ± 0.00002

II.1.1.3.3 Região de micro-ondas

As permitividades complexas foram obtidas usando as equações (I.23) e (I.24). Os valores para o cálculo de $\Delta f = f_0 - f_m$ e de $\Delta\left(\frac{1}{Q}\right) = \frac{1}{Q_m} - \frac{1}{Q_0}$ foram determinados através do ajuste dos dados experimentais utilizando uma função de Lorentz (Figura II.14).

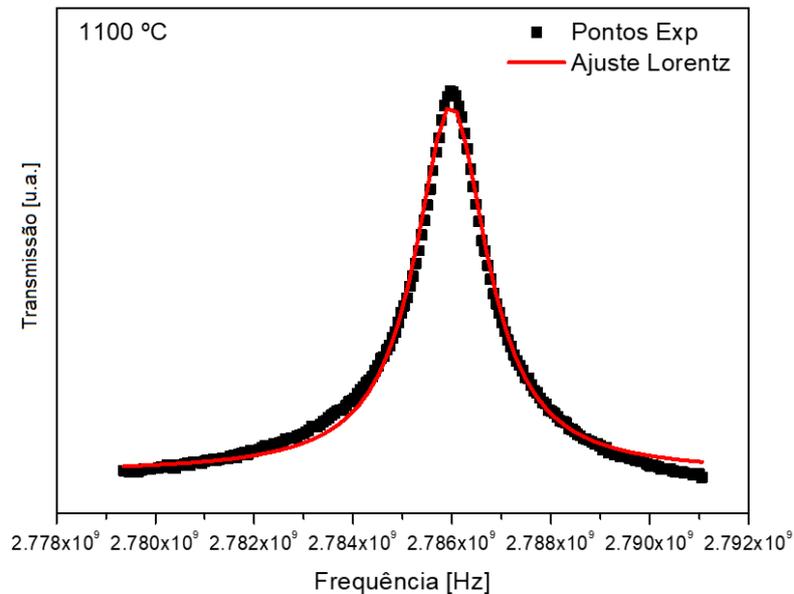


Figura II.14 – Ajuste dos pontos experimentais obtidos na cavidade de 2.7 GHz, para a amostra tratada termicamente a 1100 °C.

A figura II.15 mostra a resposta em frequência, de cada uma das cavidades, para as amostras em estudo.

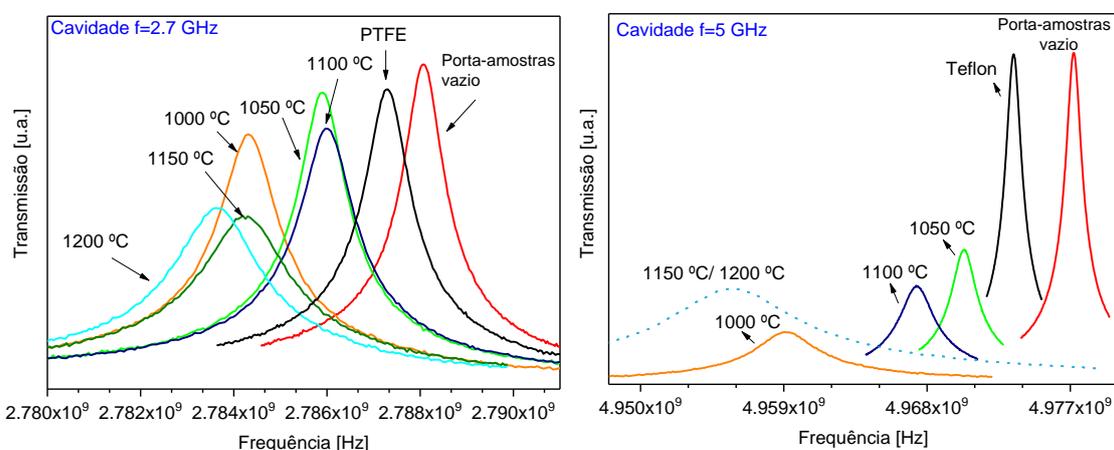


Figura II.15 – Transmissão das cavidades de 2.7 e 5 GHz para amostras.

Estabelecendo um paralelo entre os resultados obtidos na região de baixas frequências (Figura II.7) e micro-ondas (Figura II.16) verificou-se que a tendência é a mesma, sendo a amostra tratada a 1200 °C a que possui maior constante dielétrica.

Tabela II.4- ϵ' , ϵ'' e $\tan \delta$, com respectivos erros, à frequência de 2.7 GHz.

	Porta-amostras vazio	PTFE	1000 °C	1050 °C	1100 °C	1150 °C	1200 °C
Diâmetro [mm]		5.100	5.480	5.360	5.077	5.107	5.157
Altura [mm]		7.980	8.000	8.770	7.100	8.137	8.487
Volume [m³]		1.630x10 ⁻⁷	1.887x10 ⁻⁷	1.979x10 ⁻⁷	1.437x10 ⁻⁷	1.667x10 ⁻⁷	1.772x10 ⁻⁷
f [GHz]	2.788	2.787	2.784	2.786	2.786	2.784	2.784
W (largura ½ altura) [MHz]	1.26	1.43	1.95	1.59	1.77	2.69	2.66
Q=f/W (fator Qualidade)	2.21x10 ³	1.95x10 ³	1.43x10 ³	1.75x10 ³	1.57x10 ³	1.04x10 ³	1.05x10 ³
1/Q_m-1/Q₀		5.91x10 ⁻⁵	2.48x10 ⁻⁴	1.18x10 ⁻⁴	1.82x10 ⁻⁴	5.12x10 ⁻⁴	5.02x10 ⁻⁴
Δf [MHz]		0.800	3.800	2.200	2.100	3.900	4.500
Δf / f₀		2.87x10 ⁻⁴	1.36x10 ⁻³	7.89x10 ⁻⁴	7.53x10 ⁻⁴	1.399x10 ⁻³	1.614x10 ⁻³
$\epsilon' \pm 6\%$		2.10	5.51	3.49	4.28	6.25	6.69
$\epsilon'' \pm 10\%$		4.20x10⁻⁴	1.52x10⁻³	6.92x10⁻⁴	1.47x10⁻³	3.56x10⁻³	3.28x10⁻³
$\tan \delta$		2.00x10⁻⁴	2.76x10⁻⁴	1.98x10⁻⁴	3.44x10⁻⁴	5.70x10⁻⁴	4.90x10⁻⁴

Tabela II.5- ϵ' , ϵ'' e $\tan \delta$, com respectivos erros, à frequência de 5 GHz.

	Porta-amostras vazio	PTFE	1000 °C	1050 °C	1100 °C	1150 °C	1200 °C
Diâmetro [mm]		5.100	5.510	5.360	5.180	5.210	5.157
Altura [mm]		8.220	7.950	5.755	7.117	8.157	8.253
Volume [m³]		1.679×10^{-7}	1.896×10^{-7}	1.299×10^{-7}	1.502×10^{-7}	1.739×10^{-7}	1.724×10^{-7}
f [GHz]	4.980	4.973	4.959	4.970	4.967	4.956	4.956
W (largura $\frac{1}{2}$ altura) [MHz]	1.353	1.285	5.290	2.100	2.846	1.083	1.075
Q=f/W (fator Qualidade)	3.679×10^3	3.871×10^3	2.749×10^2	7.214×10^2	5.038×10^2	2.313×10^2	2.314×10^2
$1/Q_m - 1/Q_0$		1.350×10^{-5}	3.366×10^{-3}	1.114×10^{-3}	1.713×10^{-3}	4.052×10^{-3}	4.050×10^{-3}
Δf [MHz]		3.780	18.040	6.890	9.860	21.430	21.420
$\Delta f / f_0$		7.595×10^{-4}	3.625×10^{-3}	1.384×10^{-3}	1.981×10^{-3}	4.306×10^{-3}	4.304×10^{-3}
$\epsilon' \pm 2\%$		2.100	5.650	3.593	4.209	7.022	7.037
$\epsilon'' \pm 10\%$		4.2×10^{-4}	9.273×10^{-2}	4.482×10^{-2}	5.958×10^{-2}	1.217×10^{-1}	1.227×10^{-1}
$\tan \delta$		2.00×10^{-4}	0.016	0.012	0.014	0.017	0.017

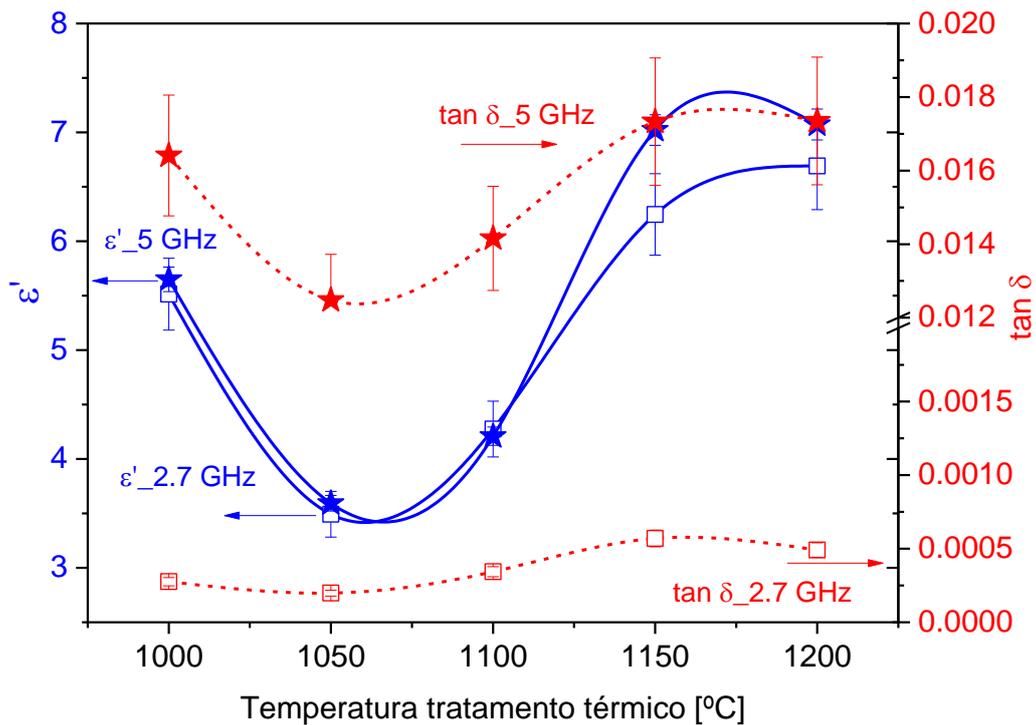


Figura II.16 – ϵ' e $\tan \delta$ a 2.7 e 5 GHz de frequência.

II.1.1.4 Caracterização magnética

As medidas magnéticas, suscetibilidade e histerese magnética, foram realizadas nas amostras tratadas termicamente a 200, 400, 600, 1000, 1050, 1100, 1150, 1200 e 1400 °C segundo a sequência experimental mostrada no subcapítulo I.3.

II.1.1.4.1 Suscetibilidade magnética

O conhecimento da sequência experimental é importante pois após se medir M vs. H , a 300 K, observa-se um aumento de suscetibilidade magnética nas curvas FC que é atribuído à magnetização remanescente da amostra (Figura II.17).

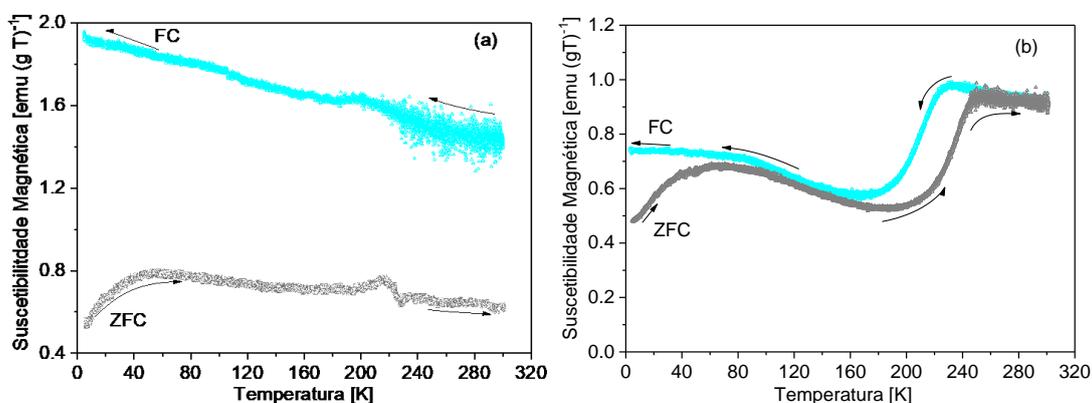


Figura II.17 – Suscetibilidade magnética vs. temperatura, gravada em ZFC e FC com $H=1$ kOe, entre 5 e 300 K, para as amostras com tratamento térmico de (a) 200 °C e (b) 400 °C.

Os resultados da suscetibilidade magnética registados sob ZFC e FC mostram a presença de uma temperatura de bloqueio, T_B , entre 50 e 70 K. Para a amostra tratada a 200 °C (Figura II.17(a)), T_B foi observada através da translação da curva FC para a curva ZFC, onde T_B é a temperatura de separação entre as curvas FC e ZFC. Relativamente à amostra tratada a 400 °C (Figura II.17(b)), T_B é ligeiramente maior, cerca de 70 K. Esta diferença pode ser relacionada com o tamanho das partículas, sendo este maior para a amostra tratada termicamente a 400 °C (Figura II.5).

A dependência da suscetibilidade magnética com a temperatura é mostrada na figura II.18. Com exceção das amostras tratadas a 200 e 400 °C, todas as restantes

amostras apresentam uma diminuição da suscetibilidade magnética com o aumento da temperatura de medição. Este comportamento da dependência da suscetibilidade com a temperatura é esperado pois é característico dos materiais ferrimagnéticos. Esta dependência alterar-se-á para uma ordem não-magnética (característica paramagnética) acima da temperatura de Curie, que para a ferrite de lítio é, de acordo com Iliev et al. (Iliev et al., 2011), 893 K, aproximadamente. Esta propriedade não foi observada porque de acordo com o procedimento experimental adotado, a temperatura máxima de medição foi de 300 K (Figura II.18). Como se pode visualizar na figura II.18, a amostra tratada termicamente a 1200 °C é a que possui maiores valores de suscetibilidade magnética. Conforme observado anteriormente, os padrões de difração DRX das amostras tratadas termicamente a 1050, 1100 e 1150 °C são característicos de uma única fase de ferrite de lítio (Figura II.2). As micrografias de MEV destas amostras (Figura II.5) mostram um aumento do tamanho do grão, aumentando de aproximadamente 100 nm na amostra tratada a 400 °C para 4 µm para amostra tratada a 1400 °C. Este fenómeno promove o aumento da probabilidade de distribuição aleatória de momentos magnéticos e, portanto, um aumento da resposta característica dos materiais magnéticos moles.

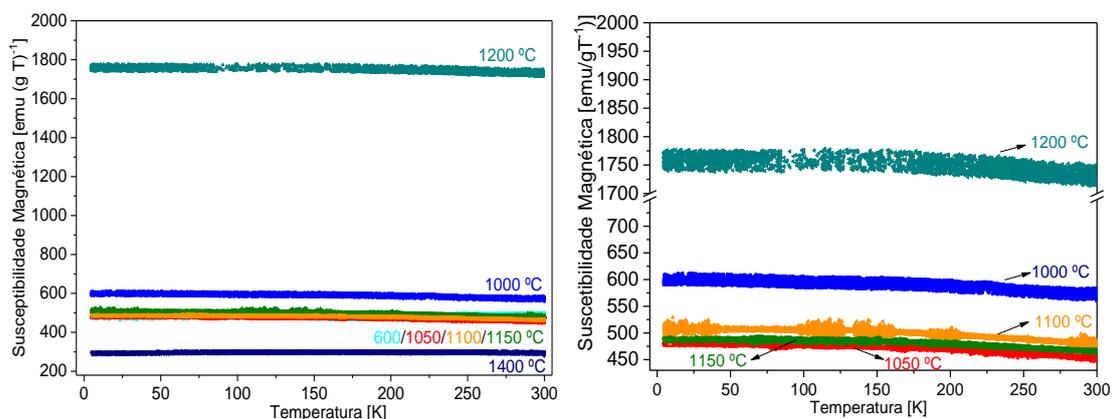


Figura II.18 – Suscetibilidade magnética vs. temperatura, em FC com um campo aplicado de 1 kOe, entre 5 e 300 K.

II.1.1.4.2 Ciclo de histerese magnética

A figura II.19(a) e figura II.19(b) mostram a magnetização versus campo aplicado, medido a 5 K, para todas as amostras. Deve salientar-se que a figura II.19(b) é apresentada apenas para mostrar uma melhor visualização gráfica da magnetização das amostras tratadas entre 1000 e 1200 °C. As amostras tratadas termicamente a 200 e 400 °C apresentam baixa magnetização, devido ao facto da fase principal ser $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, que apresenta fraco ferromagnetismo (Bødker, Hansen, Koch, Lefmann, & Mørup, 2000).

Com base na literatura (Jović et al., 2009; Verma & Joy, 2005b), a magnetização da ferrite de lítio é de cerca de 60 emu/g, valor próximo do obtido nas amostras tratadas entre 1050 e 1150 °C (Figura II.19). A variação da magnetização pode estar relacionada com os resultados de DRX (Figura II.2) e Raman (Figura II.4) que mostram que as amostras tratadas termicamente a temperaturas entre 1000 e 1200 °C possuem a fase ordenada $\alpha\text{-LiFe}_5\text{O}_8$ como fase principal. Muito provavelmente, esta fase de ferrite ordenada foi desenvolvida a partir da reação ativada termicamente entre $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e os iões de lítio "livres" presentes na rede, sugerindo a existência simultânea de fase amorfa, cuja quantidade diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

A presença desta fase de ferrite de lítio também promove o aumento da magnetização (Figura II.19), apresentando um máximo de 73 emu/g, para a amostra tratada a 1200 °C, que é um valor próximo do obtido na literatura (Singh et al., 2002; Singhal & Chandra, 2010) para ferrite de lítio preparada via aerosol. Esta elevada magnetização poderá ser atribuída à formação de Fe_3O_4 ($M_s=92$ emu/g (Mikhaylova et al., 2004)), conforme demonstrado pelos resultados DRX. Nesta amostra, o campo magnético mínimo que a satura é de cerca de 1 kOe, o que significa que esta magnetiza facilmente (Teixeira, Graça, Costa, & Valente, 2014).

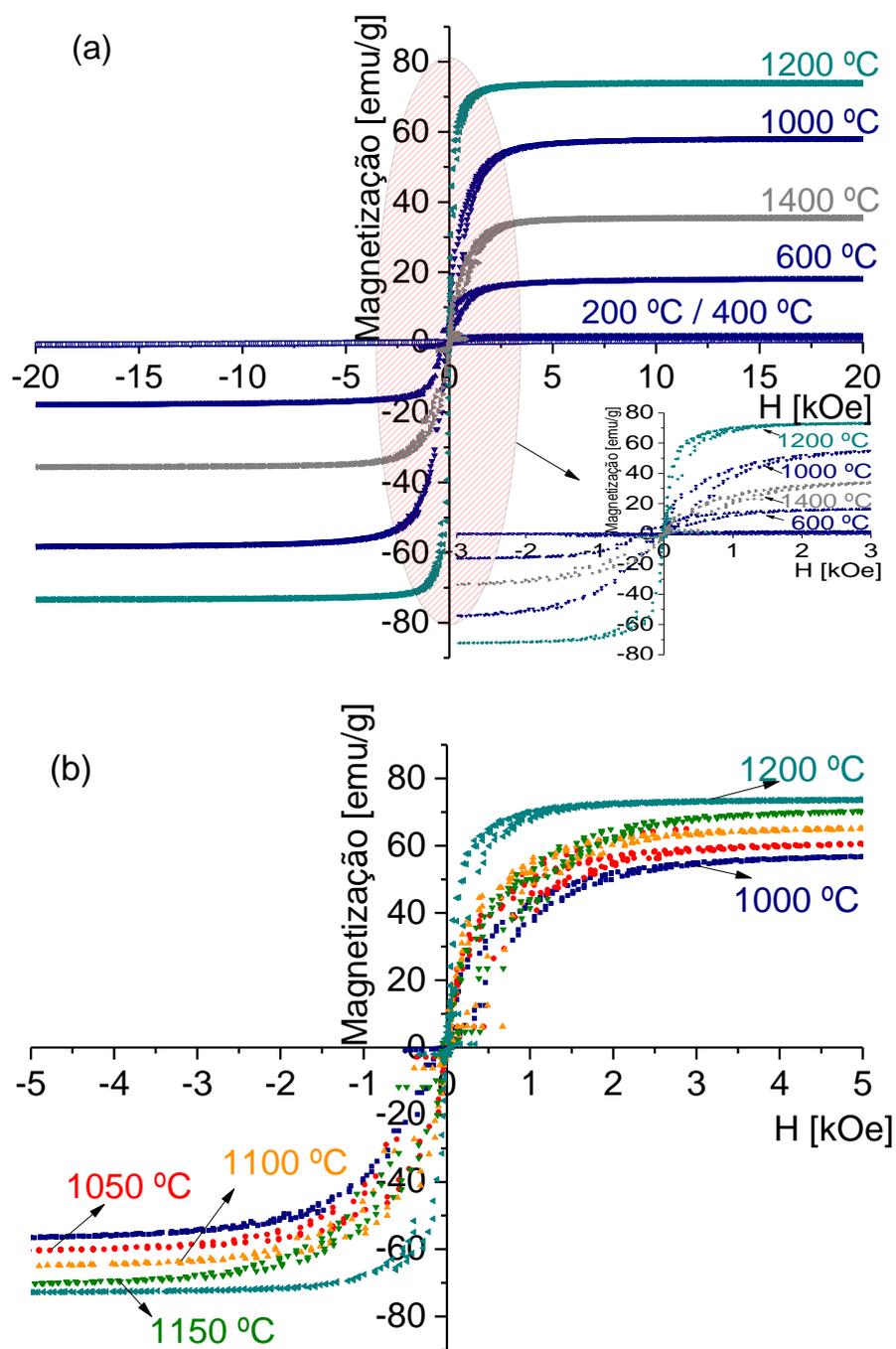


Figura II.19 – Curvas de histerese magnética a 5 K das amostras tratadas termicamente de (a) 200 a 400 °C e (b) 1000 a 1200 °C.

O aumento da temperatura de tratamento térmico para 1400 °C também promove o desenvolvimento de hematite cristalina, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Figura II.2), cuja magnetização de saturação é de cerca de 10 emu/g (Skomski & Coey, 1999; W. W. Wang, Zhu, & Ruan, 2007). Supõe-se que este deve ser o motivo da diminuição da magnetização da amostra tratada a 1200 °C (73 emu/g) para a amostra tratada a 1400 °C (30

emu/g) (Figura II.19). Além disso, a contribuição de Li_2FeO_3 para a magnetização absoluta deve ser menor que a de LiFe_5O_8 de acordo com Hessien et al. (Hessien, 2008), que afirma que o aumento da razão molar entre Fe^{3+} e Li^+ origina valores de magnetização mais baixos. A ferrite de lítio também foi alvo de estudo de outros autores (Shirsath, Kadam, Gaikwad, Ghasemi, & Morisako, 2011), mas preparada usando nitratos como materiais iniciais, segundo o método de sol-gel. Comparando resultados e, tendo em conta o facto de que o método seguido foi diferente (reação de estado sólido), os valores da magnetização obtidos são mais elevados, ≈ 73 emu/g e ≈ 55 emu/g para as amostras tratadas termicamente a 1200°C e 1000°C , respetivamente. Os resultados obtidos por Shirsath et al., para as mesmas temperaturas de tratamento térmico são cerca de 55 e 45 emu/g, respetivamente. No referido trabalho, à medida que o tamanho das partículas aumenta, a magnetização diminui. No entanto, para a amostra tratada a 600°C , que também possui uma grande quantidade de hematite (Figura II.2), os resultados são semelhantes para ambos os métodos.

II.1.1.5 Breve síntese

Para a utilização destes materiais para armazenamento de energia, tanto na região de baixas frequências, como em micro-ondas, pretende-se que possuam elevada constante dielétrica e baixas perdas. Deste balanço destaca-se a amostra tratada a 1100°C . Contudo, salienta-se que a tratada a 1200°C apresenta maior constante dielétrica, mas também é a que possui perdas mais elevadas, na região de baixas frequências. Este comportamento deve-se essencialmente à formação da fase secundária de ferrato de lítio.

No que concerne aos resultados das medidas magnéticas, das amostras que apenas contemplam a fase cristalina LiFe_5O_8 , a amostra tratada a 1100°C é a que possui maior valor de suscetibilidade magnética, com uma magnetização de saturação semelhante às amostras tratadas a 1050 e 1150°C . No entanto, na amostra tratada

a 1200 °C, a presença de Fe_3O_4 , para além de LiFe_5O_8 , maximiza a suscetibilidade magnética. Em suma, esta amostra é a mais apropriada para acumular energia magnética.

II.1.2. Ferrite de sódio

II.1.2.1 Análise estrutural

A figura II.20 apresenta o resultado da análise térmica diferencial (ATD), onde são claramente visíveis três fenómenos térmicos.

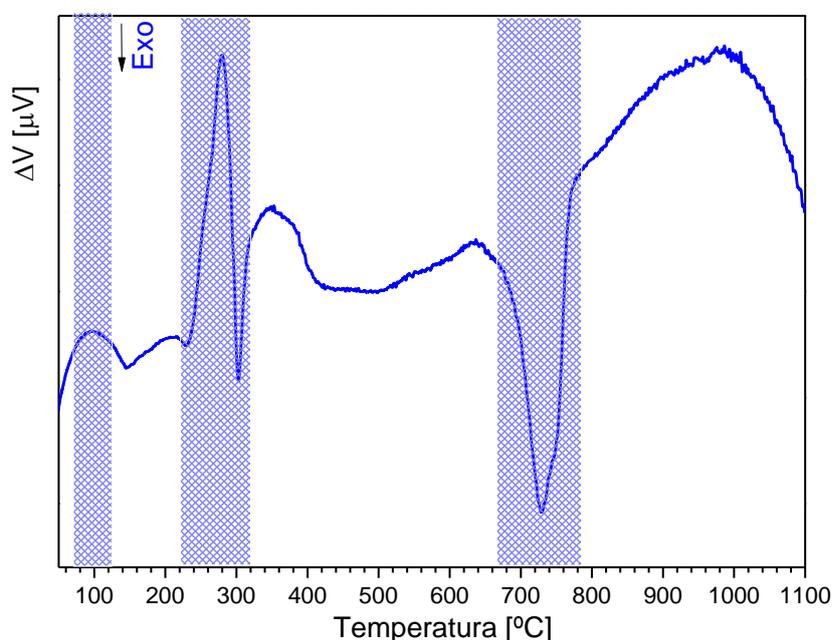


Figura II.20 – Análise térmica diferencial dos pós obtidos da RES dos nitratos de ferro e de acetato de sódio.

Os dois fenómenos endotérmicos, centrados a 100 e 280 °C, aproximadamente, estão relacionados com a libertação de água e de grupos orgânicos, e o exotérmico, centrado a 730 °C, está associado à formação de uma fase cristalina.

Com base nestes dados, fizeram-se tratamentos térmicos a pós, pastilhas e cilindros às temperaturas de 300, 500, 800, 900, 1000, 1050 e 1100 °C (Figura II.20) de acordo com o esquema representado na figura I.14.

A figura II.21 apresenta o resultado da difração de raios-X (DRX) das amostras tratadas termicamente a 300, 500, 800 e 1100 °C.

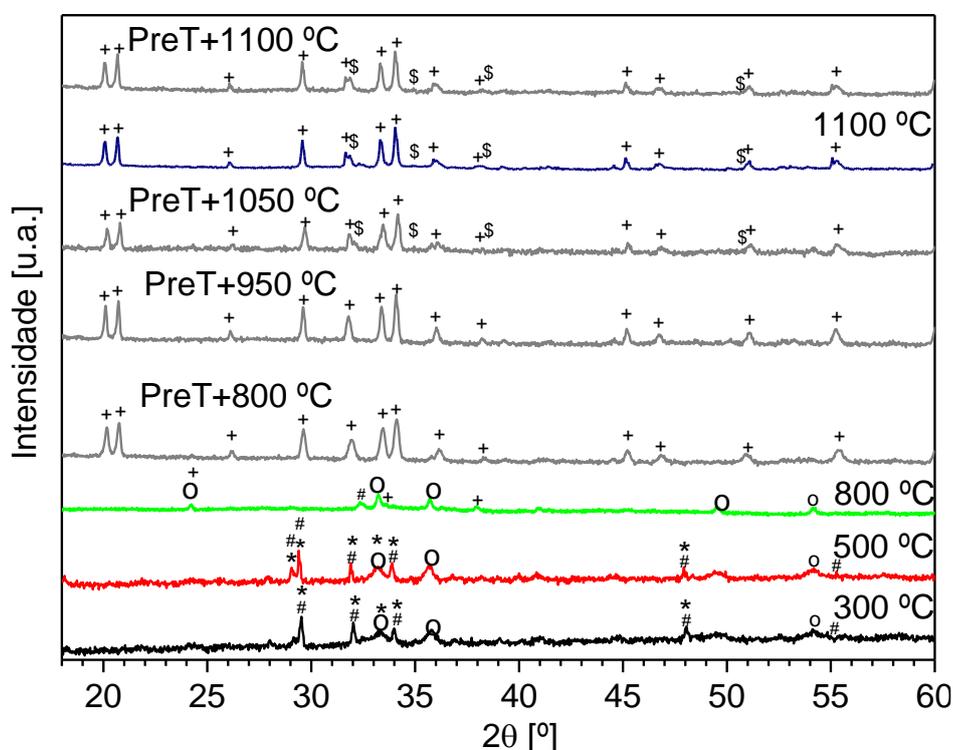
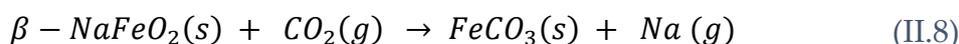


Figura II.21 – Difractograma das amostras tratadas termicamente a 300, 500 e 800 °C e a 800, 950, 1050 e 1100°C usando o perfil térmico de três patamares.



Verificou-se a existência de carbonato de sódio em todas as amostras, mesmo naquelas tratadas acima de 500 °C, sendo a única exceção a amostra tratada a 1100 °C. Este facto fez com que se modificasse o perfil do esquema de tratamento térmico, introduzindo um novo patamar, entre 100 °C e a de tratamento térmico, a 600 °C durante 12 h. Este novo perfil de tratamento térmico, designado por PreT, teve por objetivo promover a libertação de todos os grupos orgânicos presentes no pó preparado. Assim, as amostras foram tratadas, com este novo perfil térmico, às temperaturas de 800, 950, 1050 e 1100 °C. A figura II.21 apresenta o resultado das amostras tratadas com este perfil de tratamento. Verifica-se que apenas existe uma única fase cristalina, β -NaFeO₂, nas amostras tratadas a 800 e 950 °C e, para temperaturas superiores forma-se uma a fase secundária de carbonato de ferro

(FeCO₃), também conhecida por siderite. Esta formação é justificada pelo facto da fase β-NaFeO₂ ser absorvora de CO₂ (Viret et al., 2012), concomitantemente com a volatilização do sódio acima de 1000 °C, de acordo com a equação química:



A fase secundária FeCO₃ apresenta os picos de difração melhor definidos e intensos nas amostras tratadas a 1100 °C e PreT+1100 °C, indicativo da existência de uma maior %_{m/m} desta fase, nestas amostras.

Para obter informação mais pormenorizada acerca da composição final das amostras, após tratamento térmico, nomeadamente a qualidade de ajuste da fase pretendida ao difractograma, procedeu-se ao refinamento, pelo método de Rietveld, utilizando o software *DBWS Tools 2.4 software*.

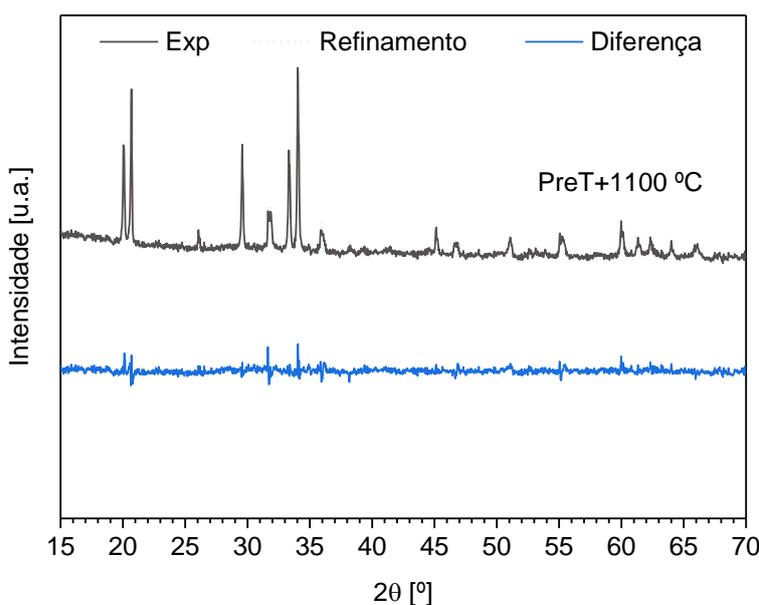


Figura II.22 – Refinamento da amostra pré-tratada a 600 °C (12 h) seguido de tratamento térmico a 1100 °C (4 h), contendo 87.61% de β-NaFeO₂ e 12.03% de FeCO₃, com $S=1.24$.

Neste método, os parâmetros iniciais de refinamento são *R-fator weighted profile*, R_{wp} , *R-fator esperado*, R_{exp} , e o fator de qualidade, S . A figura II.22 é específica para o caso particular da amostra PreT+1100 °C. Os parâmetros de refinamento obtidos, para todas as amostras pré-tratadas a 600 °C, por 12 h, encontram-se

sumariados na Tabela II.6. Verificou-se que em todas as amostras, o perfil da fase cristalina de β -NaFeO₂, presente em todas as amostras, e da fase secundária FeCO₃, presente a temperaturas mais elevadas, se ajusta aos espectros experimentais.

De acordo com os resultados do refinamento (Tabela II.6), a amostra tratada a 1100 °C apresenta maior percentagem da fase FeCO₃ do que a amostra PreT+1100 °C. Este fenómeno sugere que o pré-tratamento maximiza a libertação de CO₂, oriundo da decomposição de carbonatos, durante a calcinação da amostra.

Tabela II.6- Parâmetros de refinamento de Rietveld.

Amostra	Fase cristalina	%m/m	Parâmetros cristalográficos	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α - β - γ [°]	R_p	R_{wp}	R_{exp}	S
PreT+800 °C	β -NaFeO ₂	100	Ortorrômbico	5.6207	7.1795	5.3746	90	2.79	3.53	2.94	1.20
PreT+950 °C	β -NaFeO ₂	100	Ortorrômbico	5.6376	7.1591	5.3755	90	2.93	3.70	3.16	1.17
PreT+1050 °C	β -NaFeO ₂ FeCO ₃	98.26 1.74	Ortorrômbico Romboédrico	5.6410 4.9575	7.1578 4.9575	5.3777 14.7791	90 90- 90- 120	3.25	4.16	3.83	1.08
1100 °C	β -NaFeO ₂ FeCO ₃	81.91 18.09	Ortorrômbico Romboédrico	5.6203 3.8597	7.1631 3.8597	5.3746 19.9162	90 90- 90- 120	4.80	6.19	5.68	1.09
PreT+1100 °C	β -NaFeO ₂ FeCO ₃	87.61 12.39	Ortorrômbico Romboédrico	5.6411 4.6907	7.1544 4.6907	5.3766 15.5188	90 90- 90- 120	2.59	3.39	2.72	1.24

Para a determinação do tamanho de cristalite, L_c , da fase cristalina de β -NaFeO₂ utilizou-se o método de Debye-Scherrer, representado matematicamente pela equação (II.4). A figura II.23 mostra o tamanho de cristalite e respetivo erro para as amostras tratadas com o perfil térmico de 3 patamares às temperaturas máximas de 800, 950, 1050 e 1100 °C. Como se pode verificar, o tamanho da cristalite varia de aproximadamente 56±5 nm, para a amostra PreT+800 °C a, cerca de 97±15 nm e 91±15 nm para as amostras PreT+950 °C e PreT+1100 °C, respetivamente. Isto mostra que existe um aumento do tamanho de cristalite com o aumento da temperatura máxima de tratamento térmico, com a exceção da amostra tratada a 950 °C, que apresenta o valor máximo.

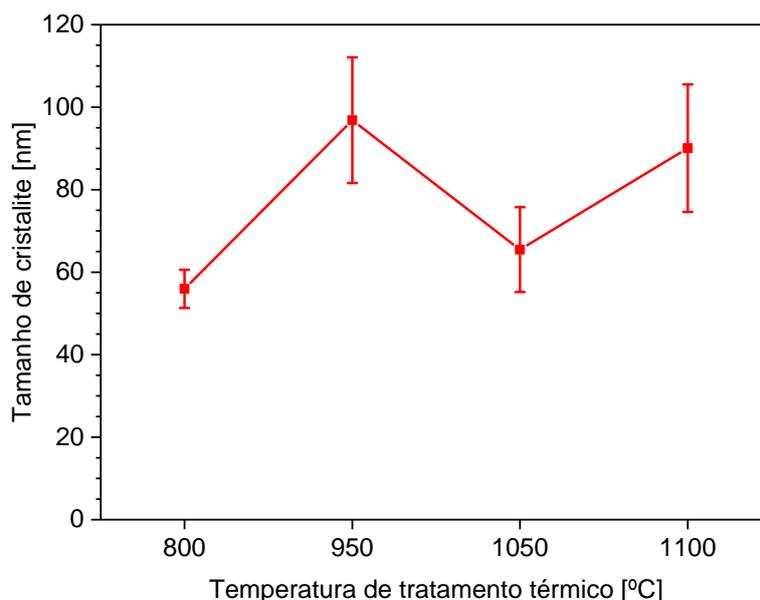


Figura II.23 – Tamanho de cristalite para amostras tratadas termicamente com o perfil térmico de 3 patamares.

Foram analisadas por espectroscopia de Raman as amostras tratadas termicamente usando o perfil térmico de três patamares (PreT+800 °C, PreT+950 °C e PreT+1100 °C), que apresentavam unicamente a fase cristalina de β -NaFeO₂, e a amostra tratada termicamente a 800 °C, através do perfil térmico de dois patamares (Figura II.24). Comparando com os resultados de DRX, as bandas de Raman presentes nas amostras PreT+800 °C e PreT+950 °C centradas a 107, 117-122, 210-214, 264-273, 400, 486, 572 e 837 cm⁻¹ poderão ser atribuídos à fase cristalina de β -NaFeO₂, informação que não está reportada na literatura. Na amostra PreT+1100 °C, estas bandas encontram-se presentes. Além destas, também se encontram as centradas a 290 e a 725 cm⁻¹, correspondendo a vibrações da estrutura cristalina associada à fase de FeCO₃ (Buzgar & Apopei, 2009), estando de acordo com os resultados obtidos por DRX.

De acordo com a revisão bibliográfica (Meekes, Rasing, Wyder, Janner, & Janssen, 1986) e (Nasibulin et al., 2009) as bandas de vibração centradas a 242 e 610 cm⁻¹ presentes na amostra tratada a 800 °C podem ser atribuídas às fases cristalinas de α -Fe₂O₃ e Na₂CO₃.H₂O. Ainda na mesma amostra as bandas de vibração a 286, 406 e 486 cm⁻¹ poderão ser devidas à fase cristalina de α -Fe₂O₃ (Nasibulin et al., 2009).

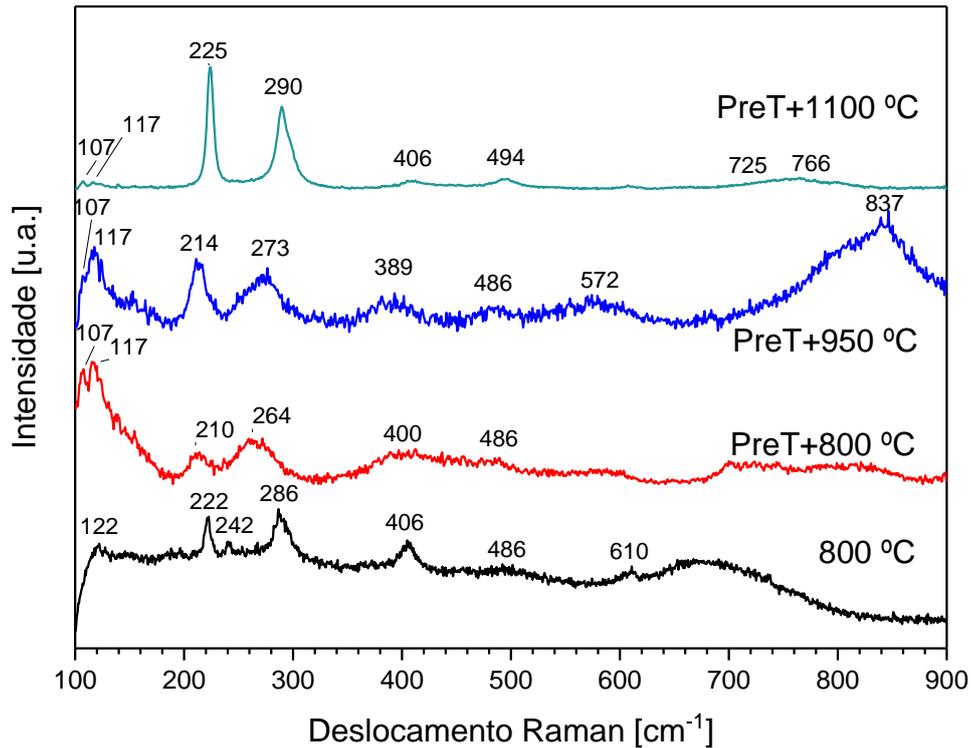


Figura II.24 – Espectro de Raman das amostras com tratamento térmico a 800 °C e amostras tratadas termicamente a 800, 950 e 1100 °C usando o perfil térmico de três patamares.

II.1.2.2 Análise morfológica

De acordo com a análise morfológica das amostras (Figura II.25) são visíveis grãos com um hábito do tipo bastonete na amostra não sujeita ao tratamento com patamar a 600 °C. Efetivamente, de acordo com o trabalho de Liang et al. (Liang et al., 2017), esses grãos podem ser atribuídos à fase cristalina de carbonato de sódio o que está de acordo com os primeiros resultados de DRX. De acordo com resultados das análises de DRX, espectroscopia de Raman e de MEV, esta fase indesejada, carbonato de sódio, só se conseguiu eliminar, introduzindo o patamar extra de 12 h a 600 °C (PreT). Fazendo uma análise às amostras, em que se utilizaram 3 patamares no perfil de tratamento térmico, facilmente se conclui que, o aumento do tamanho médio de grão, até um máximo de 15 μm (PreT+1100 °C) e consequente diminuição da porosidade, se atingem com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Na amostra PreT+1100 °C, observando-se a

fratura, são visíveis grãos com forma de bastonete, característicos da fase de FeCO_3 (F. Li et al., 2018), comprovando a existência desta fase, corroborando os resultados por DRX e Raman.

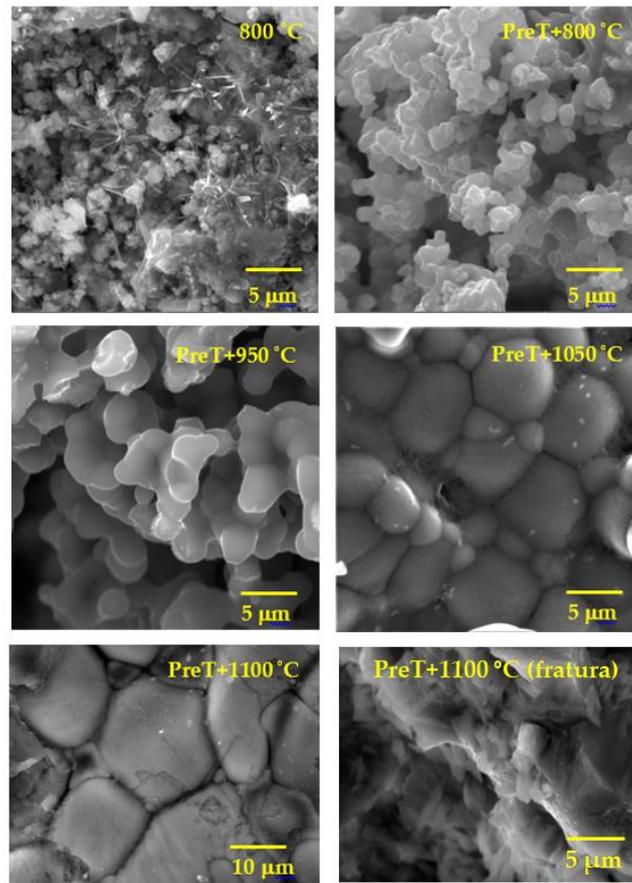


Figura II.25 – Micrografias das amostras tratadas termicamente a 800 °C (4 h) e com pré-tratamento (600 °C; 12 h) e posterior tratamento térmico (4 h) a 800, 950, 1050, 1100 °C (superfície) e fratura.

II.1.2.3 Caracterização elétrica

II.1.2.3.1 Região de baixas frequências

As medidas elétricas foram efetuadas nas amostras com tratamento térmico a 800, 950, 1000, 1050 e 1100 °C usando o perfil térmico de três patamares. Analisando o comportamento da condutividade ac, σ_{ac} , em função da temperatura ($f=100$ kHz) verifica-se que este pode ser descrito segundo o modelo de Arrhenius (Figura II.26), traduzido através da expressão (II.5).

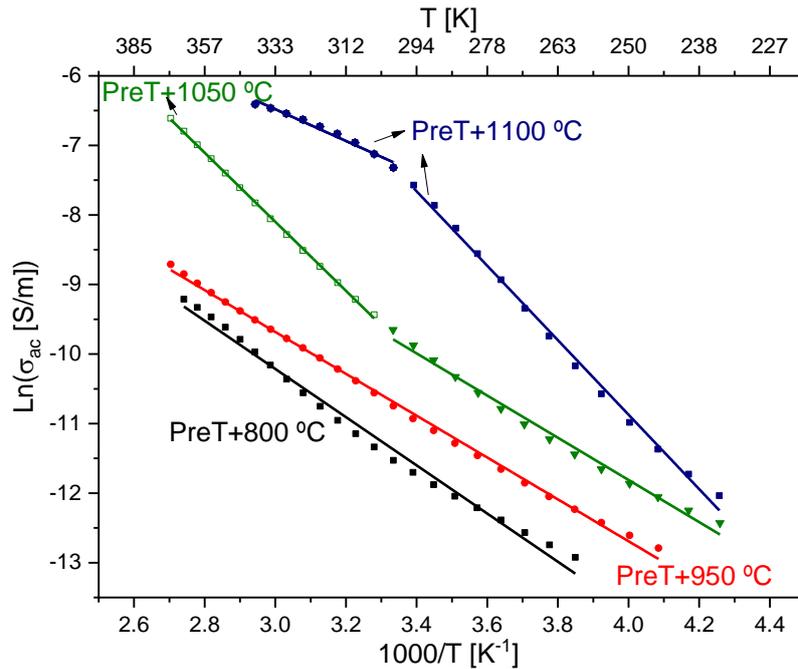


Figura II.26 – $\text{Ln}(\sigma_{ac})$ vs. $1000/T$, a 100 kHz.

A figura II.27 mostra a dependência da energia de ativação, $E_a(ac)$, e da condutividade ac, σ_{ac} , com a temperatura de tratamento térmico. Conforme se pode verificar, para as amostras tratadas entre 800 e os 1100 °C existe uma concordância nos resultados obtidos da condutividade ac e da energia de ativação ac, i.e., no aumento da condutividade verifica-se a diminuição da respetiva energia de ativação, mostrando que o parâmetro mobilidade é o fundamental neste processo de condução. Esta alteração de comportamento pode ser justificada pelo aumento do tamanho de grão conforme se pode visualizar nas micrografias de MEV (Figura II.25) aumentando a condutividade dos portadores de carga, tendo de vencer uma menor barreira energética, diminuindo desta forma o valor da $E_a(ac)$.

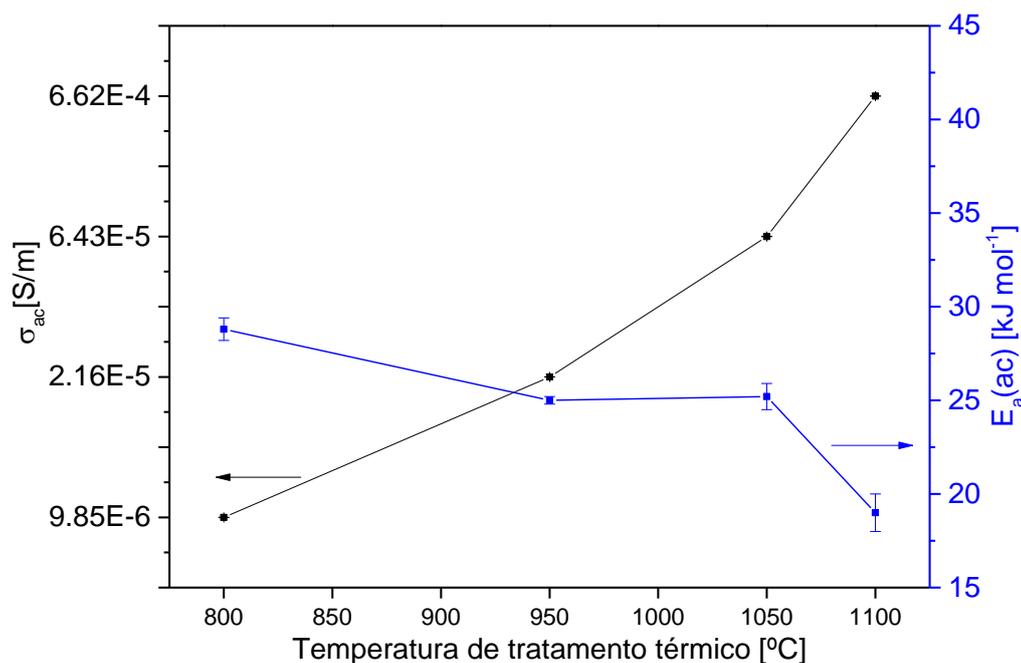


Figura II.27 – Energia de ativação ac ($E_a(ac)$) e condutividade ac (σ_{ac}), à temperatura de 300 K e frequência de 100 kHz, em função da temperatura de tratamento térmico.

A variação das partes real e imaginária da permissividade em função da frequência, para $T=300$ K, é mostrada na figura II.28. De acordo com os resultados obtidos, a amostra com maior valor de constante dielétrica ($\epsilon'=617.21$ a 300 K e 1 kHz) é a amostra tratada termicamente a 1100 °C. No entanto também é aquela que manifesta maiores perdas dielétricas, não sendo desta forma, adequada para o armazenamento de energia ($\tan \delta = 15.85$ a 300 K e 1 kHz). Esta tendência mantém-se para as restantes amostras, com exceção da amostra tratada a 800 °C que apresenta os menores valores de perdas dielétricas ($\epsilon'=23.05$; $\epsilon''=14.40$; $\tan \delta = 0.62$ a 300 K e 1 kHz). Para todas as outras amostras, representando a permissividade, partes real e complexa, em função da frequência não são visíveis fenómenos de relaxação dielétrica. Desta forma optou-se por fazer a caracterização do processo de relaxação usando o formalismo módulo dielétrico (Macedo et al., 1972) (Figura II.29).

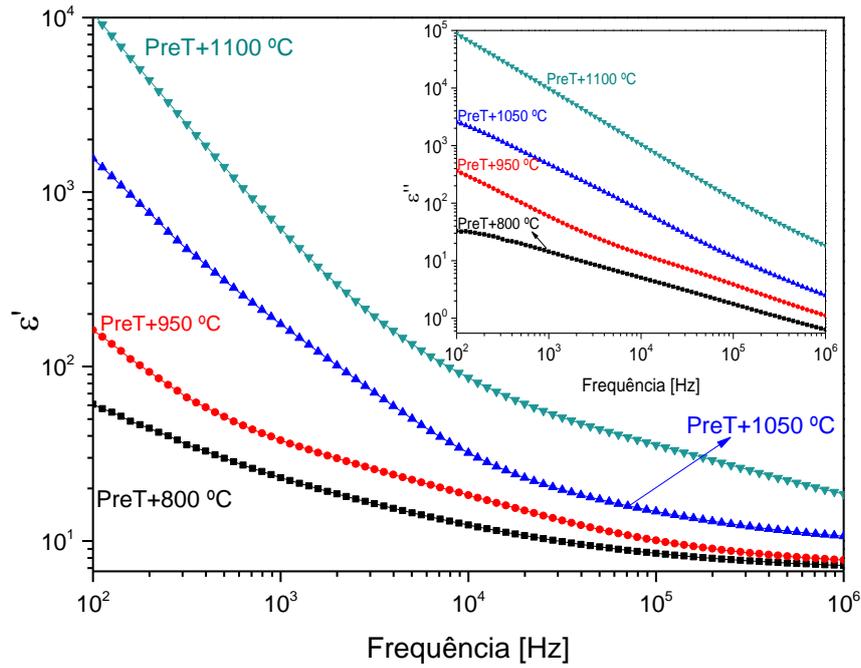


Figura II.28 – Permittividade complexa versus frequência a $T=300$ K.

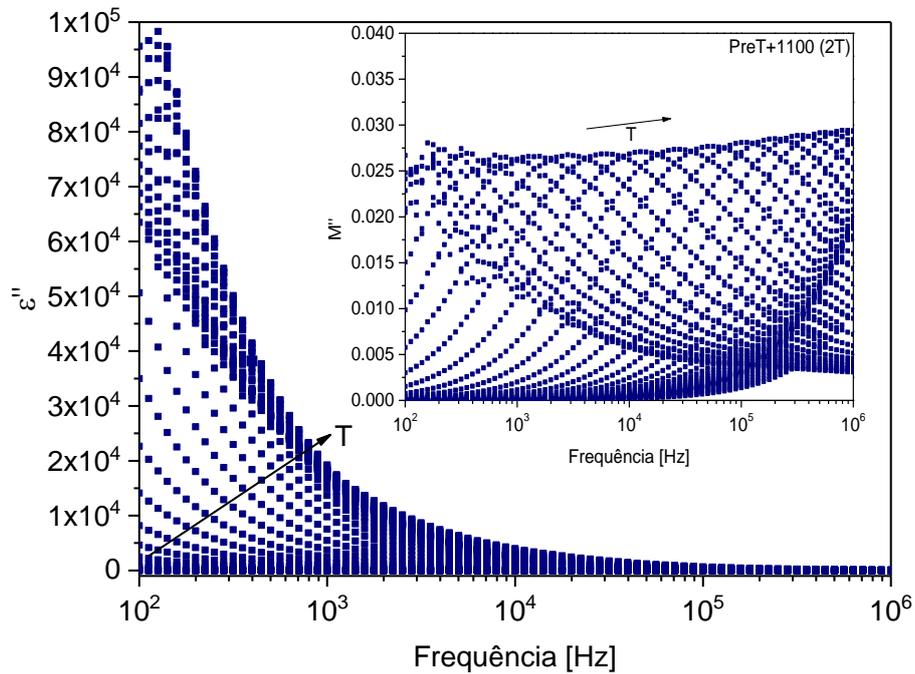


Figura II.29 – Dependência da permissividade complexa e módulo complexo com a frequência, para a amostra tratada a 1100 °C.

Usando este formalismo é visível um processo de relaxação, com exceção da amostra PreT+950 °C onde são detetados dois processos de relaxação dielétrica (Figura II.30).

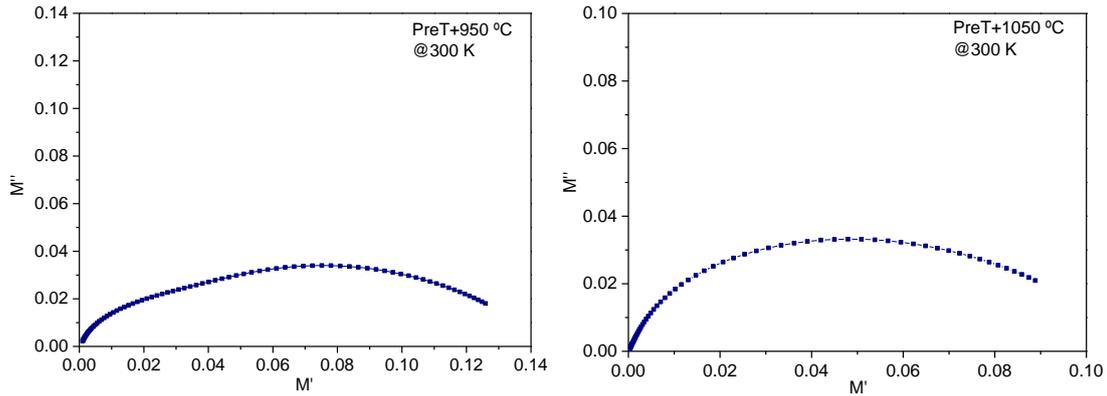


Figura II.30 – Gráficos de Nyquist para as amostras tratadas com pré-tratamento (600 °C; 12 h) e posterior tratamento térmico (4 h) a 950 °C e a 1050 °C, à temperatura de 300 K.

A representação de Nyquist, adotada ao formalismo de módulo dielétrico, nas amostras tratadas a 800, 1050 e 1100 °C, mostra a existência de um semicírculo com o centro abaixo do eixo de M' (eixo das abcissas) o que indica a existência de uma distribuição de tempos de relaxação. Este comportamento também se verifica para os dois processos de relaxação presentes na amostra tratada a 950 °C (Figura II.30). De acordo com o perfil dos espectros obtidos para as diferentes amostras e para todas as temperaturas, um decaimento típico de Debye não é apropriado para descrever estes fenómenos de relaxação, sendo necessário considerar uma função distribuição de tempos de relaxação (Figura II.30).

Como já foi referido, para o sistema estudado anteriormente, segundo a equação (II.6), se os parâmetros α_M e β_M forem iguais a 1 está-se perante o modelo de Debye, o que não se verificou para estas amostras.

Relativamente à força de relaxação da função módulo, ΔM , para todas as amostras, com exceção da amostra PreT+950 °C, verifica-se que esta não varia significativamente com o aumento de temperatura de medição (Figura II.31). Já para a amostra PreT+950 °C existem diferentes variações para os dois processos de relaxação detetados, i.e., para um processo verifica-se uma diminuição de ΔM com o aumento da temperatura e para o outro processo verifica-se o contrário, um aumento com o aumento da temperatura. A amostra PreT+800 °C é a que apresenta

maiores valores da força de relaxação ($\Delta M \approx 0.16$), já a amostra que apresenta menores valores é a PreT+950 °C, ($\Delta M \approx 0.05$).

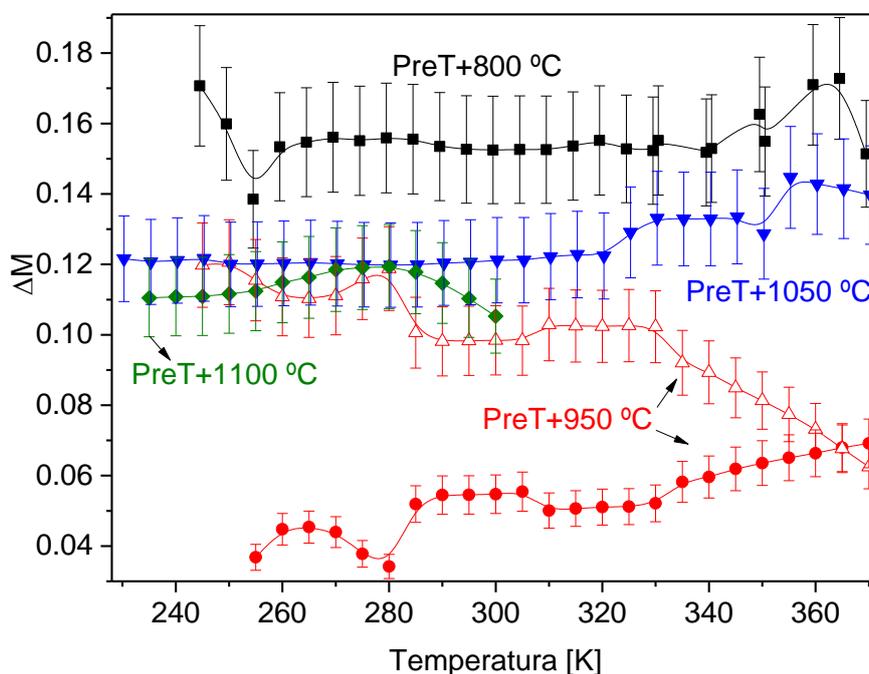


Figura II.31 – Dependência do parâmetro ΔM com a temperatura das amostras tratadas termicamente a entre 800 °C e 1100°C.

A dependência dos tempos de relaxação com o inverso da temperatura (Figura II.32) mostra que a energia de ativação do processo de relaxação, para a mesma gama de temperaturas, diminui com o aumento do tratamento térmico, sendo mínima para a amostra PreT+1100 °C.

A Tabela II.7 resume os parâmetros dos processos de condutividade ac e de relaxação dielétrica para as amostras em estudo. Relativamente à energia de ativação, para os dois processos, verifica-se a mesma tendência, i.e., diminuição de $E_a(ac)$ com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

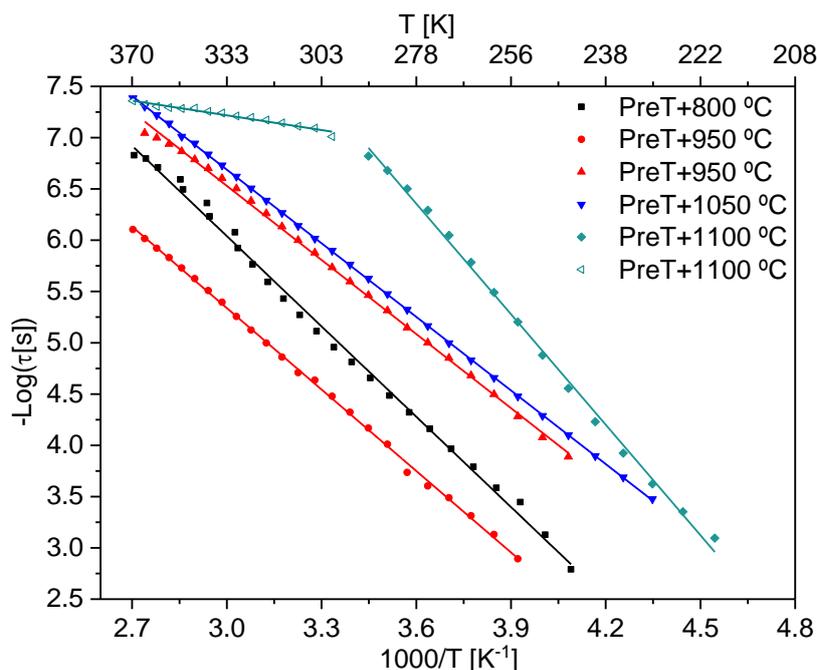


Figura II.32 – Dependência da frequência de relaxação com o inverso da temperatura.

Tabela II.7- Parâmetros dos processos de condutividade ac e de relaxação.

PreT+Temperatura de tratamento térmico [°C]	Condutividade ac		Permitividade			
	σ_{ac} [S/m] (300 K; 100 kHz)	$E_a(ac) \pm \Delta E_a(ac)$ [eV]	ϵ' (300 K; 1 kHz)	$\tan \delta$	ΔM (300 K)	$E_a \pm \Delta E_a$ [eV]
800	9.85×10^{-6}	0.298 ± 0.006	23.05	0.62	0.152	0.582 ± 0.007
950	2.16×10^{-5}	0.259 ± 0.002	37.83	1.56	0.0547 0.0984	0.478 ± 0.003 0.525 ± 0.003
1050	6.43×10^{-5}	0.261 ± 0.007 0.428 ± 0.003	175.17	2.70	0.121	0.475 ± 0.006
1100	6.62×10^{-4}	0.69 ± 0.01 0.20 ± 0.01	617.21	15.85	0.105	0.69 ± 0.01 0.091 ± 0.005

II.1.2.3.2 Região de micro-ondas

Tal como foi referido no início da apresentação dos resultados deste material, foram feitos cilindros e fizeram-se tratamentos térmicos às temperaturas de 300, 500, 800, 900, 1000, 1050 e 1100 °C (Figura II.20) de acordo com o esquema representado na figura I.14. De acordo com o difractograma de raios X (Figura II.21), verificou-se que, em todas as amostras com exceção da tratada a 1100 °C,

estava presente a fase indesejada de carbonato de sódio, para além da fase cristalina de β -NaFeO₂. Desta forma, optou-se por fazer medidas na região de micro-ondas apenas na tratada a 1100 °C, usando o perfil de dois patamares, é a que contém maioritariamente a fase cristalina de β -NaFeO₂. Os resultados estão de acordo com o esperado, i.e. com o aumento da frequência verifica-se uma diminuição da constante dielétrica (Tabela II.8 e Tabela II.9). Relativamente às perdas dielétricas estas são bastante baixas estando abaixo do limiar de deteção do analisador.

Tabela II.8- ϵ' , ϵ'' e $\tan \delta$, com respetivos erros, a 2.7 GHz e 300 K.

	Porta-amostras vazio	PTFE	1100 °C
Diâmetro [mm]		6.550	3.330
Altura [mm]		7.520	4.450
Volume [m³]		2.534x10 ⁻⁷	3.876x10 ⁻⁸
f [GHz]	2.781	2.780	2.780
W (largura ½ altura) [MHz]	1.34	1.37	1.34
Q=f/W (fator Qualidade) [10³]	2.07	2.04	2.08
1/Q_m-1/Q₀		8.31x10 ⁻⁶	2.67x10 ⁻⁶
Δf [MHz]		0.4900	0.6100
Δf / f₀		1.762x10 ⁻⁴	2.194x10 ⁻⁴
$\epsilon' \pm 6\%$		2.10	9.95
$\epsilon'' \pm 10\%$		4.20x10 ⁻⁴	< 1x10 ⁻³
$\tan \delta$		2.00x10 ⁻⁴	< 1x10 ⁻⁴

As fases cristalinas de β -NaFeO₂ e FeCO₃ (siderite) terão responsabilidade no elevado valor da constante dielétrica na região de micro-ondas. Segundo a literatura, FeCO₃ é um bom absorvedor nesta região de frequências, tendo sido obtida uma constante dielétrica de 8.43, a 2 GHz de frequência, numa mistura de micropartículas de FeCO₃/CoCO₃ (Liu et al., 2016). A absorção na gama de micro-ondas, de FeCO₃, nomeadamente a 2.45 GHz, também foi investigada por outros autores (Zhou et al., 2018) obtendo-se à temperatura ambiente, $\epsilon' \approx 4$ e $\tan \delta < 0.025$.

Tabela II.9- ϵ' , ϵ'' e $\tan \delta$, com respectivos erros, a 5 GHz e 300 K.

	Porta-amostras vazio	PTFE	1100 °C
Diâmetro [mm]		4.070	3.330
Altura [mm]		8.210	4.450
Volume [m³]		1.068x10 ⁻⁷	3.876x10 ⁻⁸
f [GHz]	4.978	4.975	4.975
W (largura ^{1/2} altura) [MHz]	1.53	1.44	1.71
Q=f/W (fator Qualidade) [10³]	3.25	3.45	2.91
1/Q_m-1/Q₀		1.76x10 ⁻⁵	3.63x10 ⁻⁵
Δf [MHz]		2.490	2.970
Δf / f₀		5.002x10 ⁻⁴	5.967x10 ⁻⁴
$\epsilon' \pm 2\%$		2.10	4.62
$\epsilon'' \pm 10\%$		4.20x10 ⁻⁴	< 1x10 ⁻³
$\tan \delta$		2.00x10 ⁻⁴	< 1x10 ⁻⁴

Neste trabalho obteve-se uma constante dielétrica superior, tanto a 2.7 como a 5 GHz, indo ao encontro do reportado, uma vez que esta amostra apenas continha cerca de ≈18% de FeCO₃ (Tabela II.6)

II.1.2.4 Caracterização magnética

As medidas magnéticas, suscetibilidade e histerese magnética, foram realizadas nas amostras tratadas termicamente a 300, 500 °C e com novo perfil térmico, PreT, a 800, 950, 1050 e 1100 °C, respetivamente.

II.1.2.4.1 Suscetibilidade magnética

Também nesta série se observa um ligeiro aumento de suscetibilidade magnética nas curvas FC que é atribuído à magnetização remanescente da amostra (Figura II.33) após ter sido feita depois de se medir M vs. H a 300 K.

Os resultados da suscetibilidade magnética registados sob ZFC e FC mostram a presença de uma temperatura de bloqueio, T_B , entre 60 e 80 K (Figura II.33). Esta temperatura de bloqueio é a temperatura de separação das curvas FC e ZFC. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico das amostras verifica-se um aumento de T_B . Este comportamento poderá ser atribuído ao aumento do tamanho

de grão (Figura II.25) com a temperatura de tratamento térmico devido à coalescência dos grãos é maior. Uma vez que, para partículas maiores o volume é maior, a barreira energética no alinhamento dos domínios magnéticos irá aumentar e conseqüentemente a T_B (Zheng, Gu, Xu, & Zhang, 2006).

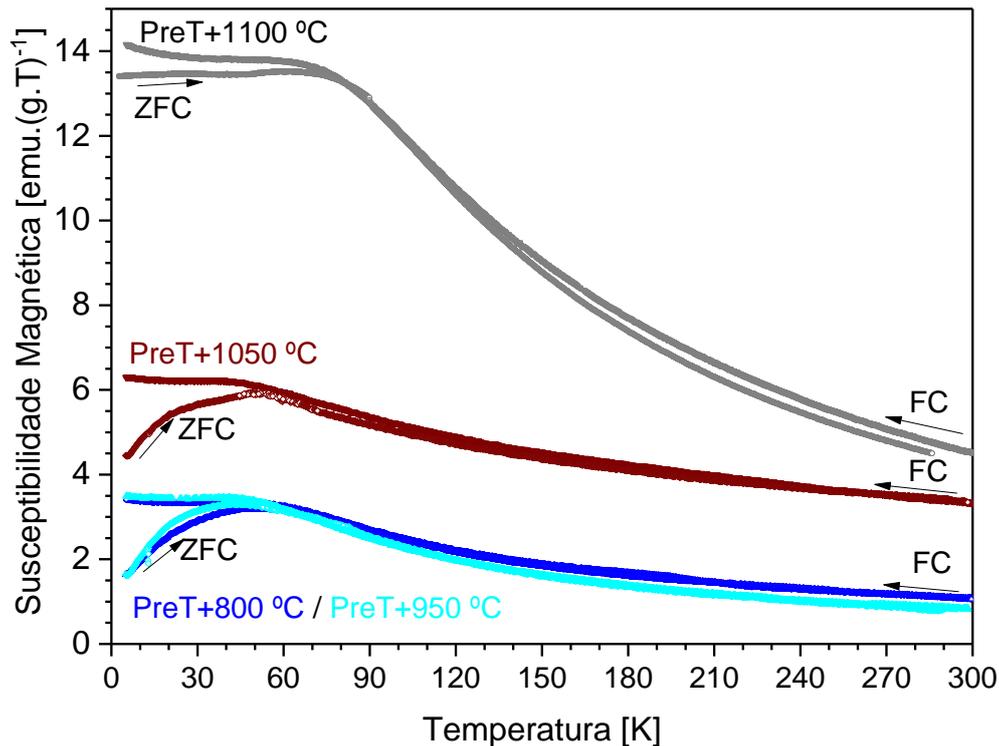


Figura II.33 – Suscetibilidade magnética vs. temperatura, gravada em ZFC e FC, $H=1$ kOe, entre 5 e 300 K, para as amostras com tratamento térmico entre 800 °C e de 1100 °C.

A susceptibilidade magnética é, de uma forma geral, superior para as amostras tratadas termicamente a temperaturas superiores. É máxima ($\approx 14 \text{ emu}/(\text{g} \cdot \text{T})^{-1}$) para a amostra PreT+1100°C e com valores mínimos ($\approx 3.5 \text{ emu}/(\text{g} \cdot \text{T})^{-1}$) para as amostras tratadas a PreT+800°C e PreT+950°C. Os valores obtidos desta grandeza são inferiores aos reportados na literatura ($\approx 140 \text{ emu}/(\text{g} \cdot \text{T})^{-1}$) (Viret et al., 2012).

II.1.2.4.2 Ciclo de histerese magnética

A representação da magnetização em função do campo magnético aplicado, a 5 K, (Figura II.34) mostra que, até um campo de 100 kOe, as amostras contendo

maioritariamente a fase cristalina de β -NaFeO₂ (PreT+800 °C, PreT+950 °C, PreT+1050 °C e PreT+1100 °C) não saturaram, para além de apresentarem baixa magnetização remanescente (M_r). Os resultados estão de acordo com os reportados na literatura (Viret et al., 2012) embora a magnetização obtida a 50 kOe e à temperatura ambiente, seja mais elevada ($M \approx 2$ emu/g, amostras PreT+950°C e PreT+1050 °C; $M \approx 4$ emu/g, amostra PreT+950 °C e $M \approx 6.5$ emu/g, amostra PreT+1100°C) do que o reportado ($M \approx 0.450$ emu/g) (Figura II.36).

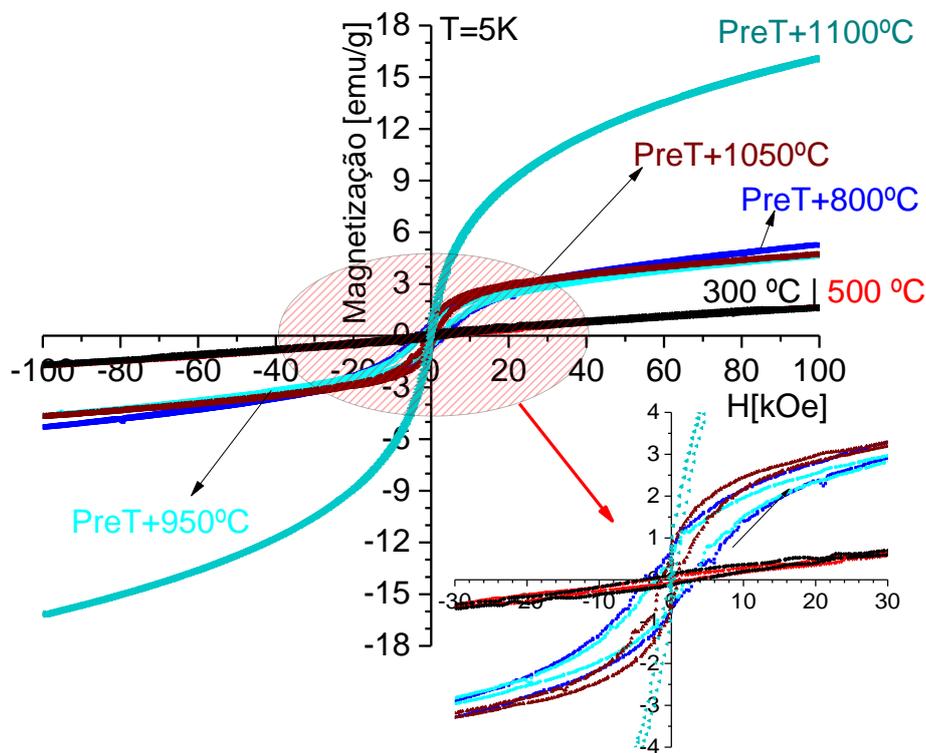


Figura II.34 – Curvas de histerese magnética ($T=5$ K).

Para as amostras PreT+1050 °C e PreT+1100 °C foi notória uma diminuição do ciclo de histerese magnética, tanto a 5 como a 300 K (Figura II.34 e Figura II.35). Este comportamento pode ser justificado pela presença da fase de FeCO₃, mais evidente na amostra PreT+1100 °C, identificada por DRX (Figura II.21) e espectroscopia de Raman (Figura II.24). A amostra PreT+1100 °C apresentou uma subida da magnetização, de quase cinco vezes, também justificada pela presença da siderite, de 12.39%, segundo o refinamento de Rietveld (Tabela II.6).

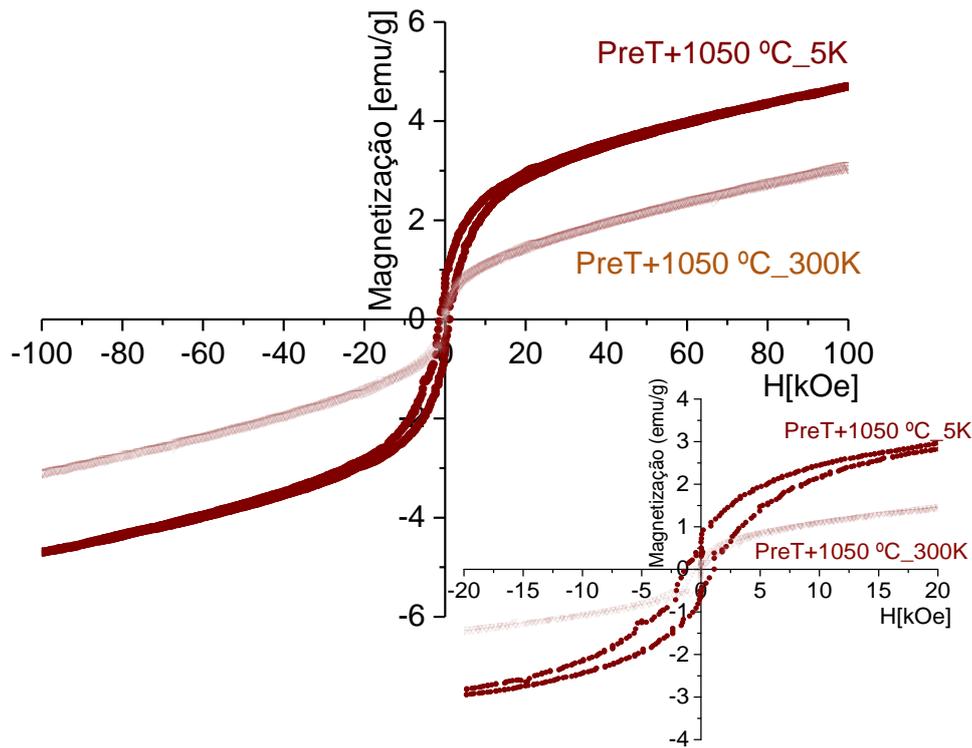


Figura II.35 – Magnetização em função do campo magnético aplicado para a amostra tratada a 1050 °C, às temperaturas de 5 K e de 300 K.

Segundo a literatura, a fase cristalina siderite, à temperatura ambiente, evidencia um pequeno ciclo de histerese. Apresenta saturação magnética de 166.3 emu/g, para um campo de 3 kOe, uma baixa magnetização remanescente, 5.8375 emu/g e campo coercivo, 85.886 Oe, típicos de um material ferromagnético mole (Mordina, Tiwari, Setua, & Sharma, 2014).

Ainda o trabalho com micropartículas de $\text{FeCO}_3/\text{CoCO}_3$ reporta um ciclo de histerese com saturação magnética de ≈ 56 emu/g, para um campo de 4 kOe, coercividade de 580.14 Oe e magnetização remanescente de ≈ 20.23 emu/g (Liu et al., 2016).

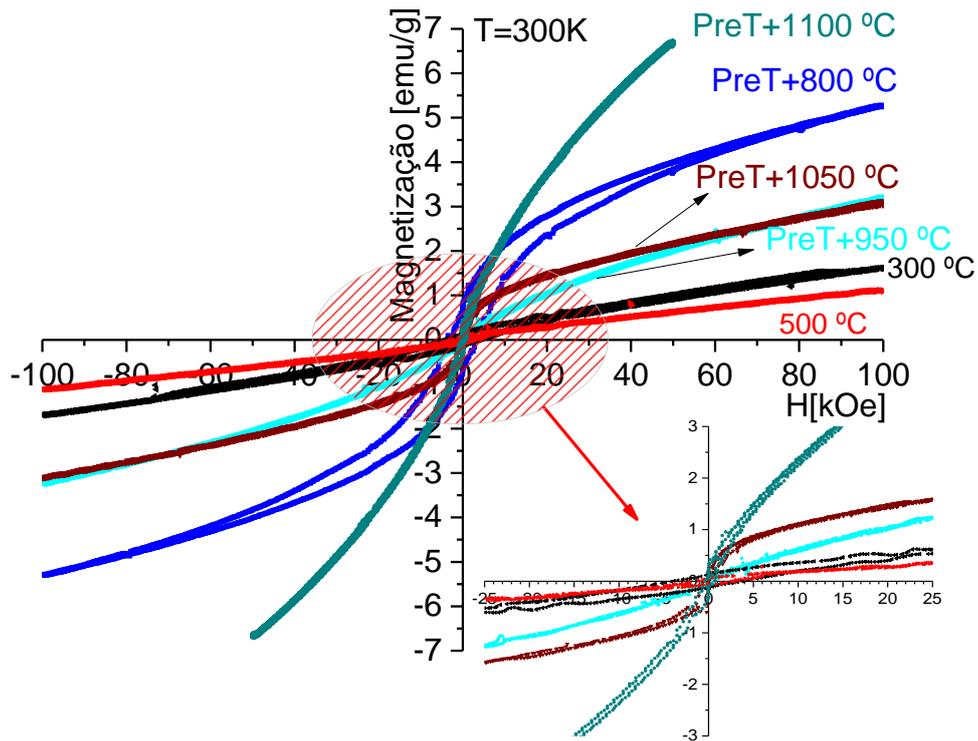


Figura II.36 – Curvas de histerese magnética ($T=300\text{ K}$).

II.1.2.5 Breve síntese

Fazendo uma comparação dos resultados obtidos na gama de baixas frequências, à temperatura ambiente e 1 kHz de frequência, a amostra PreT+1100 °C é a que apresenta maiores valores de constante dielétrica, mas também perdas dielétricas elevadas ($\epsilon' = 617.21$; $\tan \delta = 15.85$). Desta forma, a amostra mais promissora para armazenar energia, nesta gama de frequência é a PreT+800 °C ($\epsilon' = 23.05$; $\epsilon'' = 14.40$; $\tan \delta = 0.62$). Na região de micro-ondas, a constante dielétrica continua a ser elevada, tal como acontece na gama de baixas frequências. Este facto é justificado pela presença da fase cristalina de FeCO_3 , com maior expressão na amostra sem o pré-tratamento térmico.

Ao nível magnético, a amostra mais promissora é a PreT+1100 °C, pois é a que apresenta maiores suscetibilidade magnética, $\approx 14 \text{ emu}/(\text{g}\cdot\text{T})^{-1}$ e magnetização, ≈ 16

emu/g, para um campo de 100 kOe. Sugere-se que a justificação para este comportamento é a presença da fase cristalina FeCO_3 .

II.1.3. Ferrite de Ítrio

II.1.3.1 Análise estrutural

A figura II.37 apresenta o resultado da ATD, onde são claramente visíveis quatro fenómenos térmicos: três endotérmicos centrados a aproximadamente 100, 190 e 290 °C, que deverão estar relacionados com a libertação de água adsorvida pelos nitratos de ferro e ítrio, e dois fenómenos exotérmicos centrados a 370 e 520 °C que deverão estar associados à formação de fases cristalinas.

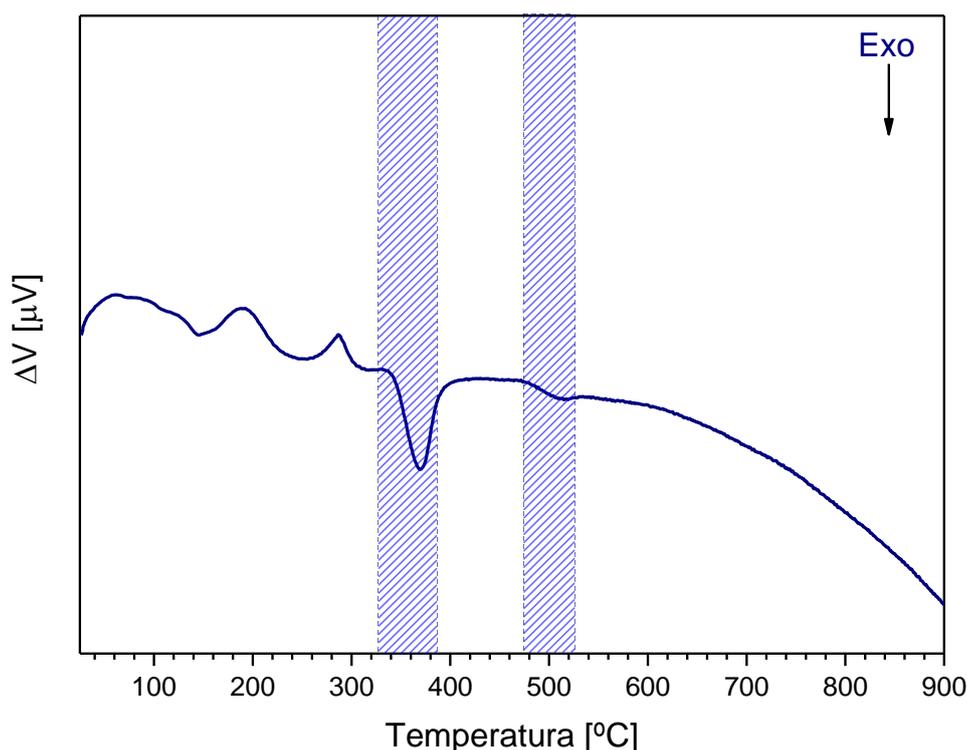
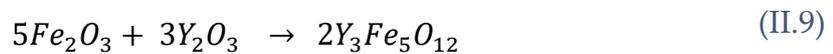


Figura II.37 – Termograma obtido por ATD dos pós precursores.

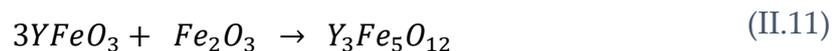
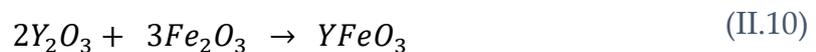
Com base nestes dados, fizeram-se tratamentos térmicos a pós, discos e cilindros, a temperaturas compreendidas entre 400 e 1400 °C, de acordo com o perfil térmico de dois patamares descrito no subcapítulo II.1.3.

A figura II.38 apresenta o difractograma de raios-X das amostras com tratamentos térmicos entre 400 e 1400 °C. As fases cristalinas de YFeO₃ e YIG começam a formar-se a partir de 1000 °C. Os picos de difração de 28, 32, 36, 54 e 56° são característicos da fase YIG (Ma et al., 2008) e o de 33 ° indicativo da presença da fase cristalina de YFeO₃ (Ma et al., 2008; Yang, Yang, Lin, & Liu, 2013).

Nas amostras tratadas a 400 e 600 °C apenas são detetadas as fases de Y₂O₃ e Fe₂O₃. Em condições ideais, estas duas fases cristalinas seriam essenciais na produção de YIG (Ali, Othman, Ain, Abdullah, & Ahmad, 2013), bastando existir uma proporção estequiométrica de 5:3, entre Fe e Y, de acordo com a equação (II.9).



A fase de YIG começa a ser detetada nas amostras tratadas à temperatura de 1000 °C, mas é acompanhada de uma fase secundária de YFeO₃, também conhecida por YIP (Ali et al., 2013). Estes resultados estão de acordo com o reportado na literatura, uma vez que é normal o aparecimento da fase YIP a temperaturas de tratamento térmico entre 1000 e 1100 °C (Ali et al., 2013; Grosseau, Bachiorrini, & Guilhot, 1997; Kitayama, Sakaguchi, Takahara, Endo, & Ueki, 2004; Sztaniszlav, Sterk, Fetter, Farkasjahnke, & Labar, 1984). De acordo com os estudos anteriormente referenciados a formação de YIG ocorre segundo uma sequência de reações representadas pelas equações (II.10) e (II.11) :



A reação química descrita pela equação (II.11) deteta-se, neste trabalho, na amostra tratada termicamente a 1000 °C pois verifica-se a existência das fases cristalinas de YIG, YIP e Fe₂O₃. Estas fases cristalinas mantêm-se na amostra tratada a 1200 °C. Na amostra tratada a 1400 °C, verifica-se por DRX a não existência de Fe₂O₃,

seguindo-se a reação descrita pela equação (I.11). Desta forma, na amostra tratada a 1400 °C apenas são detetadas as fases cristalinas de YIG e YFeO₃.

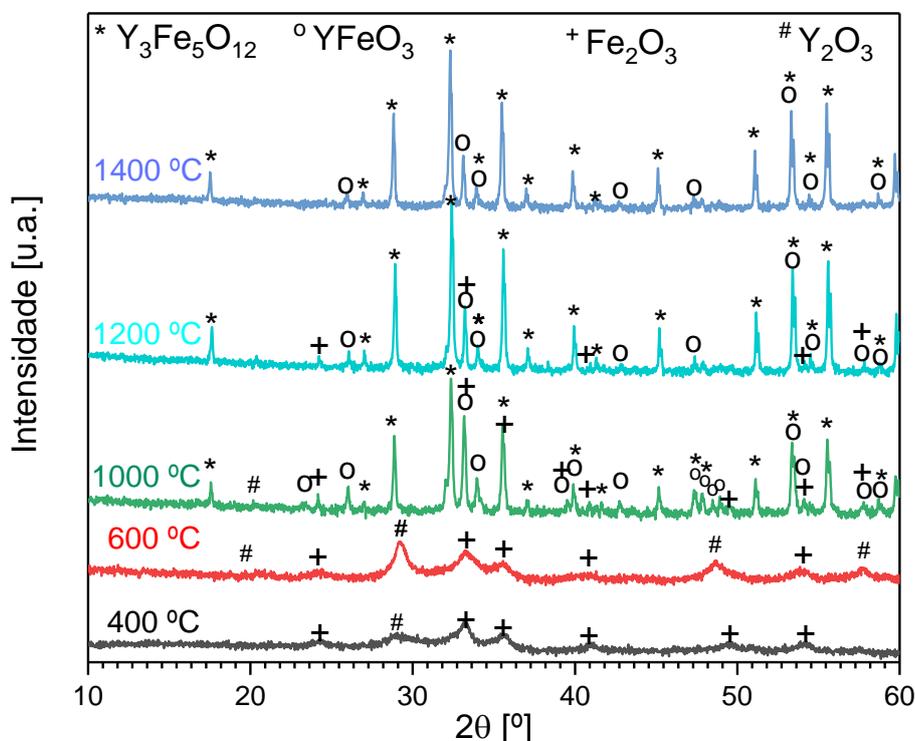


Figura II.38 – Difractogramas das amostras tratadas a 400, 600, 1000, 1200 e 1400 °C.

Procederam-se os refinamentos dos resultados obtidos por raios-X, usando o *DBWS Tools 2.4 software*, segundo o método de Rietveld, das amostras que contêm as fases YIG e YIP. A figura II.39 mostra o resultado do refinamento da amostra tratada termicamente a 1400 °C, obtendo-se um valor de $S=1.23$, muito próximo de 1, indicando a boa qualidade do refinamento (Toby, 2006). O valor do parâmetro S foi semelhante para as outras amostras. Os parâmetros obtidos dos refinamentos das amostras tratadas termicamente a 1000, 1200 e 1400 °C encontram-se na Tabela II.10. Dos resultados obtidos, salienta-se a verificação da inexistência da fase de α -Fe₂O₃ (0.01 %) na amostra tratada termicamente a 1400 °C. Verificou-se também que a fase de YIG é sempre a maioritária. De acordo com o reportado na literatura, a fase de YFeO₃ atinge um máximo a cerca de 1100 °C (Grosseau et al., 1997).

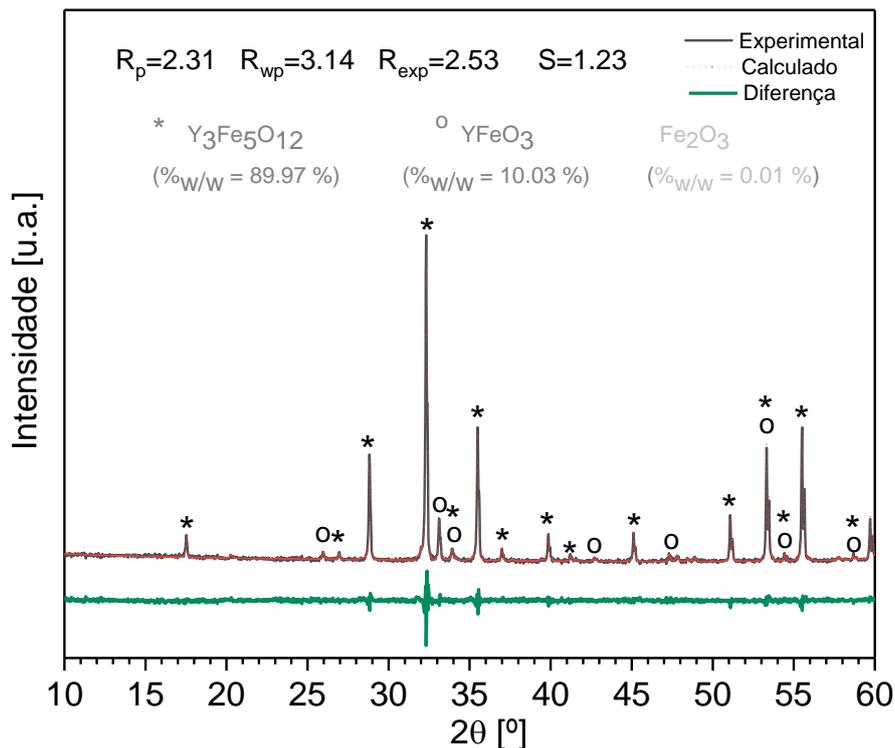


Figura II.39 – Refinamento da amostra tratada termicamente a 1400 °C, usando *DBWS Tools software*, com um fator de qualidade $S=1.23$.

Também neste trabalho foi detetada uma maior percentagem, em massa, desta fase a 1000 °C (29.42%) diminuindo até cerca de 10 % na amostra tratada a 1400 °C. Há estudos que referem que, para se poder obter uma menor percentagem desta fase secundária, deve aumentar-se a proporção estequiométrica entre o ferro e o ítrio, de forma a existir Fe_2O_3 em excesso (Ali et al., 2013).

A fase cristalina de YIG atinge um máximo na amostra tratada termicamente a 1400 °C (89.96%). Também a presença da fase cristalina de hematite diminui com o tratamento térmico, tendendo praticamente a não existir na amostra tratada a 1400 °C.

Tabela II.10- Composição, %_{m/m}, de cada fase cristalina, parâmetros cristalográficos e qualidade do refinamento de Rietveld, *S*, das amostras tratadas termicamente de 1000 a 1400 °C.

Temperatura de tratamento térmico [°C]	Fase cristalina	% _{m/m}	Parâmetros cristalográficos	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α - β - γ [°]	<i>R_p</i>	<i>R_{wp}</i>	<i>R_{exp}</i>	<i>S</i>
1000	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	60.96	Cúbica; Ia-3d; (230)	12.3740	12.3740	12.3740	90				
	YFeO ₃	29.42	Ortorrômica; Pnma; (62)	5.5878	7.6034	5.2810	90	2.32	3.16	2.52	1.24
	α -Fe ₂ O ₃	9.62	Romboédrica; R-3c; (167)	5.0325	5.0326	13.7544	90-90-120				
1200	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	89.13	Cúbica; Ia-3d; (230)	12.3742	12.3742	12.3742	90				
	YFeO ₃	5.93	Ortorrômica; Pnma; (62)	5.5885	7.6015	5.2833	90	2.33	3.28	2.52	1.29
	α -Fe ₂ O ₃	4.94	Romboédrica; R-3c; (167)	5.0372	5.0372	13.7595	90-90-120				
1400	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	89.96	Cúbica; Ia-3d; (230)	12.3740	12.3740	12.3740	90				
	YFeO ₃	10.03	Ortorrômica; Pnma; (62)	5.5857	7.6056	5.2836	90	2.32	3.16	2.53	1.23
	α -Fe ₂ O ₃	0.01	Romboédrica; R-3c; (167)	5.0096	5.0096	13.6925	90-90-120				

Na figura II.40 encontram-se os espectros de Raman, sendo o da amostra tratada a 1400 °C o que tem os modos de vibração melhor definidos, o que é indicativo da existência de estruturas cristalinas com um maior grau de cristalinidade. Os modos de vibração centrados nos intervalos 189-195 cm⁻¹ e 271-275 cm⁻¹, sendo o primeiro característico da ortoferrite YFeO₃ (Kuzmenko & Abakumov, 2011; Kuzmenko, Abakumov, & Dobromyslov, 2012) e o segundo da ferrite cúbica YIG (E. J. J. Mallmann, Sombra, Goes, & Fachine, 2013; Razak et al., 2012; S., A., Y., P., & K., 2014), são os mais intensos das amostras tratadas a 1000, 1200 e 1400 °C. Nas amostras tratadas termicamente até 1200 °C, inclusive, conseguem-se identificar

os principais modos de vibração da fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Nasibulin et al., 2009), i.e., a aproximadamente 225, 292, 411 e 492 cm^{-1} . Estes modos de vibração não se encontram na amostra tratada a 1400 $^\circ\text{C}$, com exceção do de 292 cm^{-1} , sendo pouco visível pois está em convolução com o de 275 cm^{-1} . Este resultado vai de encontro com o previamente obtido por DRX, pois, na amostra tratada a 1400 $^\circ\text{C}$, esta fase tinha uma expressão muito baixa (0.01 %). Salienta-se que quando se incluiu a fase de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ o fator de qualidade do refinamento (S) melhorou. Também nas amostras tratadas a 400 e 600 $^\circ\text{C}$ estão presentes os modos de vibração de 178, 319, 374 cm^{-1} correspondentes a Y_2O_3 (D. Y. Lee, Jang, & Kim, 2001). Os resultados de Raman corroboram os obtidos por difração de raios-X uma vez que todas as fases são identificadas.

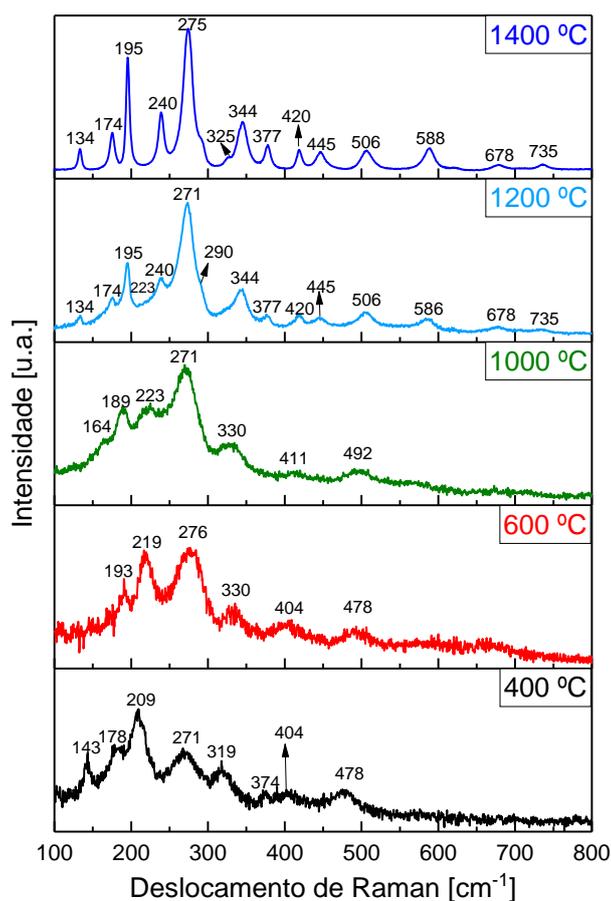


Figura II.40 – Espectro de Raman para todas as amostras em estudo.

II.1.3.2 Análise morfológica

As micrografias da superfície das amostras foram analisadas por MEV (Figura II.41).

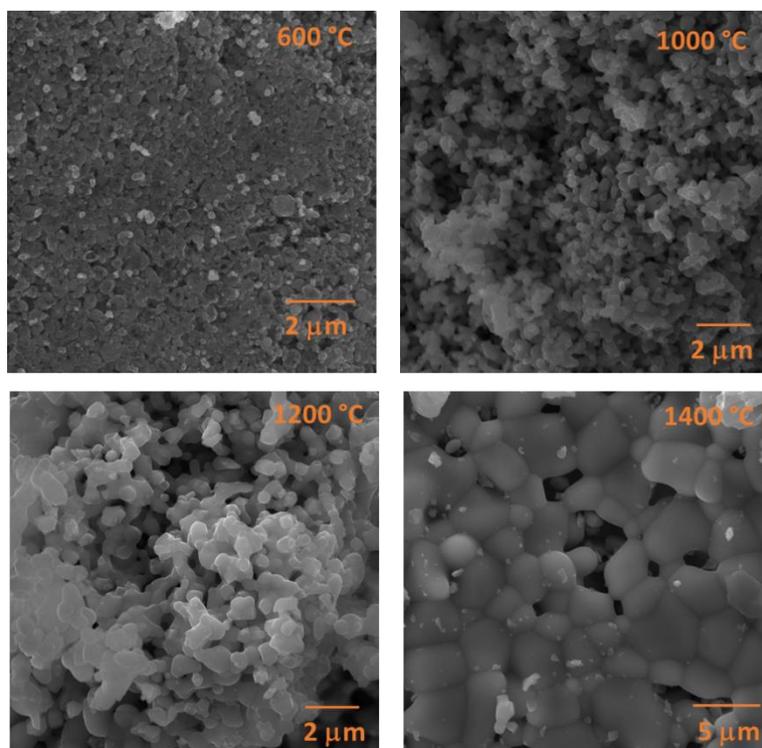


Figura II.41 – Micrografias da superfície das amostras tratadas termicamente a 600, 1000, 1200 e 1400 °C.

Com o aumento da temperatura de tratamento térmico é perceptível um aumento do tamanho de grão, sendo máximo para a amostra de 1400 °C. Conseguem-se distinguir dois tamanhos de grão hexagonais, tendo os mais pequenos, em média, 1.5 μm e os maiores chegam a atingir 5 μm , em média. Também é visível, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, um decréscimo da porosidade.

II.1.3.3 Caracterização elétrica

II.1.3.3.1 Região de baixas frequências

Nesta gama de frequência caracterizaram-se eletricamente as amostras tratadas a 600, 1000, 1200 e 1400 °C. A amostra tratada a 400 °C não foi sujeita a medidas

elétricas devido a não apresentar a estabilidade mecânica necessária. A dependência da condutividade ac, σ_{ac} , com o inverso da temperatura é mostrada na figura II.42.

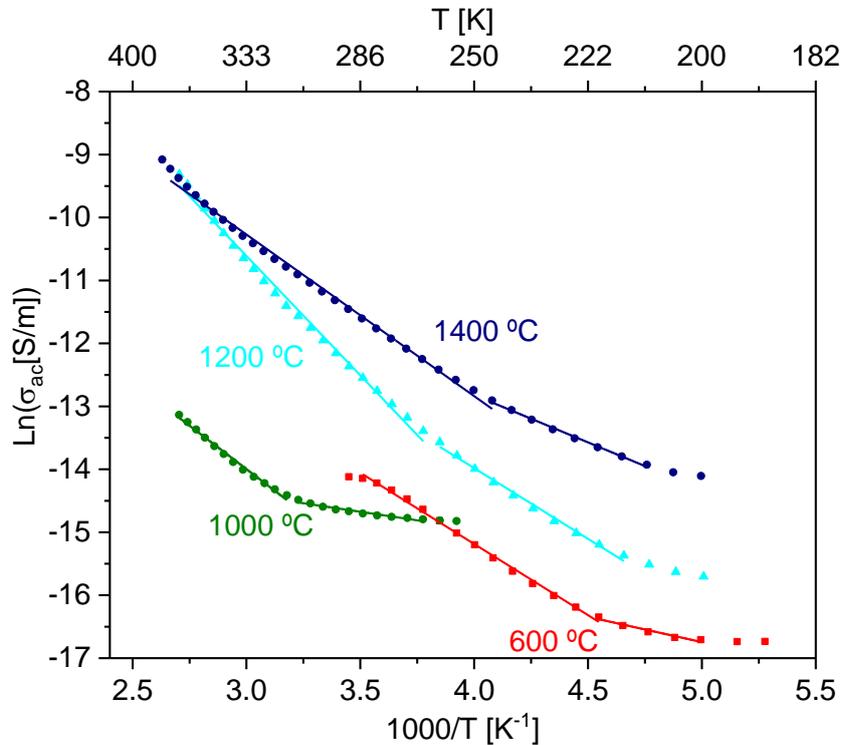


Figura II.42 – Dependência da condutividade ac com o inverso da temperatura, a 10 kHz, amostras tratadas termicamente a 600, 1000, 1200 e 1400 °C.

Para todas as amostras verificam-se dois regimes de condução, com energias de ativação mais baixas na região de mais baixas temperaturas $E_{a1}(ac)$. De acordo com a literatura, estes mecanismos de condução podem ser atribuídos a saltos de polarões aquando da transferência de eletrões entre os iões Fe^{2+} e Fe^{3+} e a defeitos estruturais, tais como lacunas de oxigénio, uma vez que os tratamentos térmicos foram realizados numa atmosfera que podem promover este tipo de alterações (M. Wang et al., 2017). O primeiro mecanismo de condução é mais fácil de ocorrer (Ke, Lou, Wang, & Wang, 2010) ($E_a \approx 0.1-0.2$ eV), pois o segundo requer uma maior energia de ativação (0.9 eV). A Tabela II.11 resume os resultados relativos à condutividade ac e permitividade complexa, medidas a 300 K.

Tabela II.11- Condutividade ac e permitividade complexa das amostras tratadas de 600 a 1400 °C.

Temperatura de tratamento térmico [°C]	Condutividade ac			Permitividade			
	σ_{ac} [S/m] (300 K; 10 kHz)	$E_{a1}(ac) \pm \Delta E_a(ac)$ [eV]	$E_{a2}(ac) \pm \Delta E_a(ac)$ [eV]	ϵ'	ϵ''	$\tan \delta$	$E_a \pm \Delta E_a$ [eV]
				(300 K; 1 kHz)			
600	6.94×10^{-7}	0.069 ± 0.009	0.195 ± 0.003	13.43	5.08	0.38	0.042 ± 0.003
1000	4.59×10^{-6}	0.047 ± 0.004	0.238 ± 0.007	20.48	1.24	0.06	0.043 ± 0.002 0.068 ± 0.002
1200	6.46×10^{-6}	0.194 ± 0.006	0.327 ± 0.006	41.84	56.48	1.35	0.046 ± 0.001
1400	1.40×10^{-5}	0.126 ± 0.003	0.217 ± 0.002	81.92	90.12	1.09	0.0439 ± 0.0002

Fazendo uma análise da condutividade ac em função da temperatura de tratamento térmico, à temperatura de 300 K e 10 kHz de frequência, verifica-se um aumento da condutividade ac. Este comportamento pode ser atribuído ao aumento do tamanho de grão e diminuição de porosidade (Figura II.41). Assumindo um modelo do tipo *brick-layer* (tijolos em camadas), como descrito no subcapítulo II.4.8.5, e considerando que a resistência das fronteiras de grão é superior à do grão, então, para uma mesma superfície, o aumento do tamanho de grão promove uma diminuição do número de fronteiras de grão, aumentando a condutividade total.

Analisando as curvas da permitividade em função da frequência, à temperatura de 300 K, verifica-se que a amostra com maiores valores de ϵ' é a tratada termicamente a 1400 °C, mas também é a que apresenta maiores perdas dielétricas, ϵ'' . Para a maioria destas amostras, na representação das partes real e imaginária da permitividade em função da frequência não são visíveis processos de relaxação. Desta forma, optou-se por fazer a caracterização utilizando o formalismo do módulo dielétrico (Macedo et al., 1972) de acordo com a equação (II.6).

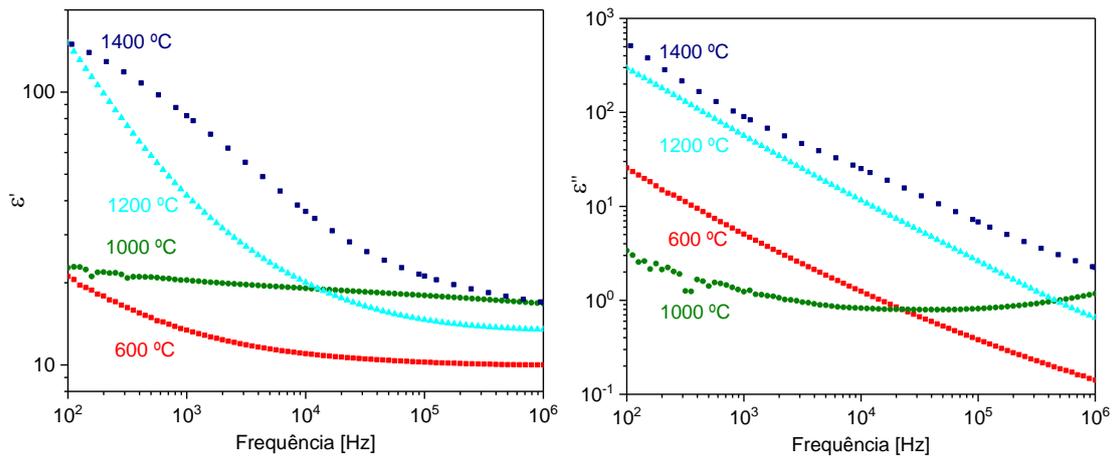


Figura II.43 – Partes real e imaginária da permitividade, em função da frequência, a 300 K.

A figura II.44 mostra, para a amostra tratada a 600 °C, os processos de relaxação visíveis neste formalismo, quer em função da temperatura, quer da frequência.

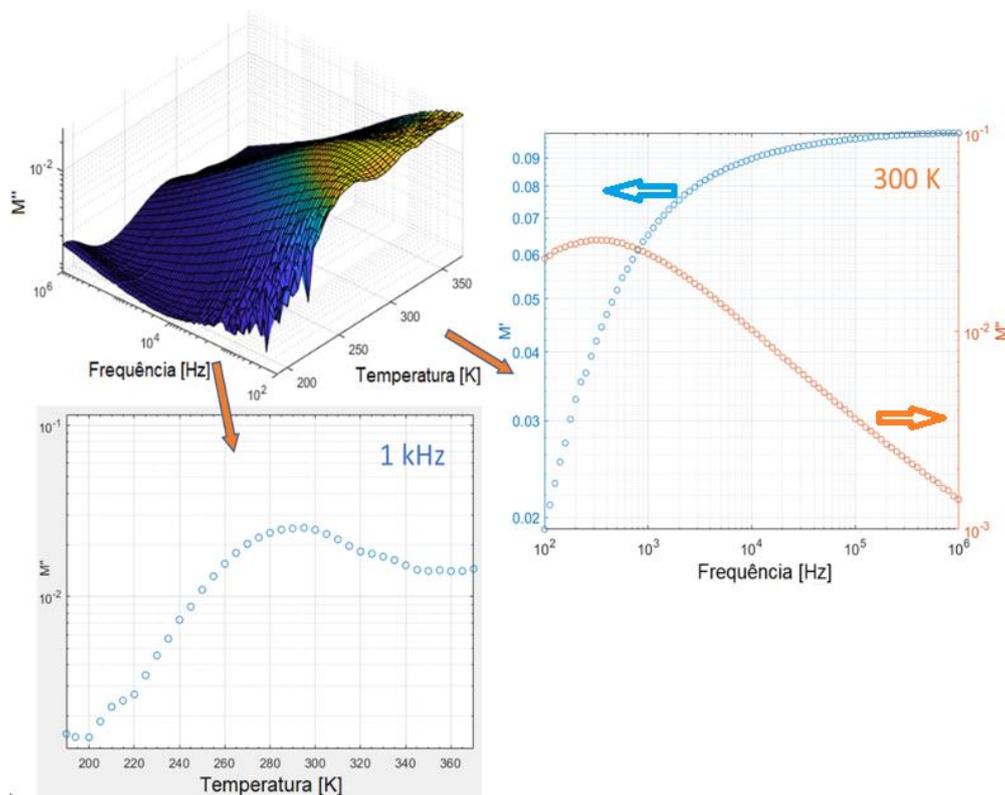


Figura II.44 – M' e M'' em função da frequência e temperatura, para a amostra tratada a 600 °C.

Para as amostras tratadas a 600, 1200 e 1400 °C, a representação de Nyquist no formalismo do módulo dielétrico (Figura II.45(a)), a 300 K, mostra a existência de um semicírculo com o seu centro abaixo do eixo de M' (eixo das abcissas)

indicando a existência de uma distribuição de tempos de relaxação. Já para a amostra tratada a 1000 °C são visíveis dois processos de relaxação dielétrica, embora as duas frequências de relaxação, à temperatura de 300 K, não sejam visíveis na janela de frequências medidas. No entanto, a 365 K, é visível apenas um único processo de relaxação, conforme se pode observar na figura II.45(b).

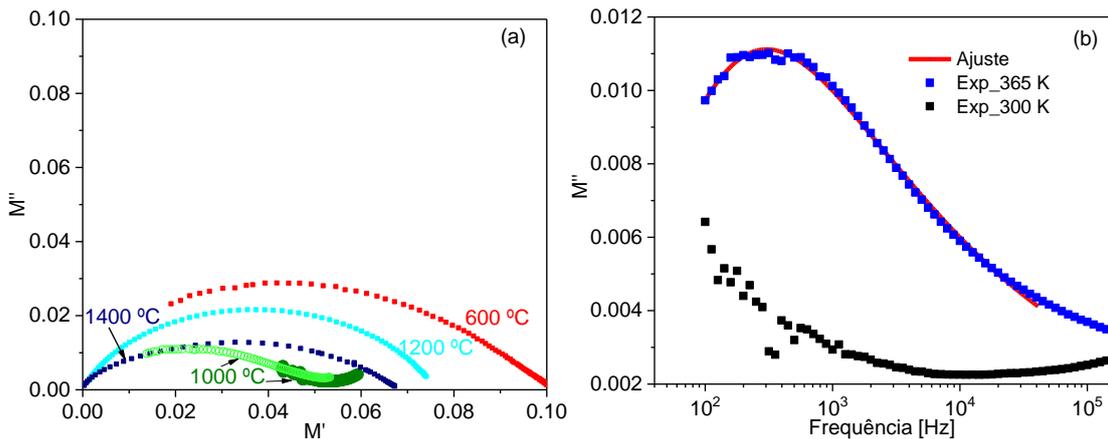


Figura II.45 – (a) Gráfico de Nyquist, a 300 K, de todas as amostras e a 365 K para a amostra tratada a 1000 °C (verde claro); (b) Ajuste de M'' em função da frequência, da amostra tratada a 1000 °C, a 365 K e representação a 300 K.

Foram feitos os ajustes das curvas M'' em função da frequência utilizando o software *Winfit*. Para todas as amostras o modelo físico utilizado foi o de Havriliak Negami (Havriliak & Negami, 1966), pois os parâmetros de forma (α_M e β_M) eram diferentes de 1, com exceção do primeiro regime da amostra tratada termicamente a 1000 °C, cujo modelo físico foi o de Cole-Cole ($\beta_M=1$). Em algumas amostras os dados experimentais apresentavam um elevado nível de ruído a temperaturas mais baixas (< 250 K), sendo impossível realizar o ajuste. Na amostra tratada termicamente a 1000 °C, entre 240 e 345 K, não se visualizou o processo de relaxação dentro da janela de frequências (Figura II.45(b)). Nas amostras onde existem as fases cristalinas de YIG e YFeO₃ verifica-se que a força de relaxação (ΔM) aumentou da amostra tratada a 1000 °C para as tratadas a 1200 e 1400 °C, bem como os parâmetros de forma (α_M e β_M) mostrando uma diminuição da heterogeneidade do sistema.

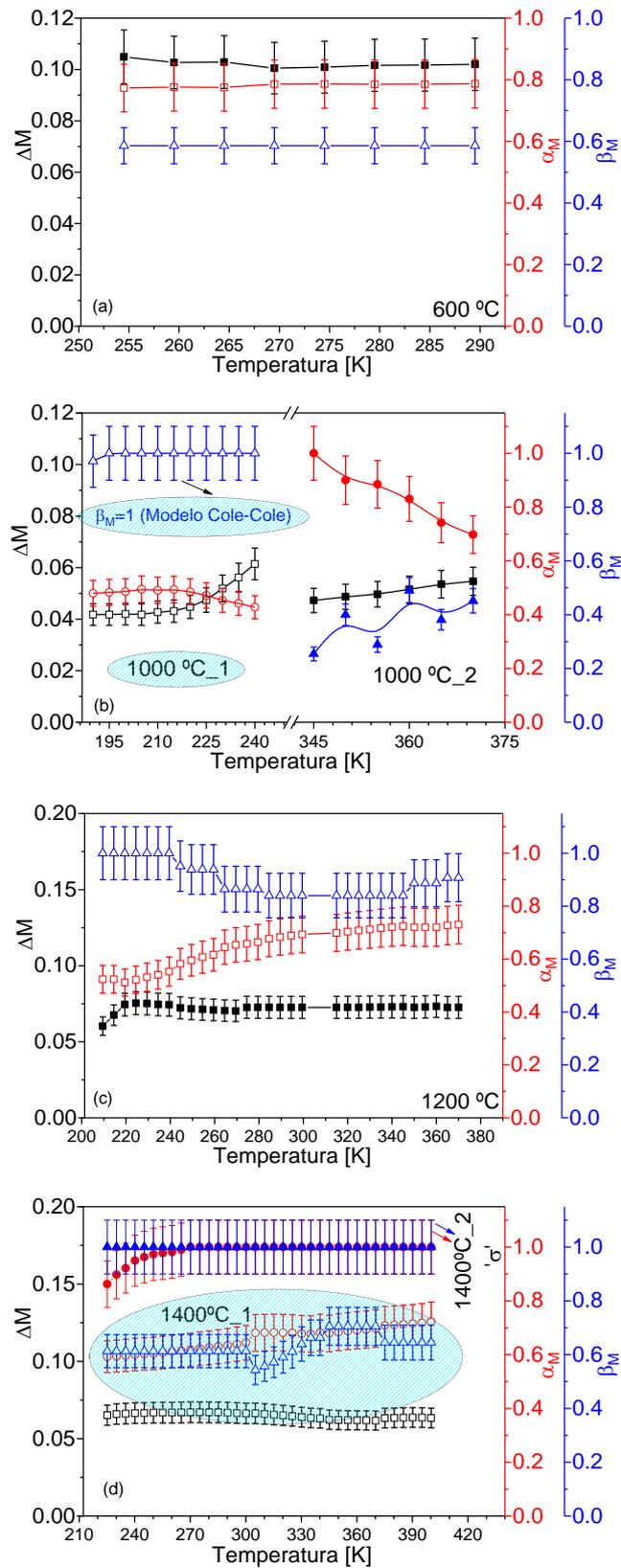


Figura II.46 – Parâmetros de ajuste utilizando o software WinFit para as amostras tratadas às temperaturas de: (a) 600, (b) 1000, (c) 1200 e (d) 1400 °C.

Relativamente à amostra tratada a 1400 °C, para baixas frequências está presente uma relaxação do tipo Debye, designada por 1400°C _2, com os parâmetros de forma igual a 1. Atribui-se este processo de relaxação à condutividade dc, σ_{dc} , uma vez que no formalismo do módulo dielétrico é visível um pico, à frequência em que $\epsilon' = \epsilon''$ (Ranko Richert, Agapov, & Sokolov, 2011).

De acordo com a figura II.47 o ajuste de M'' em função da frequência, mostra dois processos de relaxação, sendo o 1400 °C_2 um pico tipo de Debye atribuído a condutividade dc, sendo a frequência de relaxação próxima da interseção entre ϵ' e ϵ'' (Ranko Richert et al., 2011).

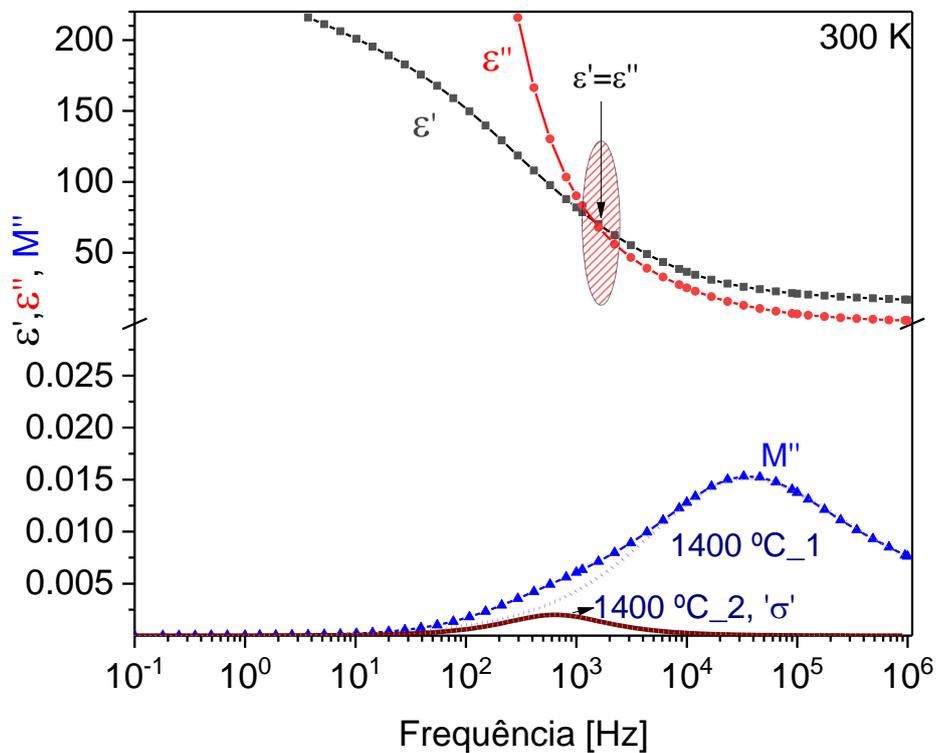


Figura II.47 – Funções de ϵ' , ϵ'' e ajuste de M'' em função da frequência para a amostra tratada termicamente a 1400 °C a 300 K onde se mostra um processo de relaxação (1400 °C_2), atribuído a condutividade, sendo frequência relaxação a frequência em que $\epsilon' = \epsilon''$.

A análise do mapa de relaxação (Figura II.48), mostra que a dependência do tempo de relaxação com o inverso da temperatura pode ser analisada com base na equação de Arrhenius (equação (I.47)).

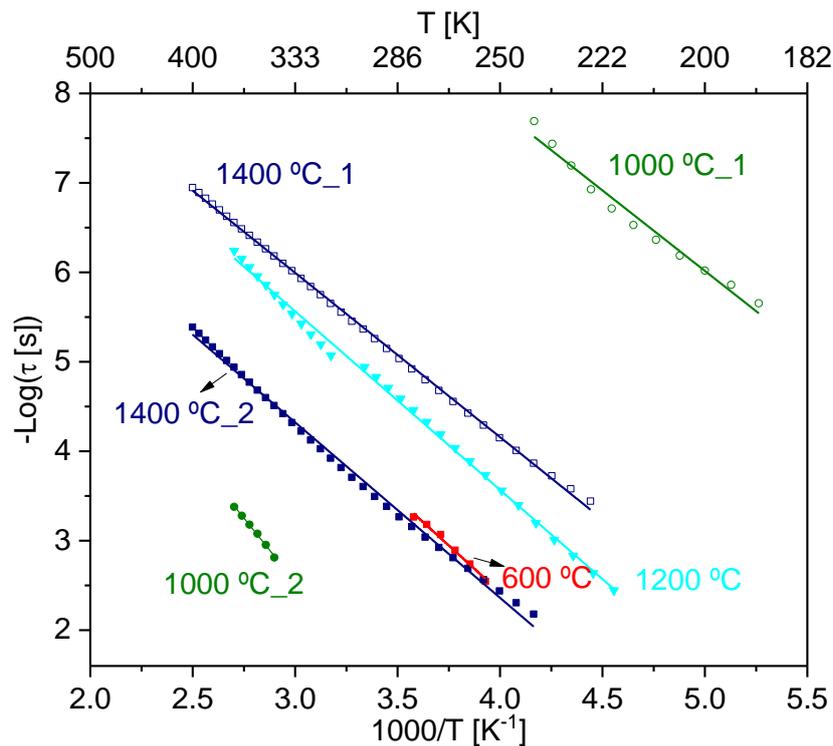


Figura II.48 – Mapa de relaxação para as amostras tratadas termicamente a 600, 1000, 1200 e 1400 °C.

De acordo com a figura II.48, as amostras tratadas a 600 e 1200 °C apresentam um único processo de relaxação. Na amostra tratada a 1000 °C são observados dois processos de relaxação e, para a tratada a 1400 °C, também são observados dois processos, sendo o 1400 °C_2 atribuído à condutividade. A energia de ativação para todos os processos de relaxação é semelhante (≈ 0.04 eV) sendo ligeiramente superior (≈ 0.07 eV) para o segundo processo da amostra tratada a 1000 °C, i.e. para temperaturas acima de 333 K, respetivamente (Tabela II.11). De acordo com o reportado na literatura (Ma et al., 2008), para YIG e YFeO₃ (fase maioritária), pelo método de reação por estado sólido, à temperatura de sinterização de 1500 °C, a constante dielétrica é de $\epsilon' = 35$ e $\tan \delta = 0.03$, a 300 K e 1 kHz, tendo uma energia de ativação de ≈ 0.209 eV. Outros autores (Y. J. Wu et al., 2007) obtiveram YIG pelo mesmo método, mas tratado termicamente a uma temperatura superior (1598 °C), com valores de $\epsilon' \approx 1000$ e $\tan \delta = 1.5$, sendo o processo termicamente ativado a 0.83 eV. Estes atribuíram o elevado valor de ϵ' ao efeito da polarização interfacial,

nomeadamente ao efeito Maxwell-Wagner-Sillars. Os valores obtidos (Tabela II.11) foram ligeiramente superiores aos reportados por Ma et al., 2008, com $\epsilon' \approx 70$ e perdas dielétricas da mesma ordem que os reportados, $\tan \delta = 0.96$, a 300 K e 1 kHz, indicando que, a diminuição das fases cristalinas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\epsilon' \approx 60$ a 1 kHz e 303 K) (Papaioannou, Paternarakis, & Karayianni, 2005)) e YFeO_3 e o aumento de YIG, poderão estar na origem de maiores valores de constante dielétrica.

II.1.3.3.2 Região de micro-ondas

A Tabela II.12 e Tabela II.13 apresentam os resultados obtidos a 2.7 GHz e 5 GHz, respetivamente.

Tabela II.12 - ϵ' , ϵ'' e $\tan \delta$ a 2.7 GHz com respetivos erros.

	Porta-amostras vazio	PTFE	600 °C	1000 °C	1200 °C	1400 °C
Diâmetro [mm]		3.500	2.820	2.740	2.620	2.250
Altura [mm]		6.120	4.175	5.836	7.450	4.350
Volume [m³]		5.888×10^{-8}	2.608×10^{-8}	3.441×10^{-8}	4.017×10^{-8}	1.730×10^{-8}
f [GHz]	2.7806	2.7801	2.7805	2.7803	2.7803	2.7814
W (largura $\frac{1}{2}$ altura) [MHz]	1.24	1.27	1.30	1.92	1.28	1.34
Q=f/W (fator Qualidade) [10³]	2.24	2.19	2.13	2.15	2.17	2.08
$1/Q_m - 1/Q_0$		9.97×10^{-6}	2.22×10^{-5}	1.87×10^{-5}	1.45×10^{-5}	3.15×10^{-6}
Δf [MHz]		0.270	0.340	0.600	0.620	0.370
$\Delta f / f_0$		9.709×10^{-5}	1.223×10^{-4}	2.158×10^{-4}	2.230×10^{-4}	1.330×10^{-4}
$\epsilon' \pm 6\%$		2.10	4.13	5.18	4.70	6.36
$\epsilon'' \pm 10\%$		4.20×10^{-4}	2.11×10^{-3}	1.35×10^{-3}	9.04×10^{-4}	1.91×10^{-3}
$\tan \delta$		2.00×10^{-4}	5.11×10^{-4}	2.60×10^{-4}	1.92×10^{-4}	3.01×10^{-4}

A amostra tratada termicamente a 1400 °C foi a que apresentou valores superiores de ϵ' . No entanto, relativamente às perdas dielétricas verificou-se um ligeiro aumento face à amostra tratada a 1200 °C. Esta tendência é comum tanto para a cavidade com frequência de ressonância de 2.7 GHz como para a de 5 GHz. Este comportamento pode estar relacionado com a diminuição das fases cristalinas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e YFeO_3 e aumento de YIG.

Os valores obtidos neste trabalho a 5 GHz são inferiores aos reportados na literatura, em que se utiliza YIG comercial (%pureza= 99.9%), a 4.5 GHz e 300 K, de $\epsilon' \approx 15$ e $\tan \delta = 1.73 \times 10^{-4}$ (Lin, Duane, & Afsar, 2006), sugerindo-se que a presença da fase secundária YFeO₃ contribua para esta diminuição. Também no âmbito da tese de doutoramento (Fechine, 2008) os resultados da permitividade complexa e respectivas perdas, da fase YIG foram de $\epsilon' = 7.75$, $\epsilon'' = 0.30$ e $\tan \delta = 4 \times 10^{-2}$ a 1 GHz e 300 K. Comparando com os resultados à frequência de 2.7 GHz, estes foram relativamente próximos ($\epsilon' = 6.362$; $\epsilon'' = 1.914 \times 10^{-3}$; $\tan \delta = 3.008 \times 10^{-4}$), sendo as perdas menores. De acordo com a análise feita, estes resultados estão relacionados com a composição em %_{m/m} das duas fases cristalinas presentes, sendo maioritariamente influenciados pela fase de YIG.

Tabela II.13 – ϵ' , ϵ'' e $\tan \delta$ a 5 GHz com respetivos erros.

	Porta-amostras vazio	PTFE	600 °C	1000 °C	1200 °C	1400 °C
Diâmetro [mm]		3.500	2.820	2.740	2.620	2.250
Altura [mm]		6.120	4.175	5.836	7.450	4.350
Volume [m³]		5.888×10^{-8}	2.608×10^{-8}	3.441×10^{-8}	4.017×10^{-8}	1.730×10^{-8}
f [GHz]	4.953	4.951	4.969	4.968	4.968	4.950
W (largura ½ altura) [MHz]	2.34	2.30	1.58	1.58	1.52	2.44
Q=f/W (fator Qualidade) [10³]	2.12	2.15	3.15	3.16	3.28	2.03
1/Q_m-1/Q₀		9.97×10^{-6}	2.05×10^{-5}	2.03×10^{-5}	8.49×10^{-6}	2.05×10^{-5}
Δf [MHz]		0.270	1.670	3.030	3.100	3.270
Δf / f₀		9.709×10^{-5}	3.360×10^{-4}	6.095×10^{-4}	6.236×10^{-4}	6.602×10^{-4}
$\epsilon' \pm 2\%$		2.10	3.83	4.89	4.41	5.37
$\epsilon'' \pm 10\%$		4.20×10^{-4}	$<1 \times 10^{-3}$	$<1 \times 10^{-3}$	$<1 \times 10^{-3}$	$<1 \times 10^{-3}$
$\tan \delta$		2.00×10^{-4}	$<1 \times 10^{-4}$	$<1 \times 10^{-4}$	$<1 \times 10^{-4}$	$<1 \times 10^{-4}$

A figura II.49 faz uma comparação dos resultados das amostras para as duas cavidades.

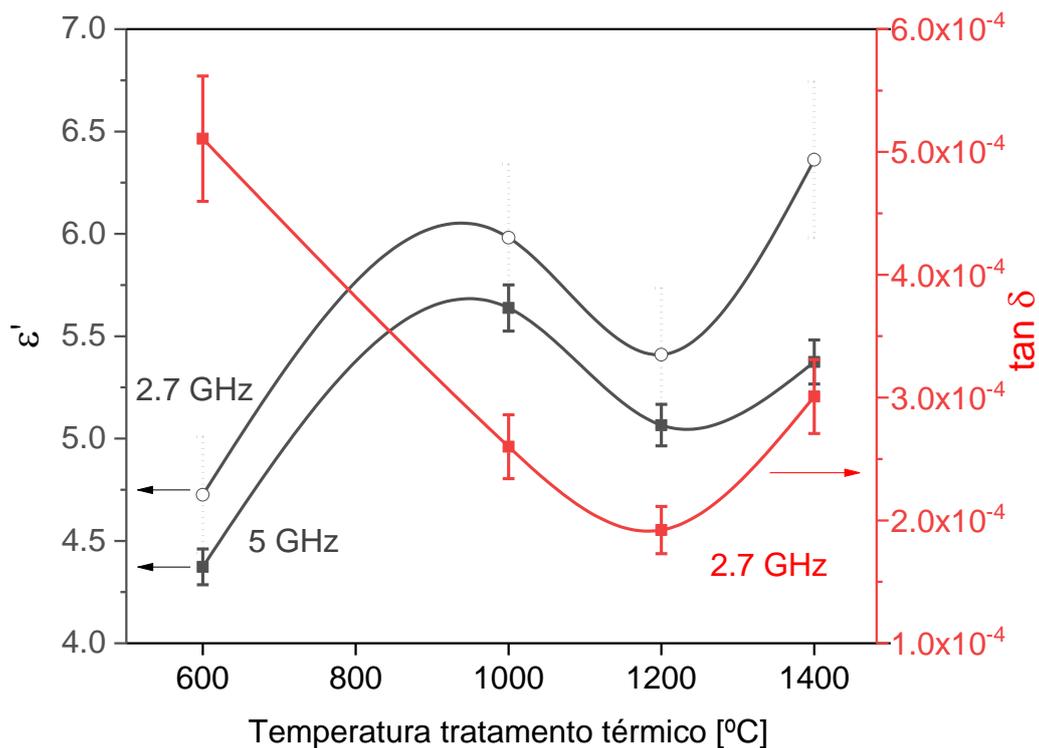


Figura II.49 – ϵ' e $\tan \delta$ em função da temperatura de tratamento térmico, a 2.7 GHz e 5 GHz, das amostras tratadas a 600, 1000, 1200 e 1400 °C. 5

Estabelecendo um paralelo entre os resultados, na gama de baixas frequências e micro-ondas, verificou-se que a tendência é a mesma, i.e., a constante dielétrica aumenta com o aumento do tratamento térmico, sendo máxima para a amostra tratada a 1400 °C.

II.1.3.4 Caracterização magnética

As amostras tratadas termicamente a 600, 1000, 1200 e 1400 °C foram sujeitas a medidas magnéticas, de acordo com o procedimento experimental descrito no subcapítulo II.5.2.

II.1.3.4.1 Suscetibilidade magnética

A dependência da suscetibilidade magnética com a temperatura (Figura II.50), sob sequências FC e $H = 1$ kOe, varia de ≈ 0.4 (amostras 600 °C) a $336 \text{ emu.g}^{-1}.\text{T}^{-1}$

(amostra 1400 °C) que se deve às diferentes fases cristalinas constituintes das amostras. A amostra tratada termicamente a 600 °C só tem óxidos de ítrio e ferro na sua constituição enquanto que as restantes amostras têm as ferrites de ítrio cúbica e ortorrômbica (Tabela II.10) sendo essa a principal razão daquele comportamento. De acordo com a literatura, a fase YIG, pode ter uma suscetibilidade magnética, de 1.4 a 1.9 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{T}^{-1}$, a 300 K (Anderson, 1964). A fase cristalina YFeO_3 , apresenta uma suscetibilidade magnética de $\approx 3.5 \text{emu}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{T}^{-1}$ a 300 K (Cheng et al., 2012).

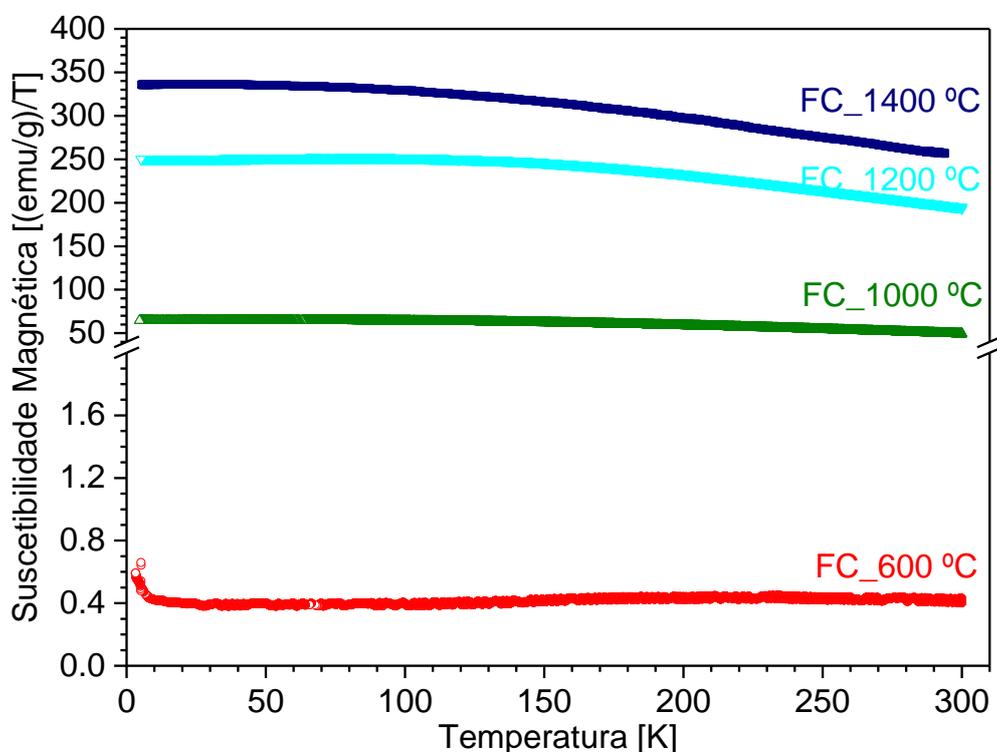


Figura II.50 – Suscetibilidade magnética em função da temperatura, das amostras tratadas de 600 a 1400 °C, gravada sob condições de FC, com um campo 1 kOe, entre 6 e 300 K.

A figura II.51 mostra o comportamento da suscetibilidade magnética, medidas em condições de FC e ZFC, com um campo magnético aplicado de 1 kOe, para as amostras tratadas termicamente a 1000, 1200 e 1400 °C. Conforme se pode observar, as curvas ZFC possuem valores de suscetibilidade magnética inferiores relativamente às medidas em condições de FC, sendo mais evidente na amostra tratada a 1000 °C. Este comportamento deve-se ao facto de se ter medido a

suscetibilidade em FC, posteriormente, a 300 K, mediu-se a curva M vs. H , e só depois se fez a medida da suscetibilidade medida em ZFC. A amostra tratada termicamente a 1400 °C é a que apresenta maior suscetibilidade magnética pois praticamente não possui a fase cristalina de α -Fe₂O₃, que é antiferromagnética, ($M \approx 0.25$ emu/g, a 1 T e 295 K (Bødker et al., 2000)). Identificou-se a fase cristalina de α -Fe₂O₃ nas restantes amostras, estando em quantidade superior na amostra tratada a 1000 °C, daí ser esta que possui menor suscetibilidade magnética.

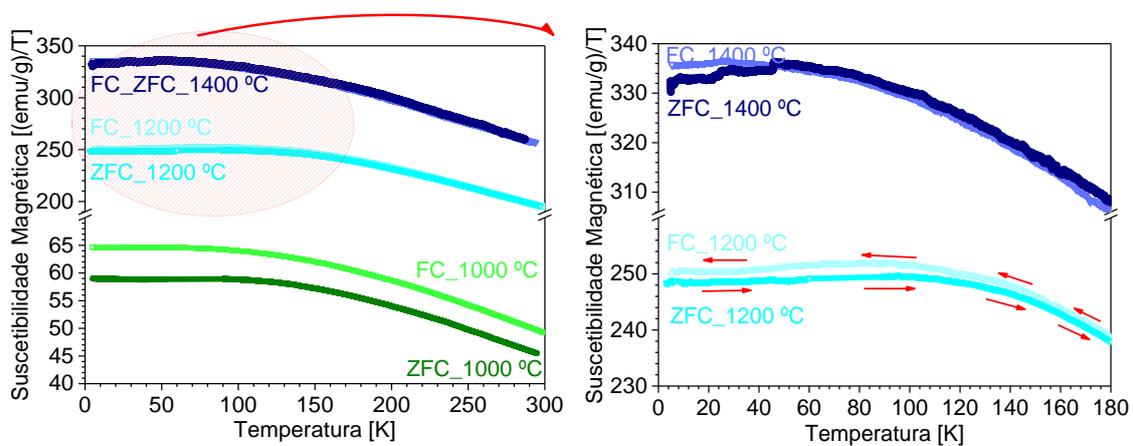


Figura II.51 – Suscetibilidade magnética em função da temperatura, das amostras tratadas a 1000, 1200 e 1400 °C, gravada sob condições de FC e ZFC, com um campo magnético aplicado de 1 kOe, entre 6 e 300 K.

Ao contrário do que seria suposto, é visível que, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, a temperatura de bloqueio, T_B , diminui, sendo de ≈ 165 K (amostra 1200 °C) e de ≈ 45 K (amostra 1400 °C). No entanto, esta tendência não é visível na amostra tratada a 1000 °C, na gama de temperaturas medidas (Figura II.51). Com o aumento da temperatura de tratamento térmico, a coalescência dos grãos é maior, originando o aumento do tamanho do grão (Figura II.41). Sabendo que, a temperatura de bloqueio depende do tamanho das partículas, i.e., para partículas maiores o volume é maior, aumentando a barreira energética no alinhamento dos domínios magnéticos, maximizando T_B (Zheng et al., 2006).

II.1.3.4.2 Ciclo de histerese magnética

A figura II.52 mostra as curvas de histerese para todas as amostras a 5 K (6 K para amostra 1400 °C) e 300 K, respetivamente. A magnetização é máxima, 37 emu/g, a 6 K, para a amostra tratada a 1400 °C, saturando para campos magnéticos superiores a 1.5 kOe. Segundo o reportado na literatura, a magnetização de saturação para a fase cristalina de YIG é de 35 emu/g a 5 K e de 25 emu/g a 300 K (Figueiro, Mallmann, Góes, Ricardo, & Denardin, 2010; E. J. J. Mallmann et al., 2013). O valor obtido para a magnetização de saturação desta amostra está de acordo com o esperado, uma vez que, segundo o refinamento de Rietveld, esta possui cerca de 90% da fase cristalina YIG e de 10% de YIP (Tabela II.10). A fase YFeO₃, de acordo com a literatura, apresenta uma magnetização de ≈4 emu/g, para um campo de 15 kOe (Bolarín-Miró, Sánchez-De Jesús, Cortés-Escobedo, Valenzuela, & Ammar, 2014) e de ≈3 emu/g a 60 kOe (M. Wang et al., 2017).

As amostras tratadas a 600, 1000 e 1200 °C possuem, para além das referidas fases cristalinas, a hematite, α -Fe₂O₃, que apresenta menor magnetização do que a fase YIG, evidenciando uma magnetização de saturação de cerca de 10 emu/g, para campo de ≈1.5 kOe, à temperatura de 300 K (Skomski & Coey, 1999; W. W. Wang et al., 2007). Supõe-se que este seja o motivo da diminuição da magnetização da amostra tratada a 1200 °C (≈30 emu/g) para a tratada a 1000 °C (≈10 emu/g) (Figura II.52) uma vez que, a última apresenta menor %_{m/m} de YIG e maior de YFeO₃ e α -Fe₂O₃, respetivamente.

Além disso, o tamanho de grão presente na amostra tratada a 1000 °C é mais pequeno (<< 1 μ m) (Figura II.41) do que o das tratadas a 1200 e 1400 °C, fazendo com que a magnetização aumente com a temperatura de tratamento térmico. É esperado que o efeito da sinterização faça com que os grãos coalesçam, aumentando o tamanho de grão, sendo maior o movimento dos domínios, refletido pelo aumento da magnetização.

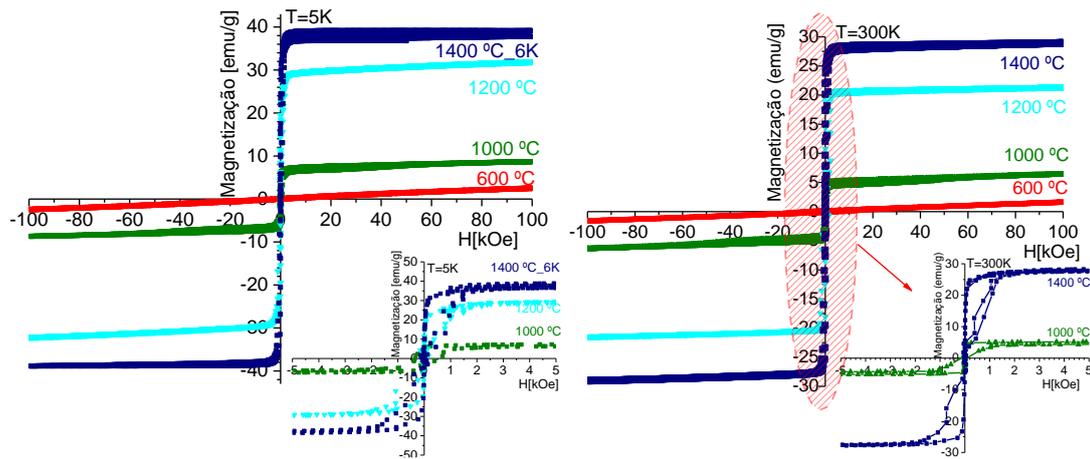


Figura II.52 – Curvas de histerese magnética a 5 K (6 K amostra 1400 °C) e 300 K.

II.1.3.5 Breve síntese

De acordo com os resultados obtidos da caracterização dielétrica, verifica-se que a amostra mais promissora para armazenar energia, tanto na região de baixas frequências como na de micro-ondas, é a tratada termicamente a 1400 °C, exibindo as seguintes propriedades: $\epsilon' = 82$; $\epsilon'' = 90$; $\tan \delta = 1$, a 1 kHz; $\epsilon' = 6.4$ e $\tan \delta \approx 1 \times 10^{-4}$, a 2.7 GHz e $\epsilon' = 4.4$ e $\tan \delta < 1 \times 10^{-4}$ a 5 GHz, à temperatura de 300 K.

Esta amostra continua a ser a mais promissora, na caracterização magnética, exibindo maior suscetibilidade magnética, $336 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$, a 1 kOe e saturação magnética, $M_s = 37 \text{ emu/g}$, a 6 K, com o mínimo de coercividade.

Estes resultados devem-se fundamentalmente à composição mássica desta amostra ($\approx 90\%$ fase YIG; $\approx 10\%$ fase YIP) e ao tamanho de grão, otimizando as suas propriedades elétricas e magnéticas.

II.2. Preparação de pós por sol-gel (SG)

II.2.1. Ferrite de lítio

II.2.1.1 Análise estrutural

De acordo com os resultados da análise térmica diferencial (Figura II.53), são visíveis duas bandas exotérmicas centradas a 500 °C e a 750 °C revelando alterações estruturais, como cristalizações. Desta forma, foram feitos tratamentos térmicos aos pós base, na forma de discos e cilindros, a temperaturas de patamar compreendidas entre 400 e 1200 °C, garantindo o perfil térmico descrito no subcapítulo II.1.3.

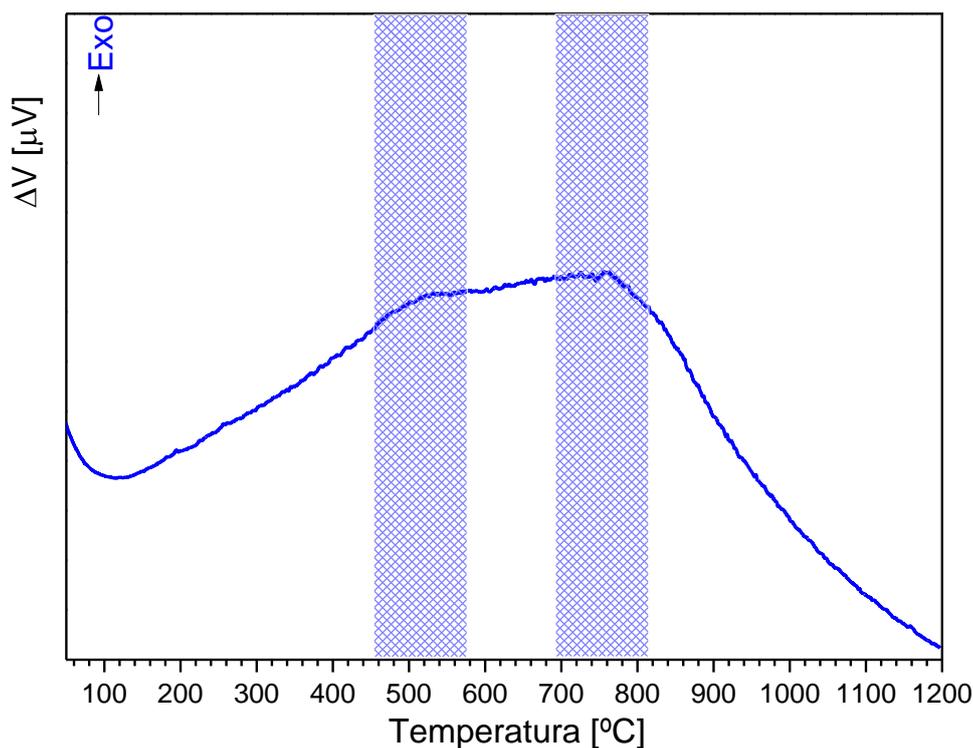


Figura II.53 – Análise térmica diferencial da ferrite de lítio obtida por sol-gel.

De acordo com o difractograma (Figura II.54), a fase cristalina de ferrite de lítio (LiFe_5O_8) já se encontra formada na amostra tratada a 400 °C. Nesta amostra, a temperatura de tratamento térmico não foi suficiente para favorecer a fase cristalina da hematite (Fe_2O_3), sendo detetada no difractograma da tratada a 600

°C. Para as amostras com tratamento térmico superior a 600 °C, verifica-se que a única fase cristalina detetada é a de ferrite de lítio. Com o aumento do tratamento térmico verifica-se o estreitamento dos picos de difração indicativo de um aumento do grau de cristalinidade.

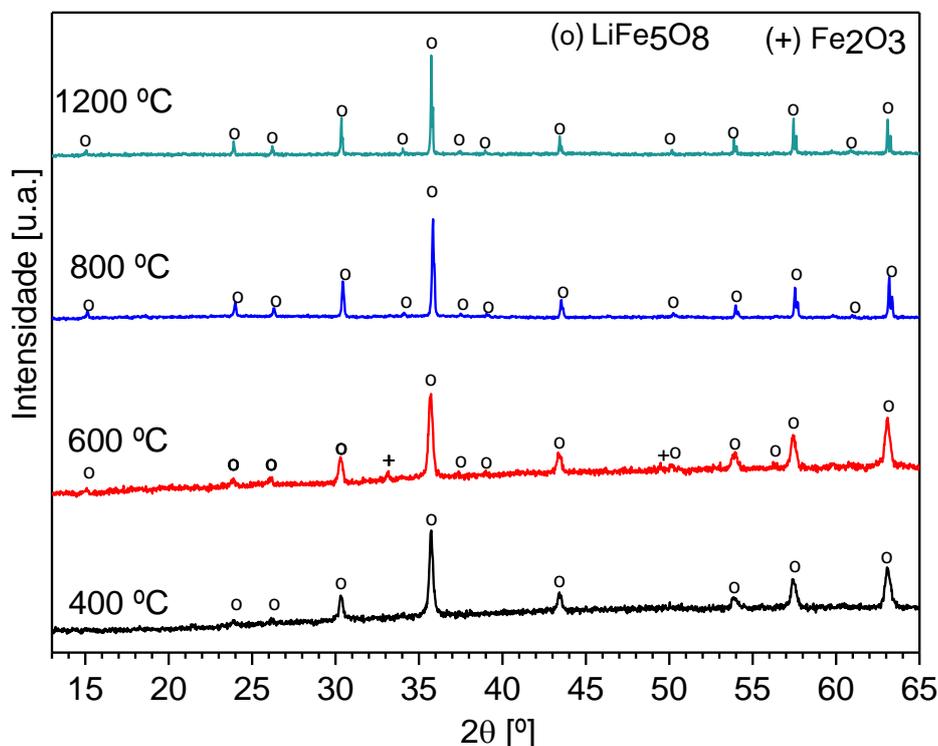


Figura II.54 – Difractograma das amostras tratadas termicamente entre 400 e 1200 °C.

De acordo com a literatura (Wolska et al., 2001), os picos de difração a 23, 36, 44, 52 e 64° são característicos da fase desordenada (β -LiFe₅O₈) de ferrite de lítio, estando presentes em todas as amostras.

Relativamente ao tamanho de cristalite, L_c , da fase LiFe₅O₈, foi utilizada a fórmula de Debye-Scherrer, equação (II.4), para o seu cálculo e cujos resultados se encontram no gráfico da figura II.55. Verifica-se que para amostras tratadas termicamente a partir de 600 °C, o tamanho de cristalite aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico. A partir da amostra tratada termicamente a 800 °C, o tamanho de cristalite aumenta significativamente, de 67 para 484 nm, para a tratada a 1200 °C. Este método apresenta a limitação de não ser adequado para tamanhos de cristalite superiores a 100 nm. No caso da amostra tratada a 1200

°C o tamanho de cristalite aumentou significativamente optando-se por não representar a respetiva barra de erro. Para esta amostra, o que se pode referir com certeza é que, o valor do tamanho de cristalite é superior a 100 nm.

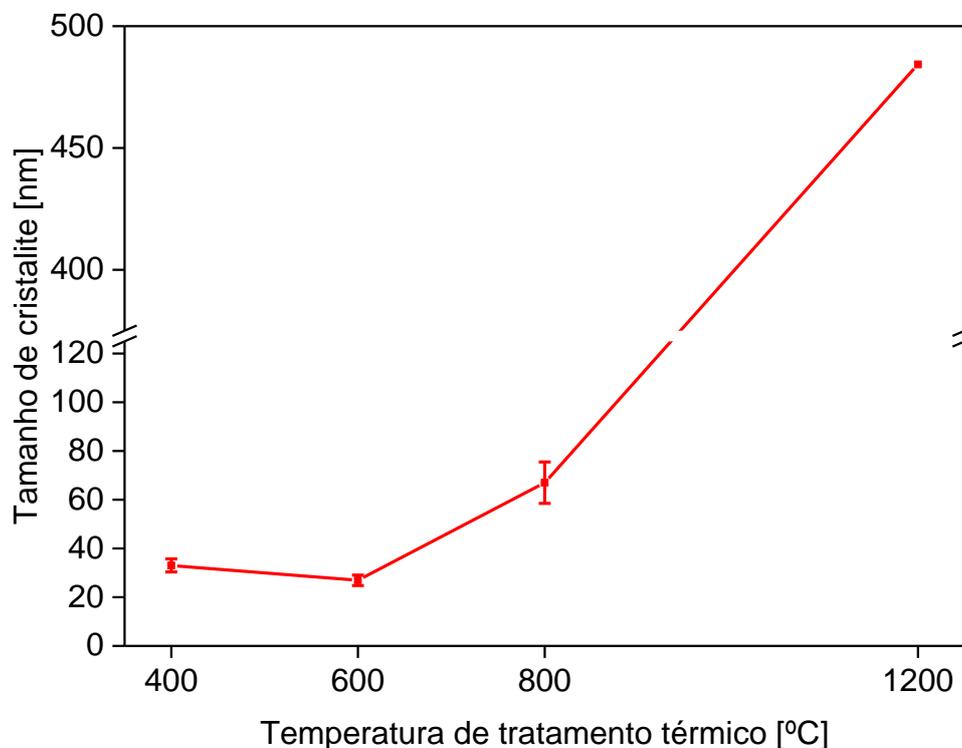


Figura II.55 – Tamanho de cristalite da fase LiFe_5O_8 em função da temperatura de tratamento térmico.

De acordo com os espectros de Raman (Figura II.56), todas as amostras mostram os modos de vibração característicos das fases de ferrite de lítio ordenada e desordenada. Na amostra tratada a 600 °C os picos de vibração a 276 e 210 cm^{-1} , apenas visíveis nesta amostra, podem ser atribuídos à fase de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Nasibulin et al., 2009). Os picos vibracionais a 233-235 e 198-200 cm^{-1} (Cook & Manley, 2010), indicam a presença da fase ordenada, e apenas estão contemplados nas amostras tratadas a 400 e 800 °C (Cook & Manley, 2010; Wolska et al., 2001). Os restantes picos presentes nas três amostras indicam a presença das duas fases em simultâneo, a ordenada, $\alpha\text{-LiFe}_5\text{O}_8$, e desordenada, $\beta\text{-LiFe}_5\text{O}_8$, respetivamente.

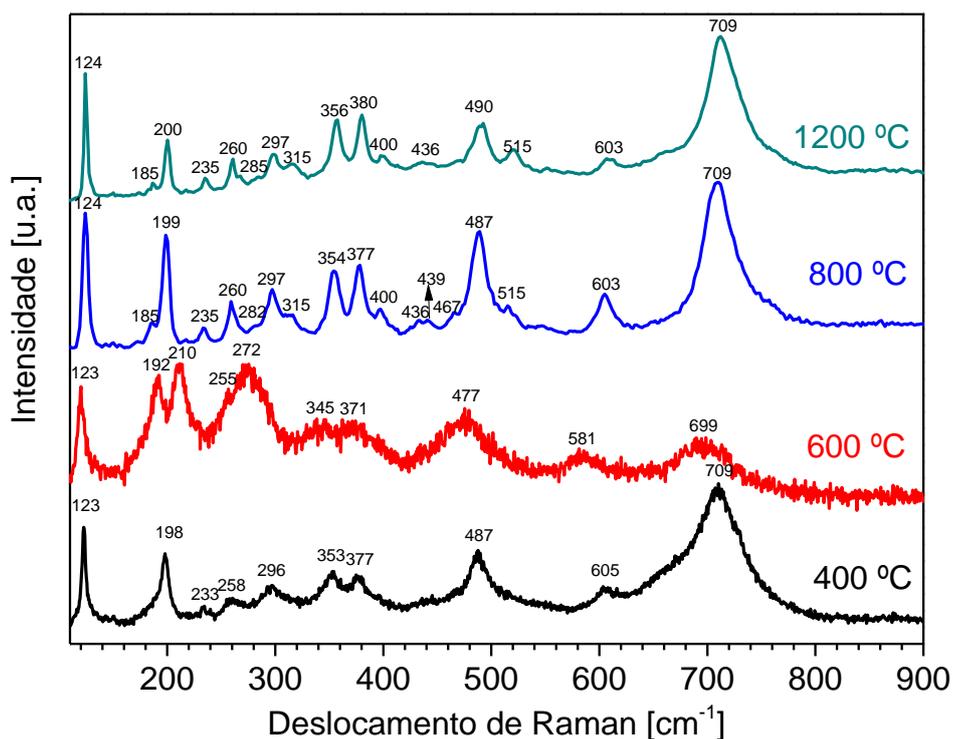


Figura II.56 – Espectro de Raman das amostras tratadas a 400, 600, 800 e 1200 °C.

Um aspeto que merece ser destacado é o facto de a largura das bandas diminuir com o aumento da temperatura de tratamento térmico, indicativo de um aumento da cristalinidade.

II.2.1.2 Análise morfológica

Relativamente à análise morfológica das amostras (Figura II.57), que apenas contém LiFe_5O_8 , verifica-se um aumento do tamanho médio dos grãos, de $\approx 6 \mu\text{m}$, amostra tratada a 800 °C, para $\approx 20 \mu\text{m}$, amostra tratada a 1200 °C. As amostras tratadas termicamente a 800 e 1200 °C, com a fase LiFe_5O_8 , apresentam grãos de forma semelhante, de hábito prismático, diferindo no tamanho médio, sendo superior na tratada a 1200 °C. O hábito deste grão foi do mesmo tipo do obtido nas amostras preparadas por reação de estado sólido (subcapítulo II.1.1).

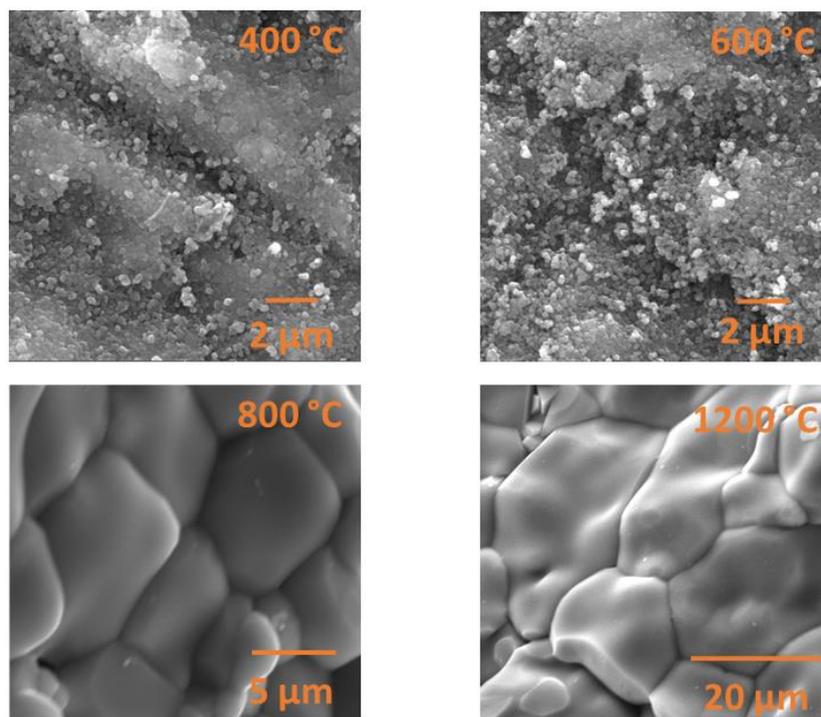


Figura II.57 – Micrografias das amostras tratadas termicamente de 400 a 1200 °C.

II.2.1.3 Caracterização elétrica

II.2.1.3.1 Região de baixas frequências

As medidas foram efetuadas nas amostras tratadas termicamente a 400, 600, 800 e 1200 °C. O comportamento da condutividade ac, σ_{ac} , com a temperatura (Figura II.58) pode ser descrito segundo a equação de Arrhenius, traduzido pela equação (II.5). No intervalo de temperaturas de 270 a 360 K, as amostras tratadas a 400, 600 e 800 °C possuem apenas um mecanismo de condução enquanto que para a amostra tratada a 1200 °C são visíveis dois mecanismos (1 e 2) (Figura II.58). Estes, podem ser atribuídos a saltos de polarões no processo de transferência de carga entre os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , bem como defeitos, por exemplo, lacunas de oxigênio que facilmente ocorrem durante o processo de tratamento térmico em atmosfera não controlada. (M. Wang et al., 2017). O primeiro mecanismo de condução ocorre mais facilmente, pois requer uma menor energia de ativação ($E_a \approx 0.1-0.2$ eV) relativamente ao segundo mecanismo ($E_a \approx 0.9$ eV) (Ke et al., 2010).

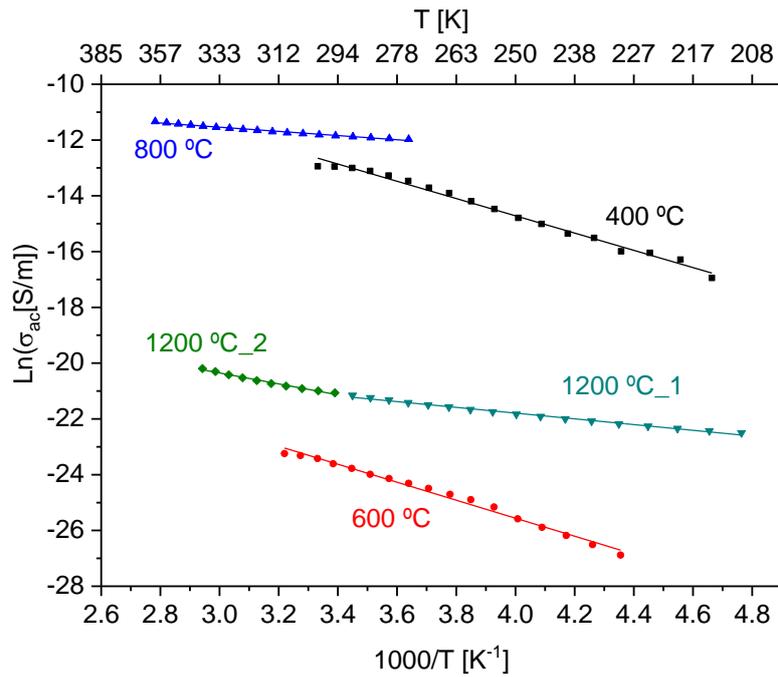


Figura II.58 – $\text{Ln}(\sigma_{ac})$ versus $1000/T$, a 100 kHz.

A figura II.59 mostra a dependência da energia de ativação, $E_a(ac)$, e da condutividade ac, σ_{ac} , com a temperatura de tratamento térmico.

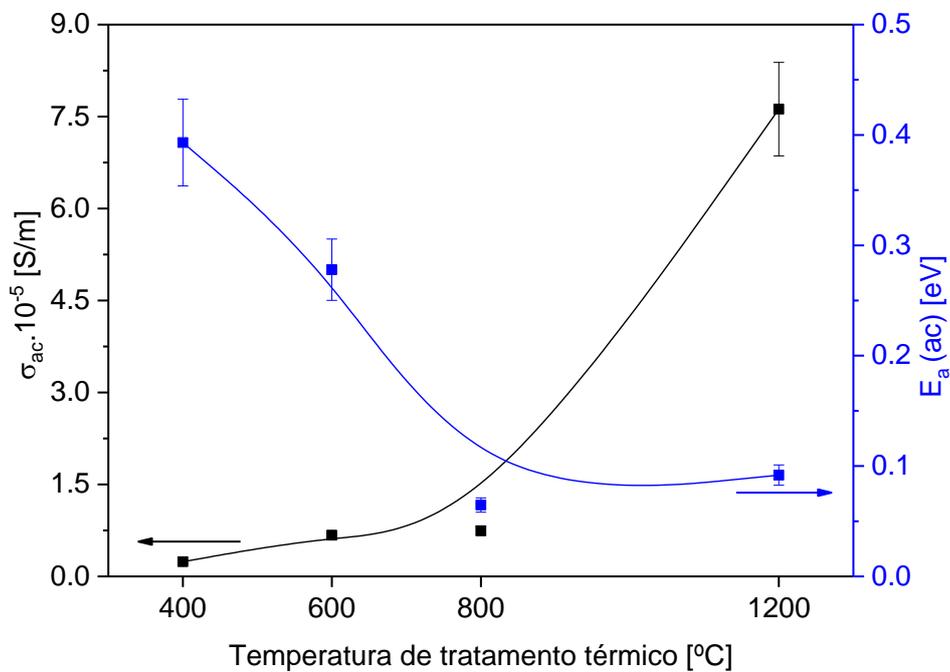


Figura II.59 – Condutividade ac ($f=100$ kHz; $T=300$ K) versus temperatura de tratamento térmico das amostras.

O comportamento pode ser justificado pelo aumento do tamanho de grão, favorecido pela coalescência de grãos, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, conforme se pode visualizar nas micrografias de MEV (Figura II.57). O aumento do tamanho de grão faz com que haja menos fronteiras de grão (mais resistivas que os grãos) favorecendo o aumento da condutividade ac.

As partes real e imaginária da permitividade em função da frequência, para $T=300$ K, são mostradas na figura II.61 estando as perdas dielétricas representadas na figura "inset".

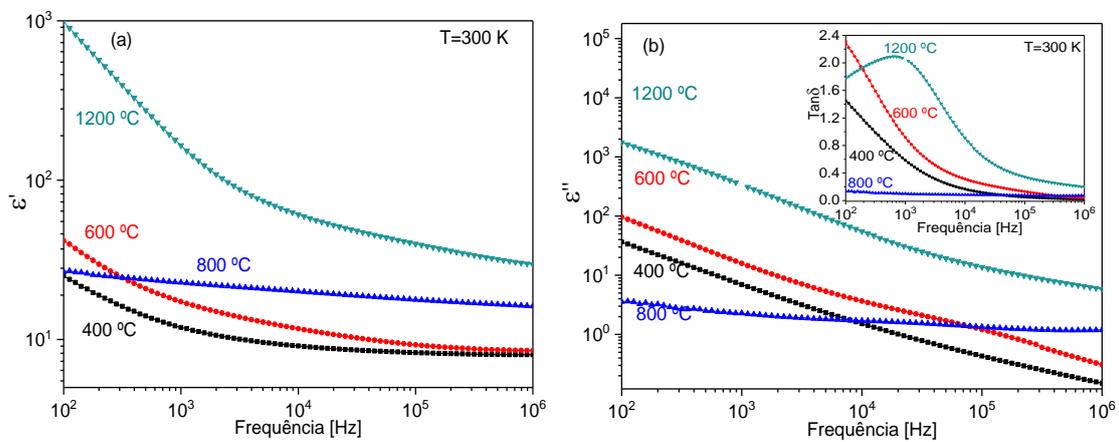


Figura II.60 – Permittividade complexa: (a) constante dielétrica, (b) perdas dielétricas versus frequência, a 300 K.

De acordo com os resultados obtidos, à temperatura de 300 K e 1 kHz de frequência, a amostra com maior valor de constante dielétrica e perdas dielétricas mais baixas é a tratada termicamente a 800 °C ($\epsilon' = 22.79$; $\tan \delta = 0.10$). À semelhança da amostra tratada a 800 °C (Figura II.61(a)(b)) também para as restantes amostras em que é representada a permitividade real e complexa em função da frequência os processos de relaxação não conseguem ser observados pois apresentam-se mascarados pelo aumento da condutividade, sendo tanto maior quanto maior a temperatura de medição. Desta forma, optou-se por caracterizar os processos de relaxação utilizando o formalismo do módulo dielétrico (Macedo et al., 1972) representado na figura II.61(c) para a amostra tratada a 800 °C.

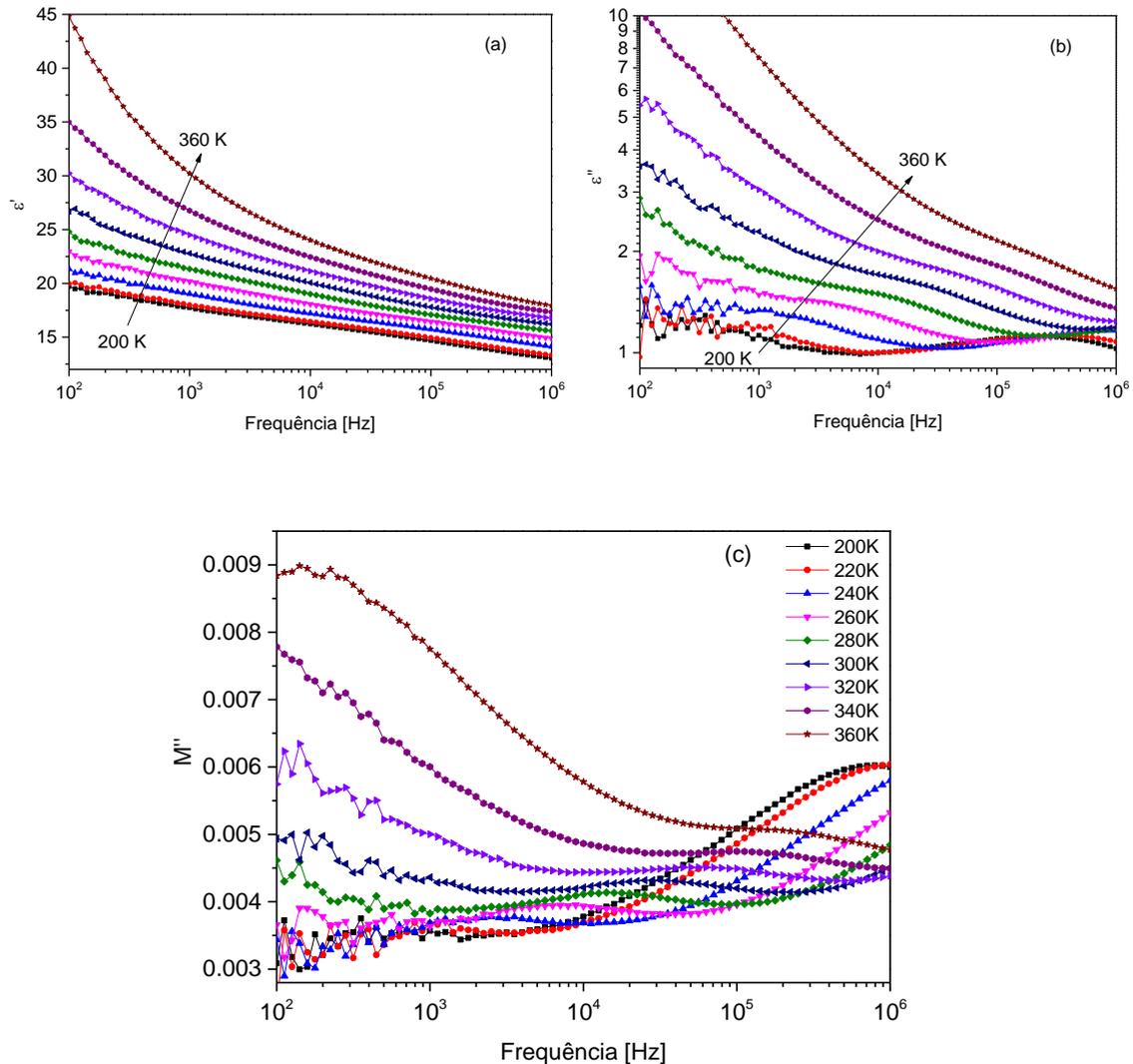


Figura II.61 – Partes real (a) e imaginária (b) da permissividade complexa e parte imaginária do módulo dielétrico (c), para a amostra tratada a 800 °C, entre 200 e 360 K, com $\Delta T = 20$ K.

Para todas as amostras, os parâmetros de forma α_M e β_M estão compreendidos entre 0 e 1, reforçando mais uma vez que o comportamento não poderia ser descrito pelo modelo de Debye mas sim pelo de Havriliak-Negami (Havriliak & Negami, 1966). Relativamente à força de relaxação da função módulo, ΔM , para as amostras onde apenas está contemplada a fase cristalina de ferrite de lítio, nomeadamente as tratadas termicamente a 800 e 1200 °C, verifica-se que esta aumenta com a temperatura de medição.

Na representação do tempo de relaxação em função do inverso da temperatura (Figura II.62), são visíveis três mecanismos de relaxação ativados por diferentes

energias (amostra 800 °C), e dois mecanismos para as restantes amostras, todos descritos pela equação de Arrhenius.

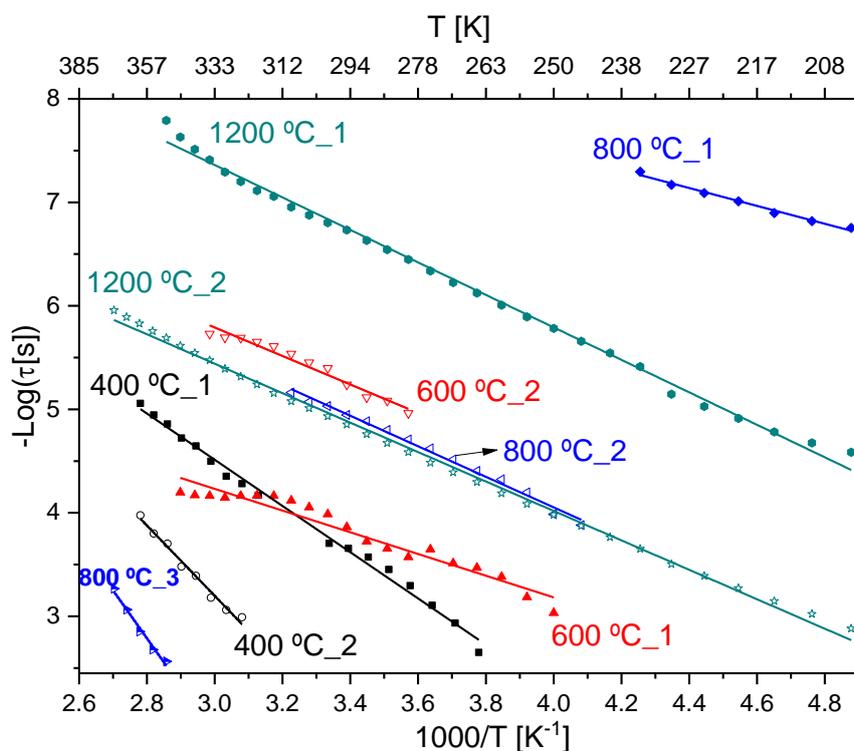


Figura II.62 – Mapa de relaxação para as amostras tratadas de 800 a 1200 °C.

De acordo com o gráfico da figura II.62, para as amostras contendo apenas a fase cristalina de ferrite de lítio, a energia de ativação aumenta com o aumento da temperatura do tratamento térmico, sendo máxima para a amostra tratada a 1200 °C (0.312 ± 0.004 eV). As energias de ativação encontram-se na Tabela III.14, calculadas na gama de temperaturas entre 285 e 320 K.

A figura II.63 mostra o ajuste feito aos pontos experimentais de M'' utilizando o software *WinFit* da *Novocontrol*, para a amostra tratada termicamente a 800 °C.

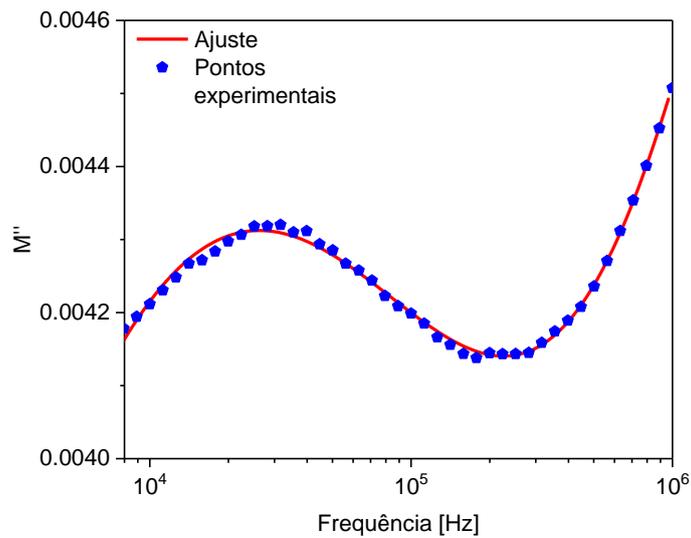


Figura II.63 – Ajuste de M'' versus frequência, a 300 K, para a amostra tratada termicamente a 800 °C.

Tabela II.14- Energia de ativação dos processos de relaxação para todas as amostras.

Temperatura de tratamento térmico [°C]	$E_a \pm \Delta E_a$ [eV]
400	0.44 ± 0.01
600	0.21 ± 0.01 (Processo 1) 0.27 ± 0.02 (Processo 2)
800	0.303 ± 0.008
1200	0.312 ± 0.004 (Processo 1) 0.283 ± 0.003 (Processo 2)

II.2.1.3.2 Condutividade dc (σ_{dc})

A condutividade pode ser analisada usando a lei de Jonscher (Jonscher, 1978), traduzida pela equação (I.16). Nessa expressão poderia determinar-se o valor de σ_{dc} a partir do “plateau”, caso se obtivesse, segundo a representação de $\log(\sigma_{ac})$ em função de $\log(\omega)$ (Figura II.64).

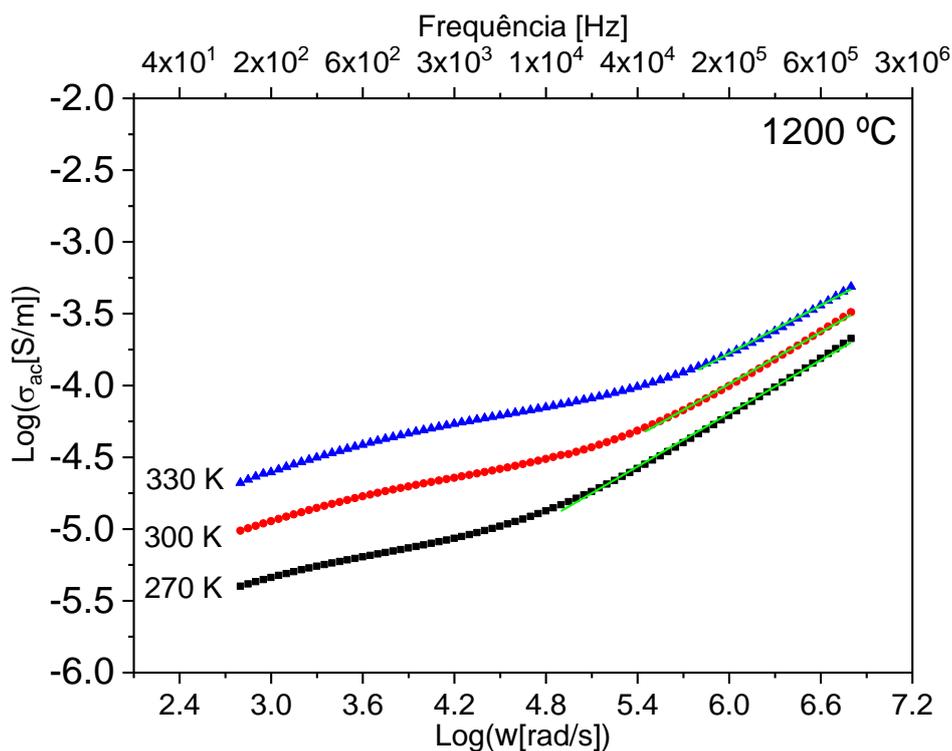


Figura II.64 – $\text{Log}(\sigma_{ac})$ em função de $\text{Log}(\omega)$ a 330, 300 e 270 K para a amostra tratada termicamente a 1200 °C.

Para baixas frequências ($f < 1$ kHz) (Figura II.64) não se tem um “plateau”, não podendo desta forma determinar com precisão o valor da condutividade dc, a partir da expressão de Jonscher. Este comportamento é devido à presença de fenômenos polarização associada aos elétrodos e/ou polarização interfacial, que são frequentes para estas frequências, mascarando a condutividade. Para as restantes amostras verificou-se o mesmo comportamento.

Segundo a literatura (Serghei, Tress, Sangoro, & Kremer, 2009), o fenómeno de polarização associado aos elétrodos pode ser identificado através da representação de $\log(\sigma'')$ vs. $\log(f)$, visualizando-se um pico, para frequências inferiores a 1 kHz (Figura II.65). Nessa gama de frequências, na representação de M'' vs. $\log(f)$, M'' toma valores muito próximos de zero, indicativo desse tipo de polarização. O pico visível na representação de $\log(\sigma'')$ vs. $\log(f)$ toma uma maior expressão, para temperaturas acima de 350 K, reforçando a contribuição dos fenómenos anteriormente mencionados.

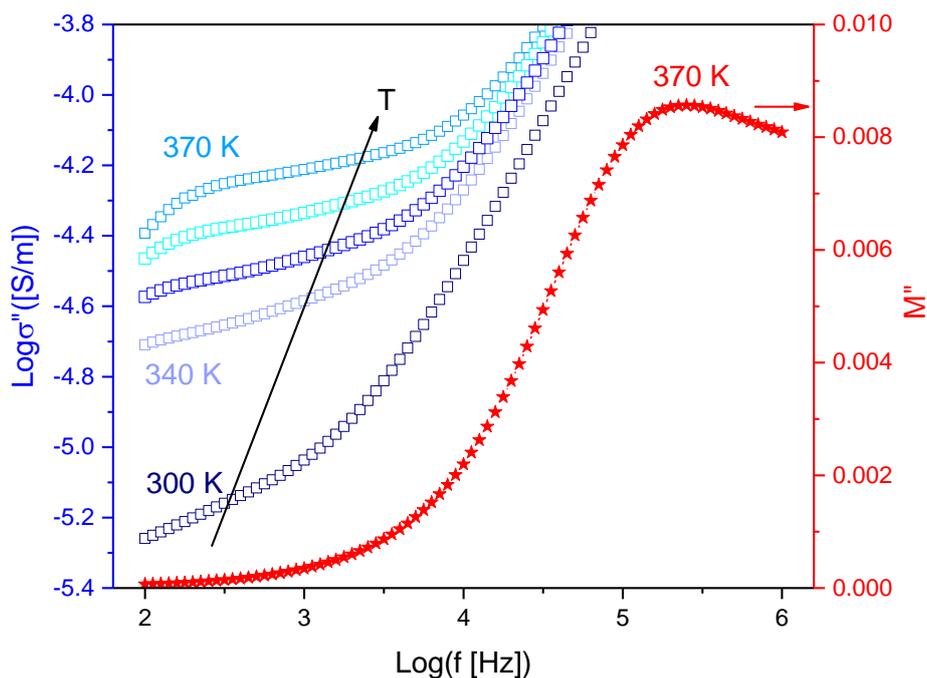


Figura II.65 – Parte imaginária da condutividade e da função módulo dielétrico em função da frequência, para a amostra tratada a 1200 °C.

II.2.1.3.3 Região de micro-ondas

A permitividade complexa, medida a 2.7 GHz, foi obtida usando as equações (I.23) e (I.24). A (Tabela II.15) apresenta os resultados obtidos a 2.7 GHz.

Tabela II.15- ϵ' , ϵ'' e $\tan \delta$ para a cavidade de 2.7 GHz com respectivos erros.

	Porta-amostras vazio	PTFE	400 °C	600 °C	800 °C	1200°C
Diâmetro [mm]		4.090	6.110	5.940	3.540	3.280
Altura [mm]		8.180	13.690	8.020	5.280	4.680
Volume [m³]		1.075x10 ⁻⁷	4.014x10 ⁻⁷	2.222x10 ⁻⁷	5.197x10 ⁻⁸	3.954x10 ⁻⁸
f [GHz]	2.783	2.782	2.781	2.784	2.782	2.782
W (largura ½ altura) [MHz]	1.22	1.22	2.06	1.41	1.31	1.44
Q=f/W (fator Qualidade)	2.28x10 ³	2.29x10 ³	1.35x10 ³	1.98x10 ³	2.12x10 ³	1.94x10 ³
1/Q_m-1/Q₀		1.73x10 ⁻⁶	2.10x10 ⁻⁴	2.43x10 ⁻⁵	3.26x10 ⁻⁵	7.78x10 ⁻⁵
Δf [MHz]		0.480	4.060	1.590	0.840	0.900
Δf / f₀		1.725x10 ⁻⁴	1.458x10 ⁻³	5.709x10 ⁻⁴	3.019x10 ⁻⁴	3.234x10 ⁻⁴
$\epsilon' \pm 6\%$		2.10	3.47	2.75	4.98	6.60
$\epsilon'' \pm 10\%$		4.20x10⁻⁴	<10⁻⁴	3.53x10⁻⁴	<10⁻⁴	<10⁻⁴
$\tan \delta$		2.00x10⁻⁴	<10⁻⁴	1.29x10⁻⁴	<10⁻⁴	<10⁻⁴

Não são mostrados os resultados a 5 GHz devido aos valores de $\frac{\Delta f}{f_0}$ e $\frac{1}{Q_m} - \frac{1}{Q_0}$ estarem fora da linearidade da cavidade.

Os valores obtidos na cavidade de 2.7 GHz revelam que, para as amostras contendo unicamente a fase cristalina de ferrite de lítio, a constante dielétrica aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico (Figura II.66).

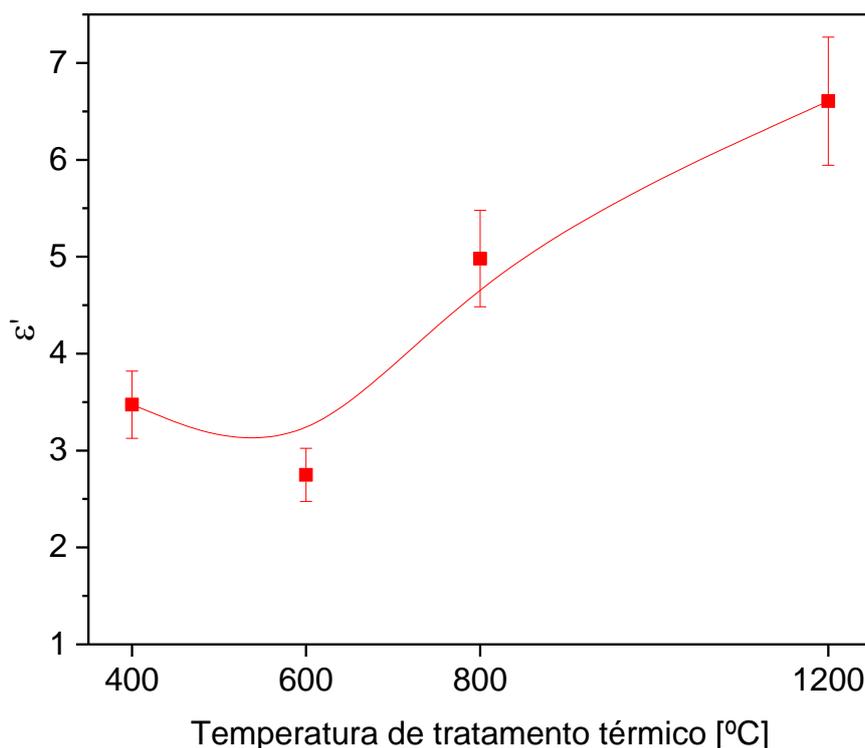


Figura II.66 – Parte real da permitividade complexa, ϵ' , em função da temperatura de tratamento térmico da amostra.

Este comportamento pode ser atribuído ao aumento do tamanho médio de grãos, sendo consideravelmente maior para a amostra tratada termicamente a 1200 °C (Figura II.57). Relativamente às perdas dielétricas, $\tan \delta$, estas não são mensuráveis pois são inferiores à sensibilidade do analisador, podendo, no entanto, referir que são muito baixas ($< 10^{-4}$).

Para armazenar energia elétrica, à frequência de 2.7 GHz, a amostra mais conveniente é a tratada a 1200 °C, pois é a que evidencia maior valor de constante dielétrica ($\epsilon'=6.6$) com perdas inferiores a 10^{-4} . Na literatura, a esta frequência não

são reportados resultados de permitividade complexa mas comparando com os obtidos a partir do método por reação de estado sólido, pode dizer-se que os resultados são similares ($\epsilon' = 6.2$; $\tan \delta = 5.7 \times 10^{-4}$).

Fazendo uma comparação com os resultados obtidos na gama de baixas frequências, verificou-se que a constante dielétrica aumenta com o tratamento térmico, sendo máxima para a amostra tratada a 1200 °C. Esta tendência é a mesma verificada na região de baixas frequências.

II.2.1.4 Caracterização magnética

As medidas magnéticas, suscetibilidade e histerese magnética, foram realizadas nas amostras tratadas termicamente a 400, 600, 800 e 1200 °C.

II.2.1.4.1 Suscetibilidade magnética

Como se pode visualizar na figura II.67, o aumento da temperatura de tratamento térmico favorece o aumento da suscetibilidade magnética, sendo máxima para a amostra tratada termicamente a 1200 °C. Segundo Iliev et al. (Iliev et al., 2011), acima da temperatura de Curie ($T_c = 893$ K), deveria verificar-se uma alteração de comportamento magnético, pois atingir-se-ia uma ordem não magnética (característica paramagnética). Este comportamento não foi verificado pois o procedimento experimental decorre apenas para temperaturas até 300 K.

Os padrões de difração DRX (Figura II.54) das amostras tratadas termicamente a 800 e 1200 °C são característicos de uma única fase de ferrite de lítio. As micrografias de MEV destas amostras (Figura II.57) mostram um aumento do tamanho médio do grão, de aproximadamente, 5 μm na amostra tratada a 800 °C, para acima de 20 μm para a amostra tratada a 1200 °C. Tal como acontece com as amostras obtidas por RES, este fenómeno promove o aumento da probabilidade de distribuição aleatória de momentos magnéticos e, portanto, um aumento da resposta característica dos materiais magnéticos moles.

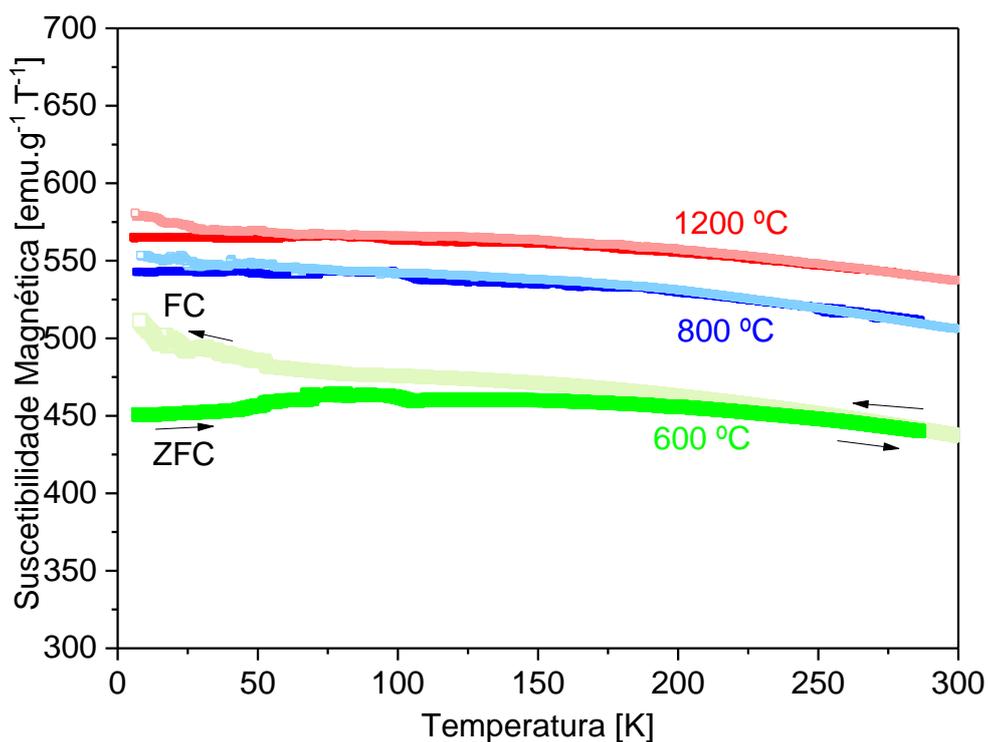


Figura II.67 – Suscetibilidade magnética vs. temperatura, gravada em ZFC e FC com campo de 1 kOe, entre 7 e 300 K, para amostras tratadas termicamente a 600, 800 e 1200 °C.

II.2.1.4.2 Ciclo de histerese magnética

A representação da magnetização em função do campo magnético aplicado, para $T=7$ K (Figura II.68), mostra que a amostra tratada a 600 °C, que contém mais do que uma fase cristalina, LiFe_5O_8 e Fe_2O_3 (Figura II.54), não satura.

As amostras tratadas termicamente a 800 e 1200 °C marcadas pela presença de apenas a fase cristalina de ferrite de lítio, apresentam, a 7 K, uma magnetização de ≈ 87 emu/g para um campo de 20 kOe. Este valor é muito próximo do obtido na literatura para este material (Singh et al., 2002; Singhal & Chandra, 2010).

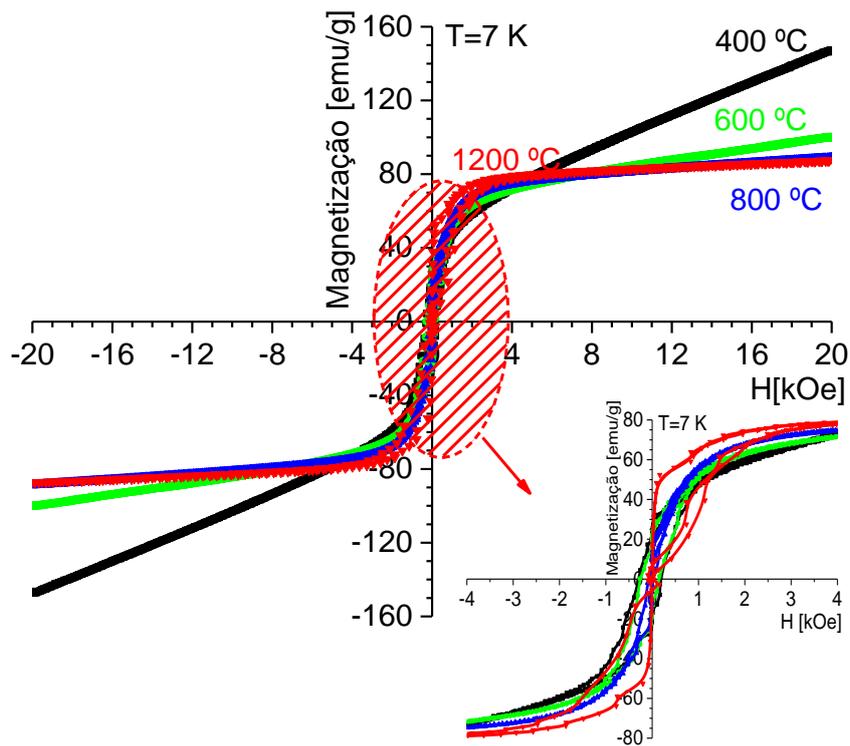


Figura II.68 – Curvas de histerese magnética (T=7 K).

Fazendo uma comparação da magnetização em função do campo magnético aplicado a diferentes temperaturas, 7 e 300 K, para a amostra tratada a 1200 °C (Figura II.69), verifica-se que a magnetização é mais baixa a 300 K, saturando a ≈ 68 emu/g, com campo de 2.7 kOe, enquanto que a 7 K, esta amostra não saturou para um com campo de 50 kOe. De acordo com a literatura (Shirsath et al., 2011), em que se prepararam amostras de LiFe_5O_8 pelo método de sol-gel, mostra que foram obtidos valores de magnetização de saturação que variavam entre 34 e 52 emu/g, a 50 kOe, de acordo com tamanho médio das partículas, sendo máximo para partículas maiores (45 nm). O reportado na literatura é mais baixo do que o obtido (≈ 68 emu/g) no entanto, convém realçar que, o tamanho médio das partículas é superior (Figura II.57).

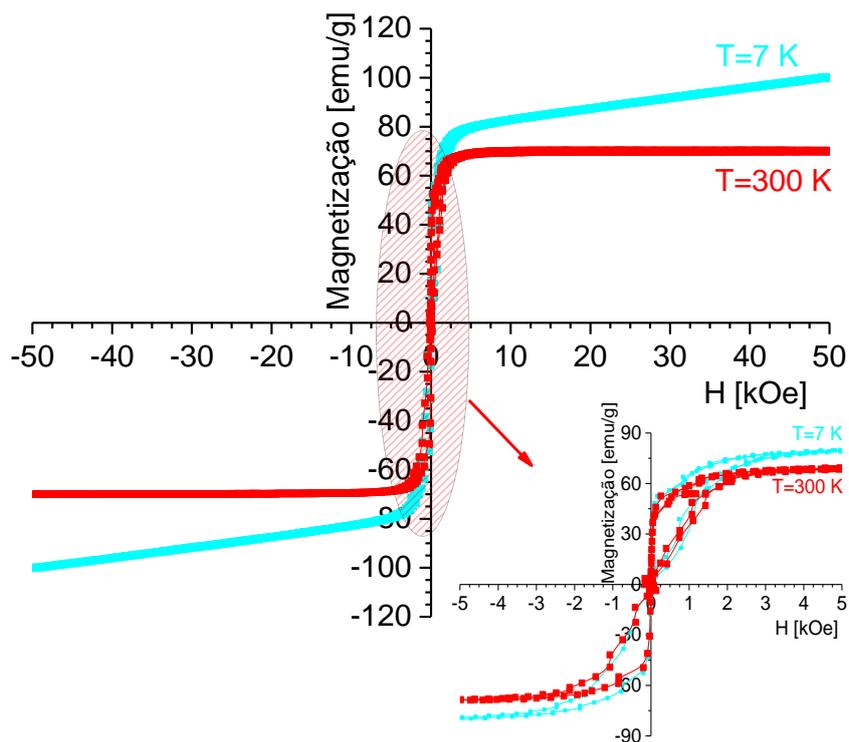


Figura II.69 – Curvas de histerese magnética da amostra tratada a 1200 °C, a 7 e 300 K.

II.2.1.5 Breve síntese

Na região de baixas frequências, apesar da amostra tratada a 1200 °C possuir maior ϵ' , também é a que possui maior $\tan \delta$. Nesta série de amostras, a amostra mais indicada para armazenar energia é a tratada a 800 °C ($\epsilon' = 22.79$; $\tan \delta = 0.10$; 1 kHz). No entanto, na região de micro-ondas a amostra mais conveniente é a tratada a 1200 °C dado ter maior constante dielétrica e perdas inferiores a 10^{-4} . Estes resultados sugerem a presença de alterações dielétricas entre estas duas gamas de frequência, devido essencialmente ao aumento do tamanho de grão, uma vez que para as amostras tratadas a 800 e 1200 °C, a fase cristalina é a mesma. Relativamente à parte magnética, a amostra com maior suscetibilidade magnética, $\approx 550 \text{ emu g}^{-1} \text{ T}^{-1}$, é a tratada a 1200 °C, justificada pelo aumento do tamanho de grão com a temperatura devido à coalescência de grãos. Para o mesmo campo magnético aplicado, em grãos maiores irá haver um maior número de domínios

magnéticos, e por conseguinte um maior momento magnético, aumentando a suscetibilidade magnética.

II.2.2. Ferrite de sódio

II.2.2.1 Análise estrutural

A figura II.70 apresenta o resultado da ATD, onde são claramente visíveis três fenómenos endotérmicos centrados a 100, 230 e 1130 °C, aproximadamente. Os dois primeiros estão relacionados com a libertação de água e de grupos orgânicos e o último com a volatilização do sódio. É também detetado um fenómeno exotérmico centrado a 540 °C está associado à formação de uma fase cristalina. Com base nestes dados, fizeram-se tratamentos térmicos a pós, pastilhas e cilindros às temperaturas de 400, 600, 800, 1000 e 1100 °C.

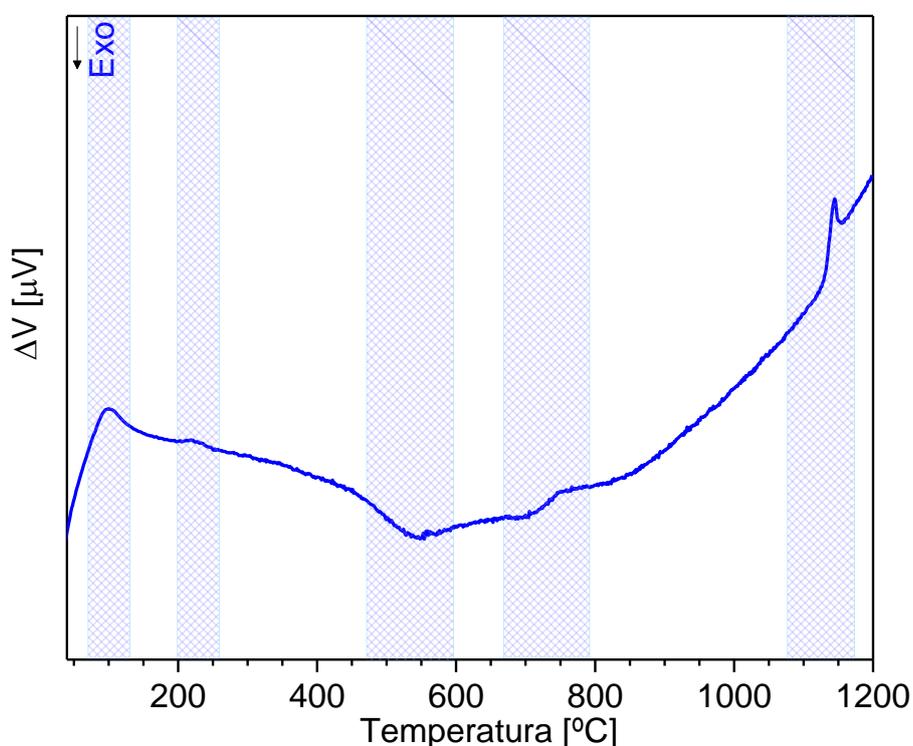


Figura II.70 – Análise térmica diferencial da ferrite de sódio obtida por sol-gel.

A figura II.71 apresenta o difractograma de raios-X das amostras tratadas termicamente a 400, 600, 800, 1000, 1100 e 1150 °C. Na amostra tratada a 400 °C, os

picos de difração correspondem às fases cristalinas de α -Fe₂O₃ e de Fe₃O₄. Como os picos de difração são pouco definidos, esta temperatura não foi suficiente para se formarem fases cristalinas contendo iões de Na⁺.

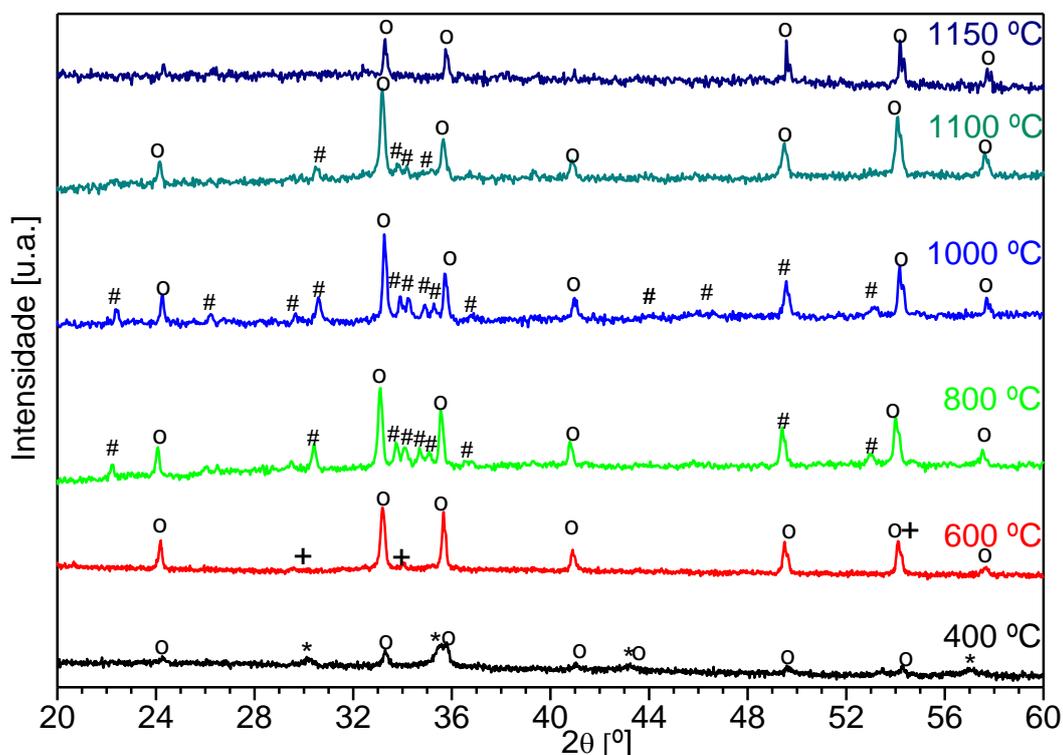
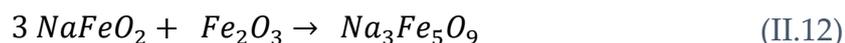


Figura II.71 – Difractograma das amostras tratadas termicamente a 400, 600, 800, 1000, 1100 e 1150 °C.

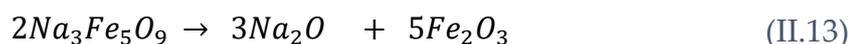
(° Fe₂O₃; * Fe₃O₄; # Na₃Fe₅O₉; + NaFeO₂)

Os picos de difração de 29, 34 e 55° correspondem à fase cristalina de NaFeO₂ (Bakaimi, Papadopoulou, Kenanakis, Spanakis, & Lappas, 2018b; Viret et al., 2012) que apenas está presente na amostra tratada a 600 °C. Esta fase é ortorrômbica, com grupo espacial *Pna*21(33) sendo também designada de β -NaFeO₂. De acordo com a literatura (Théry et al., 1961), esta fase é obtida a 800 °C, aproximadamente. Também nesta amostra são detetados picos de difração característicos da fase α -Fe₂O₃ a 24, 33, 35, 41, 49 e 54 ° (Bolarín-Miró et al., 2014; Jezini, 2015). Para temperaturas superiores, ocorrem transformações estruturais, em que β -NaFeO₂ reage com α -Fe₂O₃ originando a fase cristalina monoclinica Na₃Fe₅O₉, representada pela equação (II.12).



A fase cristalina de $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$ é detetada na amostra tratada termicamente a 800°C com picos de difração a $22.2, 26.9, 30.4, 33.7, 34.6, 35, 49.4$ e 53° , detetando-se também a fase cristalina de hematite. Segundo a literatura, a fase cristalina $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$ é obtida a cerca de 1100°C (Romers et al., 1967).

Para amostras tratadas a temperatura superior a 800°C é também visível um decréscimo da fase cristalina contendo sódio, aumentando por sua vez, a de hematite, sugerindo-se a volatilização de sódio, através da libertação de óxido de sódio (Figura II.71), de acordo com a equação (II.13).



Por haver degradação da fase cristalina de $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$ e conseguinte libertação do óxido de sódio, optou-se por não se fazer a caracterização elétrica e magnética da amostra tratada a 1150°C .

Foi feito o refinamento dos resultados obtidos por DRX, através do método de Rietveld, usando o software *DBWS Tools 2.4* para confirmar a análise preliminar e determinar a composição mássica de cada fase cristalina.

Os resultados obtidos do refinamento das fases cristalinas $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (sistema romboédrico) e $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$ (sistema monoclinico) encontram-se na Tabela II.16.

Tal como era esperado, e de acordo com o difractograma (Figura II.71), com o aumento da temperatura de tratamento térmico, designadamente acima de 1000°C , verifica-se que a $\%_{(m/m)}$ de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ diminuindo e a de $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$ aumenta.

Tabela II.16- Informação acerca da composição (%_{m/m}) de cada fase cristalina, parâmetros cristalográficos e qualidade do refinamento de Rietveld (S).

Temperatura de tratamento térmico [°C]	Fase cristalina	% _{m/m}	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α - β - γ [°]	R_p	R_{wp}	R_{exp}	S
800	α -Fe ₂ O ₃	59.43	5.0331	5.0331	13.7439	90-	2.38	3.03	2.57	1.18
	Na ₃ Fe ₅ O ₉	40.57	13.4073	12.0711	5.2944	90- 120 90- 89.17- 90				
1000	α -Fe ₂ O ₃	57.77	5.0361	5.0361	13.7444	90-	2.63	3.54	2.96	1.20
	Na ₃ Fe ₅ O ₉	42.23	13.3995	12.0840	5.2983	90- 120 90- 89.17- 90				
1100	α -Fe ₂ O ₃	74.06	5.0355	5.0355	13.7470	90-	3.05	4.12	3.16	1.30
	Na ₃ Fe ₅ O ₉	25.94	13.4328	12.1428	5.3259	90- 120 90- 89.17- 90				

Por espectroscopia de Raman (Figura II.72) identificaram-se os principais modos de vibração da fase α -Fe₂O₃ (Nasibulin et al., 2009), i.e., a aproximadamente 225, 245, 292, 411 e 611 cm⁻¹ em todas as amostras. Na amostra tratada a 600 °C que, segundo DRX, apresenta as fases de α -Fe₂O₃ e β -NaFeO₂, a banda centrada a 405 cm⁻¹ pode ser característica da fase β -NaFeO₂. Na literatura consultada, as fases β -NaFeO₂ e Na₃Fe₅O₉, não estão caracterizadas por esta técnica. De acordo com os espectros das amostras tratadas a 800, 1000 e 1100 °C, pode inferir-se que os modos de vibração centrados a 266-267, 317, 376, 450, 581, 592, 639 e 676 cm⁻¹ são atribuídos à fase Na₃Fe₅O₉.

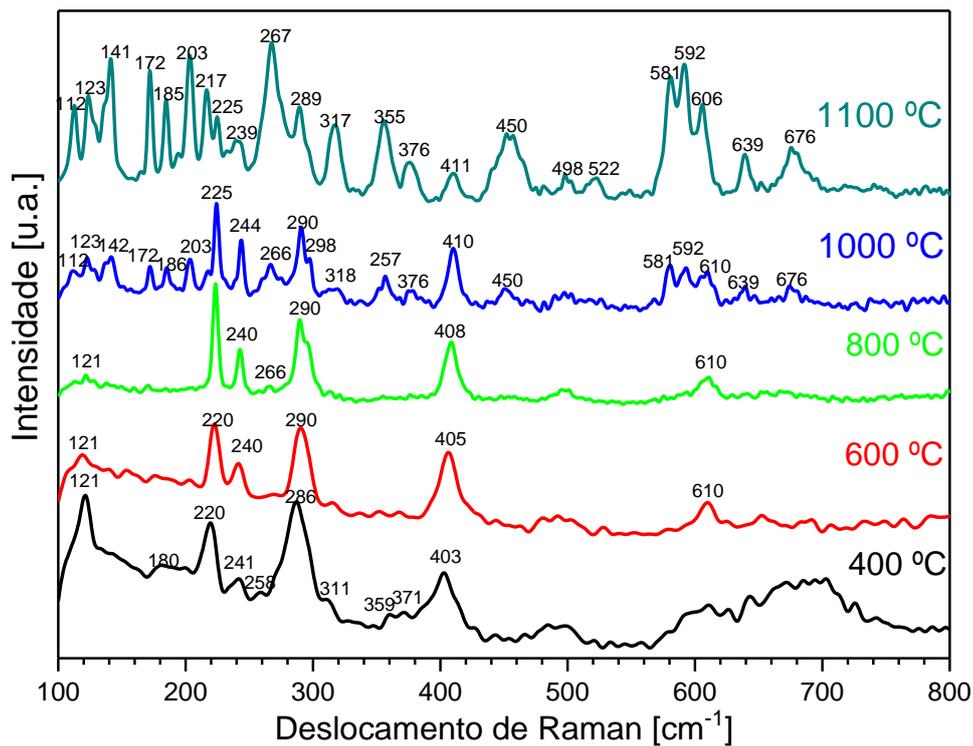


Figura II.72 – Espectro de Raman para as amostras tratadas a 400, 600, 1000 e 1100 °C.

II.2.2.2 Análise morfológica

Procedeu-se à análise da superfície das amostras tratadas a 600, 800, 1000 e 1100 °C (Figura II.73), onde é visível um aumento do tamanho médio dos grãos com a temperatura de tratamento térmico. Os hábitos dos grãos da amostra tratada a 600 °C são diferentes das restantes amostras, mostrando um hábito tipo agulha, que de acordo com os resultados de DRX e de espectroscopia de Raman, pode ser atribuído à fase de β -NaFeO₂ (Bakaimi et al., 2018b) e outro tipo prismático (Jezini, 2015) atribuído à fase de α -Fe₂O₃, estando as partículas desta última fase cristalina presentes em aglomerados. As amostras tratadas a 800, 1000 e 1100 °C exibem grãos com hábitos do tipo prismático mas de diferentes tamanhos. De acordo com os resultados anteriores podem ser atribuídos às fases cristalinas de Na₃Fe₅O₉ e α -Fe₂O₃.

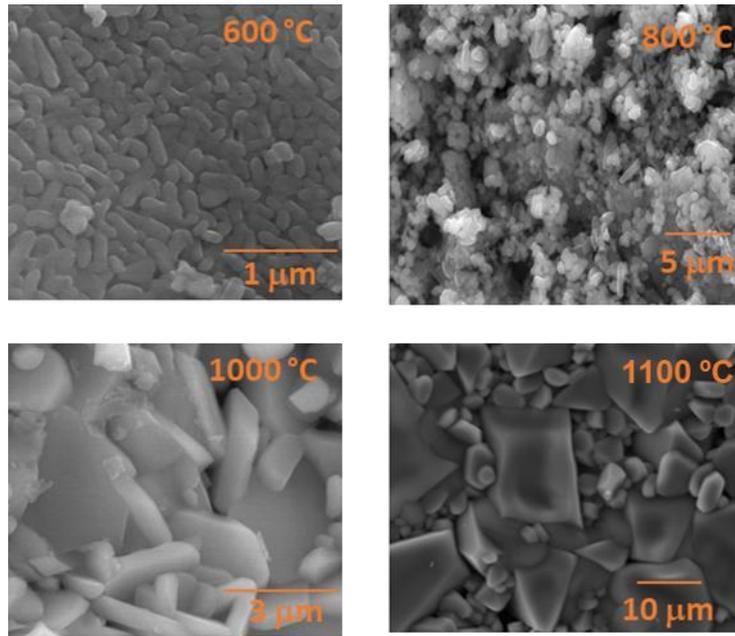


Figura II.73 – Micrografias da superfície das amostras tratadas termicamente entre 600 e 1100 °C.

II.2.2.3 Caracterização elétrica

II.2.2.3.1 Região de baixas frequências

Para esta gama de frequências caracterizaram-se eletricamente as amostras tratadas a 600, 800, 1000 e 1100 °C. Optou-se por não estudar eletricamente a amostra tratada a 400 °C, devido a não apresentar ferrite de sódio cristalina na sua composição. A figura II.74 mostra o comportamento da condutividade ac com o inverso da temperatura, onde se verifica que, de 200 a 350 K, a condutividade aumenta com a temperatura, indicando um mecanismo termicamente ativado. Para todas as amostras é apresentado um único regime de condução, com exceção da tratada a 800 °C em que são observados dois regimes.

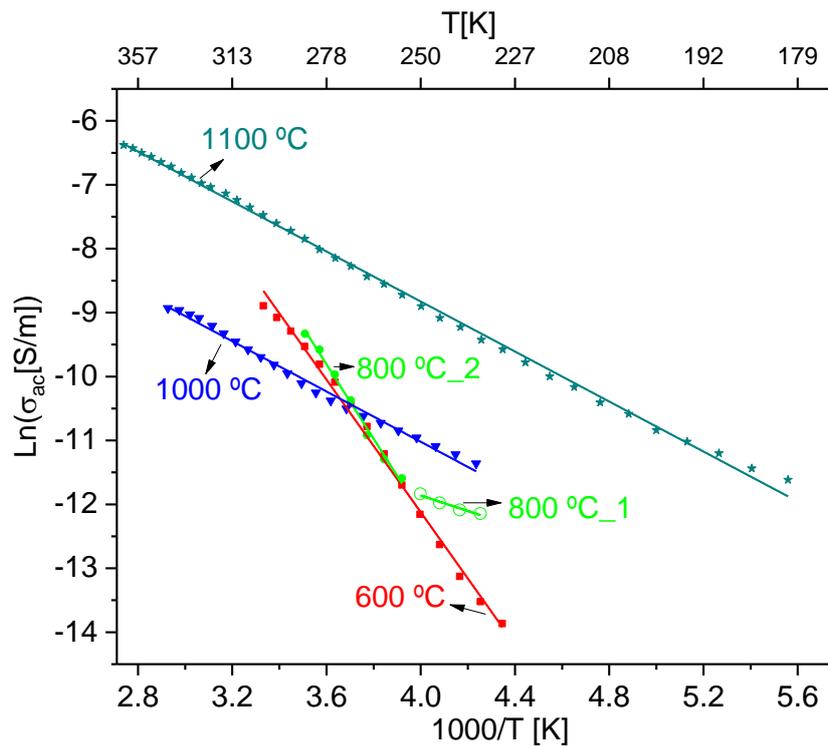


Figura II.74 – Dependência da condutividade ac com o inverso da temperatura, a 100 kHz, de amostras tratadas termicamente a 600, 800, 1000 e 1100 °C.

De acordo com a literatura (M. Wang et al., 2017), estes mecanismos de condução podem ser atribuídos à transferência de elétrons entre os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , mais fácil de ocorrer (Ke et al., 2010) ($E_a \approx 0.1-0.2$ eV), e a defeitos estruturais, tais como lacunas de oxigênio, uma vez que os tratamentos térmicos foram realizados em condições atmosféricas que podem promover este tipo de alterações, requerendo uma maior energia de ativação (0.9 eV). Fazendo uma análise da condutividade ac em função da temperatura de tratamento térmico, à temperatura de 300 K e 100 kHz de frequência, verifica-se que a amostra tratada a 1100 °C é a que apresenta maior condutividade-ac. Este comportamento pode ser atribuído ao aumento do tamanho de grão e diminuição de porosidade (Figura II.73), isto porque assumindo o modelo *brick-layer* (tijolos em camadas) descrito no subcapítulo I.5.4.5, a resistência das fronteiras de grão é superior à dos grãos, então para a mesma superfície, ao aumentar o tamanho de grãos diminui-se o número de fronteiras de grão, proporcionando um aumento da condutividade ac.

Analisando as curvas da permissividade em função da frequência, à temperatura de 300 K, verifica-se que a amostra com maiores valores de ϵ' é a tratada termicamente a 1100 °C, sendo também a que apresenta menores perdas dielétricas ($\tan \delta = 0.35$).

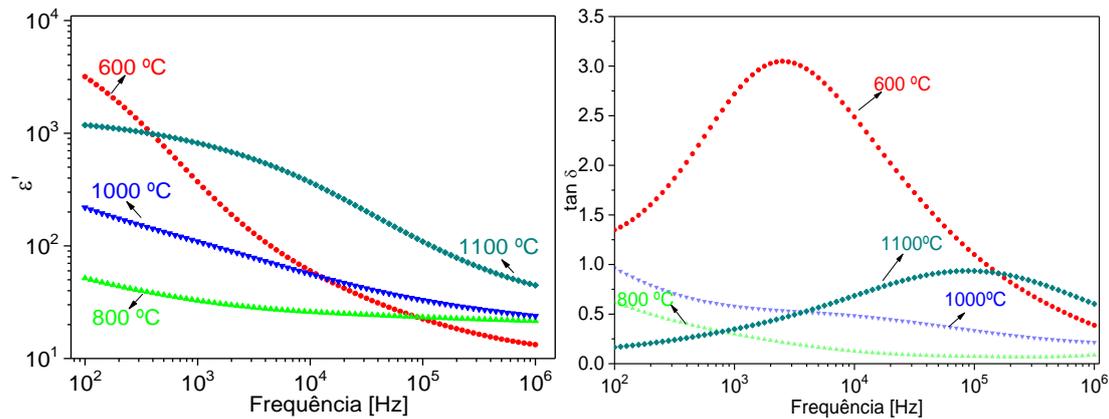


Figura II.75 – Constante dielétrica e perdas dielétricas, em função da frequência, a 300 K.

A Tabela II.17 resume os resultados relativos à condutividade ac e permissividade complexa, medidas a 300 K. Para a maioria destas amostras, na representação das partes real e imaginária da permissividade em função da frequência não são visíveis os processos de relaxação. Para se fazer uma caracterização mais completa, i.e., para além da energia de ativação do processo e força de relaxação, saber como variam os parâmetros de forma α e β , optou-se por utilizar outro método de análise complementar, o da derivada da função ϵ' em função de ω , também designado de Wubbenhorst (Wubbenhorst & Turnhout, 2002). Este método apresenta a mais valia de não ter em conta o efeito da condutividade e polarização devido aos elétrodos. A parte complexa da permissividade pode ser obtida a partir da expressão (II.14):

$$\epsilon''(\omega) \approx -\frac{\pi}{2} \times \frac{d\epsilon'(\omega)}{d\ln(\omega)} \quad (\text{II.14})$$

Aplicando este método caracterizaram-se os processos de relaxação das amostras tratadas a 800 e 1100 °C. No entanto, para as amostras tratadas a 600 e 1000 °C, não se visualizaram as frequências de relaxação dentro da janela de frequências, daí

ter-se optado, para estas amostras, utilizar o formalismo do módulo dielétrico (Macedo et al., 1972), de acordo com a equação (II.6).

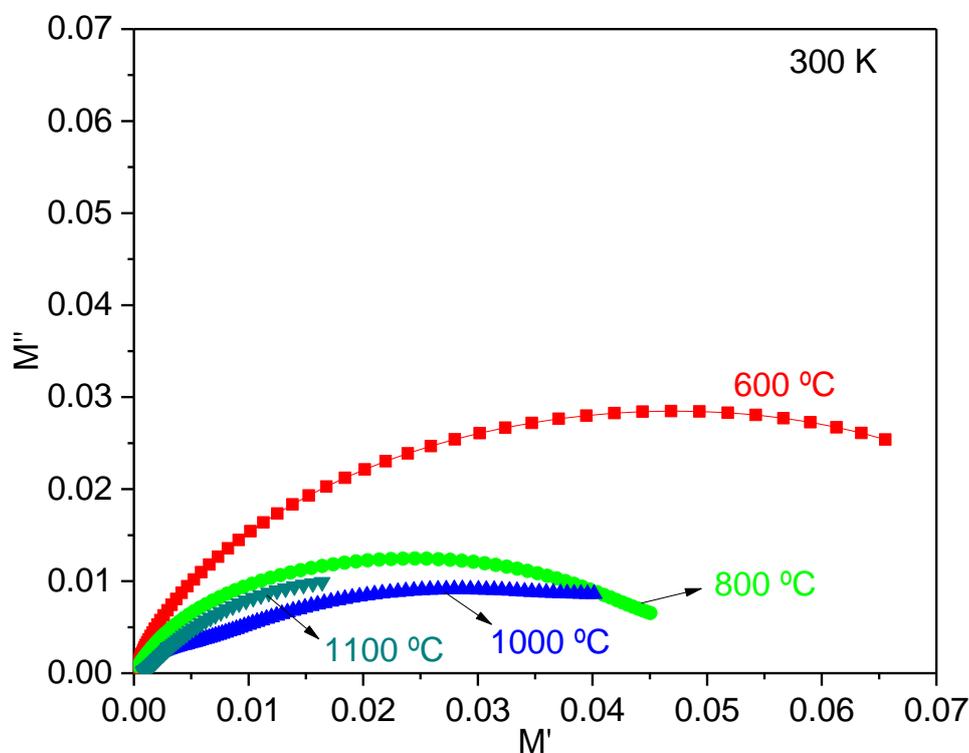


Figura II.76 – Gráfico de Nyquist à temperatura de 300 K.

Para todas as amostras tratadas, a representação de Nyquist usando o formalismo do módulo dielétrico (Figura II.76), a 300 K, mostra a existência de um semicírculo com o seu centro abaixo do eixo de M' (eixo das abcissas) indicando a existência de uma distribuição de tempos de relaxação. É difícil visualizar o número de processos de relaxação uma vez que o semicírculo é muito “aberto” podendo ser um único processo ou vários sobrepostos. Ajustaram-se as partes real e imaginária do módulo dielétrico (amostras 600 e 1000 °C) e das partes real e imaginária da permitividade, através do método de Wubbenhorst (amostras 800 e 1100 °C) usando o software *WinFit* da *Novocontrol*. São vários os processos de relaxação presentes nas amostras (Figura II.77) com energias de ativação que variam desde os 0.062 eV (amostra 600 °C) a 0.591 eV (amostra 1000 °C, processo 3).

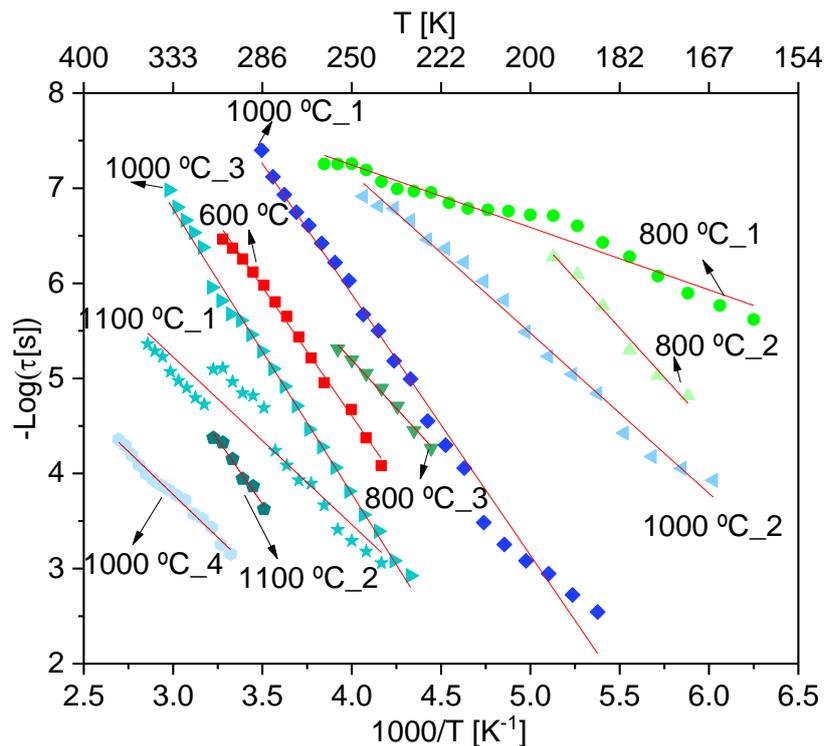


Figura II.77 – Mapa de relaxação para todas as amostras.

A amostra tratada termicamente a 1100 °C é a que será mais promissora para armazenamento de energia, uma vez que tem valores de constante dielétrica elevados (≈ 800) e baixas perdas (≈ 0.35), à temperatura de 300 K e 1 kHz de frequência. Analisando os parâmetros de forma, relativamente aos dois processos de relaxação, como $\alpha \neq 1$ e $\beta \approx 1$, podem ser descritos pelo modelo físico de Cole-Cole. Relativamente à força de relaxação, $\Delta\epsilon$, para os dois processos de relaxação, aumenta com o aumento de temperatura.

Os valores ϵ' mais elevados estão relacionados com a parte estrutural. A fase cristalina de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ apresenta valores consideravelmente mais baixos de constante dielétrica ($\epsilon' \approx 60$ a 1 kHz e 303 K) (Papaioannou et al., 2005). As amostras tratadas termicamente de 800 a 1100 °C possuem as mesmas fases cristalinas, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$, verificando-se o aumento do tamanho de grão com a temperatura de tratamento térmico.

Tabela II.17- Condutividade ac e permitividade complexa das amostras tratadas de 600 a 1100 °C.

Temperatura de tratamento térmico [°C]	Condutividade ac		Permitividade			
	σ_{ac} [S/m] (300 K; 100 kHz)	$E_a(ac) \pm \Delta E_a(ac)$ [eV]	ϵ'	ϵ''	$\tan \delta$	$E_a \pm \Delta E_a$ [eV]
			(300 K; 1 kHz)			
600	1.375×10^{-4}	0.447 ± 0.004	370.9	1008.5	2.72	0.064 ± 0.001
800	5.402×10^{-5}	0.105 ± 0.001 (Processo 1) 0.453 ± 0.005 (Processo 2)	119.4	196.8	1.65	0.131 ± 0.006 (Processo 1) 0.41 ± 0.03 (Processo 2) 0.41 ± 0.02 (Processo 3)
1000	6.145×10^{-5}	0.170 ± 0.002	109.4	63.38	0.58	0.335 ± 0.008 (Processo 1) 0.55 ± 0.01 (Processo 2) 0.594 ± 0.009 (Processo 3) 0.36 ± 0.01 (Processo 4)
1100	5.682×10^{-4}	0.169 ± 0.002	817.8	285.1	0.35	0.35 ± 0.02 (Processo 1) 0.54 ± 0.04 (Processo 2)

II.2.2.3.2 Região de micro-ondas

As mesmas amostras foram estudadas na região das micro-ondas às frequências de 2.7 e 5 GHz, tendo em conta as equações (I.23) e (I.24). As Tabela II.18 e Tabela II.19 apresentam os resultados obtidos a 2.7 GHz e 5 GHz, respetivamente.

Tabela II.18- ϵ' , ϵ'' e $\tan \delta$ para a cavidade de 2.7 GHz com respetivos erros.

	Porta-amostras vazio	PTFE	600 °C	800 °C	1000 °C	1100 °C
Diâmetro [mm]		6.510	5.560	5.035	2.510	4.460
Altura [mm]		7.530	8.420	7.530	6.910	6.700
Volume [m ³]		2.506×10^{-7}	2.044×10^{-7}	1.499×10^{-7}	3.419×10^{-8}	1.047×10^{-7}
f [GHz]	2.785	2.784	2.782	2.783	2.784	2.783
W (largura ½ altura) [MHz]	1.37	1.32	1.50	1.38	1.20	1.31
Q=f/W (fator Qualidade) [10 ³]	2.04	2.11	1.85	2.02	2.33	2.13
$1/Q_m - 1/Q_0$		1.64×10^{-5}	4.91×10^{-5}	4.76×10^{-6}	6.14×10^{-5}	2.27×10^{-5}
Δf [MHz]		1.140	2.950	2.710	0.830	2.150
$\Delta f / f_0$		4.093×10^{-4}	1.059×10^{-3}	9.730×10^{-4}	2.980×10^{-4}	7.719×10^{-4}
$\epsilon' \pm 6\%$		2.10	4.49	5.37	6.87	5.97
$\epsilon'' \pm 10\%$		4.20×10^{-4}	0.08	0.01	0.07	0.08
$\tan \delta$		2.00×10^{-4}	0.02	0.002	0.09	0.01

Tabela II.19- ϵ' , ϵ'' e $\tan \delta$ para a cavidade de 5 GHz com respectivos erros.

	Porta-amostras vazio	PTFE	600 °C	800 °C	1000 °C	1100 °C
Diâmetro [mm]		3.520	3.020	2.760	2.570	2.430
Altura [mm]		5.810	9.480	6.930	6.840	3.380
Volume [m³]		5.654x10 ⁻⁸	6.791x10 ⁻⁸	4.146x10 ⁻⁸	3.548x10 ⁻⁸	1.568x10 ⁻⁸
f [GHz]	4.972	4.970	4.967	4.968	4.968	4.970
W (largura ½ altura) [MHz]	1.48	1.53	2.03	1.91	1.76	1.68
Q=f/W (fator Qualidade) [10³]	3.37	3.25	2.45	2.60	2.82	2.96
1/Q_m-1/Q₀		1.09x10 ⁻⁵	1.12x10 ⁻⁴	8.75x10 ⁻⁵	5.79x10 ⁻⁵	4.18x10 ⁻⁵
Δf [MHz]		1.310	4.670	3.560	3.860	1.720
Δf / f₀		2.635x10 ⁻⁴	9.393x10 ⁻⁴	7.161x10 ⁻⁴	7.764x10 ⁻⁴	3.460x10 ⁻⁴
$\epsilon' \pm 2\%$		2.10	4.26	5.08	6.16	6.21
$\epsilon'' \pm 10\%$		4.20x10⁻⁴	0.19	0.25	0.19	0.31
$\tan \delta$		2.00x10⁻⁴	0.004	0.005	0.003	0.005

A figura II.82 compara os resultados das amostras para as duas cavidades.

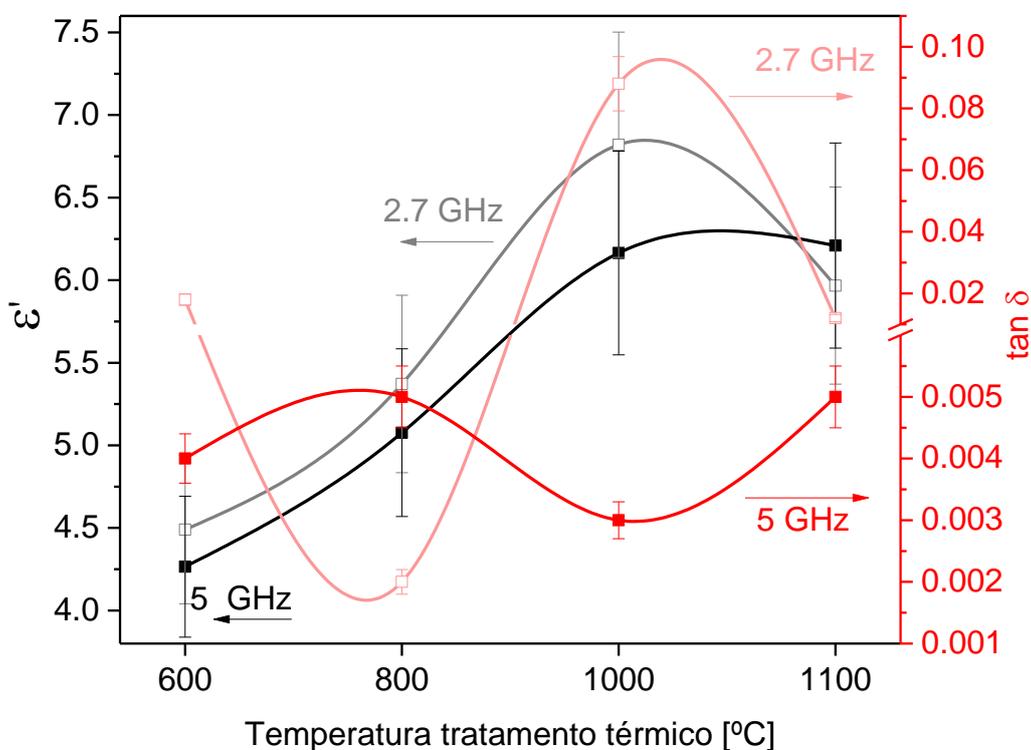


Figura II.78 – ϵ' e $\tan \delta$ em função da temperatura de tratamento térmico, a 2.7 GHz e 5 GHz.

Os resultados seguiram a tendência obtida na gama de baixas frequências. A constante dielétrica aumentou com a temperatura de tratamento. À temperatura de 1100 °C, os valores de calculados podem estar afetados pela geometria da amostra. Tendo em conta os valores da constante dielétrica e as perdas dielétricas, $\tan \delta$, tanto a 2.7 GHz como a 5 GHz, a amostra tratada a 1100 °C é a preferível para ser utilizada no armazenamento de energia. A partir de 1000 °C não se verifica um aumento significativo da constante dielétrica, atribuindo-se este comportamento à diminuição da fase cristalina de $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$ (Tabela II.16).

II.2.2.4 Caracterização magnética

As amostras tratadas termicamente a 600, 800, 1000 e 1100 °C foram sujeitas a uma caracterização magnética, designadamente a suscetibilidade magnética e as curvas de histerese magnética.

II.2.2.4.1 Suscetibilidade magnética

Foram feitas as medidas do momento magnético, com campo magnético de 1 kOe, sob condições de *ZFC* e *FC*, entre 2 e 300 K, para se estudar a suscetibilidade magnética das amostras tratadas termicamente a 600, 800, 1000 e 1100 °C (Figura II.79). Para todas as amostras é evidente uma transição magnética entre 240 e 250 K, característica da fase cristalina de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ocorrendo à temperatura de Morin, T_M (Bødker et al., 2000). Em que, abaixo de T_M , a fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ apresenta características de um material antiferromagnético e acima de T_M , com fraco ferromagnetismo. As amostras tratadas termicamente a 600, 800, 1000 e 1100 °C apresentam uma temperatura de bloqueio, T_B , de 65, 90, 85 e 70 K, respetivamente (Figura II.71). As amostras tratadas a 800, 1000 e 1100 °C, apresentam as mesmas fases cristalinas, verificando-se uma descida da T_B com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Com o aumento do tratamento térmico, verifica-se a coalescência de grãos, aumentando o tamanho destes, fazendo com que a T_B também aumente (Zheng et al., 2006). Nestas amostras, este comportamento não

foi visível, podendo ser atribuído à diminuição da fase cristalina $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$ com a temperatura de tratamento térmico.

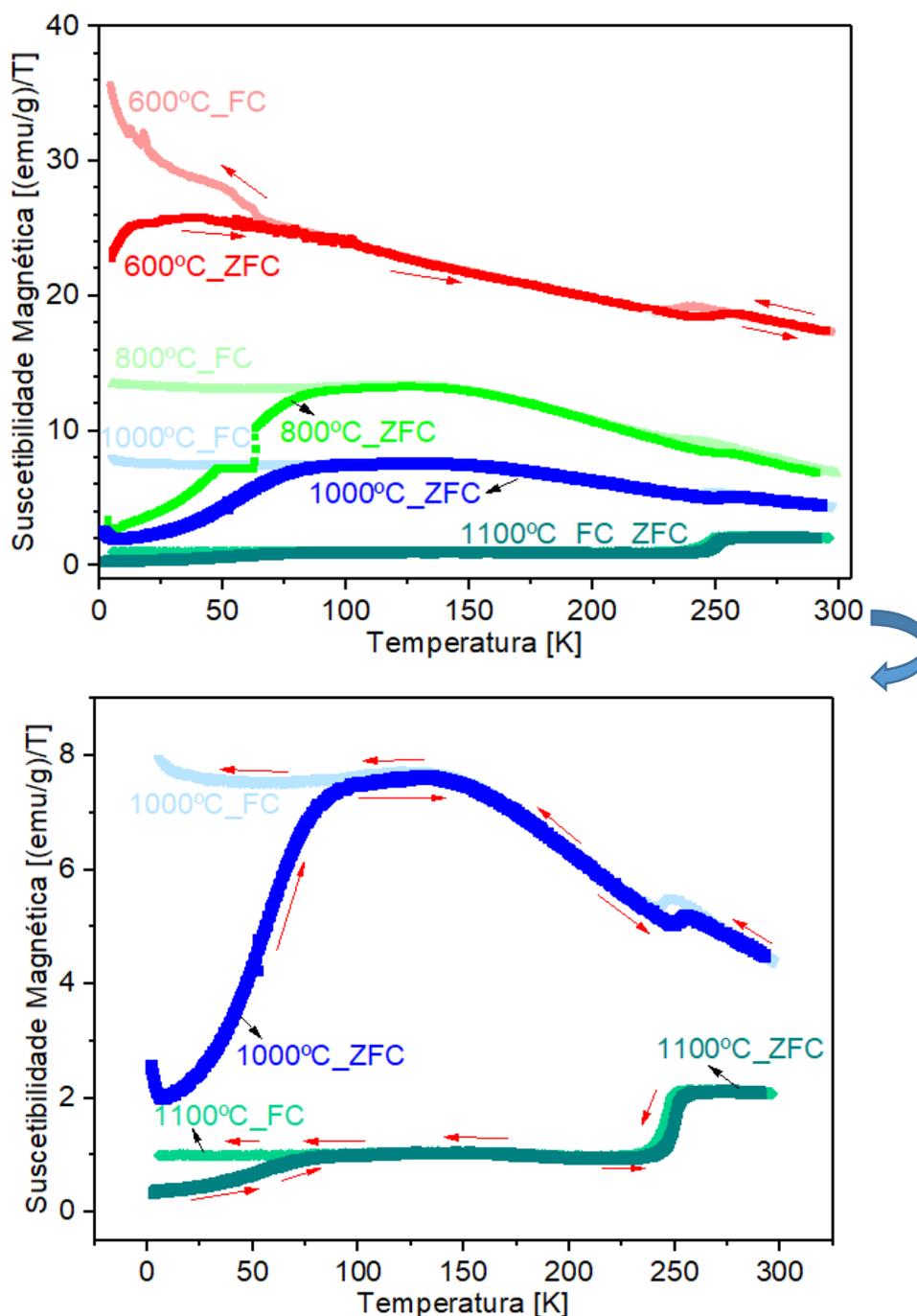


Figura II.79 – Suscetibilidade magnética em função da temperatura, das amostras tratadas a 600, 800, 1000 e 1100 °C, sob condições ZFC e FC, com campo 1 kOe, entre 2 e 300 K.

Relativamente à suscetibilidade magnética (Figura II.79), esta diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico, sendo máxima para a amostra

tratada a 600 °C ($\approx 25 \text{ emu}/(\text{g}\cdot\text{T})^{-1}$) e mínima para a tratada a 1100 °C ($\approx 1 \text{ emu}/(\text{g}\cdot\text{T})^{-1}$). A razão desta diminuição pode ser atribuída ao facto do aumento da fase cristalina de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que é antiferromagnética (Magnetização $\approx 0.25 \text{ emu/g}$, a 10 kOe e a 295 K) (Bødker et al., 2000).

O valor de magnetização para a amostra tratada a 600 °C é inferior ao presente na literatura ($\approx 140 \text{ emu}/(\text{g}\cdot\text{T})^{-1}$) para a fase cristalina $\beta\text{-NaFeO}_2$ (Viret et al., 2012). Também nesta situação, a presença da fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ contribui para essa diminuição de magnetização.

Na literatura não são reportados valores de magnetização para a fase de $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$, apenas de que se trata de um material antiferromagnético. De facto, nas amostras onde esta fase está presente, os valores de magnetização são os mais baixos.

II.2.2.4.2 Ciclo de histerese magnética

A figura II.80 traduz a magnetização em função do campo magnético aplicado às temperaturas de (a) 5 K e (b) 300 K.

A amostra tratada a 600 °C não satura até campos magnéticos de 100 kOe e apresenta baixa coercividade. Para um campo magnético de 50 kOe, os resultados da magnetização são superiores, 5.2 emu/g , aos reportados por (Viret et al., 2012), de 0.450 emu/g , à temperatura ambiente. Esta evidência pode estar relacionada com a presença de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, pois de acordo com literatura, a 0.25 T o valor da magnetização é 10 emu/g (Bødker et al., 2000), sendo bastante superior ao da fase $\beta\text{-NaFeO}_2$.

Para as amostras tratadas termicamente a 800, 1000 e 1100 °C é notória uma diminuição da magnetização, reforçando que a inclusão da fase $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$ contribui para esse comportamento (amostra tratada a 800 °C), para além do aumento da fase cristalina de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, confirmado através do refinamento de Rietveld (Tabela II.16).

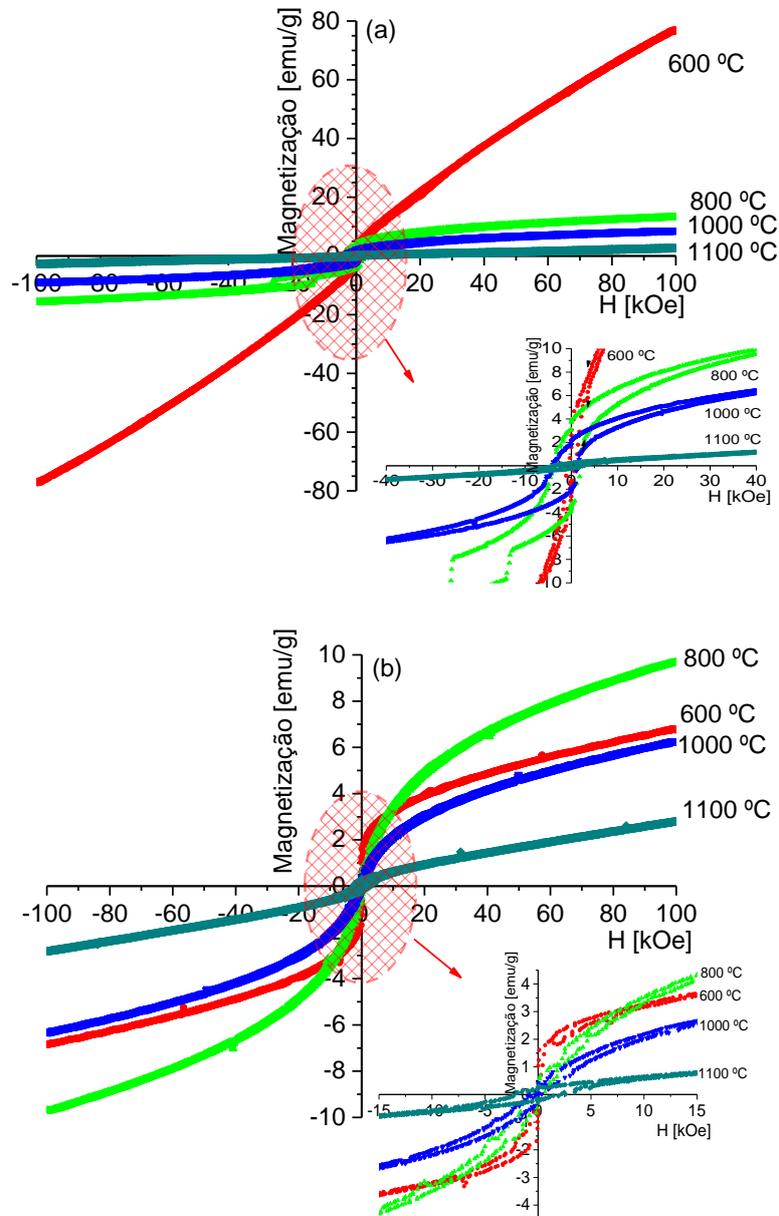


Figura II.80 – Curvas de histerese magnética a (a) 5 K e (b) 300 K.

II.2.2.5 Breve síntese

A amostra mais promissora para armazenar energia, na gama de baixas frequências e micro-ondas é a amostra tratada a 1100 °C. Apresenta constante dielétrica de 818 e perdas dielétricas de 0.35, a 1 kHz e na região de micro-ondas $\epsilon' \approx 6$, com baixas perdas dielétricas, à temperatura ambiente. Estes valores devem-se

essencialmente ao aumento do tamanho de grão com a temperatura de tratamento térmico. Relativamente à suscetibilidade magnética, a amostra selecionada é a tratada a 600 °C, devido a exibir maior suscetibilidade magnética ($\approx 25 \text{ emu}/(\text{g}\cdot\text{T})^{-1}$) e magnetização ($\approx 80 \text{ emu/g}$ a 100 kOe) atribuindo-se estes resultados à presença da fase cristalina $\beta\text{-NaFeO}_2$.

II.2.3. Ferrite de Ítrio

II.2.3.1 Análise estrutural

De acordo com os resultados das análises de calorimetria diferencial de varrimento e termogravimétrica (Figura II.81) aos pós de ferrite de ítrio obtidos por sol-gel, são detetados fenómenos térmicos associados a alterações a nível estrutural entre 750 e 1400 °C.

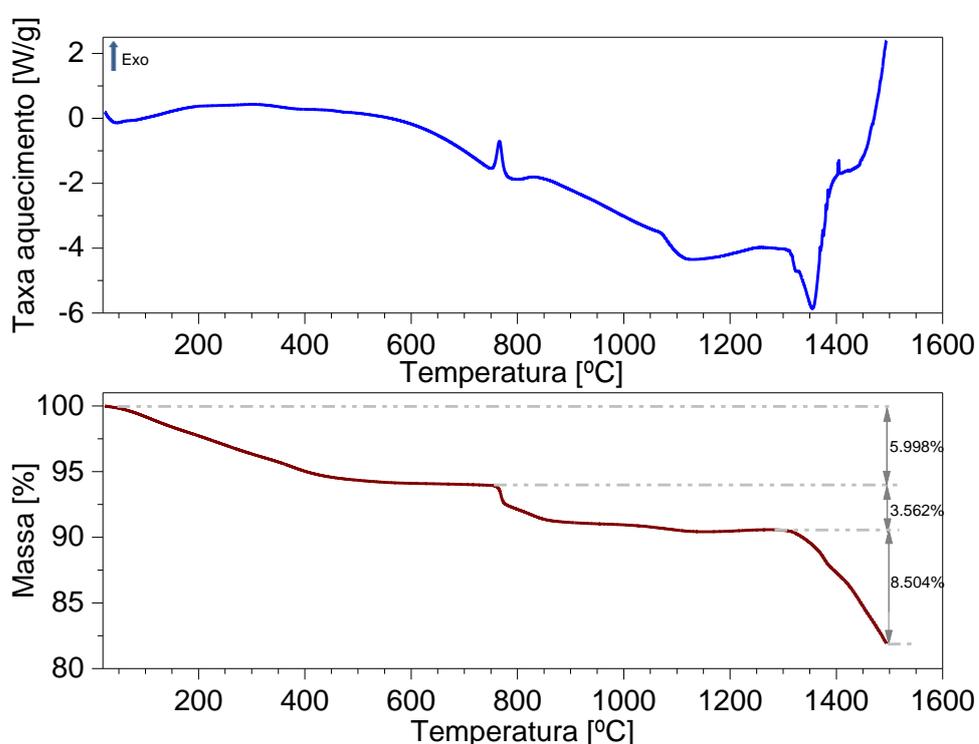


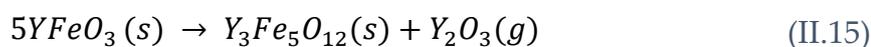
Figura II.81 – Termogramas obtidos por CDV e ATG dos pós precusores.

De acordo com os resultados da ATG, estas alterações são acompanhadas por um máximo de perdas de massa de 18.06%. As perdas de massa a temperaturas

inferiores a 200 °C são causadas pela desidratação e perda de água adsorvida pelos nitratos de ferro e ítrio. Entre 200 e 400 °C, as perdas de massa devem-se à decomposição de matéria orgânica. As perdas de massa que ocorrem entre 800 e 1200 °C indicam a possível decomposição de nitratos. Os fenômenos exotérmicos presentes no termograma de CDV indicam a formação de fases cristalinas, que são o objetivo para a formação de ferrite de ítrio. Com base nestes dados, fizeram-se tratamentos térmicos a pós, discos e cilindros, a temperaturas compreendidas entre 1000 e 1500 °C, de acordo com o perfil térmico de dois patamares descrito no subcapítulo I.3.

A figura II.82 apresenta o difractograma de raios-X das amostras tratadas termicamente a temperaturas compreendidas entre 1000 e 1500 °C. Em todas as amostras estão presentes as fases cristalinas de $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG), de sistema cristalino cúbico, e $YFeO_3$ de sistema cristalino ortorrômbico, com diferentes %_{m/m}. As amostras tratadas a 1400 °C e a 1000 °C são as que evidenciam uma maior e menor percentagem da fase cristalina de YIG, respetivamente. Por sua vez, a fase de $YFeO_3$ apresenta-se em maior percentagem na amostra tratada a 1000 °C e menor na de 1400 °C (Tabela II.20).

Analisando os termogramas e difractogramas (Figura II.81 e Figura II.82) pode inferir-se que a perda de massa entre 800 e 1200 °C indica a decomposição de nitratos e, simultaneamente, a banda exotérmica indica uma cristalização que, segundo DRX pode estar relacionada com a formação da fase cristalina de $Y_3Fe_5O_{12}$. O fenómeno endotérmico, centrado entre 1350 e 1400 °C, pode estar associado à reação química de decomposição de $YFeO_3$ em $Y_3Fe_5O_{12}$, de acordo com a equação (II.15), acompanhado pela perda de massa, associada à libertação de óxido de ítrio que pode ocorrer a aproximadamente 1100 °C (M. Wang et al., 2017).



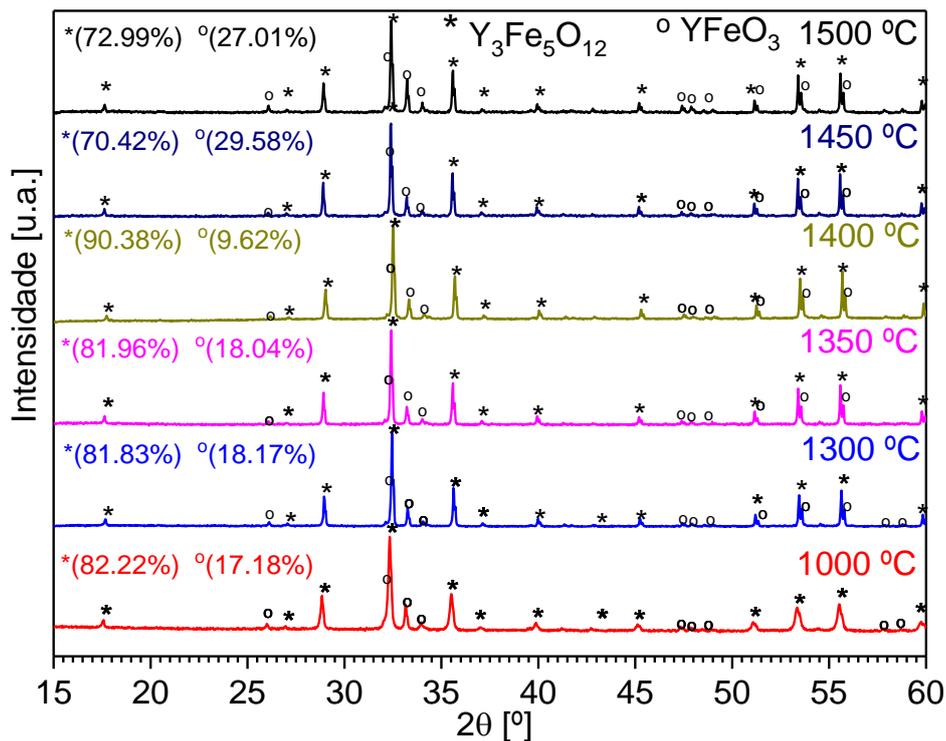


Figura II.82 – Difractogramas das amostras tratadas a 1000, 1300, 1350, 1400, 1450 e 1500 °C, contendo informação acerca da composição mássica de cada fase cristalina.

O fenómeno exotérmico centrado a 1400 °C pode estar relacionado com a formação da fase cristalina YIG (Y₃Fe₅O₁₂) visto que, a essa temperatura, registou-se uma maior percentagem mássica dessa fase.

Com o objetivo de confirmar a análise preliminar e determinar a composição mássica de cada fase cristalina, de cada amostra, procedeu-se ao refinamento dos resultados obtidos por DRX, através do método de Rietveld, usando o software *DBWS Tools 2.4*.

A figura II.83 confirma a qualidade do refinamento da amostra tratada termicamente a 1400 °C pois o parâmetro de qualidade ($S=1.17$) é próximo de 1 (Toby, 2006). Os resultados obtidos a partir do refinamento de Rietveld encontram-se registados na Tabela II.20.

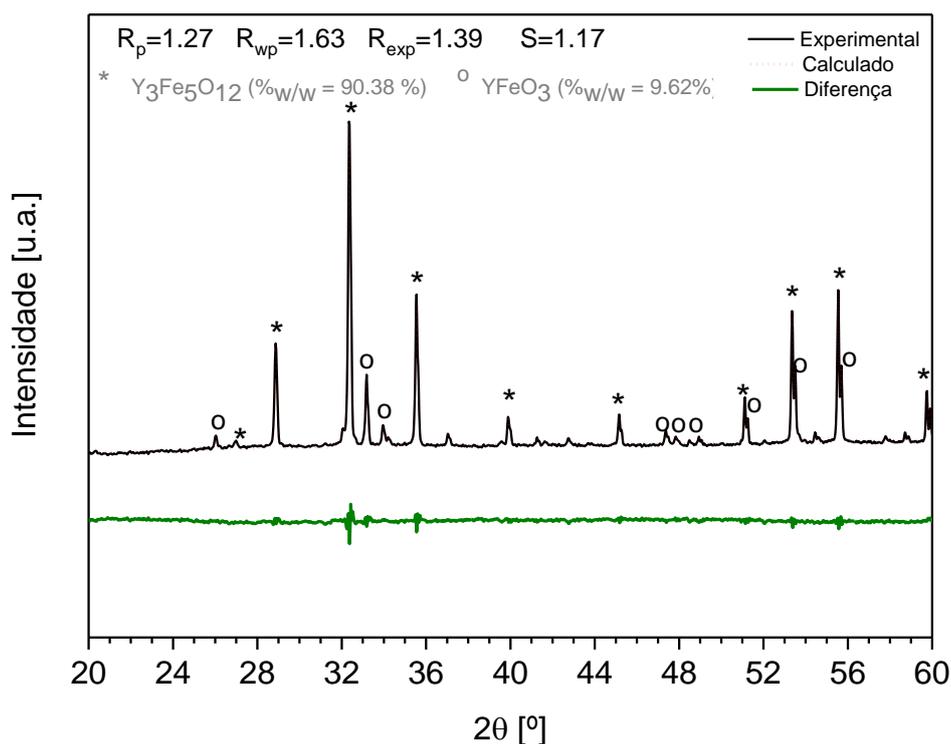


Figura II.83 – Refinamento usando *DBWS Tools*, da amostra tratada a 1400 °C, com um fator de qualidade $S=1.17$.

As amostras com tratamentos térmicos inferiores a 1450 °C apresentam a fase cristalina de $Y_3Fe_5O_{12}$ em maior percentagem mássica (Tabela II.20) com principais picos de difração a aproximadamente 28, 32, 36, 54 e 56 ° (Ma et al., 2008). A presença de um pico a aproximadamente 33° indica a presença da fase cristalina de $YFeO_3$ em todas as amostras (Ma et al., 2008; Yang et al., 2013). O tratamento a 1400 °C, em que é visível uma clara modificação estrutural, contribui para um aumento significativo de percentagem mássica da fase YIG, atingindo-se um máximo de 90.38% e um mínimo da fase cristalina de $YFeO_3$, 9.62 %. Para as amostras tratadas termicamente a 1450 °C e 1500 °C, os resultados do refinamento mostram um crescimento da fase cristalina de $YFeO_3$ e um decréscimo da fase YIG.

Tabela II.20- Informação acerca da composição, %m/m, de cada fase cristalina, parâmetros cristalográficos e a qualidade do refinamento de Rietveld, S.

Temperatura de tratamento térmico [°C]	Fase cristalina	%m/m	Parâmetros cristalográficos	a [Å]	b [Å]	c [Å]	$\alpha = \beta = \gamma$ [°]	R_p	R_{wp}	R_{exp}	S
1000	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	82.22	Cúbica; Ia-3d; (230)	12.3796	12.3796	12.3796	90	1.84	2.39	1.95	1.23
	YFeO ₃	17.78	Ortorrômbica; Pnma; (62)	5.5860	7.6017	5.2786	90				
1300	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	81.83	Cúbica ; Ia-3d; (230)	12.3768	12.3768	12.3768	90	1.69	2.40	1.75	1.37
	YFeO ₃	18.17	Ortorrômbica; Pnma; (62)	5.5881	7.6053	5.5881	90				
1350	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	81.96	Cúbica ; Ia-3d; (230)	12.3785	12.3785	12.3785	90	2.27	2.99	2.27	1.31
	YFeO ₃	18.04	Ortorrômbica ; Pnma; (62)	5.5881	7.6049	5.2825	90				
1400	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	90.38	Cúbica ; Ia-3d; (230)	12.3765	12.3765	12.3765	90	1.27	1.63	1.39	1.17
	YFeO ₃	9.62	Ortorrômbica ; Pnma; (62)	5.5860	7.6050	5.2819	90				
1450	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	70.42	Cúbica ; Ia-3d; (230)	12.3803	12.3803	12.3803	90	1.75	2.28	2.10	1.09
	YFeO ₃	29.58	Ortorrômbica ; Pnma; (62)	5.5872	7.6056	5.2825	90				
1500	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	72.99	Cúbica ; Ia-3d; (230)	12.3807	12.3807	12.3807	90	1.64	2.13	1.92	1.11
	YFeO ₃	27.01	Ortorrômbica ; Pnma; (62)	5.5879	7.6055	5.2819	90				

Os resultados da análise de espectroscopia de Raman são apresentados na figura II.84. De acordo com os espectros de Raman (Figura II.84), são detetados, em todas as amostras, os mesmos modos de vibração, com exceção da tratada termicamente a 1000 °C. A intensidade dos picos de vibração centrados a 190 e 269 cm⁻¹ é maior para as amostras tratadas a 1400, 1450 e 1500 °C. De acordo com a literatura (Kuzmenko & Abakumov, 2011; Kuzmenko et al., 2012), os modos de vibração centrados a 190, 443, 500 e 675 cm⁻¹ são atribuídos à ortoferrite YFeO₃. As vibrações com um deslocamento de Raman a 216, 269, 336, 582 e 728 cm⁻¹ estão associadas à

estrutura cristalina de YIG (E. J. J. Mallmann et al., 2013; Razak et al., 2012; S. et al., 2014). Estes resultados de Raman corroboram os obtidos por DRX uma vez que, em todas as amostras estão presentes as fases cristalinas de YIG e YFeO_3 .

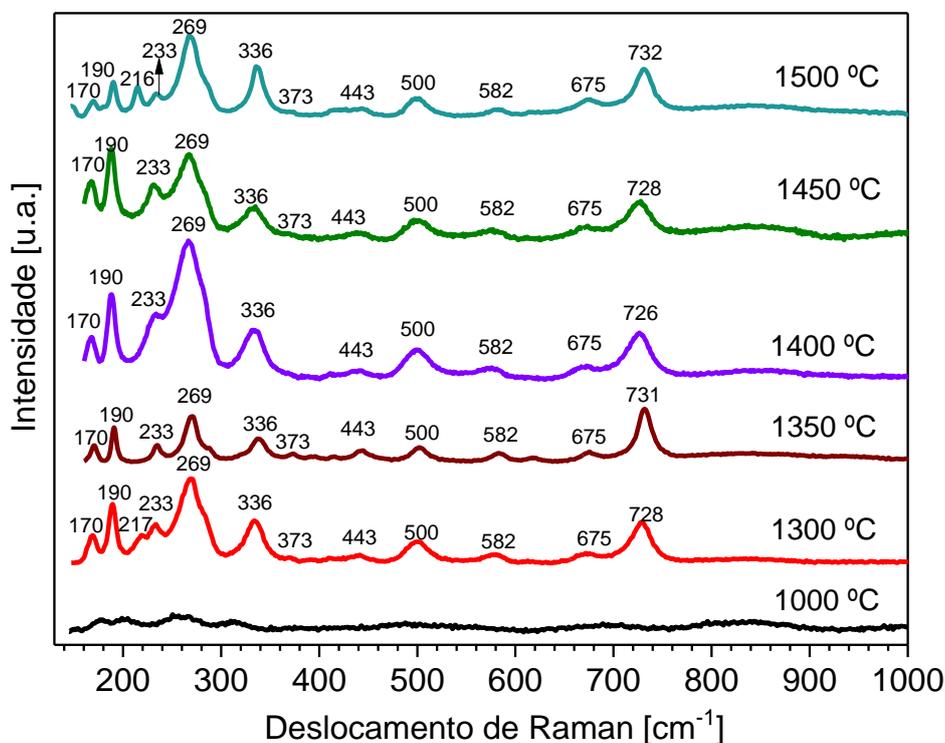


Figura II.84 – Espectro de Raman para todas as amostras em estudo.

II.2.3.2 Análise morfológica

As micrografias da superfície das amostras apresentam-se na figura II.85. Em todas as amostras são visíveis formas de grãos semelhantes, mas com tamanhos médios diferentes ($\approx 2\text{-}17\ \mu\text{m}$). Esta diferenciação de tamanho e forma hexagonal de grãos só começa a ser distinguível para tratamentos térmicos com temperatura superior a 1350 °C. É também perceptível, acima desta temperatura, a influência da temperatura de tratamento térmico, no aumento do tamanho dos grão e consequente diminuição de porosidade.

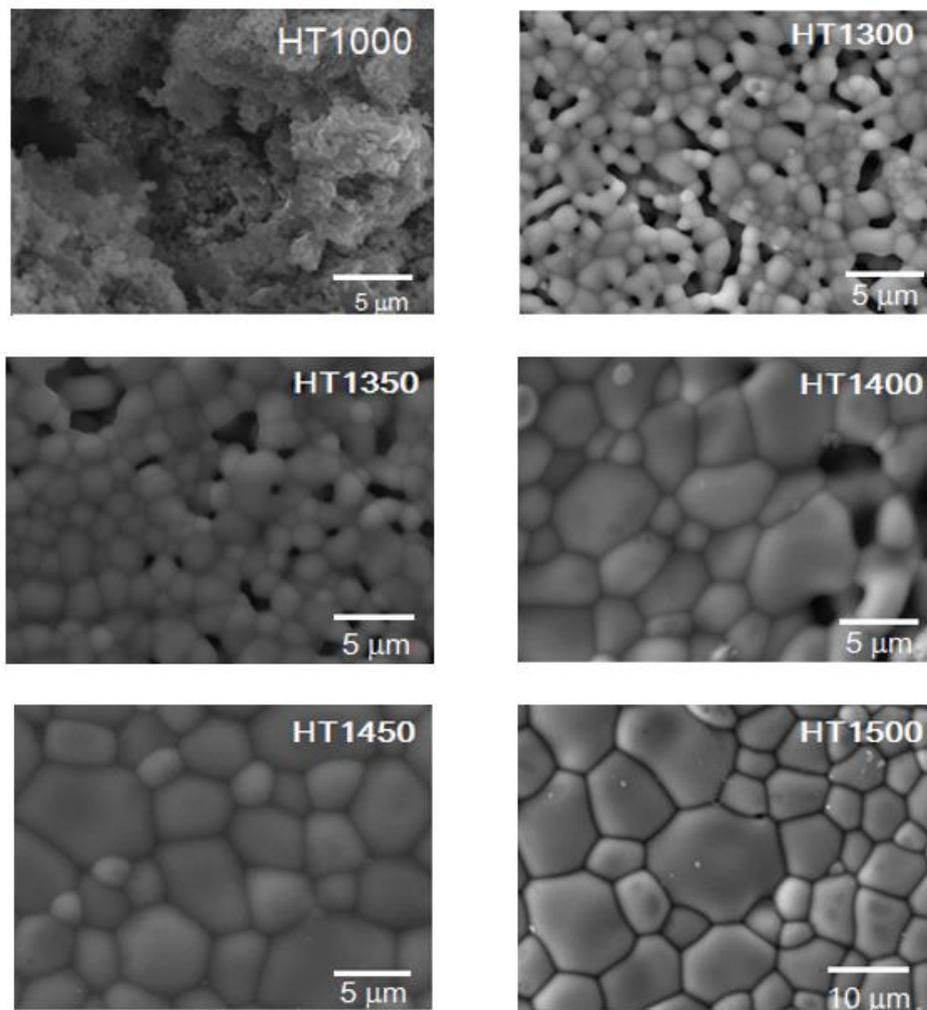


Figura II.85 –Micrografias MEV para as amostras tratadas entre 1000 e 1500 °C.

II.2.3.3 Caracterização elétrica

II.2.3.3.1 Região de baixas frequências

Para analisar o comportamento da condutividade, foi utilizada a expressão de Arrhenius (II.5) para ajustar as curvas da dependência da condutividade ac, σ_{ac} , com a temperatura.

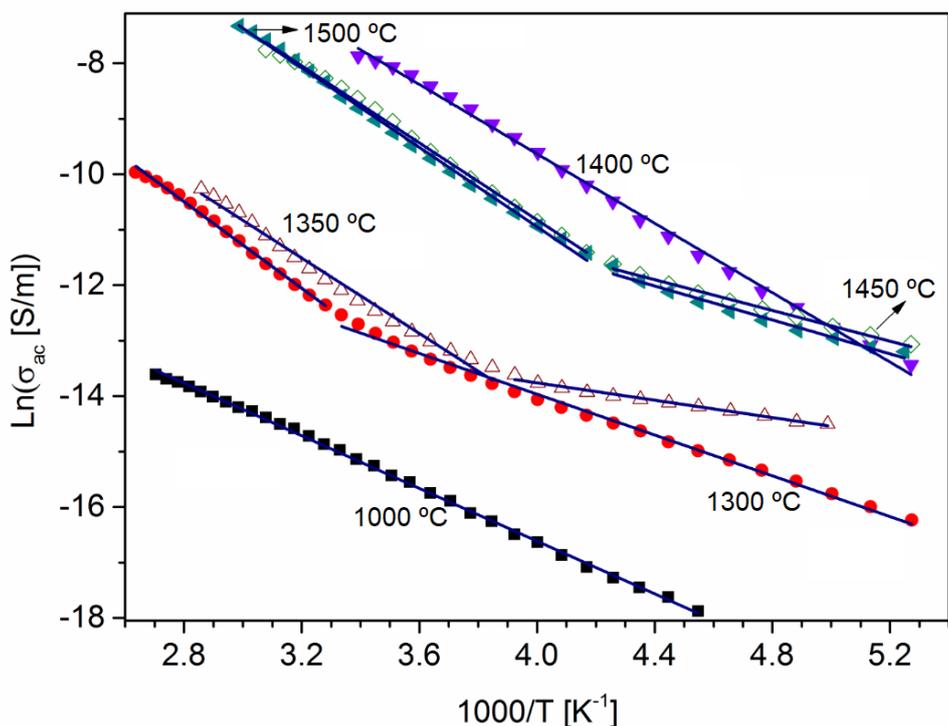


Figura II.86 – Condutividade ac versus inverso da temperatura, a 10 kHz.

A Tabela II.21 sumaria os resultados da condutividade ac e da permitividade complexa, medidas a 300 K. Como se pode verificar, para medidas efetuadas acima de 200 K, a condutividade ac aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico atingindo um máximo para a amostra tratada termicamente a 1400 °C. Este comportamento pode ser explicado pela presença em maior percentagem mássica da fase cristalina YIG, para além do aumento do tamanho dos grãos e diminuição da porosidade. De acordo com a figura II.86, existem dois diferentes regimes indicando a presença de dois mecanismos de condução. De acordo com a literatura (M. Wang et al., 2017) estes mecanismos de condução podem ser os processos de saltos de polarões no processo de transferência de cargas entre Fe^{2+} e Fe^{3+} e processos associados a defeitos estruturais tais como lacunas de oxigénio, uma vez que os tratamentos térmicos realizados poderão promover estas alterações.

Tabela II.21- Condutividade ac e permitividade complexa.

Temperatura de tratamento térmico [°C]	Condutividade ac			Permitividade			$E_a \pm \Delta E_a$ [eV]
	σ_{ac} [S/m] (300 K; 10 kHz)	$E_{a1}(ac) \pm \Delta E_a(ac)$ [eV]	$E_{a2}(ac) \pm \Delta E_a(ac)$ [eV]	ϵ'	ϵ''	$\tan \delta$	
				(300 K; 1 kHz)			
1000	3.14×10^{-7}	0.205 ± 0.001	-	11.49	1.15	0.10	*
1300	3.59×10^{-6}	0.159 ± 0.001	0.336 ± 0.005	31.16	25.44	0.82	0.0684 ± 0.0006
1350	5.61×10^{-6}	0.067 ± 0.002	0.293 ± 0.007	47.60	42.40	0.89	0.0601 ± 0.0003
1400	4.04×10^{-4}	-	0.269 ± 0.003	1750.16	314.17	0.18	0.0459 ± 0.0001
1450	2.15×10^{-4}	0.119 ± 0.001	0.300 ± 0.002	1408.29	829.90	0.59	0.0503 ± 0.0002
1500	1.83×10^{-4}	0.132 ± 0.001	0.309 ± 0.003	1360.23	1232.73	0.91	0.05113 ± 0.00007

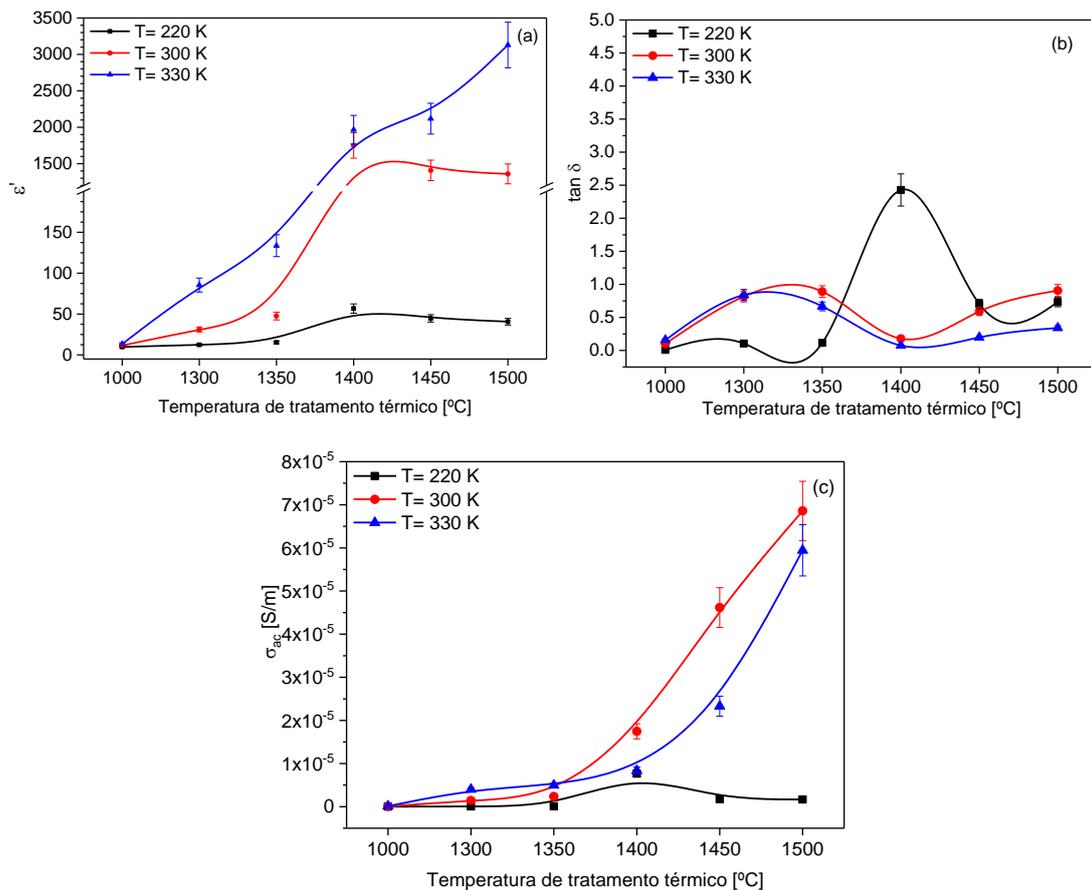


Figura II.87 – (a) Constante dielétrica, ϵ' ; (b) perdas dielétricas, $\tan \delta$; (c) condutividade ac, σ_{ac} , às temperaturas de 200, 300 e 330 K e frequência de 1 kHz.

Analisando a figura II.87 é possível inferir que a amostra tratada a 1400 °C apresenta menor valor de perdas dielétricas, $\tan \delta$, e maior de constante dielétrica, à temperatura de 300 K e 1 kHz de frequência. Convém explicar que o valor de $\tan \delta$ é o mais baixo, pois apesar de ter valores de σ_{ac} superiores, portanto maior valor de ϵ'' , também tem um valor bastante superior de constante dielétrica, ϵ' , fazendo baixar as perdas dielétricas ($\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$).

A Tabela II.22 resume alguns valores apresentados na literatura para se compararem aos obtidos neste trabalho (sombreado).

Tabela II.22- Comparação dos resultados dielétricos com os apresentados na literatura.^(a) (Cheng et al., 2012); ^(b) (M. Wang et al., 2017); ^(c) (Ma et al., 2008); ^(d) (Y. J. Wu et al., 2007)

Temperatura de tratamento térmico [°C]	Método de preparação	Temperatura de tratamento térmico [°C]	E_a [eV]	ϵ'	ϵ''	$\tan \delta$
				(300 K; 1 kHz)		
1000 (82% YIG + 18% YFeO ₃)	Sol-gel	1000	-	11.49	1.15	0.10
1400 (90% YIG + 10% YFeO ₃)	Sol-gel	1400	0.0459	1750	314	0.18
1500 (73% YIG + 27% YFeO ₃)	Sol-gel	1500	0.0511	1360	1232	0.91
YFeO ₃ ^(a)	RES	1550	0.12	-	-	1
YFeO ₃ ^(b)	RES com tratamento por SPS	1000	-	10 ⁸	5	-
YFeO ₃ (fase principal) + YIG+Y ₂ O ₃ ^(b)		1050		10 ⁵	7	
YFeO ₃ (fase principal) + YIG ^(c)	RES	1500	0.209	35	1	-
YIG ^(d)	RES	1598	0.83	≈1000	-	1.5

De acordo com a literatura, a influência da fase YFeO₃ leva a um aumento da constante dielétrica, >10⁴, à temperatura de 300 K e 1 kHz de frequência, sendo o fenômeno atribuído à polarização dielétrica interfacial, efeito de Maxwell-Wagner-Sillars (MWS). Também na fase cristalina de YIG é possível obter-se elevados valores de constante dielétrica ($\epsilon'=1000$). Neste trabalho, foram obtidos resultados diferentes: $\epsilon' \approx 1500$ para amostras tratadas termicamente acima de 1350 °C e $\epsilon' \approx 30$ para amostras tratadas abaixo dos 1400 °C. Os elevados valores de constante

dielétrica, com baixas perdas, foram obtidos nas amostras tratadas termicamente a 1400, 1450 e 1500 °C. Este comportamento pode ser atribuído ao aumento de tamanho de grão e consequente diminuição da porosidade (Figura II.85) para além da composição adequada das fases cristalinas de YIG e YFeO₃.

A dependência das partes real e imaginária da permitividade complexa, com a frequência, a diferentes temperaturas, está presente na figura II.88.

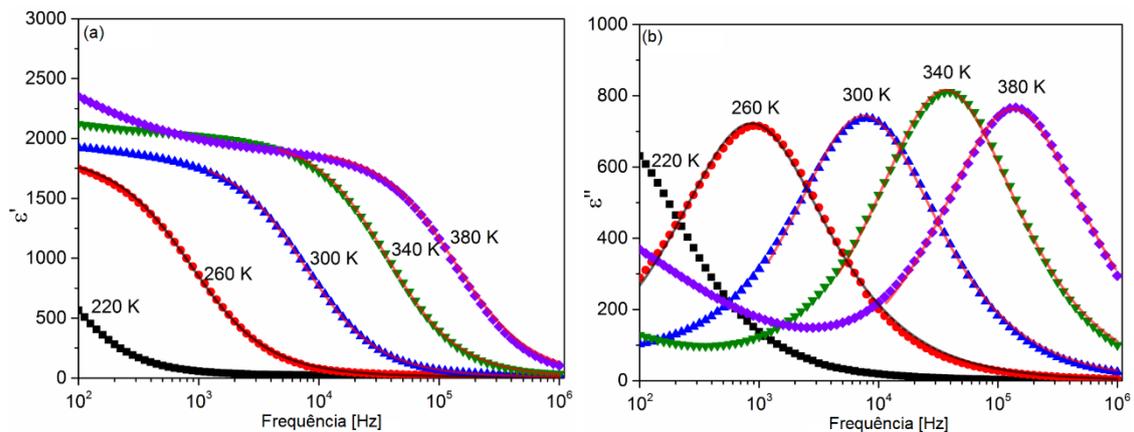


Figura II.88 – (a) Constante dielétrica, ϵ' , e (b) parte imaginária da permitividade complexa, ϵ'' versus frequência, da amostra tratada a 1400 °C. As curvas sólidas indicam as funções de ajuste dos dados experimentais.

Apenas são mostradas as curvas a algumas das temperaturas de medição para facilitar na leitura do gráfico. Tal como era esperado, a frequência de relaxação aumenta com o aumento da temperatura de medida. O efeito MWS, devido à polarização interfacial, pode ser identificado particularmente nas amostras tratadas a 1400, 1450 e 1500 °C, conforme se pode comprovar na figura II.89. Os ajustes teóricos das partes real, ϵ' , e imaginária, ϵ'' , da permitividade complexa foram realizados com o software *WinFit* da *Novocontrol*, utilizando o modelo físico de Havriliak-Negami (Havriliak & Negami, 1966), segundo a equação (I.37). Normalmente, a baixas frequências (< 1kHz) e a temperaturas elevadas, os dados experimentais podem ser influenciados pela contribuição da condutividade, e nesse caso, deve ser adicionada uma parcela à equação (I.37), $\sigma_{dc}/i\omega\epsilon_0$, de forma a permitir um ajuste mais fiável.

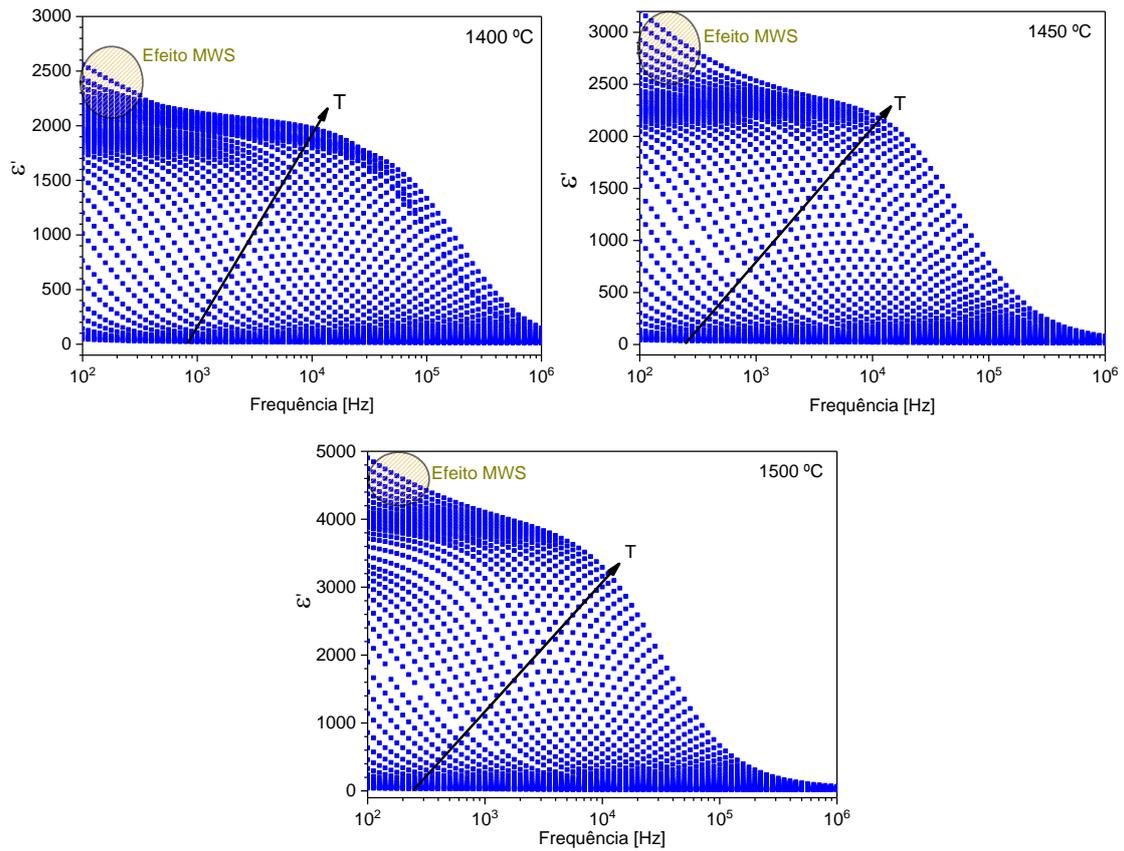


Figura II.89 – Efeito MWS presente nas amostras tratadas termicamente a 1400, 1450 e 1500 °C.

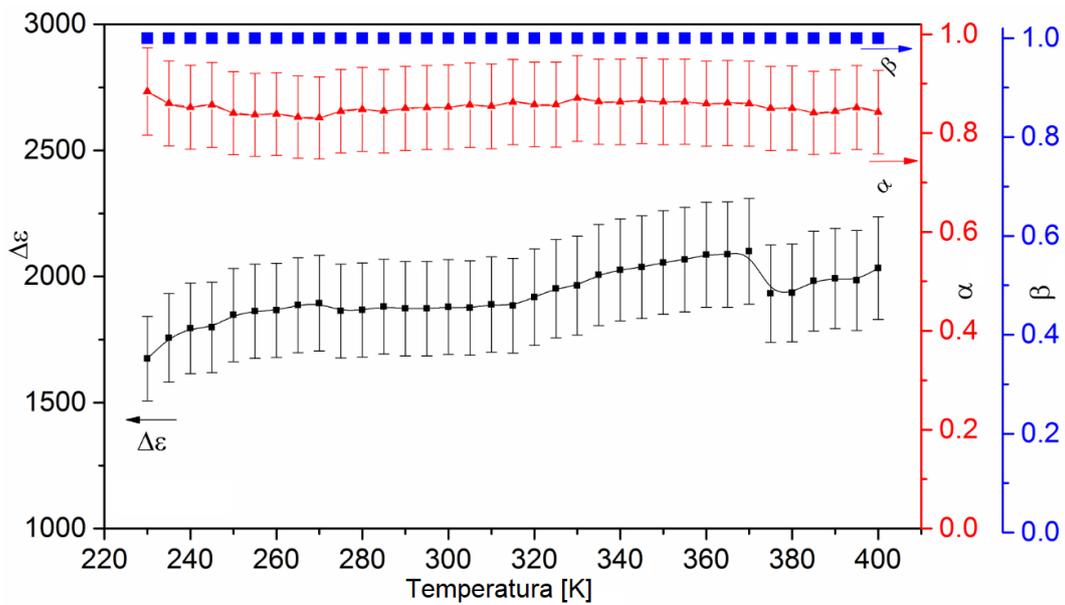


Figura II.90 – Parâmetros de relaxação, $\Delta\epsilon$, α e β versus temperatura para a amostra tratada a 1400 °C.

O mesmo procedimento, à temperatura de 300 K, foi efetuado para as restantes amostras (Figura II.91).

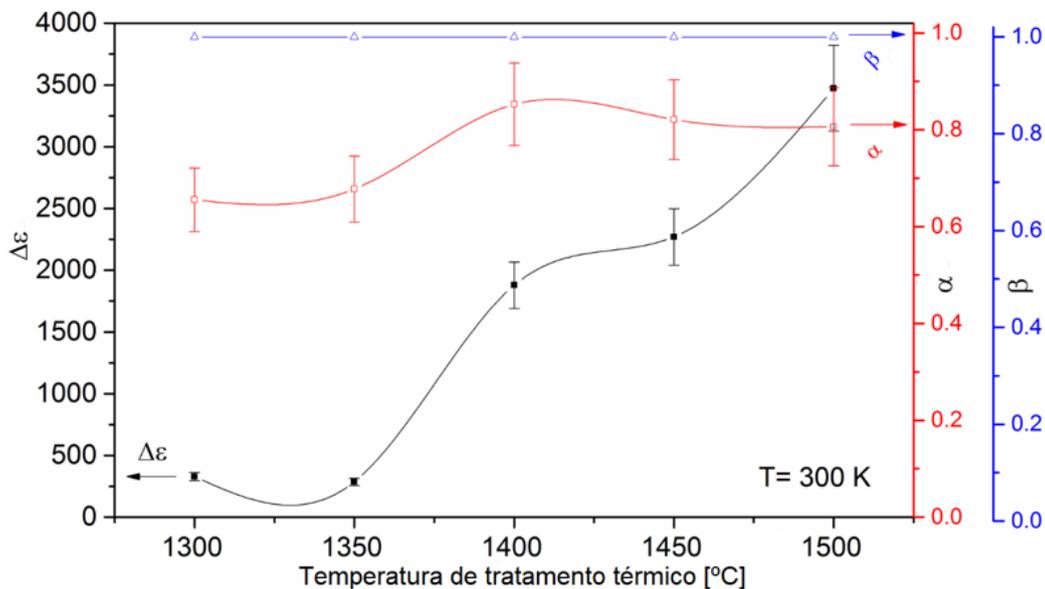


Figura II.91 – Parâmetros de relaxação, $\Delta\epsilon$, α e β , a 300 K, para todas as amostras.

Para todas as amostras, o parâmetro α é diferente de 1 e o parâmetro β é igual a 1 (Figura II.91), correspondendo ao modelo empírico de Cole-Cole. A força dielétrica, $\Delta\epsilon$, aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico, de ≈ 320 (amostras 1300 e 1350 °C) até ≈ 3500 (amostra 1500 °C). Também o parâmetro de forma α é mais baixo (≈ 0.7) para as amostras tratadas a 1300 e 1350 °C, aumentando para as amostras com temperatura de tratamento térmico superior. Este comportamento do parâmetro de forma α é indicativo de que o sistema se torna mais homogêneo para temperaturas de tratamento térmico superiores, aproximando-se do modelo de relaxação de Debye.

A dependência da temperatura com os processos de relaxação detetados, permite a construção do mapa de relaxação (Figura II.92), que fornece informação acerca da “impressão digital” dinâmica de cada material. A dependência dos tempos de relaxação com o inverso da temperatura pode ser expressa segundo a equação (I.47) permitindo calcular a energia de ativação associada a esse mecanismo.

Para todas as amostras é visível um único processo de relaxação, em que se verifica que a energia de ativação diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico até à amostra tratada termicamente a 1400 °C. Para as amostras tratadas a temperaturas superiores verifica-se um ligeiro aumento da energia de ativação, corroborando com os resultados obtidos para σ_{ac} .

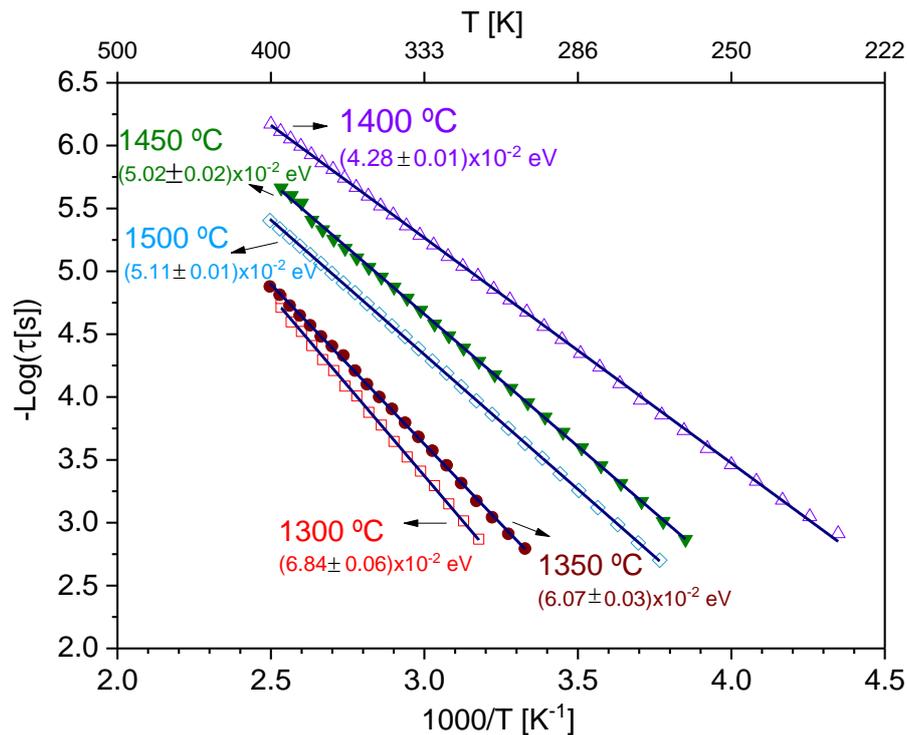


Figura II.92 – Mapa de relaxação das amostras com temperatura de tratamento térmico entre os 1000 e 1500 °C.

II.2.3.3.2 Região de micro-ondas

Optou-se por estudar apenas a amostra tratada termicamente a 1400 °C pois é aquela que evidencia grandes alterações a nível estrutural influenciando nos resultados dielétricos, sendo a que possui, na gama de baixas frequências, melhores resultados. De acordo com os resultados obtidos (Tabela II.23 e Tabela II.24) a constante dielétrica diminui com o aumento da frequência de ressonância, tal como era esperado. Para a amostra tratada termicamente a 1400 °C, os valores obtidos da constante dielétrica variam de 5.3 a 8.4, a 5 e 2.7 GHz, respetivamente.

Tabela II.23- ϵ' , ϵ'' e $\tan \delta$ a 2.7 GHz com respectivos erros.

	Porta-amostras vazio	PTFE	1400 °C
Diâmetro [mm]		6.510	4.540
Altura [mm]		7.520	4.430
Volume / m³		2.503x10 ⁻⁷	7.171x10 ⁻⁸
f [GHz]	2.785	2.784	2.783
W (largura ½ altura) [MHz]	1.32	1.37	1.38
Q=f/W (fator Qualidade) [10³]	2.11	2.03	2.02
1/Q_m-1/Q₀		1.78x10 ⁻⁵	2.18x10 ⁻⁴
Δf [MHz]		1.150	2.210
Δf / f₀		4.129x10 ⁻⁴	7.935x10 ⁻⁴
$\epsilon' \pm 6\%$		2.10	8.38
$\epsilon'' \pm 10\%$		4.20x10⁻⁴	1.78x10⁻⁴
$\tan \delta$		2.00x10⁻⁴	2.12x10⁻⁴

Tabela II.24- ϵ' , ϵ'' e $\tan \delta$ a 5 GHz com respectivos erros.

	Porta-amostras vazio	PTFE	1400 °C
Diâmetro [mm]		3.520	2.180
Altura [mm]		5.810	4.090
Volume / m³		5.654x10 ⁻⁸	1.527x10 ⁻⁸
f [GHz]	4.972	4.970	4.970
W (largura ½ altura) [MHz]	1.48	1.66	1.38
Q=f/W (fator Qualidade) [10³]	3.37	3.00	3.60
1/Q_m-1/Q₀		3.67x10 ⁻⁵	1.87x10 ⁻⁵
Δf [MHz]		1.310	2.210
Δf / f₀		2.635x10 ⁻⁴	2.796x10 ⁻⁴
$\epsilon' \pm 2\%$		2.10	5.32
$\epsilon'' \pm 10\%$		4.20x10⁻⁴	< 1x10⁻³
$\tan \delta$		2.00x10⁻⁴	< 1x10⁻⁴

De acordo com a literatura (Lin et al., 2006), para YIG comercial (%pureza=99.9%) os valores obtidos de ϵ' , variam de 15.5 a 14.5, aproximadamente, de 4.5 a 26.5 GHz. Também, noutro trabalho (Lin et al., 2006), valores semelhantes de constante

dielétrica foram obtidos ($\epsilon' = 15.375$; $\tan \delta = 1.73 \times 10^{-4}$) utilizando YIG comercial (99.9%) com uma incerteza relativa inferior a 0.2 %.

Os valores obtidos, para a amostra tratada termicamente a 1400 °C, a 5 GHz são inferiores aos encontrados na literatura o que leva a concluir que a presença de YFeO_3 contribui para a diminuição do valor da constante dielétrica.

Também no âmbito da Tese de Doutorado (Fechine, 2008) os resultados da permitividade complexa e respectivas perdas da fase YIG foram de $\epsilon' = 7.75$; $\epsilon'' = 0.30$; $\tan \delta = 4 \times 10^{-2}$, a 1 GHz e 300 K. Comparando com os resultados à frequência de 2.7 GHz, estes são relativamente próximos uma vez que ($\epsilon' = 8.378$; $\epsilon'' = 1.780 \times 10^{-4}$; $\tan \delta = 2.125 \times 10^{-4}$) sendo as perdas bem menores. Sugere-se que estes resultados estejam relacionados com a composição em %_{m/m} de cada uma das fases cristalinas presentes.

II.2.3.4 Caracterização magnética

As medidas magnéticas foram realizadas às amostras tratadas termicamente a 1000, 1300 e 1400 °C, uma vez que estas apresentam as maiores diferenças a nível estrutural.

II.2.3.4.1 Suscetibilidade magnética

A dependência da suscetibilidade magnética com a temperatura (Figura II.93), sob seqüências FC e $H = 1$ kOe varia de 305 (amostras 1300 °C e 1400 °C) a 325 $\text{emu} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$ (amostra 1000 °C), respetivamente. É observada uma diminuição da suscetibilidade com o aumento da temperatura de medição, sendo este comportamento o esperado uma vez que se trata de materiais ferrimagnéticos (Soreto et al., 2017; Teixeira et al., 2014).

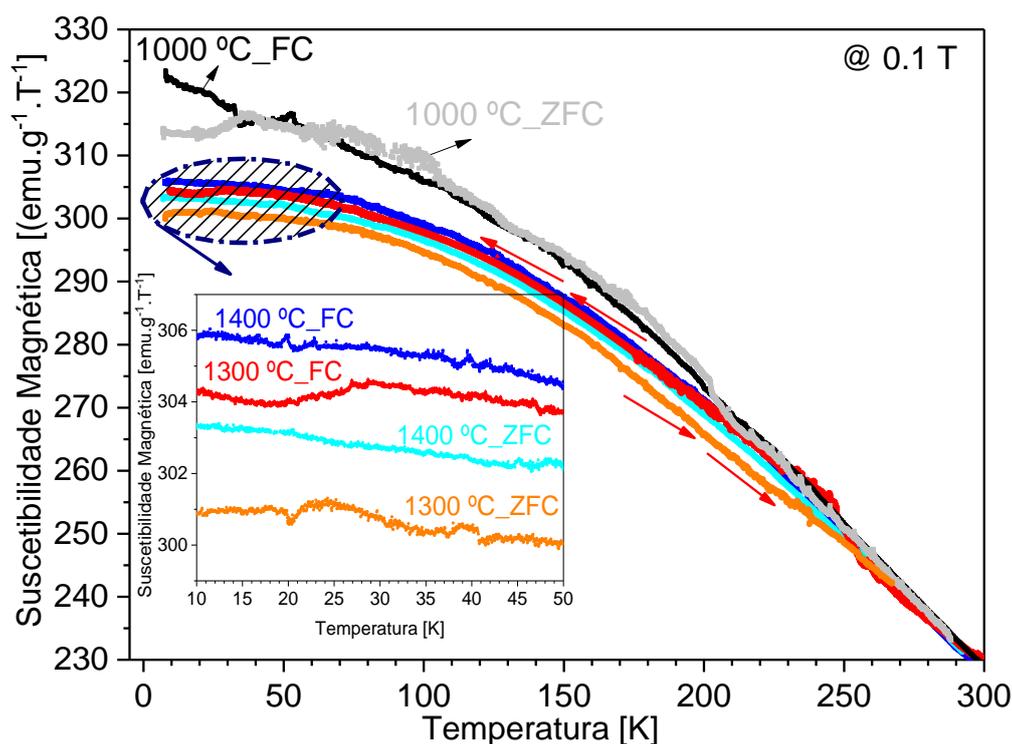


Figura II.93 – Suscetibilidade magnética versus temperatura, gravada sob condições de FC e ZFC, com um campo aplicado de 1 kOe, entre 7 e 300 K.

Também é visível que com o aumento da temperatura de tratamento térmico, a temperatura de bloqueio, T_B , também aumenta, sendo de ≈ 50 K (amostra 1000 °C) e de ≈ 250 K (amostras 1300 °C e 1400 °C). Este facto está relacionado com aumento do tamanho de grãos das amostras tratadas a temperatura superior (Nazlan, Ismail, Hashim, Kanagesan, & MohdSaidin, 2014) (Figura II.85).

II.2.3.4.2 Ciclo de histerese magnética

A figura II.94 mostra a magnetização em função do campo magnético aplicado, a 7 e 300 K, respetivamente. À temperatura de 7 K, a amostra tratada termicamente a 1000 °C não está magneticamente saturada podendo este comportamento estar relacionado com a presença fase cristalina de YFeO_3 que é antiferromagnética (Cheng et al., 2012), bem como os tamanhos de grão, que são bastante pequenos ($<1 \mu\text{m}$) quando comparados com os existentes nas amostras tratadas a 1400, 1450 ou 1500 °C. Já para a amostra tratada termicamente a 1300 °C, esta satura com

campos magnéticos próximos de 2.5 kOe. Tendo esta amostra uma composição mássica semelhante à amostra tratada a 1000 °C mas evidenciando tamanhos de grão bastante superiores ($\approx 2 \mu\text{m}$), explicando esta diferença de comportamento.

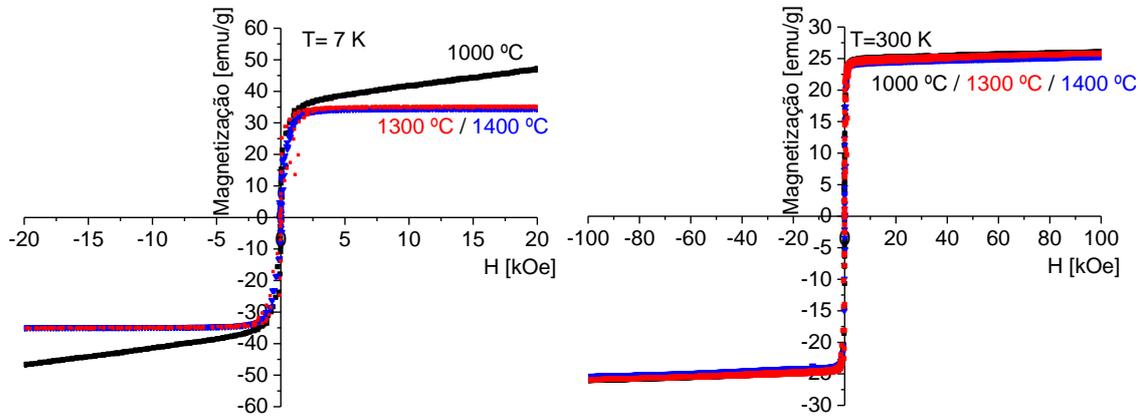


Figura II.94 – Curvas de histerese magnética a 7 e 300 K.

A amostra tratada termicamente a 1400 °C apresenta uma magnetização de saturação de 35 emu/g, a 7 K e 25 emu/g, a 300 K sendo ligeiramente mais baixa que a reportada na literatura para a fase cristalina de YIG, sendo de 35 emu/g, a 300 K (Figueiro et al., 2010). A 300 K (Figura II.94), todas as amostras evidenciam valores de magnetização de saturação semelhantes, também estando de acordo com o reportado na literatura para a fase YIG (Figueiro et al., 2010). Salienta-se que esta é a fase maioritária em todas as amostras. Relativamente à fase YFeO_3 e, de acordo com a literatura, não se verifica uma magnetização de saturação para campos até 60 kOe, apresentando uma magnetização de ≈ 4 emu/g a 15 kOe (Bolarín-Miró et al., 2014) e de ≈ 4 emu/g a 60 kOe (M. Wang et al., 2017). De acordo com os resultados evidenciados na figura II.94, a 300 K, a saturação magnética é independente da temperatura de tratamento térmico e do tamanho de grão.

II.2.3.5 Breve síntese

A amostra que apresenta melhores resultados para armazenar energia (elétrica ou magnética) é a amostra tratada termicamente a 1400 °C. Estes resultados resultam da composição da amostra ($\approx 90\%$ de YIG e de $\approx 10\%$ de YIP), aliada ao aumento do tamanho de grão e diminuição de porosidade.

II.3. Compósitos

II.3.1. Compósito 1- Partículas de LiFe_5O_8 dispersas no copolímero SIS

A superfície dos pós de LiFe_5O_8 foram modificados covalentemente com cloroformato de colesterilo para melhorar sua interação com a matriz de copolímero SIS (estireno-*b*-isopreno-*b*-estireno). Devido à composição química do SIS, apresentando um grupo éster, a modificação utilizando cloroformato de colesterilo melhora as interações com as cadeias poliméricas alifáticas, quando usado na modificação de cargas em compósitos poliméricos (Valentová et al., 2014). Observou-se que também melhora a estabilidade de sedimentação e a resistência à corrosão, quando utilizada na modificação de partículas magnéticas (Mrlik et al., 2014), como é o caso deste trabalho. Neste caso, as partículas de ferrite de lítio, também designadas por LFO, foram modificadas em duas etapas, conforme esquema apresentado na figura I.15 do subcapítulo I.4.1 Neste processo de modificação funcional, a silanização foi conseguida introduzindo um grupo funcional amina na superfície das partículas. O sucesso desta modificação foi confirmado através da análise de espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier (EIVTF) (Figura II.95). Na figura II.95(a) as partículas LFO não apresentam qualquer banda de absorção característica, enquanto que no espectro das partículas LFO modificadas com 3-aminopropiltriétoxisilano (LFO-Silano) são visíveis duas bandas centradas a 1400 cm^{-1} , correspondendo à vibração da ligação C-N e a 1388 cm^{-1} , correspondendo à vibração da ligação alifática C-H,

ambas do 3-aminopropiltriétoxisilano. Também são visíveis outras bandas características, designadamente a 1165 cm^{-1} , correspondendo à vibração da ligação C-O e vibrações de Si-O a 1100 cm^{-1} , respetivamente. De acordo com a preparação efetuada, mostrada no subcapítulo II.1.4.1, as partículas de LFO modificadas com 3-aminopropiltriétoxisilano foram sujeitas à reação com cloroformato de esterilo, para se obter grupos de colesterol ligados covalentemente à superfície das partículas LFO. Esta segunda modificação foi confirmada (Figura II.95(b)) pois pode observar-se claramente que, depois da modificação, uma nova banda centrada entre $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ surge, devido a vibração da ligação C-H dos grupos do cloroformato de colesterol. Para além desta banda, surgem as centradas a 1600 e 1258 cm^{-1} , estando a primeira relacionada com vibrações das ligações de C=O e segunda vibrações das ligações de C-O-C também dos grupos do cloroformato de colesterol.

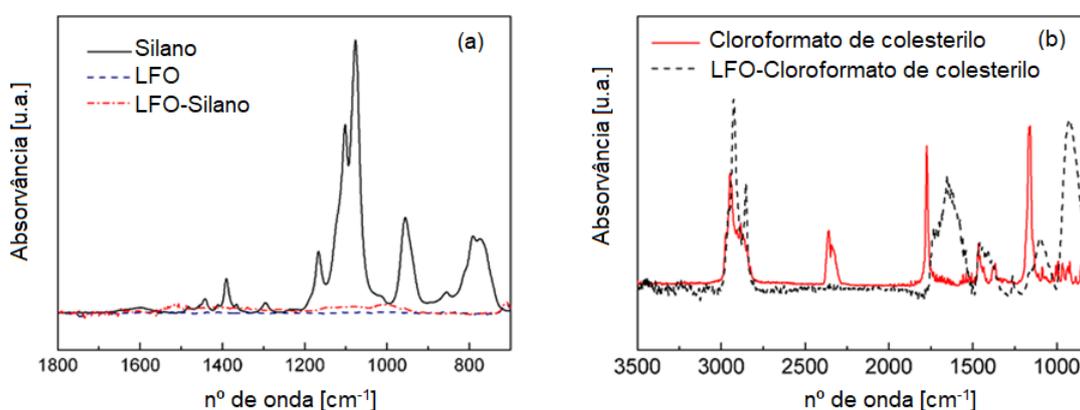


Figura II.95 – Espectro EIVTF: (a) partículas de LFO não modificadas, 3-aminopropiltriétoxisilano (Silano) e partículas LFO modificadas com 3-aminopropiltriétoxisilano (LFO-Silano); (b) cloroformato de colesterol e partículas LFO modificadas com cloroformato de colesterol (LFO-Cloroformato de colesterol).

II.3.1.1 Análise estrutural

A figura II.96 mostra o difractograma dos compósitos e dos pós de ferrite de lítio. Os picos de difração principais da fase cristalina LiFe_5O_8 são visíveis em todas as amostras de compósitos, sendo mais pronunciados relativamente à fase amorfa,

na amostra contendo 8 %_{m/m} de partículas LFO não modificadas. A existência de picos relativos de mais baixa intensidade nas amostras contendo partículas modificadas pode dever-se à funcionalização da sua superfície. Assumindo que a matriz amorfa tem uma banda de intensidade similar à da amostra contendo 1 % de partículas de LFO não modificadas, pode verificar-se que nas amostras com partículas modificadas a intensidade dessa banda diminui, indicando para uma melhor dispersão espacial das partículas (Mrlik et al., 2014).

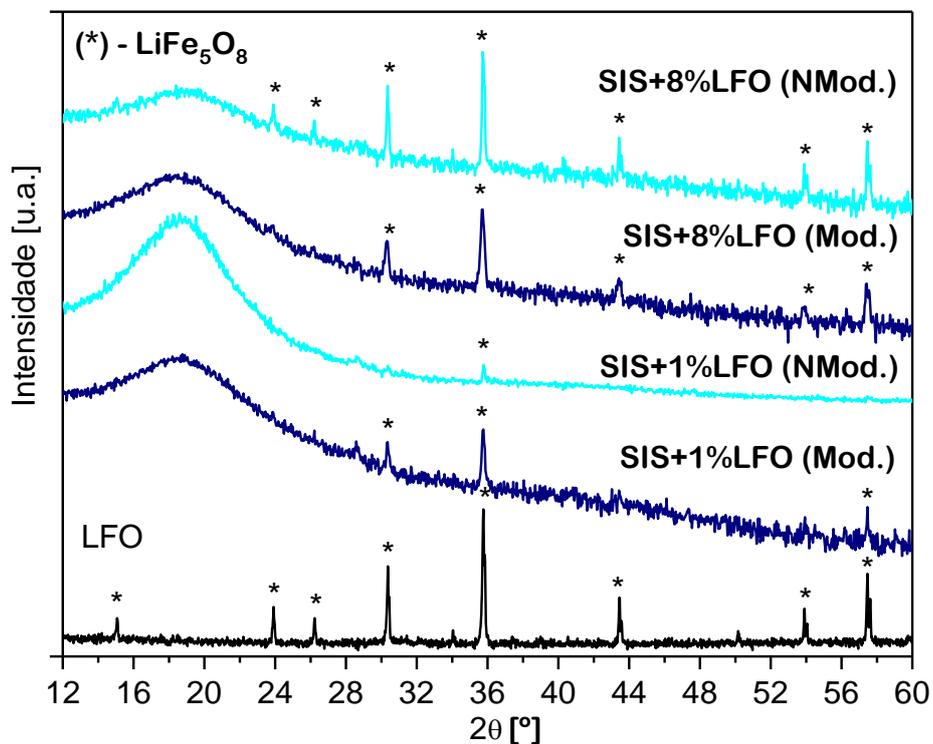


Figura II.96 – Difractograma das amostras de compósitos contendo 1 e 8 %_{m/m} de partículas de ferrite de lítio modificadas (Mod.) e não modificadas (NMod.)

As bandas de vibração de Raman características das partículas de ferrite de lítio (Figura II.97) são centradas a 198, 235, 354, 380, 489, 608, 713, 1154 e 1373 cm⁻¹ comprovando que temos ambas as fases ordenada (α) e desordenada (β), de LiFe₅O₈. Lembra-se que, apenas por espectroscopia de Raman consegue fazer-se esta distinção, uma vez que as bandas de vibração são comuns às duas fases, com exceção das centradas a 198 e 235 cm⁻¹ que são características da fase ordenada.

Algumas destas bandas estão presentes em todos os compósitos, embora sejam mais intensas, na composição de 8 %_{m/m} de partículas modificadas. Isto significa que, além da quantidade de partículas, também a modificação da superfície das partículas cerâmicas na matriz polimérica contribui para manter as características das partículas de LFO.

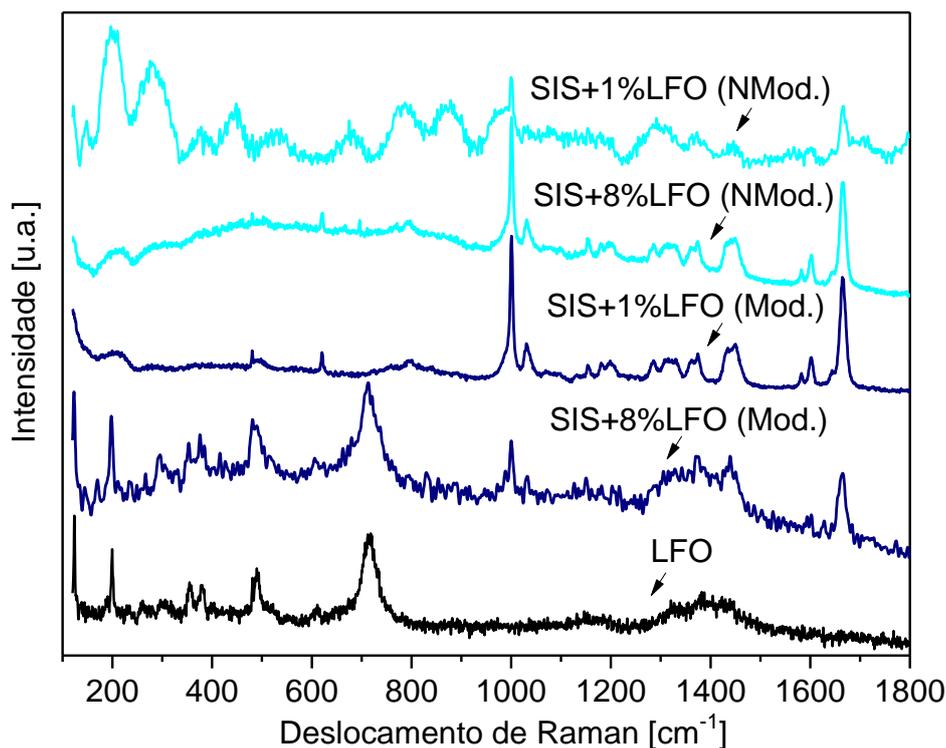


Figura II.97 – Espectro de Raman dos compósitos com 1 e 8 %_{m/m} de partículas LFO modificadas (Mod.) e não modificadas (NMod.).

As restantes bandas são atribuídas às fases do copolímero, as centradas a 1154, 1285, 1438 e 1602 cm⁻¹ (Ouardad, Deffieux, & Peruch, 2012) poderão ser atribuídas ao poli-isopreno, a 1000 e 1665 cm⁻¹ ao poliestireno (Palm, 1951) e as centradas a 1031, 1154 e 1665 cm⁻¹ são comuns aos dois polímeros, respetivamente. Estas apresentam uma menor intensidade relativa no compósito-SIS+8%LFO (Mod.) como seria espectável. As bandas centradas a 1584 e 1603 cm⁻¹ são atribuídas ao modo de alongamento tangencial das ligações carbono-carbono do anel benzénico (Barraza, Pompeo, Rear, & Resasco, 2002). O grupo vinilo (C=C) apresenta um modo de vibração característico a 1670 cm⁻¹, que também está presente em todos

os compósitos, sendo também menos intenso no compósito-SIS+8%LFO (Mod.). Esta evidência suporta as mudanças conformacionais no copolímero com as interações entre as partículas de LFO e as cadeias do copolímero. A outra banda centrada a 1000 cm^{-1} é a mais intensa nos compósitos, sendo devido ao alongamento C-C (Arjunan, Subramanian, & Mohan, 2001), a banda mais próxima centrada a 1031 cm^{-1} é atribuída aos grupos metilo, $-\text{CH}_3$.

Na figura II.98 iniciam-se as análises térmicas, nomeadamente a ATG, em que se mostra que a decomposição do copolímero inicia-se a temperaturas acima de $300\text{ }^\circ\text{C}$, indicando esta como a temperatura máxima de trabalho deste material. A partir desta técnica também se pode determinar a quantidade de ferrite de lítio incorporada na matriz polimérica (Tabela II.25). O valor obtido está de acordo com o esperado, sendo de 1 e 8 %, respetivamente.

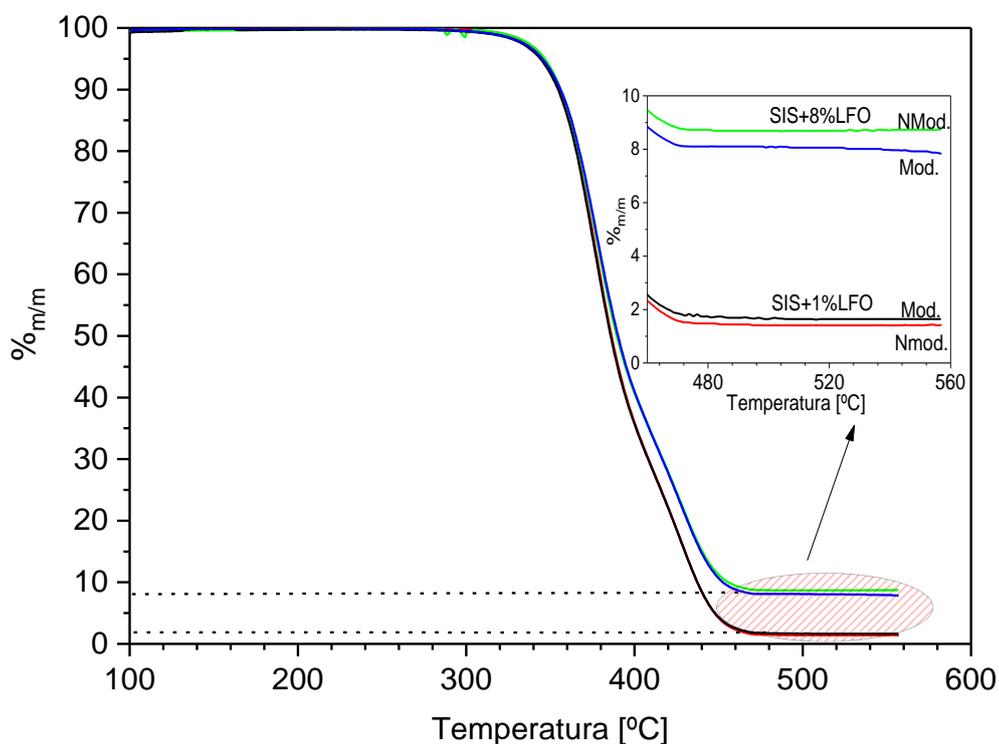


Figura II.98 – Termograma obtido por ATG dos compósitos com concentração em massa de 1 e 8%, contendo partículas de ferrite de lítio (LFO) com superfície modificada (Mod.) e não modificada (NMod.).

Os termogramas obtidos por calorimetria diferencial de varrimento (CDV) (Figura II.99) detetam um único fenômeno térmico, sendo o patamar de fluxo de calor observado atribuído ao fenômeno de transição vítrea, T_g , que não muda significativamente após vários ciclos de tratamento. Em todas as amostras são visíveis dois fenômenos de transição vítrea, o primeiro detetado a cerca de $-59\text{ }^\circ\text{C}$ e o segunda a $66\text{ }^\circ\text{C}$. Deve ser mencionado que estas temperaturas de T_g foram estimadas a partir do valor inicial do patamar.

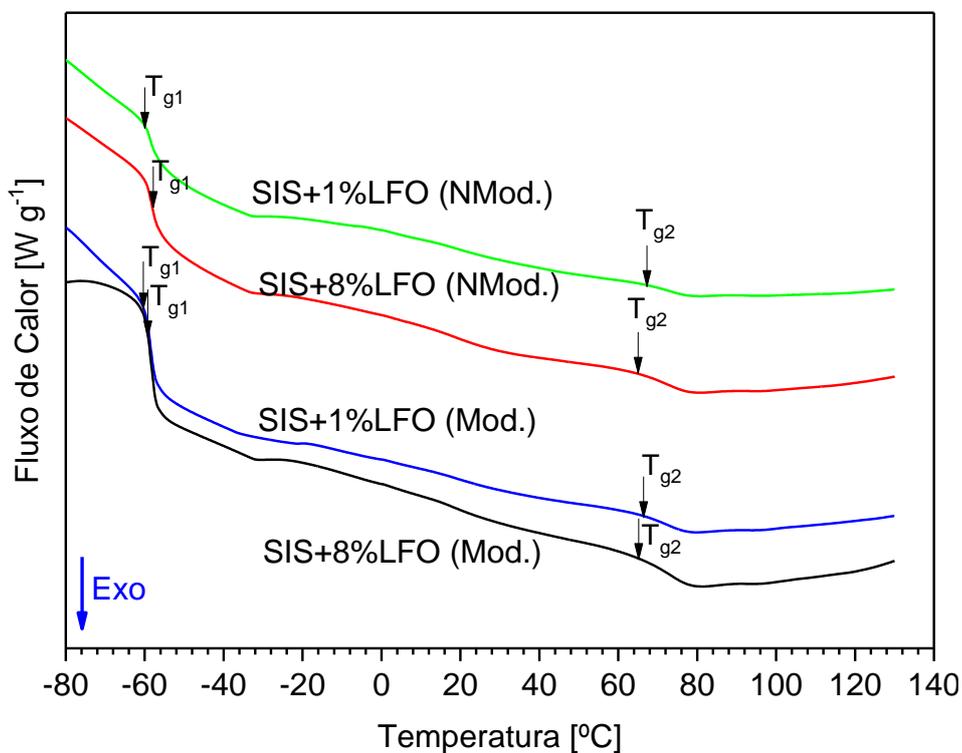


Figura II.99 – Termogramas obtidos por CDV mostrando T_g para cada composição e tipo de partículas de LFO, modificadas (Mod.) e não modificadas (NMod.), na matriz polimérica.

A existência destas duas transições vítreas deve-se ao copolímero ser composto por dois polímeros distintos o poli-isopreno e o poliestireno. Este copolímero também foi analisado por Ilčíková et. al. (Ilčíková, Mrlík, et al., 2014), recorrendo à técnica de Análise Mecânica Dinâmica (AMD), obtendo-se valores relativamente superiores ($T_{g1}=-39.8\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{g2}=110.7\text{ }^\circ\text{C}$). A diferença destas temperaturas de transição vítreas pode ser explicada pela existência do efeito plastizante, estando este relacionado com a presença de partículas de LFO, refletindo-se mais no

segundo processo de relaxação, T_{g2} . É perceptível (Figura II.99) que a variação da taxa de calor, na região da T_g , é maior para os compósitos contendo partículas modificadas, sendo mais facilmente detetada a temperatura de transição vítrea.

II.3.1.2 Análise morfológica

Todas as amostras foram sujeitas à análise de MEV-EED (Figura II.100) para averiguar a composição qualitativa, bem como, a dispersão das partículas de LFO na matriz polimérica.

De acordo com os resultados pode verificar-se que a modificação das partículas foi efetuada nas amostras SIS+1%LFO (Mod.) e SIS+8%LFO (NMod.), uma vez que se detetaram os elementos de silício e nitrogénio, para além dos de ferro e oxigénio também detetados nas amostras contendo partículas de LFO não modificadas.

O ferro é o elemento crucial para permitir a identificação das partículas de ferrite de lítio nos compósitos utilizando a técnica de microscopia eletrónica de varrimento. Assim, de acordo com a figura II.100 é visível a abundância do ferro, nas amostras de SIS+8%LFO (Mod.) e SIS+8%LFO (NMod.) relativamente às amostras contendo apenas 1% de LFO (Mod.) e (NMod.).

Relativamente à dispersão das partículas de LFO na matriz polimérica observa-se que é praticamente uniforme, não se detetando a presença de aglomerados de partículas.

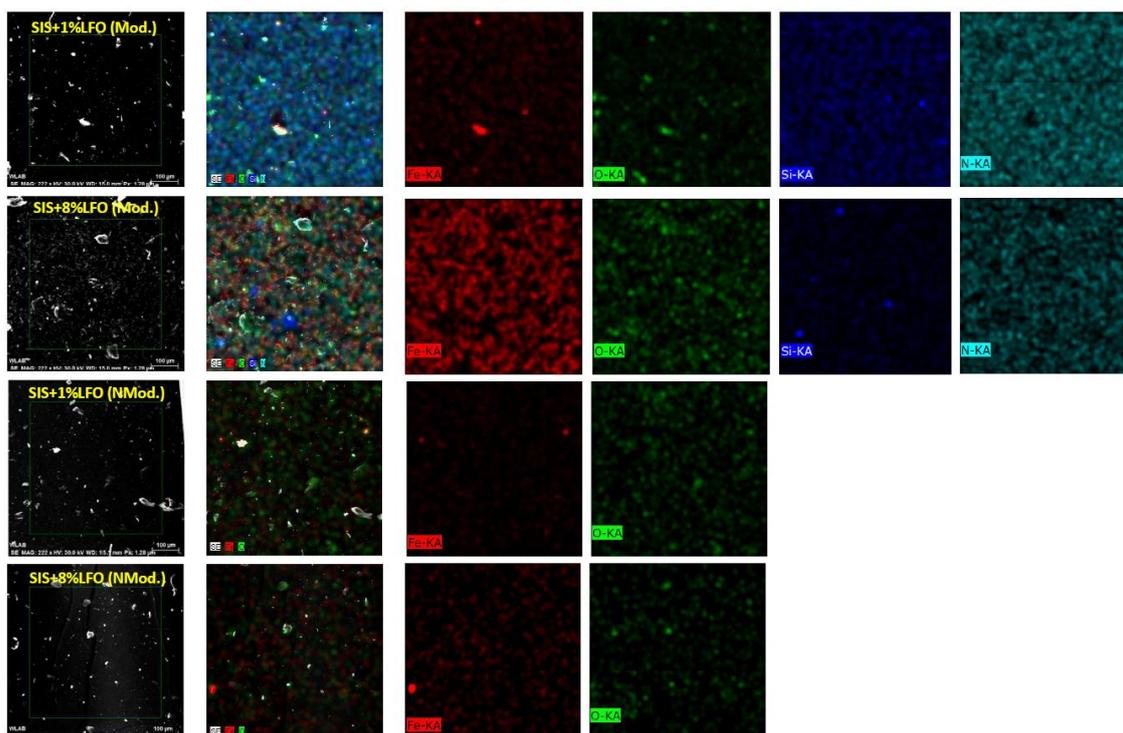


Figura II.100 – Micrografias obtidas por MEV-EDE dos compósitos contendo 1 % e 8 % de partículas de LFO (modificadas e não modificadas).

II.3.1.3 Caracterização elétrica

II.3.1.3.1 Região de baixas frequências

Para uma análise do fenômeno de transição vítrea mais detalhada, foram efetuadas medidas de espectroscopia de impedâncias (EI), uma vez que esta técnica fornece informações da dinâmica da transição vítrea, através da mobilidade do processo alfa (α). A dependência do tempo de relaxação com o inverso da temperatura exibe uma curva típica de processos cooperativos, com comportamento do tipo VFTH (Schönhals, 2003).

A figura II.101 mostra a dependência da constante dielétrica com a temperatura para os compósitos. Para ambas as $\%_{m/m}$, os compósitos contendo partículas modificadas apresentam maiores valores de constante dielétrica (Figura II.101(a)), atingindo a 300 K e 1 kHz um valor de 3.65 (Figura II.101(b)). Para os compósitos contendo partículas não modificadas, ϵ' aumenta com o aumento da concentração

de partículas LFO. A 300 K e 1 kHz, partículas cerâmicas de LFO exibem uma constante dielétrica de 54 (Teixeira et al., 2012). A matriz do copolímero SIS, apresenta uma constante dielétrica de ≈ 2.7 , a 300 K e 1 kHz (Figura II.101(b)).

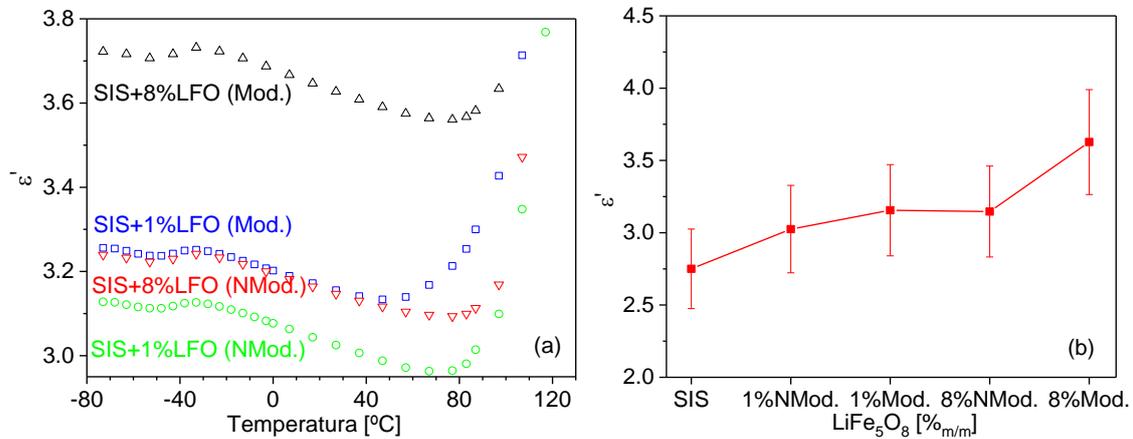


Figura II.101 – Parte real da permitividade complexa (a) versus temperatura ($f=1$ kHz); (b) versus concentração em massa de partículas de LiFe_5O_8 , a 300 K e 1 kHz.

As perdas dielétricas ($\tan \delta$), têm menores valores para compostos com menor quantidade de partículas de LFO incorporadas na matriz polimérica (Figura II.102(a)). No entanto, quando se compara todas as amostras com/sem a superfície modificada as perdas são próximas (Figura II.102(b)), dependendo apenas da $\%_{m/m}$ de partículas LFO.

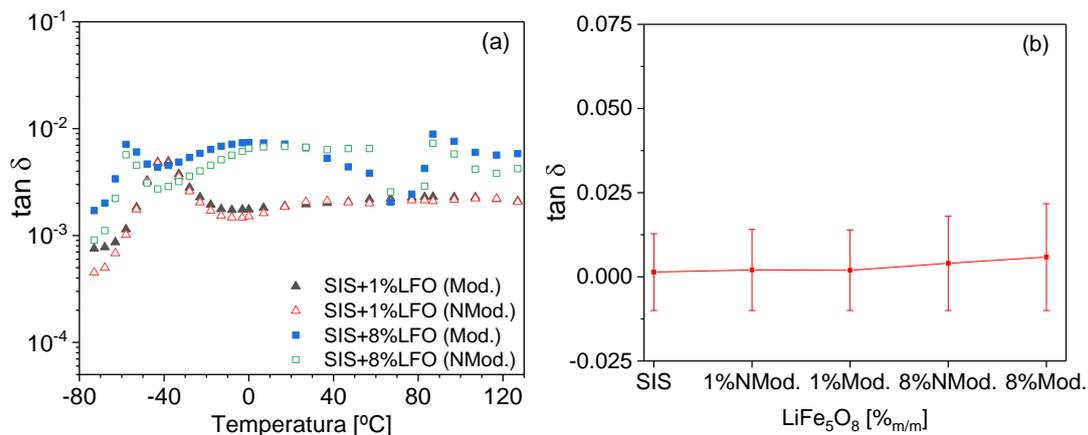


Figura II.102 – $\tan \delta$, (a) versus temperatura, a 1 kHz; (b) versus $\%_{m/m}$ de partículas LFO, a 300 K e 1 kHz.

Em geral, o máximo de perdas dielétricas diminui com o aumento da temperatura, como pode ser observado na figura II.103, por exemplo na amostra contendo 8% de partículas LFO modificadas na superfície.

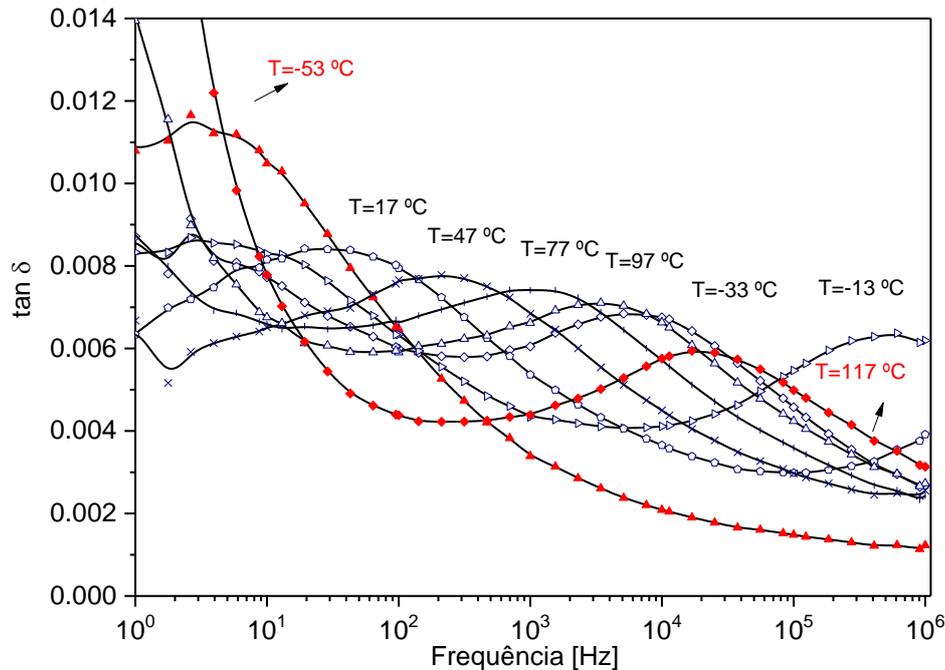


Figura II.103 – $\tan \delta$ vs. frequência, para o composto 8% LFO (Mod.).

A figura II.104 mostra a parte imaginária da permitividade complexa, em função da frequência, para a amostra SIS+8%LFO (NMod.) à temperatura de 97 °C. Os ajustes teóricos das partes real, ϵ' , e imaginária, ϵ'' , da permitividade complexa foram realizados com o software *WinFit* da *Novocontrol*, utilizando o modelo físico de Havriliak-Negami (Havriliak & Negami, 1966), segundo a equação (I.37). Normalmente, a baixas frequências (< 1 kHz) e a temperaturas elevadas, os dados experimentais podem ser influenciados pela contribuição da condutividade, e nesse caso, uma parcela deve ser adicionada à equação (I.37), $\sigma_{dc}/i\omega\epsilon_0$, em que ϵ_0 é a permitividade no vácuo, ω a frequência angular e σ_{dc} , a condutividade dc, de forma a obter-se um ajuste mais fiável.

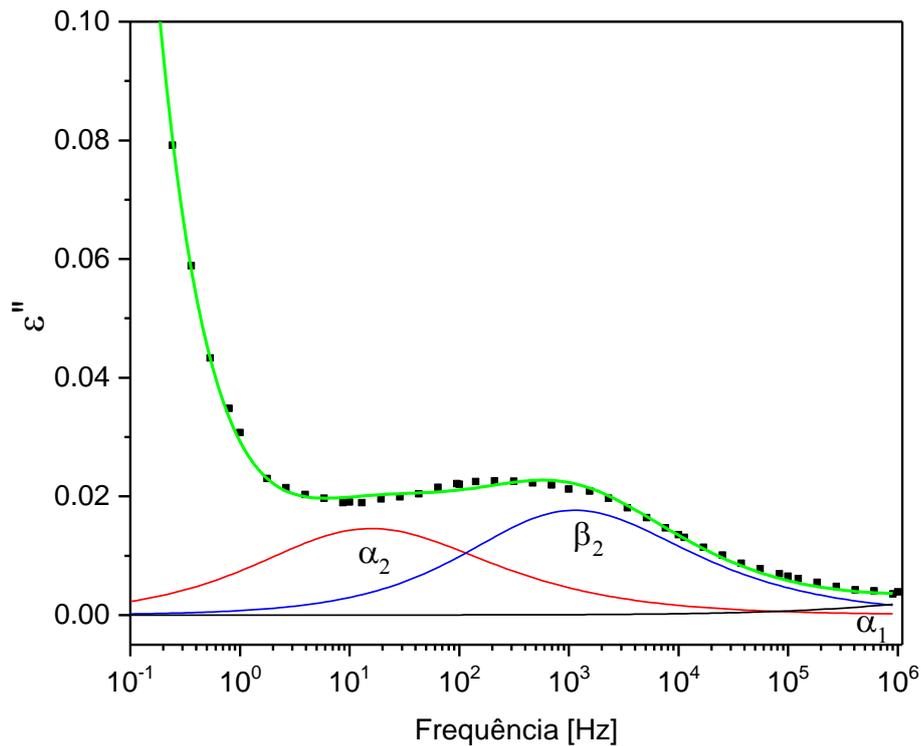


Figura II.104 – Ajuste dos dados experimentais da parte imaginária, da permitividade complexa, em função da frequência, para a amostra de concentração 8 % LFO (NMod.) dispersas na matriz polimérica, a $T= 97\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Para analisar a dependência do tempo de relaxação com o inverso da temperatura, associada aos processos cooperativos, descreve um comportamento segundo a lei de Vogel-Fulcher-Tamman-Hesse (VFTH) (León, Ngai, & Roland, 1999), descrita através da equação:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_v}\right) \quad (\text{II.16})$$

Em que B é uma constante, τ_0 é o tempo de relaxação para temperatura infinita e T_v é a temperatura de Vogel, estando compreendida entre 30-70 °C abaixo da T_g .

A dinâmica do processo de transição vítrea (processo principal ou processo α) é frequentemente acompanhada por processos secundários (processos γ , β) (G. Williams, McCrum, & Read, 1967). A dinâmica em materiais poliméricos envolve uma hierarquia de processos de relaxação. Uns são de movimentos muito locais, devido a processos γ , β cuja energia de ativação geralmente varia entre 10 e 100 kJ/mol. Outros referem-se a mobilidade segmentar, exibindo movimentos

cooperativos, processo α ou mesmo processos de relaxação envolvendo segmentos poliméricos grandes ou completos, ou dinâmica de Rouse (Dionísio, Alves, & Mano, 2004). Todas as amostras, evidenciaram três processos de relaxação: um associado à relaxação secundária e dois processos cooperativos. Os processos secundários, são designados de β , pois apresentam um comportamento arrheniano no mapa de relaxação (Figura II.105), com valores de energia de ativação superiores às dos processos γ , designando-se por processos β_1 e β_2 . O processo β_1 não é caracterizado devido a não ser visível na gama de temperaturas e frequências em estudo, surgindo a temperaturas inferiores ao processo α_1 (Figura II.105).

No mapa de relaxação (Figura II.105) são incluídos os tempos de relaxação obtidos a partir da representação isócrona da perda dielétrica, ϵ'' , do processo α_2 . Trata-se de um processo alternativo que permite extrair os tempos de relaxação, quando os dados experimentais isotérmicos de ϵ'' não são bem visíveis. A concordância dos tempos de relaxação obtidos a partir dos ajustes HN, das curvas isotérmicas das perdas dielétricas, ϵ'' , é excelente, confirmada pelos dois ajustes do processo β : isócrono (quadrado preenchido (Figura II.105) e isotérmico (triângulo aberto (Figura II.105)). Estes resultados validam o método da utilização dos dados isócronos, especialmente quando os picos de perda máximos são mal definidos no domínio da frequência ou mal visíveis fora da janela de frequências (L. Hartmann, Kremer, Pouret, & Léger, 2003; I. K. Smith, Andrews, Williams, & Holmes, 1997; Viciosa et al., 2007).

Analisando os resultados de mobilidade molecular, para uma mesma composição e com partículas modificadas e não modificadas, o processo β_2 tem valores de E_a muito próximos, ≈ 55 kJ/mol. O compósito SIS+1%LFO (NMod.) apresenta valores de energia de ativação mais baixos, $E_a \approx 21$ kJ/mol. Esta diminuição pode ser justificada pelo facto de não haver agregação das partículas de ferrite de lítio ao polímero na matriz, bem como aos dipolos do polímero. Desta forma, as partículas

de ferrite de lítio apresentam mais facilidade em se orientarem com o campo elétrico.

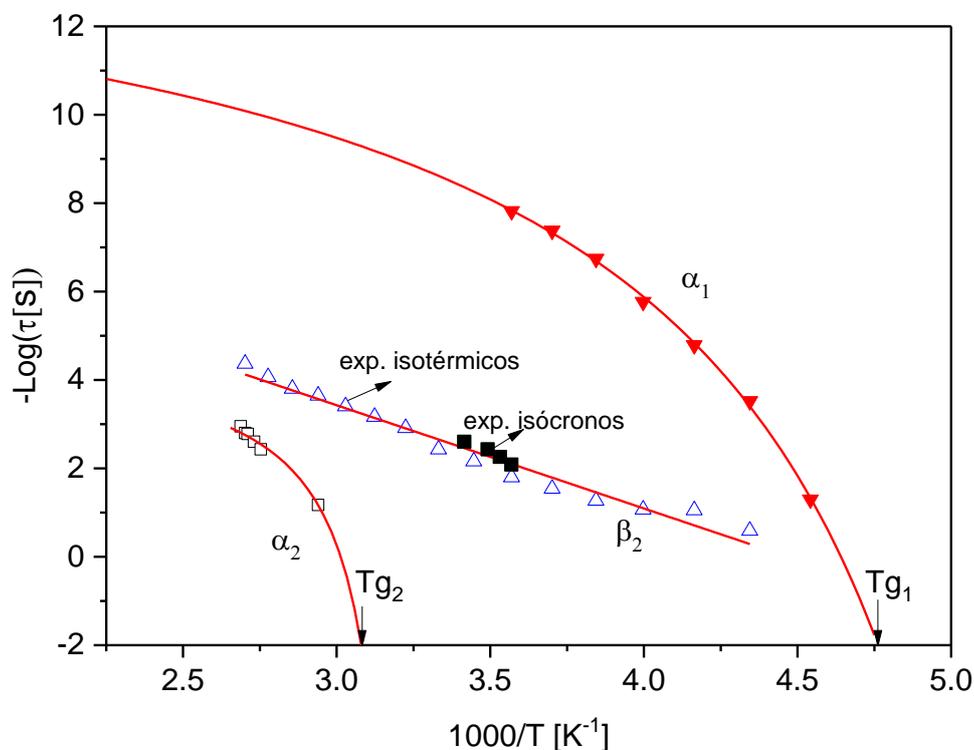


Figura II.105 – Mapa de relaxação para compósito SIS+8%LFO (Mod.).

Os processos α_1 e α_2 apresentam valores semelhantes de T_g , obtidos por CDV como por extrapolação através de EI, embora por CDV as temperaturas de transição vítreas do processo α_1 sejam ligeiramente mais elevadas, de -59.67 a -57.46 °C (Tabela II.25). Através da extrapolação, usando a equação VFTH (I.52) a temperatura de transição vítrea estimada para este processo, está compreendida entre -67.67 e -63.16 °C. Conseqüentemente, os resultados dielétricos também evidenciam uma restrição da mobilidade das cadeias do copolímero estando em concordância com os anteriores resultados através da técnica de CDV, que revelaram um aumento da T_g , associado a pequenos e largos patamares de fluxos de calor (Figura II.99). Não é surpreendente a diferença entre os valores de T_g estimados por EI e determinados por CDV (Tabela II.25), uma vez que o tempo de relaxação na determinação da T_g por CDV não é 100 s, como foi assumido na

técnica de EI (Alves, Ribelles, Tejedor, & Mano, 2004; Saiter, Grenet, Dargent, Saiter, & Delbreilh, 2007).

As composições contendo 8% LFO possuem menores valores de T_g , podendo ser explicados através da existência do efeito plastizante, sendo tanto mais evidente, quanto maior a $\%_{m/m}$ de partículas de LFO incorporadas na matriz polimérica. Assim, verifica-se um aumento do espaço entre as cadeias poliméricas, evitando o empacotamento das cadeias, levando a uma redução da temperatura de transição vítrea.

O segundo processo cooperativo, α_2 , para todas as amostras, foi bastante difícil de ajustar e apenas alguns pontos experimentais é que foram obtidos. Desta forma, o erro para estimar o tempo de relaxação iria ser bastante maior do que o obtido pelo método dos isócronos. Como estes sistemas têm T_g 's muito semelhantes, fez-se apenas um ajuste, usando pontos dos dados experimentais de todas as composições, do processo α_2 e pontos obtidos dos dados isócronos para a composição 8 % LFO (Mod.). Desta forma, para o processo α_2 , conseguiu-se obter um conjunto significativo de pontos experimentais (Figura II.105), conseguindo-se ajustar de acordo com a lei de VFTH.

A energia de ativação para o processo α_2 é maior do que a do processo α_1 . Isto deve-se ao diferente movimento cooperativo das cadeias poliméricas que constituem o copolímero (poli-isopreno e poliestireno).

A dependência dos tempos de relaxação com a temperatura também permite estimar o índice de fragilidade, m , que é uma medida da sensibilidade que um determinado material vitrificável apresenta para alterar a sua configuração estrutural. Uma vez determinadas a T_g e E_a , pode determinar-se, m segundo a equação (I.56). Para o processo α_1 , o compósito SIS+1%LFO (Mod.) apresenta um menor valor de fragilidade ($m= 64$) do que o respetivo compósito com partículas não modificadas ($m= 87$) (Tabela II.25). Isto significa que a modificação da

superfície das partículas de ferrite de lítio tornou o compósito mais forte e contribuiu para uma melhoria das propriedades mecânicas.

Tabela II.25 – Máximo de perdas dielétricas, $\tan \delta_{m\acute{a}x}$, constante dielétrica, ϵ' , (1 kHz), temperatura de transição vítrea, T_g , por CDV e por EI, energia de ativação, E_a , e fragilidade, m , para todas as composições.

	SIS+1%LFO (Mod.)	SIS+8%LFO (Mod.)	SIS+1%LFO (NMod.)	SIS+8%LFO (NMod.)
% LFO, TGA	1.62%	7.83%	1.40%	8.67%
$\tan \delta_{m\acute{a}x}(\times 10^{-3}), T$	4.9, -38 °C	7.1, -43°C 7.4, 77°C	4.7, -43°C	5.6, -43°C 6.8, 87°C
ϵ' ($f=1$ kHz; $T=300$ K)	3.1	3.6	3.0	3.1
T_{g1} [°C], DSC	-58.80 ± 0.09	-59.64 ± 0.12	-59.67 ± 0.13	-57.46 ± 0.05
T_{g2} [°C], DSC	67.44 ± 0.11	65.13 ± 0.48	66.03 ± 0.99	64.34 ± 0.02
$Tg_{\alpha 2}$ [°C], EI ± $\Delta Tg_{\alpha 2}$	55.80 ± 0.18			
$E_{a\alpha 2} \pm \Delta E_{a\alpha 2}$ [kJ/mol]	390.8 ± 0.2			
Fragilidade $\alpha 2$ ($m_{\alpha 2} \pm \Delta m_{\alpha 2}$)	62.06 ± 0.07			
$E_{a\beta 2} \pm \Delta E_{a\beta 2}$ [kJ/mol]	31.2 ± 1.0	52.4 ± 1.3	21.3 ± 2.2	56.7 ± 2.9
$Tg_{\alpha 1}$ [°C], EI ± $\Delta Tg_{\alpha 1}$	-67.67 ± 7.88	-63.16 ± 10.62	-63.72 ± 37.32	-63.24 ± 0.02
$E_{a\alpha 1} \pm \Delta E_{a\alpha 1}$ [kJ/mol]	252.8 ± 24.7	357.4 ± 23.2	347.3 ± 32.1	352.99 ± 0.05
Fragilidade $\alpha 1$ ($m_{\alpha 1} \pm \Delta m_{\alpha 1}$)	64 ± 13	89 ± 10	87 ± 28	88 ± 1

Analisando a condutividade segundo a lei de Jonscher (Jonscher, 1978), utilizando a equação (I.16), para temperaturas superiores a 100 °C, foi possível fazer-se o ajuste linear, obtendo-se em todas as amostras o expoente n próximo de 1 (Figura II.106), validando a utilização deste método. Os parâmetros calculados (Tabela II.26) e a figura II.99 mostram que, para baixas frequências (< 1 Hz), todas as composições apresentam valores de condutividade ac praticamente independentes da frequência. Para a mesma concentração de partículas de ferrite de lítio incorporadas na matriz polimérica, não se deteta diferença significativa nos valores de condutividade, entre partículas com a superfície modificada e não modificada. Nas amostras, onde está presente uma concentração superior destas partículas, a condutividade é superior, cerca de uma ordem de grandeza. Os

valores de condutividade da ordem de grandeza entre 10^{-14} e 10^{-13} S/m, não são prejudiciais para o armazenamento de energia (Figura II.101(a)).

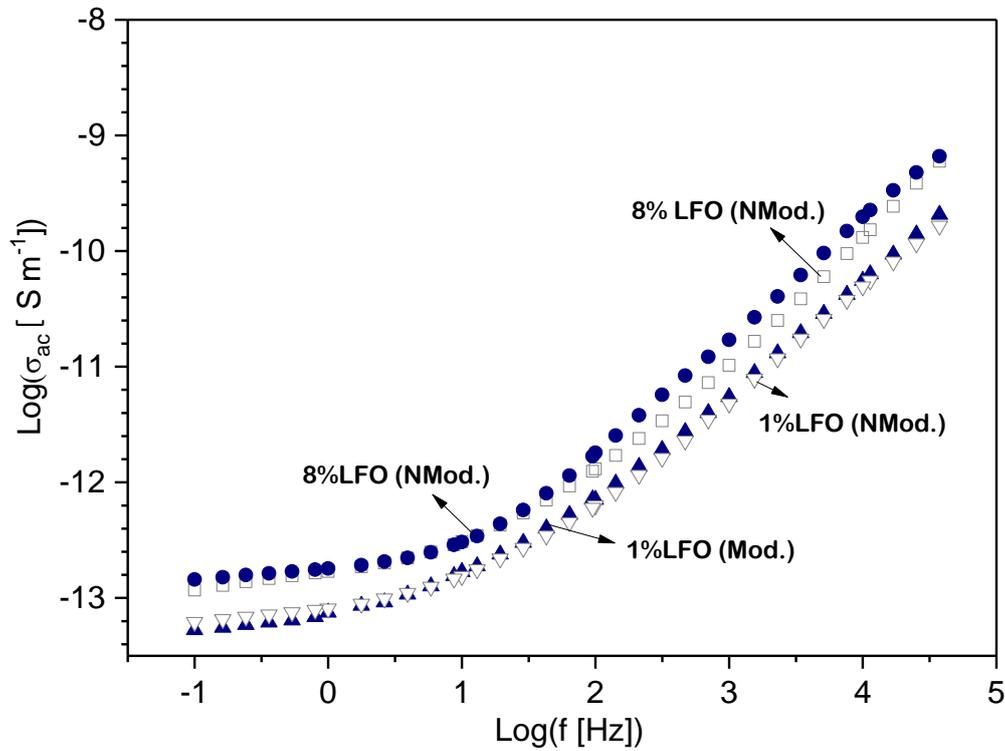


Figura II.106 – Condutividade versus frequência, para $T=127$ °C.

Tabela II.26- Parâmetros da lei de Jonscher para todos os compósitos ($T=127$ °C).

Compósito	$n \pm \Delta n$	$\text{Log}(\sigma_{dc} [\text{S m}^{-1}])$	$\sigma_{dc} [\text{S m}^{-1}]$ ($\Delta\sigma_{dc} < 1\%$)
SIS+1%LFO (NMod.)	0.91 ± 0.02	-13.2	6.3×10^{-14}
SIS+8%LFO (NMod.)	1.00 ± 0.01	-12.8	1.6×10^{-13}
SIS+1%LFO (Mod.)	0.91 ± 0.01	-13.3	5.0×10^{-14}
SIS+8%LFO (Mod.)	1.01 ± 0.02	-12.9	1.3×10^{-13}

II.3.2. Compósito 2 – Partículas de LiFe_5O_8 dispersas no biopolímero

PLA

II.3.2.1 Análise estrutural

Na figura II.107 estão apresentados os resultados da análise térmica gravimétrica (ATG) para averiguar a concentração de partículas de ferrite de lítio (LFO) na matriz polimérica de ácido polilático (PLA).

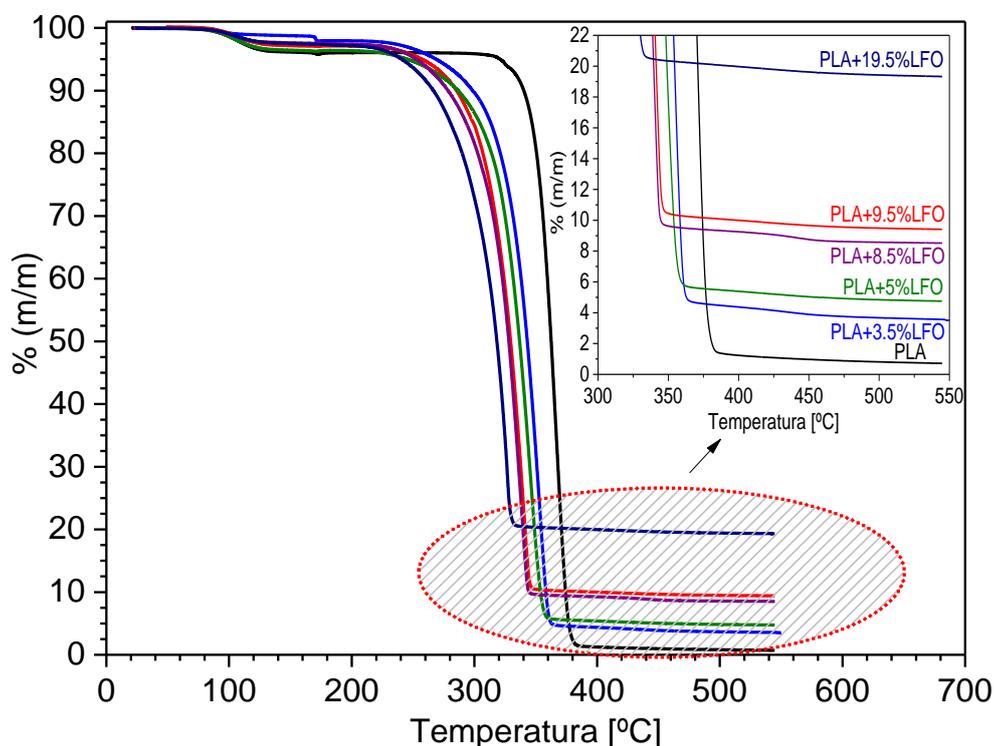


Figura II.107 – Termograma obtido por ATG dos compósitos com concentração em massa de 3.5 a 19.5 %, contendo partículas de ferrite de lítio (LFO).

Para todas as composições, entre 70 e 120 °C, verifica-se uma perda de massa (3.18 %) associado à evaporação do solvente (clorofórmio), utilizado na preparação dos compósitos, e também de água adsorvida. Como, até 500 °C, as partículas de LFO não sofrem qualquer tipo de alteração, a partir desta técnica, determinou-se a %_{om/m} de LFO dispersas na matriz polimérica, obtendo-se os valores de 3.5, 5, 8.5, 9.5 e 19.5 %. As composições obtidas estão de acordo com a massa de partículas de ferrite de lítio adicionadas à matriz, durante a execução experimental. O polímero,

PLA, começa a degradar-se a partir de 315 °C enquanto que, o PLA integrado nos compósitos inicia a degradação a temperaturas inferiores, variando de 210 (PLA+19.5%LFO) a 226 °C (PLA+3.5%LFO). Este comportamento pode ser atribuído à concentração de partículas, i.e., o seu aumento promove um aumento da condutividade térmica e, conseqüentemente, o PLA começa a degradar-se a uma temperatura inferior.

Os termogramas obtidos por calorimetria diferencial de varrimento (CDV) (Figura II.108) mostram dois fenómenos térmicos endotérmicos: um associado à transição vítrea, T_g , e outro, à fusão. Convém referir que foram feitos dois ciclos de tratamento e não se observaram alterações significativas da T_g . Relativamente à fusão, no primeiro ciclo de aquecimento são visíveis dois picos enquanto que, no segundo é apenas visível um pico.

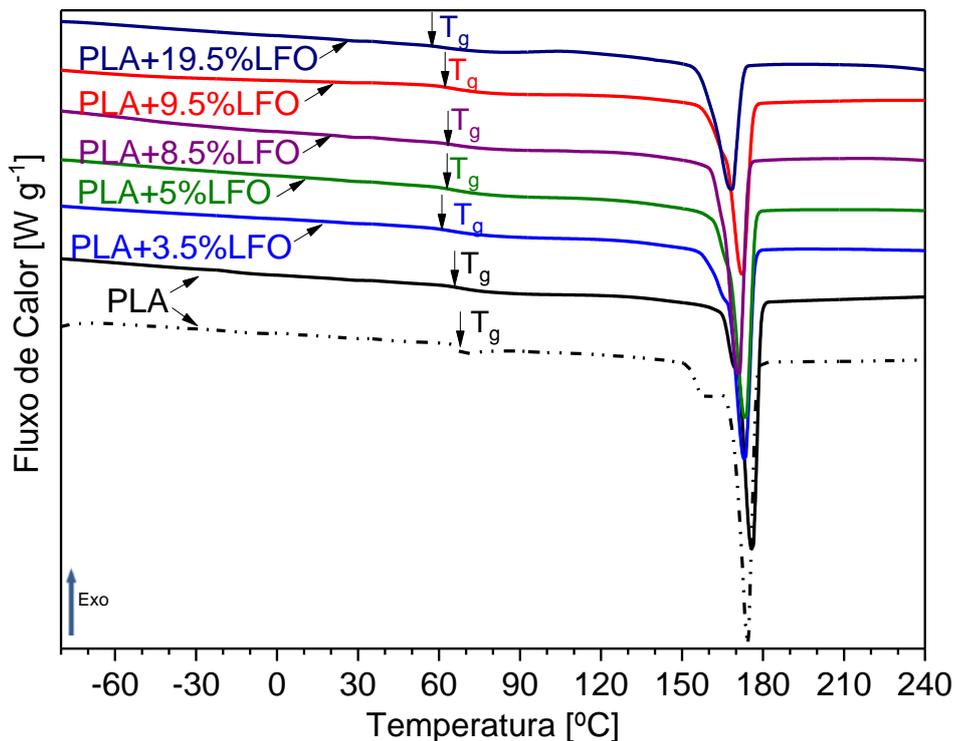


Figura II.108 – Termogramas obtidos por CDV, mostrando a temperatura de transição vítrea, T_g , e variação de entalpia de fusão, ΔH_f , para cada compósito (2º aquecimento), linha a cheio, e para PLA (1º aquecimento), linha a tracejado.

Um vez que este biopolímero é semicristalino, procedeu-se ao cálculo da percentagem de cristalinidade ($\%_{cristalinidade}$), através dos resultados de CDV, para todas as composições (Tabela II.27), a partir da expressão (II.17) (Kong, Hay, & Hay, 2002):

$$\%_{cristalinidade} = \frac{\Delta H_{fusão}}{\Delta H_{fusão,100\% \text{ cristalino}}} \times 100 \quad (II.17)$$

$\Delta H_{fusão}$ é a variação de entalpia de fusão do compósito e $\Delta H_{fusão,100\% \text{ cristalino}}$ a variação de entalpia de fusão do PLA, 100 % cristalino, obtido a partir da literatura (Harris & Lee, 2008). De acordo com os resultados a $\%_{cristalinidade}$ do PLA é cerca de 49%, confirmando-se que se trata de um polímero semicristalino.

Tabela II.27- Percentagem de cristalinidade $\%_{cristalinidade}$ do PLA e compósitos, a partir da variação de entalpia de fusão (ΔH_f) obtida por CDV e entalpia de fusão do PLA, 100% cristalino.

Compósitos	% cristalinidade
PLA	49.2
PLA+3.5%LFO	47.9
PLA+5%LFO	46.7
PLA+8.5%LFO	46.7
PLA+9.5%LFO	44.7
PLA+19.5%LFO	40.9

A figura II.109 mostra os difractogramas de partículas de ferrite de lítio, do biopolímero ácido polilático obtido à temperatura ambiente e tratado termicamente a 120 °C, durante 10 min, para remover água que pudesse estar adsorvida, e dos compósitos com diferentes composições ($\%_{om/m} = 3.5, 5, 8.5, 9.5$ e 19.5).

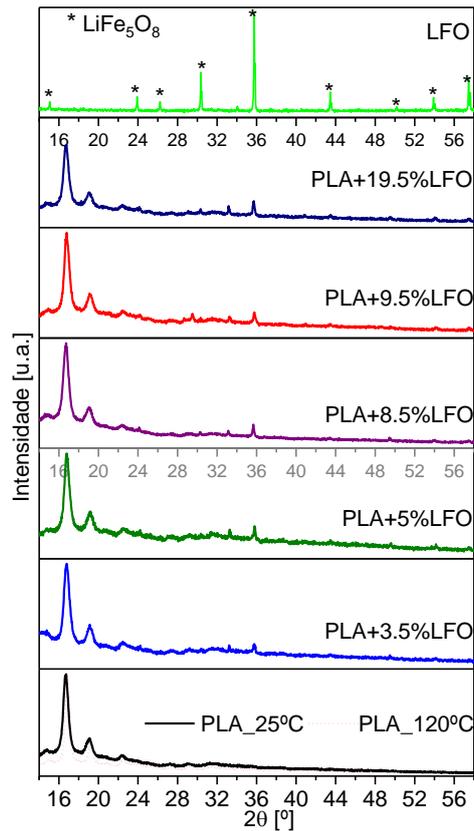


Figura II.109 – Difractograma das amostras de partículas de ferrite de lítio (LFO), de biopolímero PLA, a 25 °C (linha sólida preta) e após tratamento térmico a 120 °C (linha pontuada vermelha) e dos compósitos contendo entre 3.5 e 19.5 %_{m/m} de partículas de ferrite de lítio (LFO).

Os principais picos de difração da fase cristalina de LiFe_5O_8 estão presentes em todas as amostras de compósitos.

Relativamente ao biopolímero, o difractograma mostra que este é semicristalino, e apresenta, para além dos picos característicos do homopolímero (PLLA), os picos a 12.0, 20.9 e 24.0° são indicativos que se trata de uma mistura de PLLA e PDLA (Ikada et al., 1987). Os resultados da %*crystalinidade* corroboram os previamente obtidos por CDV. De acordo com os difractogramas de PLA, confirma-se que o tratamento dado a 120 °C não influenciou nos resultados. Fizeram-se análises de DRX em função da temperatura à amostra de PLA, e também não se verificaram alterações dos picos de difração.

II.3.2.2 Análise morfológica

A análise da superfície dos compósitos foi feita por microscopia eletrônica de varrimento (MEV) (Figura II.110).

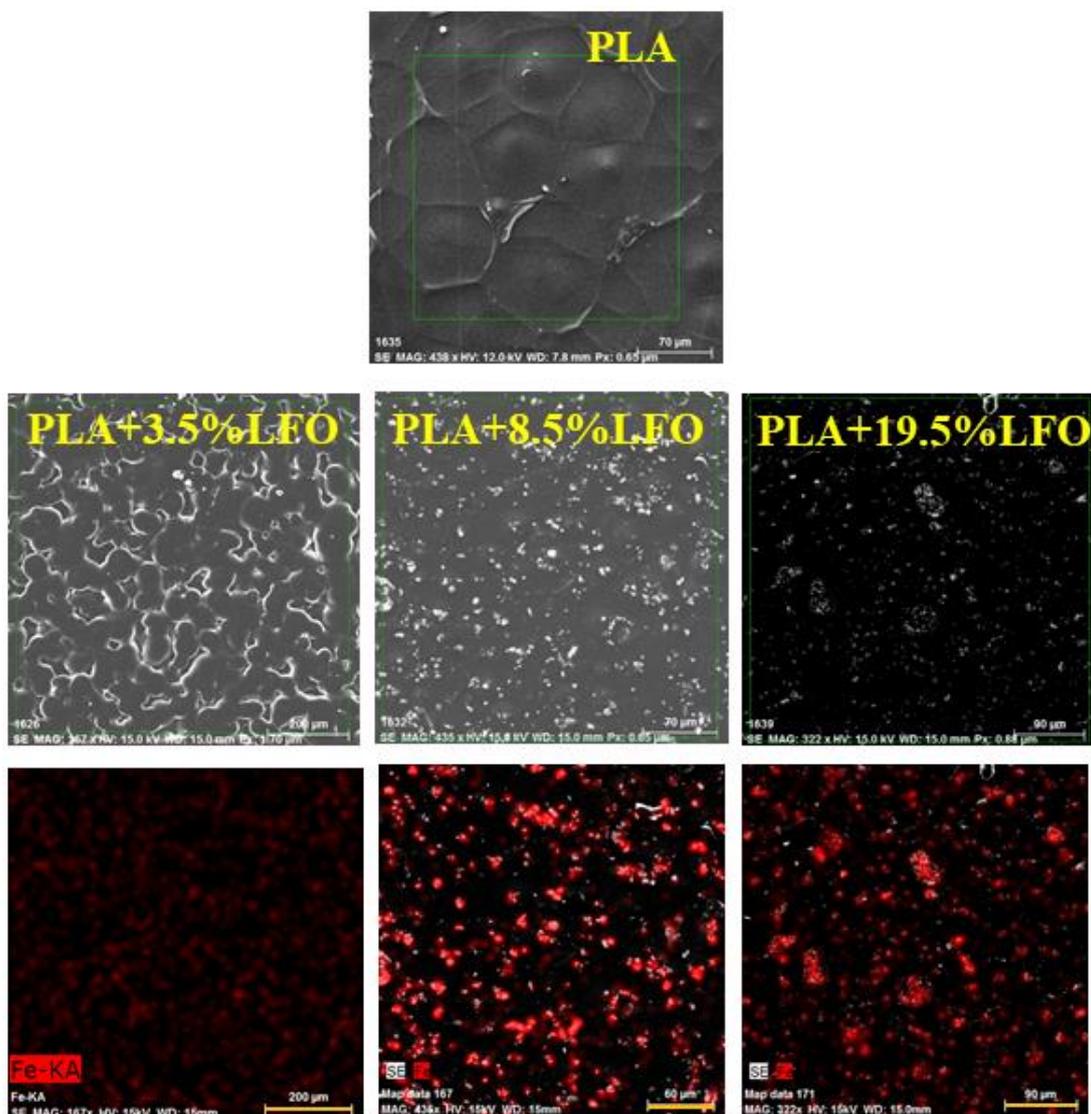


Figura II.110 – Micrografias obtidas por MEV do biopolímero PLA e compósitos contendo 3,5, 8,5 e 19,5 % de partículas de LFO dispersas na matriz polimérica.

Avaliou-se a dispersão das partículas de LFO na matriz polimérica, bem como uma análise qualitativa dos compósitos através de espectroscopia de energia dispersiva (EED), sendo o elemento ferro crucial para detetar as partículas de LFO. De acordo com os resultados pode verificar-se que, à superfície dos compósitos, as

partículas de LFO estão dispersas, sendo visível uma agregação de partículas na composição de 8.5 % e muito mais evidente no compósito contendo 19.5 % de partículas, chegando a atingir os 45 nm de tamanho médio.

II.3.2.3 Caracterização elétrica

II.3.2.3.1 Região de baixas frequências

Analisou-se a dependência da condutividade, σ_{ac} , vs. frequência, de todas as amostras (Figura II.111).

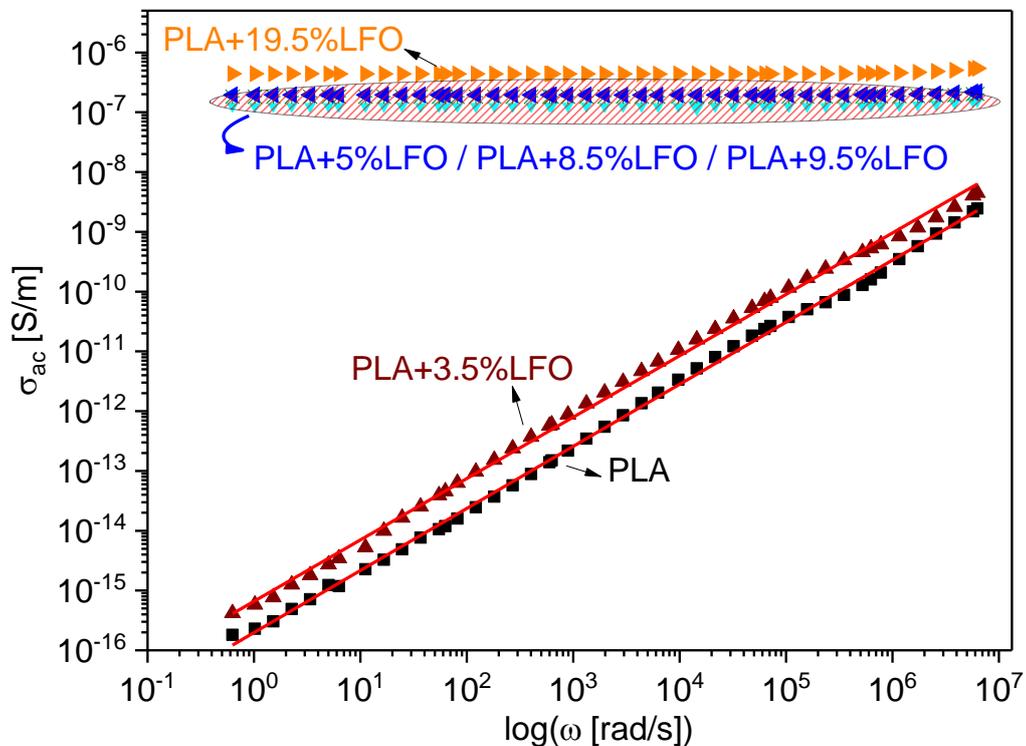


Figura II.111 – Condutividade versus frequência, para $T=20$ °C.

A condutividade das amostras de PLA e PLA+3.5%LFO varia com frequência, no entanto, para concentrações superiores de partículas verifica-se que estas se tornam muito condutoras, não variando com a frequência, sendo o valor do patamar de condutividade obtido, a condutividade dc (Jonscher, 1978).

Visto a condutividade aumentar cerca de 10 ordens de grandeza, houve a necessidade de se verificar se o regime da percolação era obedecido (Figura II.112),

determinando-se a concentração crítica ou limiar da percolação, x_c . De acordo com este regime, segundo a equação (I.11), em que $\sigma_{dc} \approx (x - x_c)^t$ sendo t o expoente crítico caracterizando o tipo de sistema de percolação (Zallen 2004). Este parâmetro não foi possível de determinar pois o número de composições abaixo e acima da x_c não foi suficiente para se proceder a uma linearização fidedigna.

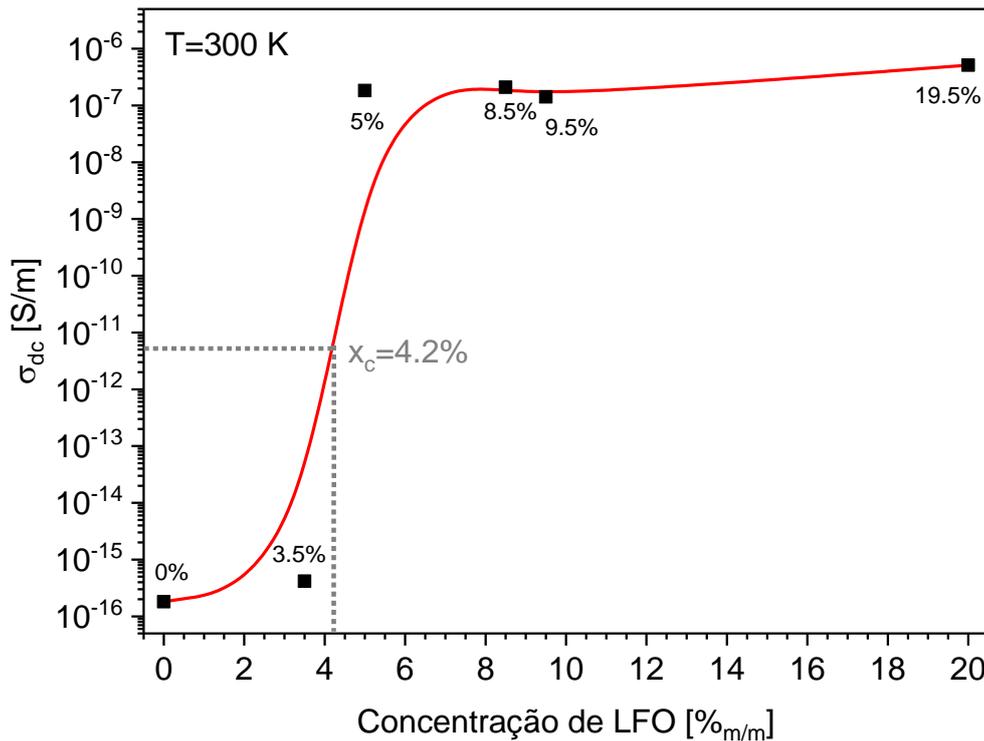


Figura II.112 – Condutividade de versus concentração de partículas no compósito.

Outra conclusão que foi possível retirar da análise da figura II.111 é a impossibilidade de caracterizar dielectricamente as composições PLA+5%LFO, PLA+8.5%LFO, PLA+9.5%LFO e PLA+19.5%LFO devido a serem demasiado condutoras.

A figura II.113 e figura II.114 mostram as partes real e imaginária da permitividade complexa, em função da frequência, do PLA e compósito PLA+3.5%LFO.

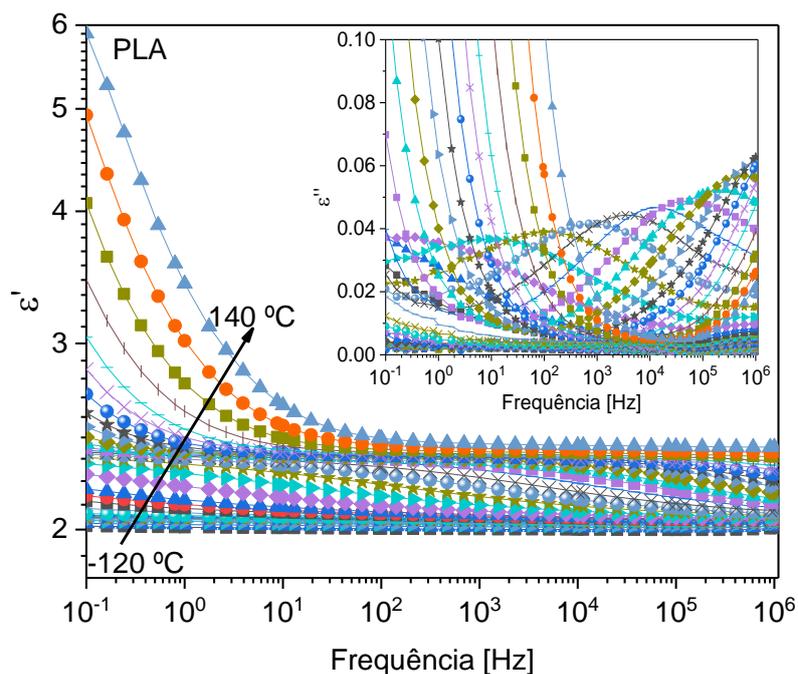


Figura II.113 – Partes real e imaginária da permissividade complexa do biopolímero PLA, de -120 a 140 °C.

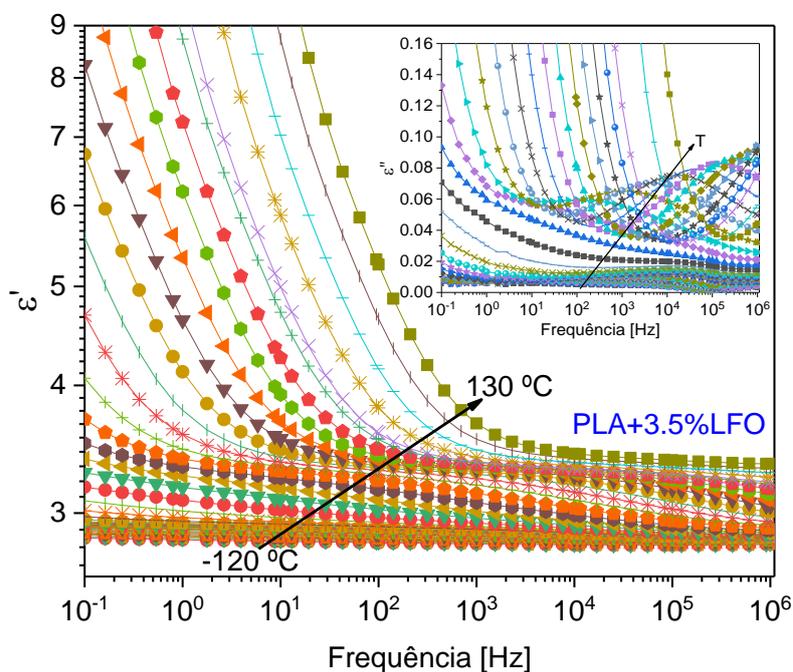


Figura II.114 – Partes real e imaginária da permissividade complexa do composto contendo 3.5 % de partículas de LFO dispersas na matriz de PLA, de -120 a 130 °C.

Os ajustes teóricos das partes real, ϵ' , e imaginária, ϵ'' , da permissividade complexa foram realizados com o software *WinFit* da *Novocontrol*, utilizando o modelo físico de

Havrilliak-Negami (Havriliak and Negami 1966), segundo a equação (I.37). Normalmente, a baixas frequências (< 1 kHz) e a temperaturas elevadas, os dados experimentais podem ser influenciados pela contribuição da condutividade, e nesse caso, uma parcela deve ser adicionada à equação (II.39), $\frac{\sigma dc}{i\omega\epsilon_0}$, de forma a obter-se um ajuste mais fiável.

Os mapas de relaxação do PLA e PLA+3.5%LFO encontram-se na figura II.115 e figura II.116 onde são visíveis dois processos de relaxação secundários β_1 e β_{JG} ($\beta_{\text{Johari Goldstein}}$) e um cooperativo, α .

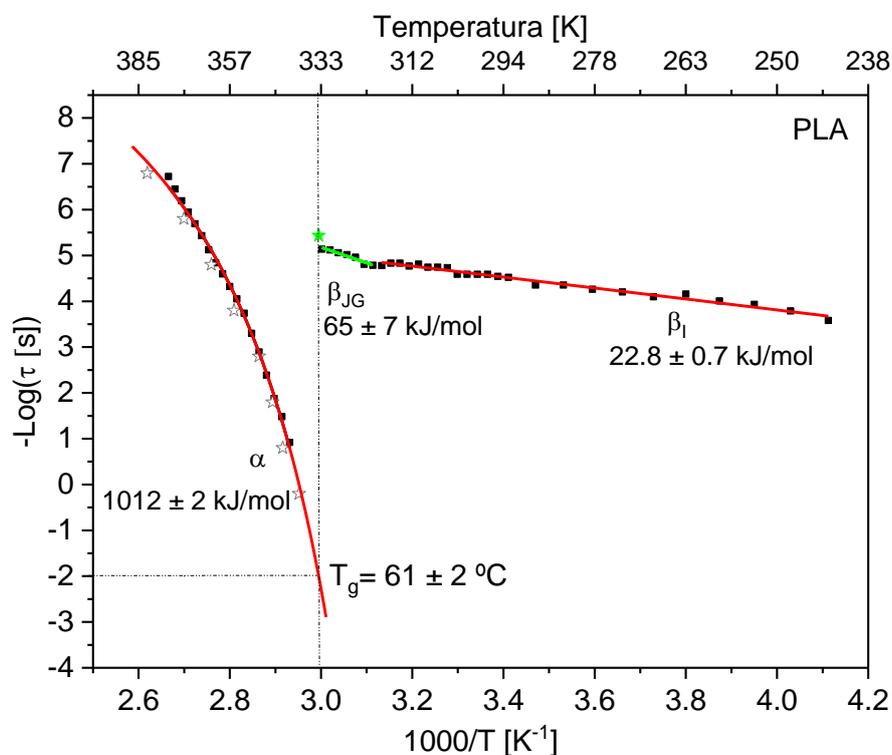


Figura II.115 – Mapa de relaxação para o biopolímero PLA, tendo-se extrapolado τ_{JG} (estrela preenchida a verde). Os pontos (estrela aberta cinza) foram obtidos pelo método dos isócronos, comprovando a qualidade do ajuste.

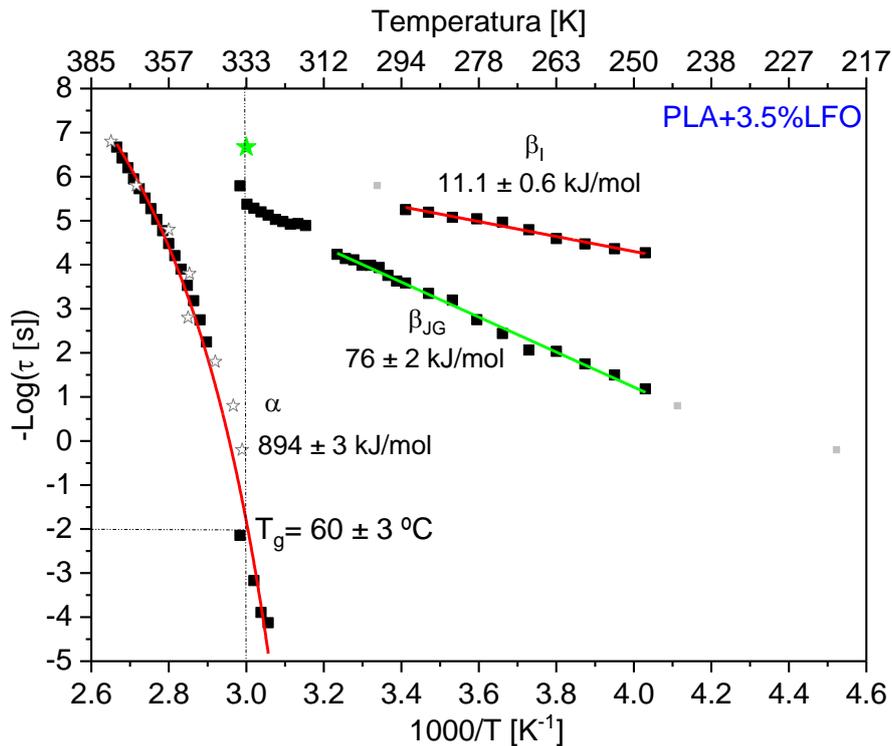


Figura II.116 – Mapa de relaxação para o compósito PLA+3.5%LFO, tendo-se extrapolado τ_{JG} (estrela a verde). Os pontos (estrelas e quadrados cinza) foram obtidos pelo método dos isócronos, comprovando a qualidade do ajuste.

A dependência do tempo de relaxação com o inverso da temperatura do processo β também mostra uma forte mudança em torno da T_g , ou seja, o comportamento de Arrhenius utilizado para temperaturas abaixo da T_g , não pode ser extrapolado para temperaturas acima. Este comportamento pode ser discutido segundo o modelo de acoplamento “coupling model (CM)” proposto por Ngai (Ngai, 2003) em que o processo de relaxação primitivo, precursor do processo α , é também conhecido como processo genuíno Johari-Goldstein (JG).

O CM prevê a correlação do tempo de relaxação do processo JG, τ_{JG} , com o do processo α , segundo a expressão:

$$\tau_{JG}(T) \approx \tau_0(T) = t_c^n [\tau_\alpha(T)]^{1-n} \quad (\text{II.18})$$

Em que τ_0 é o tempo da relaxação primitiva segundo o CM, t_c é o tempo que caracteriza o cruzamento entre flutuações independentes para cooperativas, devendo ser de $\approx 2 \times 10^{-12}$ s para formadores de vidro molecular (Ngai, 2003),

$\tau_\alpha = \tau_{KWW}$ é o tempo de relaxação da função Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) descrita anteriormente pela equação (I.44), n é o parâmetro de acoplamento, em que, $n = \beta_{KWW} - 1$, sendo o parâmetro β_{KWW} obtido através dos parâmetros de forma da relaxação α (Alvarez, Alegria, & Colmenero, 1991):

$$\beta_{KWW} = (\alpha \cdot \beta)^{\frac{1}{1.23}} \quad (\text{II.19})$$

Para os dois mapas de relaxação, o parâmetro τ_{JG} (estrela a verde) é uma aproximação razoável para que uma das relaxações secundárias seja a de Johari-Goldstein (JG) e a relação proposta por Kudlik et al. (Kudlik, Tschirwitz, Blochowicz, Benkhof, & Rössler, 1998) é outra confirmação:

$$\frac{E_a}{R \cdot T_g} = 24 \quad (\text{II.20})$$

Esta relação foi conseguida, tendo-se obtido o valor de 23.5 para o PLA e 27.4 para PLA+3.5%LFO, comprovando a existência do processo β_{JG} tal como foi obtido na literatura para o PLA (Brás, Malik, Dionísio, & Mano, 2008).

Para além dos valores de energia de ativação do PLA serem próximos dos reportados na literatura (≈ 60 kJ/mol) (Brás et al., 2008), verificou-se que, com a inserção de partículas este valor aumenta. Para analisar o processo α , foi utilizada a lei de Vogel-Fulcher-Tamman-Hesse (VFTH) (León, Ngai, and Roland 1999) descrita através da equação (II.16), cuja temperatura T_g foi extrapolada a partir da substituição de $\tau=100$ s, na equação (I.55). A energia de ativação deste processo é bastante elevada, cerca de 1 MJ/mol, tanto para o PLA como para o PLA+3.5%LFO. O processo β_l é descrito pela equação de Arrhenius, com valores de energia de ativação bastante inferiores à do processo α , 22.8 ± 0.7 kJ/mol para o PLA e 11.1 ± 0.6 kJ/mol para o PLA+3.5%LFO.

A Tabela II.28 resume todas as características dos processos de relaxação e condutividade ac. Relativamente aos processos de relaxação β_I e β_{JG} , dos dois sistemas, pode dizer-se que podem ser descritos segundo o modelo físico de Cole-Cole, pois apresentam os parâmetro $\beta=1$ e $\alpha \neq 1$ no modelo de Havriliak-Negami (Havriliak and Negami 1966), segundo a equação (I.37), estando de acordo com o reportado na literatura (Brás et al., 2008).

Relativamente ao processo cooperativo, no PLA também pode ser descrito segundo o modelo físico de Cole-Cole, no entanto, para o PLA+3.5%LFO este é descrito segundo modelo de Havriliak-Negami (Havriliak and Negami 1966). Para os dois sistemas o valor da temperatura de transição vítrea mantém-se com a inserção de partículas de ferrite de lítio e está de acordo com os valores de T_g obtidos por CDV reforçando a ideia que as partículas cristalinas não interferem na região vítrea.

Uma vez determinadas T_g e E_a , determinou-se o índice de fragilidade, m , segundo a equação (I.56). O compósito contendo 3.5% LFO apresenta um menor valor de fragilidade ($m=140$) do que o respetivo biopolímero (PLA) ($m=158$), significando que a inserção de partículas tornou o material mais forte e contribuiu para uma melhoria das propriedades mecânicas.

Tabela II.28 - Parâmetros dos processos de relaxação α , β_{JG} e β_I e energia de ativação, temperatura de transição vítrea, T_g , e condutividade ac, σ_{ac} , do PLA e compósitos.

		PLA	PLA +3.5%LFO	PLA +5%LFO	PLA +8.5%LFO	PLA +9.5%LFO	PLA +19.5%LFO
Processo β_I	E_a [kJ/mol]	22.8±0.7	11.1±0.6	Elevada condutividade			
	α	0.42±0.06	0.60±0.06				
	β	1	1				
Processo β_{JG}	E_a [kJ/mol]	65±7	76±2				
	α	0.40±0.03	0.27±0.05				
	β	1	1				
Processo α	E_a [kJ/mol]	1012±2	894±3				
	α	0.38±0.07	0.42±0.10				
	β	1	0.52±0.20				
Fragilidade ($m \pm \Delta m$)		158±5	140±8				
T_g [°C], (EI)		61±2	60±3				
$T_g \pm 0.10$ [°C], inset (CDV)		63.06	60.08	60.90	61.32	60.53	57.02
ΔH [J/g]		45.78	43.02	41.27	39.76	37.69	30.62
Condutividade ac (σ_{ac}) (293 K; 100 kHz)		1.597×10 ⁻¹⁰	5.296×10 ⁻¹⁰	1.961×10 ⁻⁷	1.842×10 ⁻⁷	1.269×10 ⁻⁷	4.476×10 ⁻⁷
ϵ' (293 K; 1 kHz)		2.04	2.87	Elevada condutividade			
$\tan \delta$ (293 K; 1 kHz)		1.8×10 ⁻³	4.2×10 ⁻³	Elevada condutividade			

CAPÍTULO III – CONCLUSÃO E TRABALHO FUTURO

Relativamente às ferrites, é estabelecido um paralelo, comparando os resultados dos dois métodos de preparação, ao nível da estrutura e morfologia, das características elétricas para a região de baixas frequências e micro-ondas, e por fim das características magnéticas.

As fases cristalinas de lítio (LiFe_5O_8), sódio (NaFeO_2) e de ítrio ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) foram obtidas pelos métodos de RES e SG. Com base na análise estrutural verificou-se que o método de SG requer uma temperatura de tratamento térmico menor para a obtenção da fase cristalina desejada. Contudo, salienta-se que para a ferrite de sódio, preparada por sol-gel, não se conseguiu obter apenas a fase NaFeO_2 , coexistindo em todas as amostras uma fase secundária ($\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$).

Tabela III.1 – Temperatura de tratamento térmico e método de preparação das amostras em que foram detetadas por DRX as fases cristalinas de LiFe_5O_8 , NaFeO_2 e de $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. (*temperatura mínima à qual é apenas detetada a fase de LiFe_5O_8)

Fase cristalina	Temperatura de tratamento térmico [°C]	
	RES	SG
LiFe_5O_8	1100*	800*
NaFeO_2	800	600
$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1000	1000

Ainda relativamente ao método de SG é importante salientar que, para uma mesma temperatura de tratamento térmico, obteve-se para além das fases cristalinas desejadas, um menor número de fases secundárias, quando comparado com o método de RES. Por espectroscopia de Raman foi possível identificar as fases cristalinas, nas amostras com lítio e sódio, que não foram facilmente verificadas pela análise de raios X, em particular as fases de ferrato de lítio (Li_2FeO_3) e de $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$. Esta técnica corroborou os resultados da difração de raios X, sendo possível identificar as bandas de vibração relativas às fases cristalinas Li_2FeO_3 , $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$ e $\beta\text{-NaFeO}_2$, que não estavam reportadas na literatura.

Usando a caracterização elétrica, na região de baixas frequências, selecionaram-se, para cada método, as amostras mais promissoras para armazenar energia, ou seja, o melhor compromisso entre a maior constante dielétrica e menores perdas dielétricas. Desta forma, para o método por reação de estado sólido, foram escolhidas as amostras tratadas a 1100 °C (ferrite de lítio), a 800 °C (ferrite de sódio) e a 1400 °C (ferrite de ítrio). No método de sol-gel, as amostras selecionadas foram as tratadas a 800 °C (ferrite de lítio), a 1100 °C (ferrite de sódio) e a 1400 °C (ferrite de ítrio). A comparação destes resultados encontra-se na figura III.1.

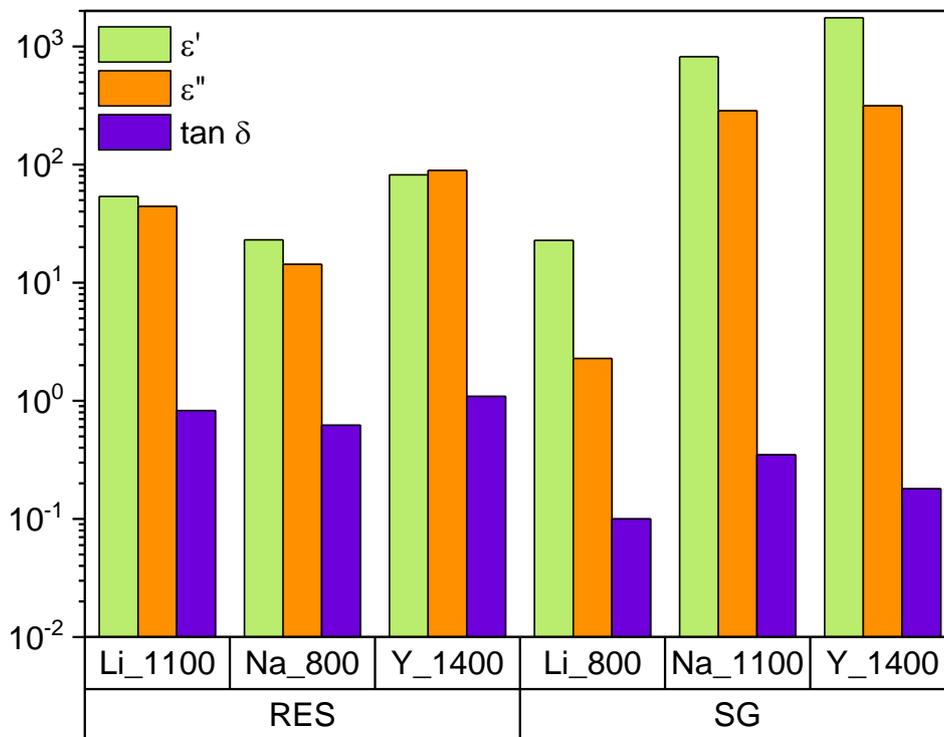


Figura III.1 – ϵ' , ϵ'' e $\tan \delta$ das amostras que apresentam melhores propriedades elétricas, a 300 K e 1 kHz, preparadas por sol-gel (SG) e por reação de estado sólido (RES).

As amostras de sódio e ítrio, preparadas por sol-gel, são as que possuem valores mais elevados de constante dielétrica e baixas perdas dielétricas, a 300 K e 1 kHz. Apesar dos valores de ϵ'' , e consequentemente σ_{ac} , serem elevados, a profundidade de penetração de uma onda eletromagnética, δ_p , a 1 kHz, nestes materiais, é superior a 100 m. Desta forma, não inviabiliza a sua utilização em sistemas de armazenamento de energia.

As figura III.2 e figura III.3 apresentam os resultados obtidos por micro-ondas. A amostra Na_1100 obtida por RES, é a que possui constante dielétrica mais elevada e baixas perdas dielétricas a 2.7 GHz. A 5 GHz, a amostra Na_1100, obtida por SG é a que evidencia melhores resultados.

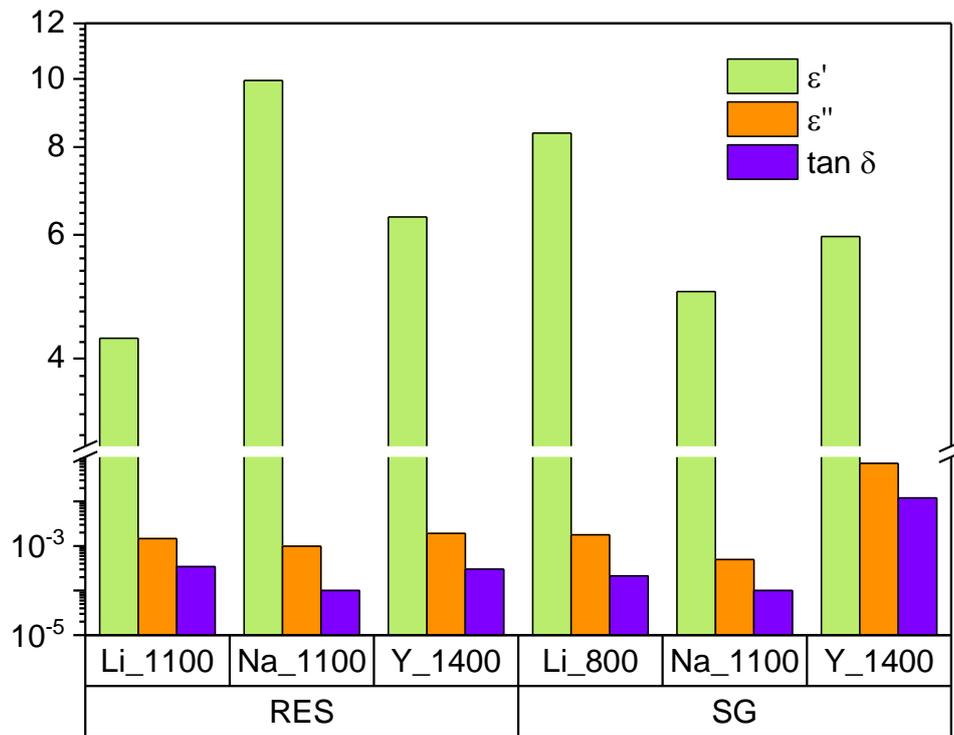


Figura III.2 – ϵ' , ϵ'' e $\tan \delta$ das amostras que apresentam melhores propriedades elétricas, a 2.7 GHz e 300 K.

As amostras mais promissoras para armazenar energia são diferentes, consoante a frequência do sinal: Y_1400, obtida por SG, a 1 kHz; Na_1100 obtida por RES, a 2.7 GHz e a Na_1100 obtida por SG, a 5 GHz. Este comportamento está relacionado com relaxações dielétricas que ocorram entre a gama de baixas frequências e 5 GHz.

Na gama de micro-ondas, a profundidade de penetração, δ_p , nas referidas amostras, a 2.7 GHz, é de 0.3 m e a 5 GHz é de 0.08 m, não inviabilizando a sua aplicação em dispositivos para armazenar energia.

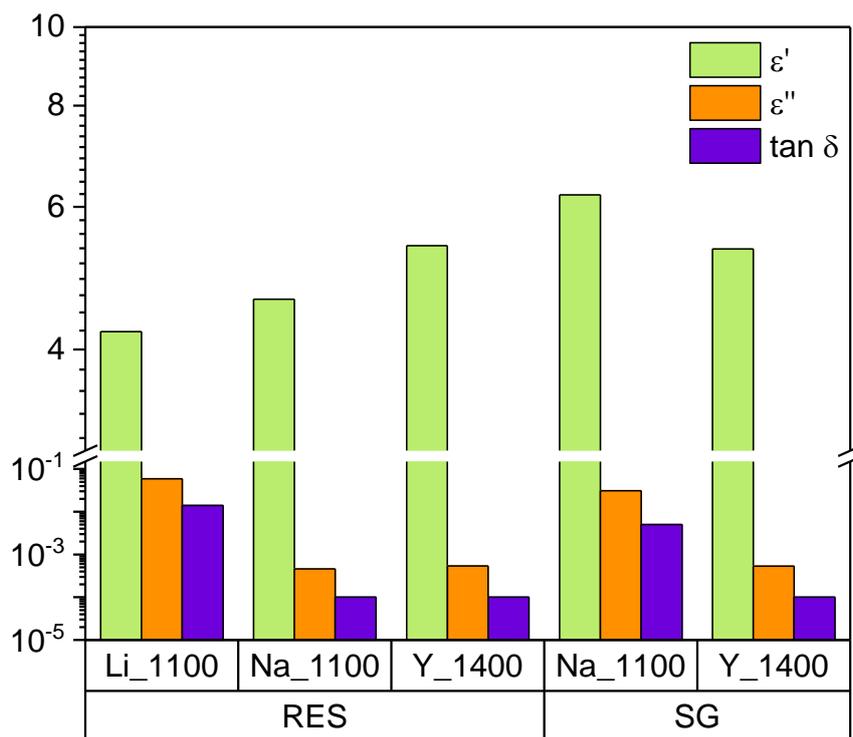


Figura III.3 – ϵ' , ϵ'' e $\tan \delta$ das amostras que apresentam melhores propriedades elétricas, a 5 GHz e 300 K.

Fazendo um balanço das propriedades elétricas das várias amostras, a mais apropriada para armazenar energia, numa larga gama de frequências, desde baixas frequências até micro-ondas, a amostra Y_1400, obtida por SG, seria a escolhida.

Relativamente aos resultados da caracterização magnética, a figura III.4 mostra uma comparação dos valores de suscetibilidade magnética a 1 kOe, magnetização de saturação, campo magnético coercivo e $(B.H)_{\text{máx}}$ das amostras de lítio, sódio e ítrio obtidas através dos métodos de RES e SG, a 5 K. As amostras de sódio preparadas por RES e SG não saturam para o máximo de campo aplicado, 100 kOe e por essa razão não foi reportado $(B.H)_{\text{máx}}$ destas amostras.

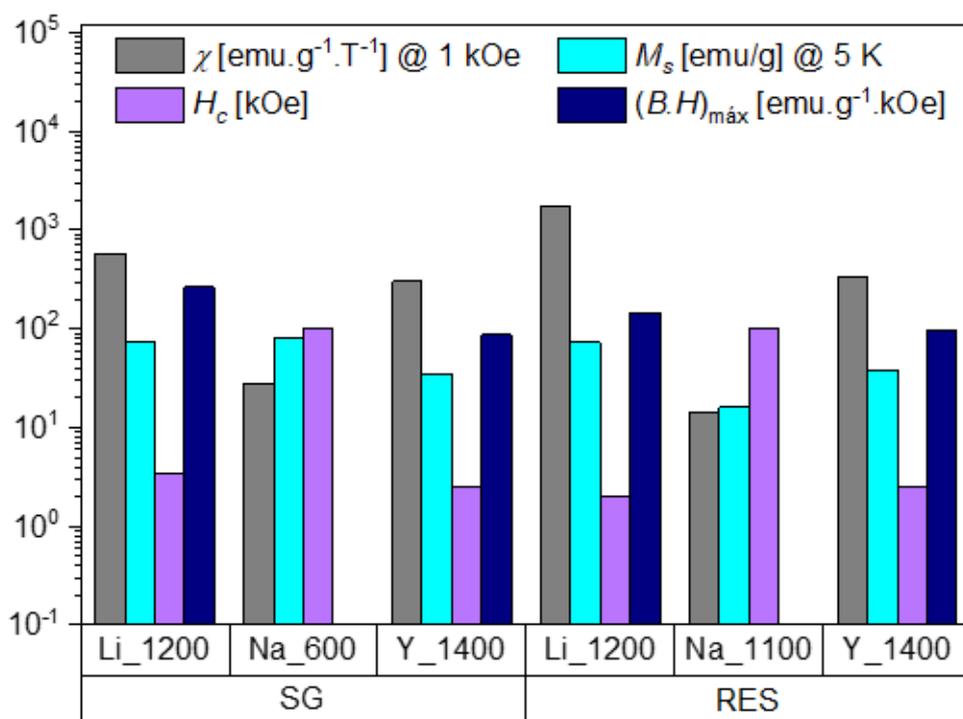


Figura III.4 – Máximo de suscetibilidade magnética, χ , a 0.1 T, magnetização de saturação, M_s , e campo magnético, H_c e $(B.H)_{m\acute{a}x}$  temperatura de 5 K, das amostras.

As amostras de lítio preparadas por RES e SG são as que apresentam valores superiores de suscetibilidade magnética ($\approx 1800 \text{ emu.g}^{-1}.\text{T}^{-1}$) e de magnetização de saturação, variando de 73 emu/g a 1.5 kOe (amostra Li_1200, obtida por RES) a 75 emu/g a 3.5 kOe (amostra Li_1200 obtida por SG). No entanto, a amostra Li_1200, obtida por SG, é a mais promissora para o armazenamento de energia magnética.

Dos resultados obtidos na análise dos compósitos 1 e 2, contendo partículas de ferrite de lítio (LFO), pode dizer-se que as propriedades dielétricas são semelhantes (Figura III.5). Os compósitos com propriedades mais promissoras para o armazenamento de energia são, no caso do copolímero SIS, foi o que continha 8% de partículas modificadas superficialmente e no caso do PLA, o que incluía apenas 3.5% de LFO, pois para percentagem superior, o compósito passa a ter um comportamento de material condutor.

No que respeita ao índice de fragilidade, o compósito à base de SIS apresenta um valor inferior ao do PLA+3.5%LFO, indicativo de um material mecanicamente mais forte.

Relativamente à modificação da superfície das partículas, tornando-as com maior afinidade à matriz polimérica, este processo mostra uma vantagem de cerca de 15 %, no valor da constante dielétrica. No entanto, o tempo de preparação deste processo é bastante elevado, sendo também bastante dispendioso, tornando-o pouco atrativo do ponto de vista de industrialização.

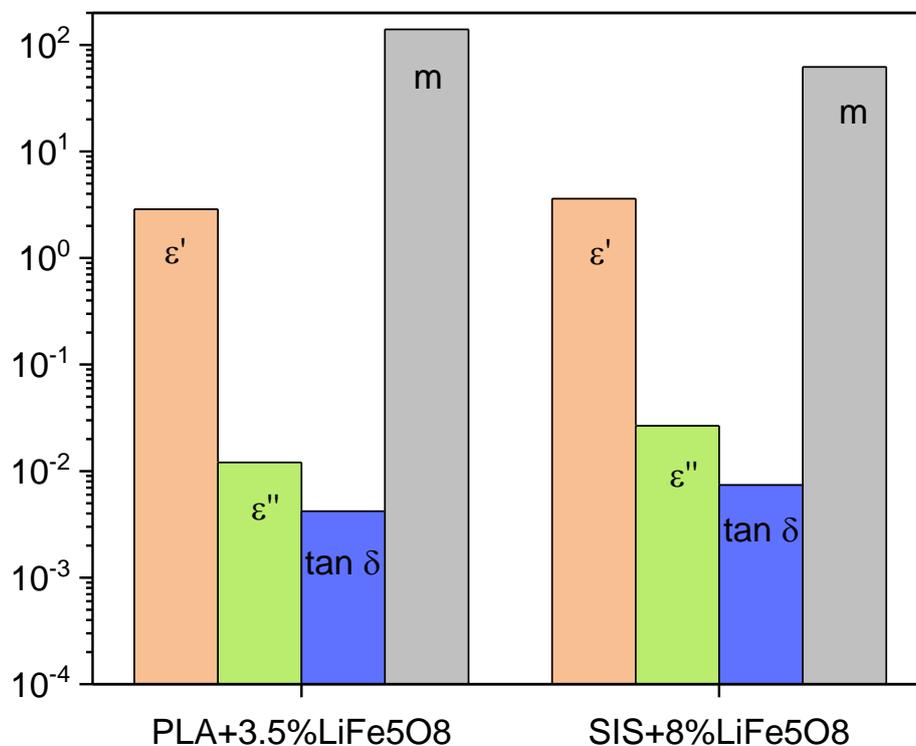


Figura III.5 – Comparação de ϵ' , ϵ'' , $\tan\delta$ e fragilidade, m , para os compósitos 1 e 2.

Pode concluir-se que o método de preparação das ferrites desempenha um papel fundamental nas suas propriedades. Assim sendo, é desejável a utilização de outros métodos, em particular, a utilização de radiação de micro-ondas no processo de síntese dos materiais. O estudo da interação desta radiação com as ferrites é um assunto importante a estudar, no sentido de se otimizar os

parâmetros de síntese. Terá também de se averiguar a permanência das propriedades, nas amostras mais promissoras, ao longo do tempo. Na gama de baixas frequências, a ferrite de sódio, obtida por RES e a de ítrio, obtida por SG, deverão ser sujeitas a este processo, pois os seus resultados são muito interessantes. Na região de micro-ondas, poderá aprofundar-se influência da siderite nos resultados da ferrite de sódio, obtida por RES que volta a ter, nesta região, resultados prometedores.

Nos compósitos, seria importante continuar o estudo de síntese, preparando mais amostras com diferentes concentrações de ferrite de lítio a incorporar na matriz polimérica de SIS. Neste caso particular seria interessante preparar com 3.5%, para se comparar com o compósito PLA+3.5%LFO. A utilização de outros polímeros, em particular os degradáveis, e aqueles cuja síntese seja possível utilizar processos químicos mais limpos, menos poluentes, i.e., mais amigos do ambiente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agilent. (2003). Agilent 4294A Precision Impedance Analyzer. Japan: Agilent Technologies.
- Ahniyaz, A., Fujiwara, T., Song, S., & Yoshimura, S. (2002). Low temperature preparation of β -LiFe₅O₈ fine particles by hydrothermal ball milling. *Solid State Ionics*, 151, 419–423. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00548-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00548-9)
- Ali, W. F. F. W., Othman, M., Ain, M. F., Abdullah, N. S., & Ahmad, Z. A. (2013). Studies on the formation of yttrium iron garnet (YIG) through stoichiometry modification prepared by conventional solid-state method. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 33(7), 1317–1324. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.12.016>
- Alvarez, F., Alegria, A., & Colmenero, J. (1991). Relationship between the time-domain Kohlrausch-Williams-Watts and frequency-domain Havriliak-Negami relaxation functions. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 44(14), 7306–7312. <https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.7306>
- Alves, N., Ribelles, G., Tejedor, G., & Mano, J. (2004). Viscoelastic behavior of poly (methyl methacrylate) networks with different cross-linking degrees. *Macromolecules*, 37(10), 3735–3744. <https://doi.org/10.1021/ma035626z>
- Anderson, E. E. (1964). Molecular field model and the magnetization of YIG. *Phys. Rev.*, 134(6A). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.134.A1581> url:<http://dx.doi.org>
- Angell, C. A. (1991). Relaxation in liquids, polymers and plastic crystal - strong/fragile patterns and problems. *J. Non-Cryst. Solids*, 131–133(Part 1), 13–31. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-3093\(91\)90266-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-3093(91)90266-9)
- Arjunan, V., Subramanian, S., & Mohan, S. (2001). Fourier transform infrared and Raman spectral analysis of trans-1,4-polyisoprene. *Spectrochim. Acta, Part A*, 57, 2547–2554. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(01\)00426-7](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(01)00426-7)
- Armstrong, A. R., Tee, D. W., Mantia, F. La, Nova, P., & Bruce, P. G. (2008).

- Synthesis of tetrahedral LiFeO₂ and its behavior as a cathode in rechargeable lithium batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(11), 3554–3559.
<https://doi.org/10.1021/ja077651g>
- Auras, R., Harte, B., & Selke, S. (2004). An overview of Polylactides as packaging materials. *Macromol. Biosci.*, 4(9), 835–864.
<https://doi.org/10.1002/mabi.200400043>
- Bakaimi, I., Papadopoulou, E. L., Kenanakis, G., Spanakis, E., & Lappas, A. (2018a). Thin film growth of delafossite-related derivative β -NaFeO₂ on a ZnO layer by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 645(June 2017), 424–430.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.11.022>
- Bakaimi, I., Papadopoulou, E. L., Kenanakis, G., Spanakis, E., & Lappas, A. (2018b). Thin film growth of delafossite β -NaFeO₂ on a ZnO layer by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 645(November 2017), 424–430.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.11.022>
- Barraza, H. J., Pompeo, F., Rear, E. A. O., & Resasco, D. E. (2002). SWNT-Filled thermoplastic and elastomeric composites prepared by miniemulsion polymerization. *Nano Lett.*, 2(8), 797–802. <https://doi.org/10.1021/nl0256208>
- Bello, A., Laredo, E., & Grimau, M. (2006). Proceedings of 4th Conference International Dielectric Society and 9th International Conference Dielectric and Related Phenomena. In *4th Conference International Dielectric Society and 9th International Conference Dielectric and Related Phenomena*. Poznan.
- Bemmelen, J. M., & Klobbie, E. A. (1892). Uber das amorphe, wasser-haltige eisenoxyd, das krystalline eisenoxydhydrat, das kaliumferrit und das natriumferrit. *J. Prakt. Chem.*, 46, 497–529.
- Bertotti, G. (1998). *Hysteresis in magnetism for physicists, materials scientists and engineers* (first). USA: Academic Press, Inc.

- Bigg, D. M. (2004). Polylactide copolymers: effect of copolymer ratio and end capping on their properties. *Adv. Polym. Tech.*, 24(2), 69–82. <https://doi.org/10.1002/adv.20032>
- Bødker, F., Hansen, M. F., Koch, C. B., Lefmann, K., & Mørup, S. (2000). Magnetic properties of hematite nanoparticles. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 61(10), 6826–6838. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.6826>
- Bolarín-Miró, A. M., Sánchez-De Jesús, F., Cortés-Escobedo, C. A., Valenzuela, R., & Ammar, S. (2014). Structure and magnetic properties of $Gd_xY_{1-x}FeO_3$ obtained by mechano-synthesis. *J. Alloys Compd.*, 586, S90–S94. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.04.029>
- Brás, A. R., Malik, P., Dionísio, M., & Mano, J. F. (2008). Influence of crystallinity in molecular motions of poly(L-lactic acid) investigated by dielectric relaxation spectroscopy. *Macromolecules*, 41(17), 6419–6430. <https://doi.org/10.1021/ma800842a>
- Buzgar, N., & Apopei, A. I. Ț. (2009). The raman study of certain carbonates. In T. LV (Ed.), *Geologie* (Vol. 3). <https://doi.org/10.13140/2.1.1358.3368>
- Callister, J. (2007). *Materials science and engineering: an introduction* (Eighth Ed). U.S.A.: John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/978-0470419977>
- Carreno, N., Leite, E., Santos, L., Lisboa-Filho, P., & Longo, E. (2002). Síntese, caracterização e estudo das propriedades catalíticas e magnéticas de nanopartículas de Ni dispersas em matriz mesoporosa de SiO₂. *Quim. Nova*, 25(6 A), 935–942. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000600010>
- Cheng, Z. X., Shen, H., Xu, J. Y., Liu, P., Zhang, S. J., Wang, J. L., ... Wang, X. L. (2012). Magnetocapacitance effect in nonmultiferroic YFeO₃ single crystal. *J. Alloys Compd.*, 034103(111), 0–5. <https://doi.org/10.1063/1.3681294>
- Cho, S. D., Lee, J. Y., Hyun, J. G., & Paik, K. W. (2004). Study on

- epoxy/BaTiO₃ composite embedded capacitor films (ECFs) for organic substrate applications. *Mater. Sci. Eng., B*, 110(3), 233–239. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2004.01.022>
- Cole, K. S., & Cole, R. H. (1941). Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics. *J. Chem. Phys.*, 9, 341–351. <https://doi.org/10.1063/1.1750906>
- Cook, W., & Manley, M. (2010). Raman characterization of α and β -LiFe₅O₈ prepared through a solid-state reaction pathway. *J. Solid State Chem.*, 183(2), 322–326. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.11.011>
- Correia, N. (2002). *Estudos de mobilidade molecular e transições de fase por correntes de despolarização termoestimuladas: vidros moleculares, cristais moleculares, polímeros líquidos cristalinos*. Universidade Técnica de Lisboa - Instituto Superior Técnico.
- Costa, L. C. (1995). *Propriedades eléctricas de vidros com alguns iões de Terras Raras*. Universidade de Aveiro.
- Cullity, B. D., & Graham, C. D. (2009). *Introduction to magnetic materials* (Second Edi). New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Dar, M. A., Mujasam, K., Verma, V., Siddiqui, W. A., & Kotnala, R. K. (2010). Synthesis and characterization of nano-sized pure and Al-doped lithium ferrite having high value of dielectric constant. *J. Alloys Compd.*, 493(1–2), 553–560. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.154>
- Dar, M. A., Shah, J., Siddiqui, W. A., & Kotnala, R. K. (2012). Influence of synthesis approach on structural and magnetic properties of lithium ferrite nanoparticles. *J. Alloys Compd.*, 523, 36–42. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.01.083>
- Davidson, D. W., & Cole, R. H. (1950). Dielectric relaxation in glycerine. *J. Chem.*

Phys., 18(10), 1417–1417. <https://doi.org/10.1063/1.1747496>

Dedavid, B., Gomes, C., & Machado, G. (2007). *Microscopia eletrônica de varredura*. (CEMM - Centro de Microscopia e Microanálises do IDÉIAPUCRS - Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Ed.). Porto Alegre: EDIPUCRS.

Devesa, S., Graça, M. P., Henry, F., & Costa, L. C. (2015). Microwave dielectric properties of (Bi_{1-x}Fex)NbO₄ ceramics prepared by the sol-gel method. *Ceram. Int.*, 41(6), 8186–8190. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.038>

Dey, S., Roy, A., Das, D., & Ghose, J. (2004). Preparation and characterization of nanocrystalline disordered lithium ferrite by citrate precursor method. *J. Magn. Mater.*, 270(1–2), 224–229. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.08.024>

Dijk, T. Van, & Burggraaf, A. J. (1981). Grain boundary effects on ionic conductivity in ceramic GdxZr_{1-x}O₂-(x/2) solid solutions. *Phys. Status Solidi A*, 63(229). <https://doi.org/10.1002/pssa.2210630131>

Dionísio, M., Alves, N. M., & Mano, J. F. (2004). Molecular dynamics in polymeric systems. *E-Polym.*, (044), 1–30. <https://doi.org/http://hdl.handle.net/1822/14289>

Fechine, P. B. A. (2008). *Estudo das propriedades estruturais e elétricas das granadas ferrimagnéticas Gd_{1-x}Y_xIG1-X e suas aplicações em componentes de microondas*. Universidade Federal do Ceará.

Feng, S., Halperin, B. I., & Sen, P. N. (1987). Transport properties of continuum systems near the percolation threshold. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 35(1), 197–214. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.35.197>

Ferraro, J. R., Nakamoto, K., & Brown, C. W. (2003). *Introductory raman spectroscopy* (2nd ed.). Elsevier B.V.

Ferry, J. (1980). *Viscoelastic properties of polymers* (3rd ed.). New York: Willey.

- Figueiro, S. D., Mallmann, E. J. J., Góes, J. C., Ricardo, N. M. P. S., & Denardin, J. C. (2010). New ferrimagnetic biocomposite film based in collagen and yttrium iron garnet. *EXPRESS Polym. Lett.*, 4(12), 790–797. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2010.95>
- Foner, S. (1959). Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer. *Rev. Sci. Instr.*, 30(7), 550–557. <https://doi.org/10.1063/1.1716679>
- Gingas, D., Mindru, I., Patron, L., & Stoleriu, S. (2008). Synthesis of lithium ferrites from polymetallic carboxylates. *J. Serb. Chem. Soc.*, 73(10), 979–988. <https://doi.org/10.2298/JSC0810979G>
- Goldman, A. (2006). *Modern ferrite technology* (2nd Ed.). Pittsburgh, PA, USA: Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-29413-1>
- Grannan, D. M., Garland, J. C., & B.Tanoe, D. (1981). Critical behavior of the dielectric constant of a random composite near the percolation threshold. *Phys. Rev. Lett.*, 46(5), 3. <https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.46.375>
- Groenewoud, W. (2001). *Characterisation of polymers by thermal analysis*. The Netherlands: Elsevier Science. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-444-50604-7.X5000-6>
- Grosseau, P., Bachiorrini, A., & Guilhot, B. (1997). Preparation of polycrystalline yttrium iron garnet ceramics. *Powder Technol.*, 93(3), 247–251. [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(97\)03279-8](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(97)03279-8)
- Guinebretière, R. (2007). *X-ray diffraction by polycrystalline materials X-ray diffraction by polycrystalline materials*. USA: ISTE Ltd. <https://doi.org/10.1002/9780470612408>
- Guo, J., Li, J., & Kou, H. (2011). *Chemical preparation of advanced ceramic materials*. *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*. Elsevier B.V.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53599-3.10019-8>

Gutfleish, O., Willard, M. A., Brück, E., Chen, C. H., Sankar, S. G., & Liu, P. J. (2011). Magnetic materials and devices for the 21st century: stronger, lighter, and more energy efficient. *Adv. Mat.*, 23, 821–842. <https://doi.org/10.1002/adma.201002180>

Hankare, P. P., Patil, R. P., Sankpal, U. B., Jadhav, S. D., Mulla, I. S., Jadhav, K. M., & Chougule, B. K. (2009). Magnetic and dielectric properties of nanophase manganese-substituted lithium ferrite. *J. Magn. Magn. Mater.*, 321(19), 3270–3273. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.05.074>

Harris, A. M., & Lee, E. C. (2008). Improving mechanical performance of injection molded PLA by controlling crystallinity. *J. Appl. Polym. Sci.*, 107, 2246–2255. <https://doi.org/10.1002/app>

Hartmann, L., Kremer, F., Pouret, P., & Léger, L. (2003). Molecular dynamics in grafted layers of poly(dimethylsiloxane). *J. Chem. Phys.*, 118(13), 6052. <https://doi.org/10.1063/1.1556852>

Hartmann, M. H. (1998). High molecular weight polylactic acid polymers. In D. L. Kaplan (Ed.), *Biopolymers from Renewable Resources*. Berlin, Heidelberg: Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-662-03680-8_15

Havriliak, S., & Negami, S. (1966). A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems. *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp. Symp.*, 14, 99–117. <https://doi.org/10.1002/polc.5070140111>

Henry, F. (1982). *Développement de la métrologie hyperfréquences et application à l'étude des processus d'hydratation et la diffusion de l'eau dans les matériaux macromoléculaires*. Université Paris VI, França.

Hessien, M. M. (2008). Synthesis and characterization of lithium ferrite by oxalate

- precursor route. *J. Magn. Magn. Mater.*, 320, 2800–2807.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.06.018>
- Hewston, T. A., & Chamberland, B. L. (1987). A survey of first-row ternary oxides LiMO_2 , (M= SC-Cu). *J. Phys. Chem. Solids*, 48(2), 97–108.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-3697\(87\)90076-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-3697(87)90076-X)
- Hohne, G., Hemminger, W., & Flammersheim, H. (2003). *Differential scanning calorimetry* (2nd ed.). Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
<https://doi.org/10.1007/978-3-662-06710-9>
- Hosseini Vajargah, S., Madaah Hosseini, H. R., & Nemati, Z. A. (2006). Synthesis of nanocrystalline yttrium iron garnets by sol-gel combustion process: The influence of pH of precursor solution. *Mater. Sci. Eng., B*, 129, 211–215.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2006.01.014>
- Ikada, Y., Jamshidi, K., Tsuji, H., & Hyon, S. (1987). Stereocomplex formation between enantiomeric poly(lactides). *Macromolecules*, 20(4), 904–906.
<https://doi.org/10.1021/ma00170a034>
- Ilčíková, M., Mosnáček, J., Mrlík, M., Sedláček, T., Csomorová, K., Czaniková, K., & Krupa, I. (2014). Influence of surface modification of carbon nanotubes on interactions with polystyrene-*b*-polyisoprene-*b*-polystyrene matrix and its photo-actuation properties. *Polym. Adv. Technol.*, 9999.
<https://doi.org/10.1002/pat.3324>
- Ilčíková, M., Mrlík, M., Sedláček, T., Chorvát, D., Krupa, I., Šlouf, M., ... Mosnáček, J. (2014). Viscoelastic and photo-actuation studies of composites based on polystyrene-grafted carbon nanotubes and styrene-*b*-isoprene-*b*-styrene block copolymer. *Polymer*, 55, 211–218.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.11.031>
- Iliev, M. N., Ivanov, V. G., Todorov, N. D., Marinova, V., Abrashev, M. V., Petrova,

- R., ... Litvinchuk, A. P. (2011). Lattice dynamics of the α and β phases of LiFe₅O₈. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 83, 174111-1-174111–174117. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.174111>
- Jezini, V. S. (2015). *Síntese e caracterização de óxido de ferro e do composto óxido de ferro/óxido de grafeno reduzido para aplicação em supercapacitores*. Universidade Federal do Amazonas - Instituto de Ciências Exatas.
- Jones, F. W. (1938). The measurement of particle size by the X-ray method. In *Proc. R. Soc. London, Ser. A* (Vol. 166, pp. 16–43). <https://doi.org/10.1098/rspa.1938.0079>
- Jonscher, A. K. (1978). Analysis of the alternating current properties of ionic conductors. *J. Mater. Sci.*, 13, 553–562. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/BF00541805>
- Jonscher, A. K. (1983). *Dielectric relaxation in solids*. London: Chelsea Dielectrics Press. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/32/14/201>
- Jovic, N., Antic, B., Goya, G. F., & Spasojevic, V. (2012). Magnetic properties of lithium ferrite nanoparticles with a core/shell structure. *Curr. Nanosci.*, 8(5), 1–8. <https://doi.org/10.2174/157341312802884391>
- Jović, N. G., Masadeh, A. S., Kremenovic, A. S., Antic, B. V., Blanusa, J. L., Cvjeticanin, N. D., ... Bozin, E. S. (2009). Effects of thermal annealing on structural and magnetic properties of lithium ferrite nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 113(48), 20559–20567. <https://doi.org/10.1021/jp907559y>
- Ke, Q., Lou, X., Wang, Y., & Wang, J. (2010). Oxygen-vacancy-related relaxation and scaling behaviors of Bi_{0.9}La_{0.1}Fe_{0.98}Mg_{0.02}O₃ ferroelectric thin films. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 82(2), 1–7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.024102>
- Kharabe, R. G., Devan, R. S., Kanamadi, C. M., & Chougule, B. K. (2006). Dielectric

- properties of mixed Li– Ni–Cd ferrites. *Smart Mater. Struct.*, N36–N39.
<https://doi.org/10.1088/0964-1726/15/2/N02>
- Kitayama, K., Sakaguchi, M., Takahara, Y., Endo, H., & Ueki, H. (2004). Phase equilibrium in the system Y-Fe-O at 1100 °C. *J. Solid State Chem.*, 177(6), 1933–1938. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2003.12.040>
- Kittel, C. (2005). *Introduction to the solid state physics* (8th ed.). U.S.A.: John Wiley & Sons, Inc.
- Kohlrausch, R. (1847). Nachtrag uber die elastische nachwirkung beim cocon und glasladen. *Ann Phys*, 72(393).
- Kong, Y., Hay, Y. N., & Hay, J. N. (2002). The measurement of cristalinity of polymers by DSC. *Polymer*, 43(1), 3873–3878.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00235-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00235-5)
- Kremer, F., & Schonhals, A. (2003a). Broadband dielectric measurement techniques. In *Broadband dielectric spectroscopy of polimeric materials*. Germany: Springer.
- Kremer, F., & Schonhals, A. (2003b). Broadband dielectric spectroscopy. In F. Kremer & A. Schonhals (Eds.), *Broadband dielectric spectroscopy* (1st ed.). Springer-Verlag Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-56120-7>
- Kudlik, A., Tschirwitz, C., Blochowicz, T., Benkhof, S., & Rössler, E. (1998). Slow secondary relaxation in simple glass formers. *J. Non-Cryst. Solids*, 235–237, 406–411. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00510-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00510-9)
- Kunanuruksapong, R., & Sirivat, A. (2008). Electrical properties and electromechanical responses of acrylic elastomers and styrene copolymers: effect of temperature. *Appl. Phys. A*, 92, 313–320.
<https://doi.org/10.1007/s00339-008-4513-3>
- Kuzmenko, A. P., & Abakumov, P. V. (2011). Raman imaging of domains and fine

- structure of domain walls in YFeO₃ crystals. *Tech. Phys. Lett.*, 37(11), 1058–1061. <https://doi.org/10.1134/S1063785011110265>
- Kuzmenko, A. P., Abakumov, P. V., & Dobromyslov, M. B. (2012). Domain wall structure of weak ferromagnets according to Raman. *J. Magn. Magn. Mater.*, 324, 1262–1264. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.11.008>
- Layek, S., Greenberg, E., Xu, W., Rozenberg, G. K., Pasternak, M. P., & Iti, J. (2016). Pressure-induced spin crossover in disordered α -LiFeO₂. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 94(125129), 1–7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.125129>
- Lee, D. Y., Jang, J. W., & Kim, D. J. (2001). Raman spectral characterization of existing phases in the ZrO₂-Y₂O₃-Nb₂O₅ system. *Ceram. Int.*, 27(3), 291–298. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(00\)00079-1](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(00)00079-1)
- Lee, W., Kim, H., & Kim, E. (2006). Morphological reorientation by extensional flow deformation of a triblock copolymer styrene–isoprene–styrene. *Curr. Appl Phys.*, 6(4), 718–722. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2005.04.026>
- León, C., Ngai, K. L., & Roland, C. M. (1999). Relationship between the primary and secondary dielectric relaxation processes in propylene glycol and its oligomers. *J. Chem. Phys.*, 110(23), 11585. <https://doi.org/10.1063/1.478006>
- Li, F., Liu, W., Li, K., Chen, W., Xu, D., Yu, X., & Hu, H. (2018). One step synthesis of FeCO₃ nanorods interwind with carbon nanotubes as anode materials for lithium-ion batteries. *J. Electroanal. Chem.*, 824, 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.07.037>
- Li, X., Tang, C., Ai, M., Dong, L., & Xu, Z. (2010). Controllable synthesis of pure-phase rare-earth orthoferrites hollow spheres with a porous shell and their catalytic performance for the CO+NO reaction. *Chem. Mater.*, 22(17), 4879–4889. <https://doi.org/10.1021/cm101419w>
- Liang, S., Fan, Z., Zhang, W., Guo, M., Cheng, F., & Zhang, M. (2017). Controllable

- growth of Na₂CO₃ fibers for mesoporous activated alumina ball modification towards the high-efficiency adsorption of HCl gas at low temperature. *RSC Adv.*, 7(84), 53306–53315. <https://doi.org/10.1039/C7RA10790K>
- Lidiard, A. B. (1957). Ionic conductivity: Handbuch der Physik. In *Handbuch der physik / Encyclopedia of physics*. Berlin: Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-642-45859-0_2
- Lim, L., Auras, R., & Rubino, M. (2008). Progress in polymer science processing technologies for poly (lactic acid). *Prog. Polym. Sci.*, 33, 820–852. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004>
- Lin, M., Duane, M. H., & Afsar, M. N. (2006). Cavity-perturbation measurement of complex permittivity and permeability of common ferrimagnetics in microwave-frequency range. *IEEE Trans. Magn.*, 42(10), 2885–2887. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2006.879885>
- Liu, Z., Zhou, X., Zhang, Y., Liu, Q., Liu, Q., Li, B., ... Li, X. (2016). Fabrication of monodispersed, uniform rod-shaped FeCO₃/CoCO₃ microparticles using a facile solvothermal method and their excellent microwave absorbing properties. *J. Alloys Compd.*, 665(C), 388–393. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.054>
- Louh, R., Reynolds, T. G., & Buchanan, R. C. (1986). Ferrite ceramics. In R. C. Buchanan (Ed.), *Ceramic materials for electronics* (3rd ed., pp. 323–376). New York: Dekker, Marcel. <https://doi.org/https://doi.org/10.1201/9781315273242>
- Ma, Y., Chen, X. M., & Lin, Y. Q. (2008). Relaxorlike dielectric behavior and weak ferromagnetism in YFeO₃ ceramics. *J. Appl. Phys.*, 124111(103), 2–5. <https://doi.org/10.1063/1.2947601>
- Macedo, B. P., Moynihan, C. T., & Bose, R. (1972). The role of ionic diffusion in polarization vitreous conductors. *Phys. Chem. Glasses*, 13, 171–179.

- Maiti, R., Basu, S., & Chakravorty, D. (2009). Synthesis of nanocrystalline YFeO₃ and its magnetic properties. *J. Magn. Magn. Mater.*, 321(2009), 3274–3277. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.05.061>
- Mallmann, E. J. J., Sombra, A. S. B., Goes, J. C., & Fechine, P. B. A. (2013). Yttrium iron garnet: properties and applications review. *Solid State Phenom.*, 202(Diffusion and Defect Data Pt.B), 65–96. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.202.65>
- Mallmann, E., Sombra, S., Góes, J. C., & Fechine, P. B. A. (2013). Yttrium iron garnet: properties and applications review. *Solid State Phenom.*, 202, 65–96. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.202.65>
- Manning, M. F., & Bell, M. E. (1940). Electrical conduction and related phenomena in solid dielectrics. *Rev. Mod. Phys.*, 12(3), 215–256. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.12.215>
- Mathur, S., Veith, M., Rapalaviciute, R., Shen, H., Goya, G. F., Filho, W. L. M., & Berquo, T. S. (2004). Molecule derived synthesis of nanocrystalline YFeO₃ and investigations on its weak ferromagnetic behavior. *Chem. Mater.*, 195(16), 1906–1913. <https://doi.org/10.1021/cm0311729>
- Mauritz, K. A. (2001). Dielectric spectroscopy. Retrieved April 7, 2019, from <https://web.archive.org/web/20010307184808/http://www.psrc.usm.edu/mauritz/dilect.html>
- McCrum, N. G., Read, B. E., & Williams, G. (1967). *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids* (1st ed.). New York: Wiley.
- McKubre, M. C. H., & Macdonald, D. D. (2005). Impedance measurement techniques and data analysis. In E. Barsoukov & J. R. Macdonald (Eds.), *Impedance spectroscopy theory, experiment, and applications* (1st ed., Vol. 177, p. 606). New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. Retrieved from

<http://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=StDjdRnT72AC&oi=fnd&pg=PR9&dq=Supersymmetry:+Theory,+Experiment,+and+Cosmology&ots=VfJ4xl4eAq&sig=sh9EfE3rqkdk6iEl0Jxpbqt9oFg>

Mcqueen, T., Huang, Q., Lynn, J. W., Berger, R. F., Klimczuk, T., Ueland, B. G., ... Cava, R. J. (2007). Magnetic structure and properties of the $S=5/2$ triangular antiferromagnet α -NaFeO₂. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 2, 1–7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.024420>

Meeke, H., Rasing, T., Wyder, P., Janner, A., & Janssen, T. (1986). Raman and infrared spectra of the incommensurate crystal Na₂CO₃. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 34(6), 4240–4254. <https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevB.34.4240>

Mikhaylova, M., Kim, D. K., Bobrysheva, N., Osmolowsky, M., Semenov, V., Tsakalacos, T., & Mamoun Muhammed. (2004). Superparamagnetism of magnetite nanoparticles: dependence on surface modification. *Langmuir*, 20, 2472–2477. <https://doi.org/10.1021/la035648e>

Minh, N. Q. (1993). Ceramic fuel cells. *J. Am. Ceram. Soc.*, 76(563). <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb03645.x>

Montgomery, C. G., Dicke, R. H., & Purcell, E. M. (1948). *Principles of microwave circuits*. London: The Institution of Engineering and Technology. Retrieved from https://books.google.com/books?id=Sex_282iULMC&pgis=1

Mordina, B., Tiwari, R. K., Setua, D. K., & Sharma, A. (2014). Magnetorheology of polydimethylsiloxane elastomer/FeCo₃ nanocomposite. *The Journal of Phys. Chem. C*, 118, 25684–25703. <https://doi.org/10.1021/jp507005s>

Mrlik, M., Ilcikova, M., Sedlacik, M., Mosnacek, J., Peer, P., & Filip, P. (2014). Cholesteryl-coated carbonyl iron particles with improved anti-corrosion

- stability and their viscoelastic behaviour under magnetic field. *Colloid. Polym. Sci.* <https://doi.org/10.1007/s00396-014-3245-5>
- Nasibulin, A. G., Simas, R., Jiang, H., Tian, Y., Mudimela, P. R., Shandakov, S. D., ... Kauppinen, E. I. (2009). Simple and rapid synthesis of ambient conditions α -Fe₂O₃ nanowires under ambient conditions. *Nano Res.*, 2, 373–379. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s12274-009-9036-5>
- Nazlan, R., Ismail, I., Hashim, M., Kanagesan, N., & MohdSaidin, N. (2014). Complex permeability, Curie temperature and activation energy as a function of microstructure evolution in a mechanically alloyed Y₃Fe₅O₁₂ single-sample. *Aust. J. Basic Appl. Sci.*, 8(3), 474–482.
- Ngai, K. L. (2003). An extended coupling model description of the evolution of dynamics with time in supercooled liquids. *J. Phys.: Condens. Matter*, 15, S1107–S1125. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/11/332>
- Ngai, K. L., Rendell, R. W., & Plazek, D. J. (1991). Couplings between the cooperatively rearranging regions of the Adam–Gibbs theory of relaxations in glass-forming liquids. *J. Chem. Phys.*, 94(4), 3018. <https://doi.org/10.1063/1.459825>
- Nofal, O. M., & Zihlif, A. M. (2010). Dielectric and AC conductivity of rockwool fibers polystyrene composites. *J. Reinf. Plast. Compos.*, 29(17), 2636–2646. <https://doi.org/10.1177/0731684409357258>
- Ouardad, S., Deffieux, A., & Peruch, F. (2012). Polyisoprene synthesized via cationic polymerization: state of the art. *Pure Appl. Chem.*, 84(10), 2065–2080. <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-12-02-05>
- Palm, A. (1951). Raman Spectrum of polystyrene. *J. Phys. Chem.*, 55(8), 1320–1324. <https://doi.org/10.1021/j150491a005>
- Papaioannou, J. C., Patermarakis, G. S., & Karayianni, H. S. (2005). Electron

- hopping mechanism in hematite (α -Fe₂O₃). *J. Phys. Chem. Solids*, 66, 839–844.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2004.11.002>
- Patterson, A. L. (1939). The Scherrer formula for X-ray particle size determination. *Phys. Rev.*, 56, 978–982. <https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>
- Pechini, M. P. (1967). *US Pat. 3330697. US Patent 3330697. USA.*
- Pena, M. A., & Fierro, J. L. G. (2001). Chemical structures and performance of perovskites oxides. *Chem. Rev.*, 101, 1981–2017.
<https://doi.org/10.1021/cr980129f>
- Pullar, R. C. (2012). Hexagonal ferrites: a review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. *Prog. Mater Sci.*, 57(7), 1191–1334.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.04.001>
- Rajendran, M., Deka, S., Joy, P. A., & Bhattacharya, A. K. (2006). Size-dependent magnetic properties of nanocrystalline yttrium iron garnet powders. *J. Magn. Magn. Mater.*, 301, 212–219. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.06.027>
- Rao, K. J. (2002). *Structural chemistry of glasses*. Elsevier.
- Razak, J. A., Sufian, S., Ku Shaari, K. Z., Puspitasari, P., Hoe, T. K., & Yahya, N. (2012). Synthesis, characterization and application of Y₃Fe₅O₁₂ nanocatalyst for green production of NH₃ using magnetic induction method (MIM). *AIP Conf. Proc.*, 1482, 633–638. <https://doi.org/10.1063/1.4757548>
- Rearick, T. M., Catchen, G. L., & Adams, J. M. (1993). Combined magnetic-dipole and electric-quadrupole hyperfine interactions in rare-earth orthoferrite ceramics. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 48(1), 224–238.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.224>
- Reddy, P., & Rao, T. (1982). Dielectric behaviour of mixed Li-Ni ferrites at low frequencies. *J. Less-Common Met.*, 86, 255–261.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-5088\(82\)90211-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-5088(82)90211-9)

- Reis, M. (2013). *Fundamentals of magnetism* (1st ed.). Brazil: Elsevier.
- Richert, R., & Blumen, A. (1994). Disordered systems and relaxation. In R. Richert & A. Blumen (Eds.), *Disordered Effects on Relaxation Processes*. Berlin: Springer-Verlag.
- Richert, Ranko, Agapov, A., & Sokolov, A. P. (2011). Appearance of a debye process at the conductivity relaxation frequency of a viscous liquid. *J. Chem. Phys.*, 134(10). <https://doi.org/10.1063/1.3565481>
- Romers, C., Rooymans, C. J. M., & Graaf, R. a. G. (1967). The preparation, crystal structure and magnetic properties of Na₃Fe₅O₉. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 22, 766–771. <https://doi.org/10.1107/S0365110X67001537>
- Rothschild, A., Menesklou, W., Tuller, H. L., & Ivers-Tiffée, E. (2006). Electronic structure, defect chemistry, and transport properties of SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-y} solid solutions. *Chem. Mater.*, 18(16), 3651–3659. <https://doi.org/10.1021/Cm052803x>
- Rubinger, C. P. L., Gouveia, D. X., Nunes, J. F., Salgueiro, C. C. M., Paiva, J. A. C., Graça, M. P. F., ... Costa, L. C. (2007). Microwave dielectric properties of NiFeO₄ nanoparticles ferrites. *Microwave Opt. Technol. Lett.*, 49(6), 1341–1343. <https://doi.org/10.1002/mop>
- S., K., A., B., Y., K., P., K., & K., G. (2014). Structural and magnetic studies of Y₃Fe_{5-5x}Mo_{5x}O₁₂. *J. Magn. Magn. Mater.*, 369, 14–22. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.06.018>
- Saiter, J. M., Grenet, J., Dargent, E., Saiter, A., & Delbreilh, L. (2007). Glass transition temperature and value of the relaxation time at T_g in vitreous polymers. *Macromol. Symp.*, 258(1), 152–161. <https://doi.org/10.1002/masy.200751217>
- Schadler, L. S., Roy, M., Nelson, J. K., MacCrone, R. K., & Schadler, L. S. (2005).

- Polymer nanocomposite dielectrics-the role of the interface polymer. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 12(September 2005), 629–643. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2005.1511089>
- Schonhals, A. (2003). Molecular dynamics in polymer model systems. In *Broadband dielectric spectroscopy of polymeric materials*. Germany: Springer.
- Schonhals, A., & Kremer, F. (2003). Analysis of dielectric spectra. In *Broadband dielectric spectroscopy of polymeric materials*. Germany: Springer.
- Serghei, A., Tress, M., Sangoro, J. R., & Kremer, F. (2009). Electrode polarization and charge transport at solid interfaces. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 80(18), 1–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.184301>
- Setaram. (1999). DSC 131 - Commissioning/Utilisations. Setaram.
- Shebanova, O. N., & Lazor, P. (2003). Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe₂O₄): a new assignment for the vibrational spectrum. *J. Solid State Chem.*, 174, 424–430. [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00294-9](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00294-9)
- Shen, H., Xu, J., Jin, M., & Jiang, G. (2012). Influence of manganese on the structure and magnetic properties of YFeO₃ nanocrystal. *Ceram. Int.*, 38, 1473–1477. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.09.030>
- Shinyama, K, & Fujita, S. (2003). Study on the electrical properties of a biodegradable plastic. In *Proceedings of the 7th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials* (pp. 707–710).
- Shinyama, Katsuyoshi, & Fujita, S. (2008). The effects of plasticizer on the mechanical and electrical characteristics of PLA. In *Proceedings of 2008 International Symposium on Electrical Insulating* (pp. 267–270).
- Shirsath, S. E., Kadam, R. H., Gaikwad, A. S., Ghasemi, A., & Morisako, A. (2011). Effect of sintering temperature and the particle size on the structural and magnetic properties of nanocrystalline Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄. *J. Magn. Magn. Mater.*,

323, 3104–3108. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.06.065>

Shitre, A. R., Kawade, V. B., Bichile, G. K., & Jadhav, K. M. (2002). X-ray diffraction and dielectric study of $\text{CoCo}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ferrite system. *Mater. Lett.*, *56*, 188–193.

Silva, L. F., Bernardi, M. I. B., Maia, L. J. Q., Frigo, G. J. M., & Mastelaro, V. R. (2009). Synthesis and thermal decomposition of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.1$) powders obtained by the polymeric precursor method. *J. Therm. Anal. Calorim.*, *97*(1), 173–177. <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0241-y>

Singh, A. K., Goel, T. C., Mendiratta, R. G., Thakur, O. P., & Prakash, C. (2002). Dielectric properties of Mn-substituted Ni–Zn ferrites. *J. Appl. Phys.*, *91*, 6626–6630. <https://doi.org/10.1063/1.1470256>

Singhal, S., & Chandra, K. (2010). Cation distribution in lithium ferrite (LiFe_5O_8) prepared via aerosol route. *J. Electromagn. Anal. Appl.*, *02*(01), 51–55. <https://doi.org/10.4236/jemaa.2010.21008>

Skomski, R., & Coey, J. M. D. (1999). *Permanent magnetism*. (Taylor & Francis, Ed.). Bristol: Institute of Physics Publishing Ltd.

Smith, E., & Dent, G. (2005). *Modern Raman spectroscopy - A practical approach*. USA: John Wiley & Sons, Ltd.

Smith, I. K., Andrews, S. R., Williams, G., & Holmes, P. a. (1997). Bulk thermal polymerisation of diethylene glycol bis(allyl carbonate) as studied by dielectric relaxation spectroscopy. *J. Mater. Chem.*, *7*(2), 203–209. <https://doi.org/10.1039/a606296b>

Snelling, E. C. (1988). *Soft ferrites properties and applications* (2nd. ed.). London: Butterwoeth & Co. (Publishers) Ltd.

Soreto, S., Graça, M., Valente, M., Graça, M., Valente, M., & Costa, L. (2017). Lithium ferrite: synthesis, structural characterization and electromagnetic

- properties. In P. M. Seehra (Ed.), *Magnetic spinels - synthesis, properties and applications* (1st ed., pp. 31–50). InTech. <https://doi.org/10.5772/67034>
- Srivastava, M., Layek, S., Singh, J., Kumar, A., Verma, H. C., Ojha, A. K., ... Hee, J. (2014). Synthesis, magnetic and Mössbauer spectroscopic studies of Cr doped lithium ferrite nanoparticles. *J. Alloys Compd.*, 591, 174–180. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.12.180>
- Stauffer, D., & Anthony, A. (1992). *Introduction to percolation theory*. London: Taylor and Francis.
- Suryanarayana, C., & Grant Norton, M. (1998). *X-Ray diffraction a practical approach* (1st ed.). New York: Springer Science+Business Media. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-0148-4>
- Sztaniszlav, A., Sterk, E., Fetter, L., Farkasjahnke, M., & Labar, J. (1984). Investigation of garnet formation by sintering of Y₂O₃ and Fe₂O₃. *J. Magn. Mater.*, 41, 75–78.
- Tan, Q., Irwin, P., & Cao, Y. (2006). Advanced dielectrics for capacitors. *IEEJ Trans. Fundam. Mater.*, 126(11), 1153–1159. <https://doi.org/10.1541/ieejfms.126.1153>
- Teixeira, S. S., Graça, M. P. F., & Costa, L. C. (2012). Dielectric, morphological and structural properties of lithium ferrite powders prepared by solid state method. *J. Non-Cryst. Solids*, 358(16), 1924–1929. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.06.003>
- Teixeira, S. S., Graça, M. P. F., Costa, L. C., & Valente, M. a. (2014). Study of the influence of thermal treatment on the magnetic properties of lithium ferrite prepared by wet ball-milling using nitrates as raw material. *Mater. Sci. Eng., B*, 186, 83–88. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2014.03.008>
- Terada, N., Khalyavin, D. D., Manuel, P., Tsujimoto, Y., Knight, K., Radaelli, P. G., ... Kitazawa, H. (2012). Spiral-spin-driven ferroelectricity in a multiferroic

- delafossite AgFeO₂. *Phys. Rev. Lett*, 109(097203), 1–5.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.097203>
- Terada, N., Khalyavin, D. D., Perez-Mato, J. M., Manuel, P., Prabhakaran, D., Daoud-Aladine, A., ... Kitazawa, H. (2014). Magnetic and ferroelectric orderings in multiferroic α -NaFeO₂. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 89(18), 1–11. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.184421>
- Théry, J., Lejus, A. M., Briançon, M. D., & Collongues, R. (1961). No Title. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 973.
- Thongsak, K., Kunanuruksapong, R., Sirivat, A., & Lerdwijitjarud, W. (2010). Electroactive styrene–isoprene–styrene triblock copolymer: Effects of morphology and electric field. *Mater. Sci. Eng., A*, 527, 2504–2509. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.01.036>
- Toby, B. H. (2006). R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? *Powder Diffr.*, 21(01), 67–70. <https://doi.org/10.1154/1.2179804>
- Valentová, H., Ilčíková, M., Czaniková, K., Špitalský, Z., Šlouf, M., Nedbal, J., & Omastová, M. (2014). Dynamic mechanical and dielectric properties of ethylene vinyl acetate/carbon nanotube composites. *J. Macromol. Sci. Part B Phys*, 53(3), 496–512. <https://doi.org/10.1080/00222348.2013.846814>
- Verkerk, M. J., Middelhuis, B. J., & Burggraaf, A. J. (1982). Effect of grain boundaries on the conductivity of high-purity ZrO₂-Y₂O₃ ceramics. *Solid State Ionics*, 6.
- Verma, S., & Joy, P. A. (2005a). Magnetic properties of superparamagnetic lithium ferrite nanoparticles. *J. Appl. Phys.*, 98(12), 124312. <https://doi.org/10.1063/1.2149493>
- Verma, S., & Joy, P. A. (2005b). Magnetic properties of superparamagnetic lithium ferrite nanoparticles. *J. Appl. Phys.*, 98(124312), 1–9.

<https://doi.org/10.1063/1.2149493>

- Verma, S., Karande, J., Patidar, A., & Joy, P. A. (2005). Low-temperature synthesis of nanocrystalline powders of lithium ferrite by an autocombustion method using citric acid and glycine. *Mater. Lett.*, *59*, 2630–2633. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.04.005>
- Vicioso, M. T., Rodrigues, C., Ferna, S., Mano, O. F., Dionisio, M., & Duarte, M. T. (2007). Dielectric and thermal characterization of low density ethylene/10-undecen-1-ol copolymers prepared with nickel catalysts. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, *45*, 2802–2812. <https://doi.org/10.1002/polb>
- Viret, M., Rubi, D., Colson, D., Lebeugle, D., Forget, A., Bonville, P., ... Ott, F. (2012). β -NaFeO₂, a new room-temperature multiferroic material. *Mater. Res. Bull.*, *47*(9), 2294–2298. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.05.040>
- Wang, M., Wang, T., Song, S., Ma, Q., & Liu, R. (2017). Effect of sintering temperature on structural, dielectric, and magnetic properties of multiferroic YFeO₃ ceramics fabricated by spark plasma sintering. *Materials*, *10*(3), 267. <https://doi.org/10.3390/ma10030267>
- Wang, W. W., Zhu, Y. J., & Ruan, M. L. (2007). Microwave-assisted synthesis and magnetic property of magnetite and hematite nanoparticles. *J. Nanopart. Res.*, *9*, 419–426. <https://doi.org/10.1007/s11051-005-9051-8>
- Wang, X., Shi, Z., Yao, S., Liao, F., Ding, J., & Shao, M. (2014). Gamma ray irradiated AgFeO₂ nanoparticles with enhanced gas sensor properties. *J. Solid State Chem.*, *219*(3), 228–231. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.07.024>
- Watanable, H., & Fukase, M. (1961). Weak Ferromagnetism in β -NaFeO₂. *J. Phys. Soc. Jpn.*, *16*(6), 1181–1184. <https://doi.org/https://doi.org/10.1143/JPSJ.16.1181>
- West, A. R. (1974). NaAlO₂ and NaFeO₂ polymorphism. *Nature*, *249*. <https://doi.org/10.1038/249245a0>

- Williams, G., McCrum, N., & Read, B. (1967). *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*. *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*. New York: Wiley.
- Williams, Graham, & Watts, D. C. (1970). Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function. *Trans. Faraday Soc.*, 66(1), 80:85. <https://doi.org/10.1039/tf9706600080>
- Wolska, E., Piszora, P., Nowicki, W., & Darul, J. (2001). Vibrational spectra of lithium ferrites: infrared spectroscopic studies of Mn-substituted LiFe₅O₈. *Int. J. Inorg. Mater.*, 3, 503–507. [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(01\)00069-1](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(01)00069-1)
- Woolfson, M. M. (1997). *An introduction to X-ray crystallography*. Cambridge University Press.
- Wu, L., Yu, J. C., Zhang, L., Wang, X., & Li, S. (2004). Selective self-propagating combustion synthesis of hexagonal and orthorhombic nanocrystalline yttrium iron oxide. *J. Solid State Chem.*, 177, 3666–3674. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.06.020>
- Wu, Y. J., Gao, Y., & Chen, X. M. (2007). Dielectric relaxations of yttrium iron garnet ceramics over a broad temperature range. *Appl. Phys. Lett.*, 91(092912), 1–4. <https://doi.org/10.1063/1.2780116>
- Wubbenhorst, M., & Turnhout, J. Van. (2002). Analysis of complex dielectric spectra . I . One-dimensional derivative techniques and three-dimensional modelling. *J. Non-Cryst. Solids*, 305, 40–49. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01086-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01086-4)
- Xu, H., Teng, C., & Yu, M. (2006). Improvements of thermal property and crystallization behavior of PLLA based multiblock copolymer by forming stereocomplex with PDLA oligomer. *Polymer*, 47, 3922–3928. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.03.090>

- Yamane, H., & Sasai, K. (2003). Effect of the addition of poly (D-lactic acid) on the thermal property of poly (L-lactic acid). *Polymer*, 44, 2569–2575. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00092-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00092-2)
- Yanase, I., Kameyama, A., & Kobayashi, H. (2010). CO₂ absorption and structural phase transition of α -LiFeO₂. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 118(1), 48–51. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.118.48>
- Yang, H., Yang, Y., Lin, Y., & Liu, M. (2013). Preparation and electromagnetic properties of in-situ Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃/YFeO₃ composites. *Ceram. Int.*, 39(6), 7235–7239. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.01.055>
- Zafar, M., & Munshi, A. (2003). *US 6,645,675 B1*. USA.
- Zallen, R. (2004). *The physics in amorphous solids*. New York: Wiley.
- Zhao, X., Sánchez, B. M., Dobson, P. J., & Grant, P. S. (2011). The role of nanomaterials in redox-based supercapacitors for next generation energy storage devices. *Nanoscale Adv.*, 3(3), 839–855. <https://doi.org/10.1039/c0nr00594k>
- Zheng, R. K., Gu, H., Xu, B., & Zhang, X. X. (2006). The origin of the non-monotonic field dependence of the blocking temperature in magnetic nanoparticles. *J. Phys.: Condens. Matter*, 18(26), 5905–5910. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/26/010>
- Zhou, B., Zhou, J., Zhang, Z., Hu, T., Yang, L., & Lin, G. (2018). Dielectric characterizations and heating behavior of siderite in microwave field. *Mater. Res. Express*, 5(10). <https://doi.org/https://doi.org/10.1088/2053-1591/aad9b2>