

THE  
GREAT  
WORLD  
OF

# NANOTECHNOLOGY

**Marcos Augusto de Lima Nobre**  
(Organizador)



**EDITORA  
ARTEMIS**  
2020

THE  
GREAT  
WORLD  
OF  
**NANOTECHNOLOGY**

**Marcos Augusto de Lima Nobre**  
**(Organizador)**

 **EDITORA  
ARTEMIS**  
2020

2020 by Editora Artemis  
Copyright © Editora Artemis  
Copyright do Texto © 2020 Os autores  
Copyright da Edição © 2020 Editora Artemis  
**Edição de Arte:** Bruna Bejarano  
**Diagramação:** Helber Pagani de Souza  
**Revisão:** Os autores



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição *Creative Commons*.  
Atribuição 4.0 Internacional (CC BY 4.0).

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores. Permitido o download da obra e o compartilhamento, desde que sejam atribuídos créditos aos autores, e sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

**Editora Chefe:**

Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Antonella Carvalho de Oliveira

**Editora Executiva:**

Viviane Carvalho Mocellin

**Organizador:**

Marcos Augusto de Lima Nobre

**Bibliotecário:**

Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422

**Conselho Editorial:**

Prof. Dr. Adalberto de Paula Paranhos, Universidade Federal de Uberlândia

Prof.<sup>ª</sup> Dr.<sup>ª</sup> Amanda Ramalho de Freitas Brito, Universidade Federal da Paraíba

Prof.<sup>ª</sup> Dr.<sup>ª</sup> Angela Ester Mallmann Centenaro, Universidade do Estado de Mato Grosso

Prof.<sup>ª</sup> Dr.<sup>ª</sup> Carmen Pimentel, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Prof.<sup>ª</sup> Dr.<sup>ª</sup> Catarina Castro, Universidade Nova de Lisboa, Portugal

Prof.<sup>ª</sup> Dr.<sup>ª</sup> Cláudia Neves, Universidade Aberta de Portugal

Prof. Dr. Cleberton Correia Santos, Universidade Federal da Grande Dourados

Prof. Dr. Eduardo Eugênio Spers, Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Eloi Martins Senhoras, Universidade Federal de Roraima

Prof.<sup>ª</sup> Dr.<sup>ª</sup> Elvira Laura Hernández Carballido, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México

Prof.<sup>ª</sup> Dr.<sup>ª</sup> Emilas Darlene Carmen Lebus, Universidad Nacional del Nordeste/ Universidad Tecnológica Nacional, Argentina

Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass, Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Prof.<sup>ª</sup> Dr.<sup>ª</sup> Iara Lúcia Tescarollo Dias, Universidade São Francisco

Prof. Dr. Ivan Amaro, Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Prof.<sup>ª</sup> Dr.<sup>ª</sup> Ivânia Maria Carneiro Vieira, Universidade Federal do Amazonas

Prof. Me. Javier Antonio Albornoz, University of Miami and Miami Dade College, USA

Prof. Dr. Joaquim Júlio Almeida Júnior, UniFIMES - Centro Universitário de Mineiros

Prof. Dr. Juan Diego Parra Valencia, Instituto Tecnológico Metropolitano de Medellín, Colômbia  
Prof. Dr. Júlio César Ribeiro, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Prof. Dr. Leinig Antonio Perazolli, Universidade Estadual Paulista  
Prof.ª Dr.ª Livia do Carmo, Universidade Federal de Goiás  
Prof.ª Dr.ª Luciane Spanhol Bordignon, Universidade de Passo Fundo  
Prof. Dr. Marcos Augusto de Lima Nobre, Universidade Estadual Paulista  
Prof.ª Dr.ª Maria Aparecida José de Oliveira, Universidade Federal da Bahia  
Prof.ª Dr.ª Maria do Céu Caetano, Universidade Nova de Lisboa, Portugal  
Prof.ª Dr.ª Maria do Socorro Saraiva Pinheiro, Universidade Federal do Maranhão  
Prof.ª Dr.ª Mauriceia Silva de Paula Vieira, Universidade Federal de Lavras  
Prof.ª Dr.ª Odara Horta Boscolo, Universidade Federal Fluminense  
Prof.ª Dr.ª Patrícia Vasconcelos Almeida, Universidade Federal de Lavras  
Prof. Dr. Rodrigo Marques de Almeida Guerra, Universidade Federal do Pará  
Prof. Dr. Sergio Bitencourt Araújo Barros, Universidade Federal do Piauí  
Prof. Dr. Sérgio Luiz do Amaral Moretti, Universidade Federal de Uberlândia  
Prof. Dr. Turpo Gebera Osbaldo Washington, Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, Peru  
Prof. Dr. Valter Machado da Fonseca, Universidade Federal de Viçosa  
Prof.ª Dr.ª Vanessa Bordin Viera, Universidade Federal de Campina Grande  
Prof. Dr. Wilson Noé Garcés Aguilar, Corporación Universitaria Autónoma del Cauca, Colômbia

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
(eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)**

G786 The great world of nanotechnology / Organizador Marcos Augusto Lima Nobre. – Curitiba, PR: Artemis, 2020.

Formato: PDF  
Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader  
Modo de acesso: World Wide Web  
Inclui bibliografia  
Edição bilíngue  
ISBN 978-65-87396-17-0  
DOI: 10.37572/EdArt\_170251020

1. Nanociência. 2. Nanotecnologia. I. Nobre, Marcos Augusto Lima.

CDD 620.5

**Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422**

## APRESENTAÇÃO

O mundo em escala dos nanômetros tem-se mostrado cada vez mais presente no cotidiano. Em qualquer área encaixamos o nano, e muitas palavras têm sido criadas com o prefixo nano. Algo que exiba uma de suas dimensões na escala de um bilionésimo de metro pertence a este universo, que de forma gradual tem alcançado a ciência e a tecnologia. A nanociência e nanotecnologia têm modificado tintas, tecidos, metais, cerâmicas, polímeros a compreensão dos minérios e minerais, por fim criando a necessidade de cursos para otimizar a compreensão de seus conceitos aplicados a engenharia, a medicina e áreas correlatas. O mundo dos “nano” tem alcançado as ligas metálicas, os argilominerais, o ensino aplicado, a mecânicas dos fluidos e pós cerâmicos funcionais com partículas com tão baixa densidade que podem ser consideradas apenas casca. Cada um destes tópicos está sendo desenvolvido neste exato momento para ganharmos durabilidade, novos materiais mais fortes, mas com menos peso, novas técnicas de ensino para conceitos novos e inovadores, transporte mais eficiente de combustíveis e biocombustíveis em linhas e dutos cada vez menores e pós nanométricos funcionais capazes de acelerar reações químicas. Este livro traz um conjunto de textos abordando diversos aspectos dos conceitos materiais em escala dos nanômetros.

Desejo a todos uma excelente leitura!!

Marcos Augusto de Lima Nobre

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>1</b>
PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO INTERMETÁLICO TERMOELÉTRICO TINISN	
Ernest Pedroza Araujo Silva	
Daniela Menegon Triches	
<b>DOI 10.37572/EdArt_1702510201</b>	
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>11</b>
MICROSTRUCTURAL AND RHEOLOGICAL CHARACTERIZATIONS OF A CLAY MINERAL FROM THE SOUTHWEST REGION OF THE BRAZILIAN STATE OF SÃO PAULO FOR APPLICATION IN NANOCOMPOSITES	
Delia do Carmo Vieira	
Felipe Ferreira Lopes	
Rebeca Abreu Nascimento	
Alessandra Stevanato	
Elisângela Corradini	
Janksyn Bertozzi	
<b>DOI 10.37572/EdArt_1702510202</b>	
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>28</b>
ANALYSIS OF THE EFFECTIVENESS OF DISTANCED LEARNING STRATEGIES FOR NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY SUBJECTS APPLIED TO HEALTH SCIENCES	
Jackeline Neres Bellucci	
Felipe Silva Bellucci	
Gilberto Lacerda Santos	
<b>DOI 10.37572/EdArt_1702510203</b>	
<b>CAPÍTULO 4</b> .....	<b>40</b>
SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS NANOESTRUTURADAS OCAS	
Marcos Augusto Lima Nobre	
Felipe Silva Bellucci	
Silvania Lanfredi	
<b>DOI 10.37572/EdArt_1702510204</b>	
<b>CAPÍTULO 5</b> .....	<b>48</b>
EFEITOS DE NANOESTRUTURAS DE GRAFITE SOBRE A VISCOSIDADE DE BLENDDAS DIESEL-S10 E BIODIESEL	
Túlio Begena Araújo	
Marcos Augusto Lima Nobre	
<b>DOI 10.37572/EdArt_1702510205</b>	

<b>CAPÍTULO 6</b> .....	<b>59</b>
FENÔMENO DE CONTORNO DE NANOGRÃO EM MICROESTRUTURAS NANOMÉTRICAS CERÂMICAS	
Marcos Augusto Lima Nobre Silvania Lanfredi	
<b>DOI 10.37572/EdArt_1702510206</b>	
<b>CAPÍTULO 7</b> .....	<b>71</b>
SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITO CERÂMICO DE ZIRCÔNIA-HIDROXIAPATITA	
Carolina Cury Lopes Fabiana Barbara Piveta Flores Fabíola Stahlke Prado Ana Júlia Machado Merino Alejandra Hortencia Miranda González	
<b>DOI 10.37572/EdArt_1702510207</b>	
<b>SOBRE O ORGANIZADOR</b> .....	<b>80</b>
<b>ÍNDICE REMISSIVO</b> .....	<b>81</b>

## FENÔMENO DE CONTORNO DE NANOGRÃO EM MICROESTRUTURAS NANOMÉTRICAS CERÂMICAS

Data de submissão: 25/07/2020

Data de aceite: 18/10/2020

### Marcos Augusto Lima Nobre

Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista – FCT/UNESP, Departamento de Física, Presidente Prudente – SP,  
<http://orcid.org/0000-0003-4843-3975>

### Silvania Lanfredi

Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista – FCT/UNESP, Departamento de Química e Bioquímica, Presidente Prudente – SP,  
<http://lattes.cnpq.br/0239752189917951>

**RESUMO:** Frequência de relaxação de contorno de nanogrãos têm sido investigadas em temperaturas criogênicas em cerâmica de  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  com microestrutura nanométrica. O desenvolvimento de microestrutura nanométrica resulta no aumento da contribuição de contorno de grão para a resposta dielétrica. O processo de determinação de frequência de relaxação associada ao contorno de nanogrãos por deconvolução da parte imaginária da impedância é proposto.

**PALAVRAS-CHAVE:** Nanotecnologia, nanoestruturas, nanogrão, cerâmica de  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ .

### NANOGRAIN BOUNDARY PHENOMENON IN CERAMIC NANOMETRIC CERAMIC MICROSTRUCTURE

**ABSTRACT:** Nanograin boundary relaxation-frequency phenomenon at cryogenic temperatures of  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  ceramic with microstructure based on nanosized grains has been investigated. The presence of nanosized microstructure results in an increasing of “grain boundary” contribution dielectric response. A process to derive the nanograin relaxation frequency assigned to nanograins boundary from deconvolution of the Imaginary component of impedance is discussed.

**KEYWORDS:** Nanotechnology, nanostructures, nanograins,  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  ceramic.

### 1. INTRODUÇÃO

Compostos à base de nióbio e metais alcalinos e alcalinos terrosos vêm sendo considerados um dos mais promissores entre os materiais ferroelétricos. Entre esses compostos destaca-se o niobato de estrôncio e potássio,  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ , de estrutura tungstênio bronze e simetria tetragonal. No entanto, somente nos últimos anos esses materiais têm atraído atenção. Este fato sugere que existe um potencial

para a descoberta de novos materiais ferroelétricos. Não somente o desenvolvimento de novos materiais é relevante, mas o monitoramento das propriedades destes materiais em escalas nanométricas é fundamental. Tal aspecto é relevante para o *design* de propriedades e, novas tecnologias envolvendo cerâmicas nanométricas e/ou nanoestruturadas, capacitores multicamadas, compósitos polímero-cerâmica.

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

A estrutura tungstênio bronze (TB) pertence a uma importante classe de materiais ferroelétricos, de uma série de compostos isentos de chumbo. Esta estrutura TB tem a capacidade de arranjar cátions de diferentes raios iônicos e diferentes valências ao longo de seus sítios intersticiais (Magneli, 1949). A estrutura TB consiste em uma matriz complexa de octaedros distorcidos BO<sub>6</sub>, de forma a gerar cavidades e/ou sítios cristalográficos denominados A, B e C, onde estes correspondem aos sítios pentagonais, tetragonais e trigonais, respectivamente (Abrahams et al., 1971; Tribotte et al., 1998; Lanfredi et al. 2004).

A estrutura TB pode ser descrita pela fórmula geral (A1)<sub>2</sub>(A2)<sub>4</sub>C<sub>4</sub>(B1)<sub>2</sub>(B2)<sub>8</sub>O<sub>30</sub>. De forma que, (A1), (A2), respectivamente, 12 e 15 coordenações interatômicas, sendo os sítios C tipicamente vacantes. Os sítios (B1) e (B2) são sítios resultantes de dois tipos de distorção dos octaedros do BO<sub>6</sub>.

A estrutura do tipo TB permite a substituição de uma grande variedade de cátions nos sítios A1, A2, em particular metais alcalinos e alcalino-terrosos. Outras substituições, baseadas no metal de transição, são viáveis nos sítios (B1) e (B2). O tamanho e tipo de substituição de íons em diferentes sítios da estrutura têm um efeito significativo nas suas propriedades dielétricas (Lanfredi et al., 2012).

O niobato de estrôncio e potássio tem se destacado por apresentar várias propriedades como ferroelétricas, dielétricas, piezoelétrica, alta polarização (Shanming et al., 2008; Lanfredi et al. 2014), além de possuir propriedades eletro-óptica, catalítica e fotocatalíticas (Matos et al., 2017).

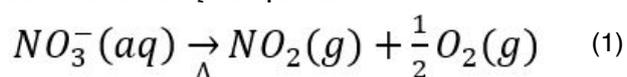
Este trabalho reporta sobre a estabilidade térmica estrutural do pó de K<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> investigada por difração de raios X e as propriedades dielétricas de permissividade em temperaturas criogênicas da cerâmica de K<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> com microestrutura baseada em grãos nanométricos. As correlações entre a histerese térmica da permissividade dielétrica e as transições de fase não estruturais são estabelecidas.

## 2 . SÍNTESE DO PÓ DE NIOBATO PELO MÉTODO POLIOL MODIFICADO

O Método Poliol Modificado (Lanfredi et al., 2012) foi utilizado neste trabalho para a síntese química dos pós de niobato de estrôncio e potássio, de estequiometria  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ . Este método possibilita a síntese de pós em um número mínimo de etapas, permitindo a obtenção de pós monofásicos.

A primeira etapa consiste na mistura dos reagentes de partida e a realização de pré-calcinação, originando os pós precursores. Em seguida, os precursores obtidos são submetidos a um tratamento térmico, a fim de obter pós monofásicos e cristalinos. Para a síntese dos pós foram usados os seguintes reagentes de partida: ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), carbonato de estrôncio ( $\text{SrCO}_3$ ), carbonato de potássio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), etilenoglicol ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) e óxido de nióbio hidratado ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3,28\text{H}_2\text{O}$ ). Em um béquer de dois litros foi adicionado primeiramente o óxido de nióbio, ao qual lentamente foi gotejado ácido nítrico até dissolução. Em seguida, acrescentou-se aos poucos os carbonatos de estrôncio e de potássio e, novamente adicionou-se gotas de ácido nítrico concentrado completando um total de 9 mL do ácido.

Após a dissolução de todos os sais de partida, 100 mL de etilenoglicol foi adicionado à mistura, a qual foi submetida a aquecimento para elevar a temperatura, sem que esta ultrapassasse 423K. O aumento gradual da temperatura propiciou a liberação de um gás de cor castanho-avermelhada, devido à decomposição do grupo proveniente do ácido nítrico, semelhante a reação que se desenvolve na síntese pelo Método dos Precursores Poliméricos, ou Pechini (Pechini, 1967; Lanfredi et al., 2004). O gás observado foi o gás  $\text{NO}_2$ , formado a partir da pirólise do grupo nitrato em solução, de acordo com a reação química:



Após a liberação do gás houve a formação de um gel polimérico, que foi submetido a pré-calcinação em forno tipo câmara. Esta pré-calcinação foi realizada em duas etapas. Na primeira a temperatura foi aumentada a uma taxa de 10 K/min, a partir da temperatura ambiente até atingir 423 K, sendo mantida constante por 1 hora para eliminação de moléculas de baixa massa molecular, como vapor de água e alguns grupos orgânicos. Na segunda etapa, conservando-se a mesma taxa de aquecimento, a temperatura foi elevada até 573 K, e foi mantida por 2 horas para a eliminação parcial dos elementos não pertencentes à estequiometria das soluções sólidas, como moléculas de  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Ambas as etapas da pré-calcinação foram realizadas sob atmosfera de  $\text{N}_2(g)$  com fluxo de 300 mL/min. Em seguida, o resfriamento ocorreu sob taxa natural. Após a pré-calcinação foi obtido o pó precursor na forma de carvão poroso de cor preta, que então foi desaglomerado em almofariz de ágata e passado por peneira 325 mesh com abertura de 45  $\mu\text{m}$ . Em seguida, o pó precursor passou a exibir coloração cinza escuro e aspecto fino e homogêneo.

Posteriormente à síntese do pó precursor, este foi calcinado em um forno tipo mufla a 1423 K por 10 horas. O tratamento térmico foi realizado em uma única etapa, sob atmosfera de O<sub>2</sub> com fluxo de 300 mL/min e, o resfriamento foi alcançado à taxa natural do forno.

## 2.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO PÓ DE K<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub>

A análise estrutural do pó de K<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> obtidos foi realizada pela técnica de difração de raios X, utilizando um difratômetro SHIMADZU (modelo XRD-6000), com radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) e monocromador de grafite, operando a 40kV e 30mA, no intervalo de 5° a 80° em 2 $\theta$ , com tempo de varredura de 1,00°/min, passos de 0,02° e tempo por passo igual a 1,20 s. As fendas de divergência e espalhamento utilizadas foram de 1,00° e a fenda de recebimento de 0,30 mm.

O refinamento estrutural do K<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> foi realizado pelo método de Rietveld utilizando o programa FullProf (Carvajal, 2008) como principal ferramenta no refinamento. No refinamento, o conjunto de parâmetros variáveis foi calculado e refinado em relação aos dados fornecidos pelo difratograma experimental, sendo eles, o fator de escala, a linha de base (background), o perfil de pico, os parâmetros de rede, as posições atômicas e o fator de estrutura. Os dados obtidos, a partir do refinamento dos parâmetros estruturais, foram utilizados no programa *Diamond*, para a construção da estrutura cristalográfica do K<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub>.

## 2.2 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DA CERÂMICA DE K<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub>

Para as medidas elétricas, o pó foi prensado uniaxialmente na forma de pastilha de dimensão 8x2 mm. O compacto a verde foi sinterizado a 1553 K em ar por 2h a uma taxa de aquecimento de 2,0 K / min. A densidade relativa alcançada foi igual a 97% da densidade teórica. A microestrutura foi caracterizada em microscopia eletrônica de varredura - MEV (Zeiss DSM 962).

As medidas elétricas foram realizadas por espectroscopia de impedância ao longo de um ciclo térmico completo. Eletrodos foram depositados em ambas as faces da amostra com revestimento em pasta de platina (TR-7905 –Tanaka). Após completa evaporação do solvente, o eletrodo / cerâmica foi seco a 1073 K por 30 min. As medidas foram realizadas na faixa de frequência de 5 Hz a 13 MHz, com potencial aplicado de 500 mV, utilizando-se um Analisador de Impedância Alpha N Dielétrico de Alta Resolução da Novocontrol GmbH. A amostra foi colocada em um porta-amostras com configuração de dois eletrodos. As medidas foram realizadas desde a temperatura ambiente até 800 K, em um intervalo de 50 K, a uma taxa de aquecimento igual a 1,0 K / min em ar. Um intervalo de 30 minutos foi usado para a estabilização térmica antes de cada medição. Os dados foram plotados usando o formalismo de plano complexo orto-normalizado, gráfico  $Z'(\omega)$  versus  $Z''(\omega)$ , e analisados com o software EQUIVCRT de Boukamp.

A caracterização por espectroscopia dielétrica foi realizada na faixa de frequência de 1 kHz a 1 MHz e uma faixa de temperatura de 15K a 800 K.

A função de permissividade complexa  $\varepsilon^*(\omega)$  foi derivada a partir da função de impedância,  $Z^*(\omega)$ , dada como segue:

$$Z^*(\omega) = \sum_i^n Z_i^*(\omega) = Z_1^*(\omega) + Z_2^*(\omega) + \dots + Z_n^*(\omega) \quad (2)$$

$$Z^*(\omega) = \sum_i^n Z_i'(\omega) + j \sum_i^n Z_i''(\omega) = \sum_i^n \Re_i(Z) + j \sum_i^n \Im_i(Z) \quad (3)$$

onde  $Z^*(\omega)$  é uma resposta aparente composta pela contribuição de todos os componentes eletroativos do sistema e pode ser representada pela Eq. (2) e (3),  $n$  é o número do componente eletroativo do sistema. A resposta elétrica mais comum para  $Z^*(\omega)$  na forma de diagrama de impedância é um semicírculo que pode ser descentralizado ou não. Em geral, este semicírculo é uma resposta aparente que representa uma combinação de dois ou mais semicírculos, como exemplo, do grão e contorno de grão (Lanfredi et al., 2012).

Cada semicírculo pode ser observado no diagrama de impedância somente se a frequência de relaxação, de cada semicírculo, diferir em pelo menos duas ordens de magnitude.

Em geral, para sistemas cerâmicos policristalinos, a impedância pode ser descrita por duas contribuições eletroativas, atribuídas ao grão (G) e contorno de grão (CG). A partir da Eq. (2) determina a impedância do sistema dada pela Eq. (4):

$$Z_{\text{CERAMIC}}^*(\omega) = Z_G^*(\omega) + Z_B^*(\omega) \quad (4)$$

A partir da função de transformação  $\varepsilon_{\text{CERAMIC}}^*(\omega) = [j\omega\varepsilon_0\Lambda Z^*(\omega)]^{-1}$ , estes componentes podem estar relacionados com as transformações dadas pela Eq. (5), como segue (Nobre e Lanfredi, 2000):

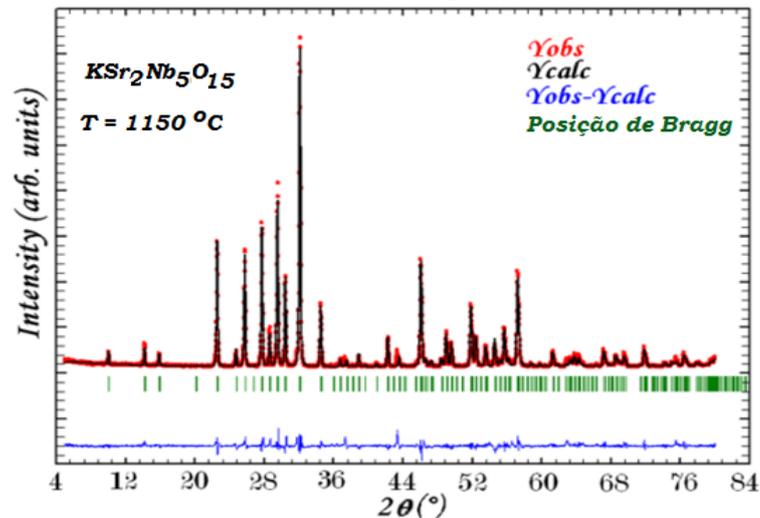
$$\varepsilon_{\text{CERAMIC}}^*(\omega) = \frac{1}{j\omega_0\Lambda Z^*(\omega)} = \begin{cases} \varepsilon'(\omega) = -\frac{1}{\Lambda\omega_0} \left( \frac{Z''(\omega)}{|Z^*|^2} \right) \\ \varepsilon''(\omega) = \frac{1}{\Lambda\omega_0} \left( \frac{Z'(\omega)}{|Z^*|^2} \right) \end{cases} \quad (5)$$

onde  $\Lambda$  representa o fator geométrico da célula,  $\omega$  representa a frequência angular ( $\omega = 2\pi f$ ),  $\varepsilon_0$  representa a constante de permissividade do vácuo ( $8,8542 \times 10^{-12}$  F/m) e  $|Z^*(\omega)|$  representa o módulo da impedância;  $\varepsilon'(\omega)$  e  $\varepsilon''(\omega)$  representam o componente real e imaginário da permissividade dielétrica complexa  $\varepsilon^*(\omega)$ , respectivamente.

## ANÁLISE ESTRUTURAL

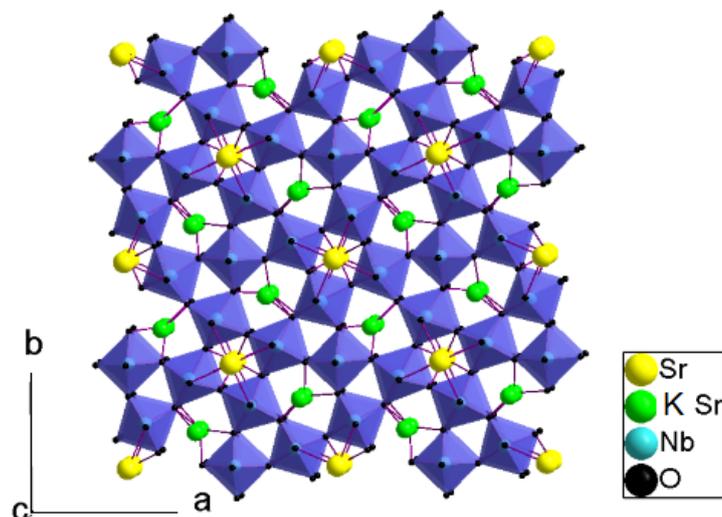
O pó nanoestruturado de  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  exibiu apenas um conjunto de linhas de difração atribuídas à estrutura tipo tungstênio bronze de simetria tetragonal. Os parâmetros estruturais do  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  foram derivados por meio de refinamento estrutural pelo método de Rietveld. O gráfico de Rietveld para o  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  é mostrado na Figura 1.

Figura 1: Gráfico de Rietveld do pó de  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  obtido a 1150 °C por 10h.



O melhor ajuste teórico foi obtido com o grupo espacial  $P4bm$ , que é compatível com a regra de existência  $[(0\ k\ l)\ k = 2n]$ , onde o sítio tetragonal foi ocupado pelo cátion  $\text{Sr}^{2+}$  e o sítio pentagonal foi adotado como sendo estatisticamente ocupado pelos cátions  $\text{K}^+$  e  $\text{Sr}^{2+}$ . O sítio trigonal foi considerado vacante. Dois sítios octaédricos não equivalentes são ocupados por cátions  $\text{Nb}^{5+}$  denominados como Nb (1) e Nb (2) (Lanfredi et al., 2004). A Figura 2 mostra a representação gráfica da célula unitária do pó de  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  obtido a 1150 °C por 10h.

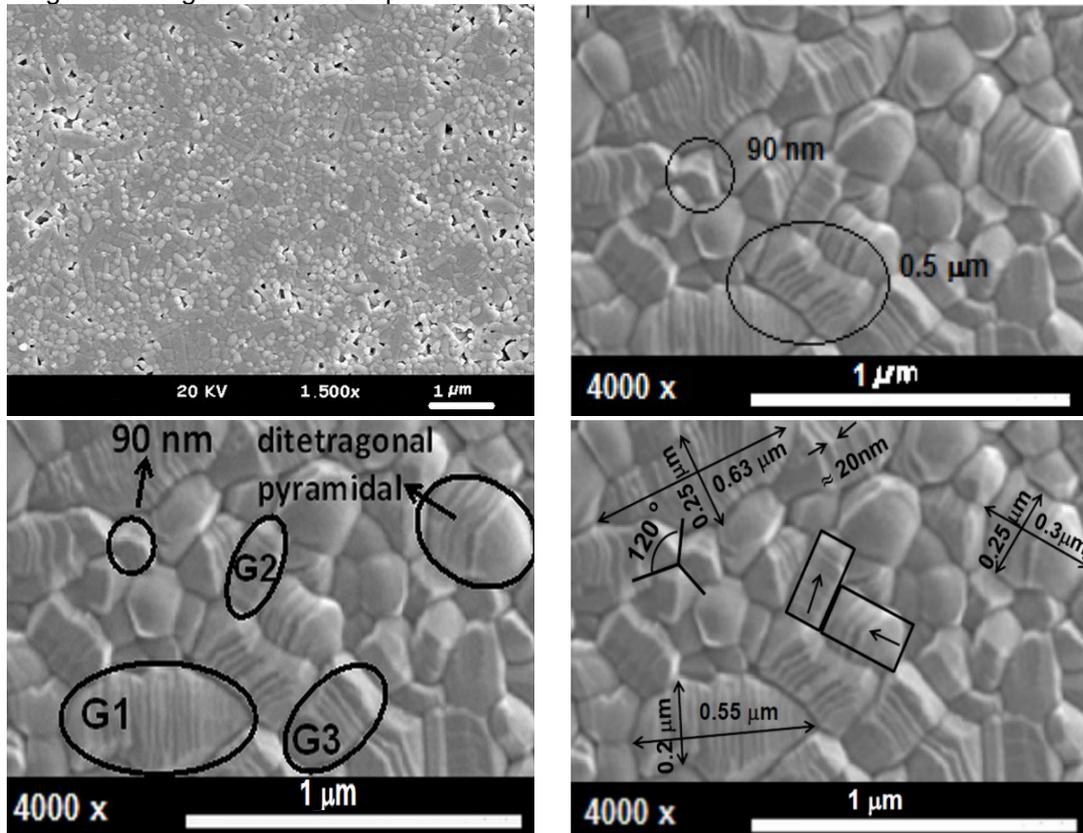
Figura 2: Estrutura Tungstênio Bronze do pó de  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  obtido a 1150 °C por 10h.



## ANÁLISE MICROESTRUTURAL

A Figura 3 mostra a imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da cerâmica de  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  sinterizada a 1553 K por 2 h.

Figura 3: Imagem de Microscopia eletrônica de varredura da cerâmica nanoestruturada.

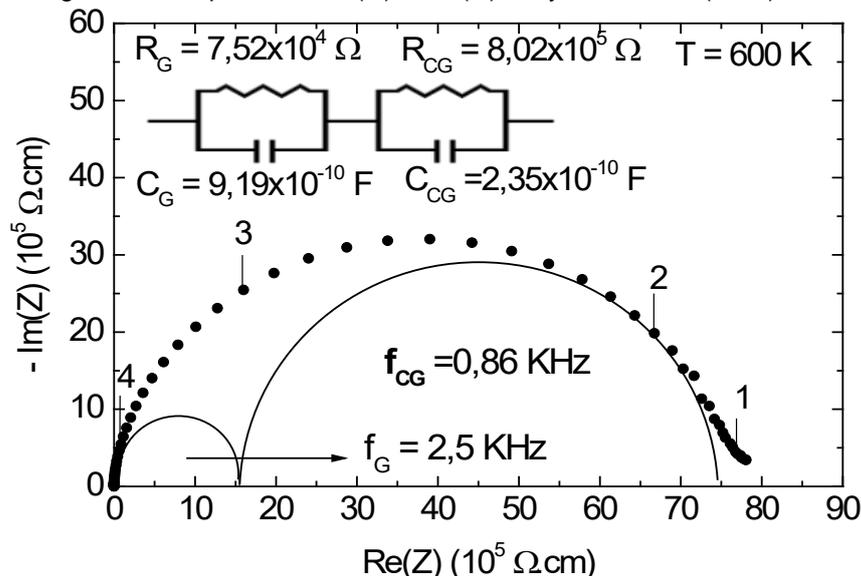


A microestrutura mostra poucos poros e grãos nanométricos. A inserção mostra uma região expandida da Figura 3, que exibe alguns grãos com crescimento anisotrópico, uma vez que a taxa de crescimento na direção do eixo  $c$  [001] é mais rápida do que na direção do eixo  $a$ , resultando em um crescimento anisotrópico e deslocamento de grãos, como pode ser observado em G1, G2 e G3. Observa-se também que grãos são formados por uma subestrutura de próximo a 20 nm. A formação dessas subestruturas se deve ao deslocamento de grãos que pode ser observado ao longo de grãos de  $0,3 \mu\text{m}$  (300 nm),  $0,55 \mu\text{m}$  (550 nm) e  $0,63 \mu\text{m}$  de comprimento e  $0,20 \mu\text{m}$  (200 nm) e  $0,25 \mu\text{m}$  (250 nm) de largura. Tal subestrutura parece ser gerada por forças perpendiculares aos eixos  $c$ , o que leva ao fenômeno de clivagem.

## ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ELÉTRICA

A Figura 4 mostra o diagrama de impedância obtido a 600 K da cerâmica de  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  e o seu ajuste teórico.

Figura 4: Diagrama de impedância  $Z'(\omega)$  vs  $Z''(\omega)$  e ajuste teórico (linha), medida a 600 K.

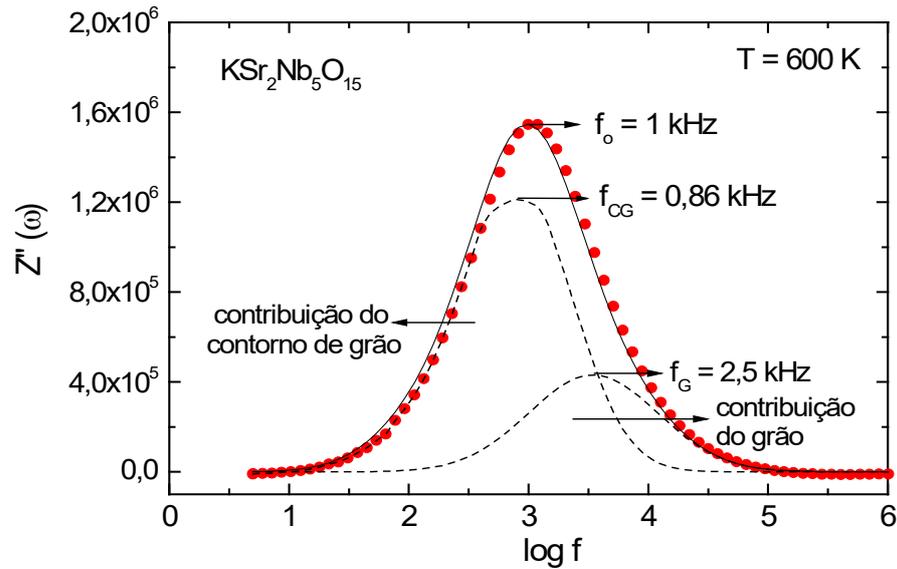


De acordo com a Figura 4, os pontos do gráfico representam os dados experimentais, enquanto a linha contínua representa o ajuste teórico via circuitos elétricos equivalentes. A concordância entre os pontos experimentais e a curva teórica pode ser considerada excelente.

A resposta elétrica é ajustada por dois circuitos RC paralelos equivalentes em série, onde R e C representam a resistência elétrica e a capacitância, respectivamente. Na região de baixa frequência, menor que  $10^3$  Hz, o semicírculo representa a contribuição do contorno de grão para resposta elétrica e o semicírculo na região de altas frequências maior que  $10^3$  Hz, representa a contribuição correspondente ao grão ou volume. O parâmetro frequência de relaxação do grão (nanogrão)  $f_G$  é de cerca de 2,5 KHz, enquanto que para o contorno de grão (nanogrão)  $f_{CG}$  é de cerca de 0,86 KHz.

A existência de dois fenômenos de relaxação e seus valores foi verificada a partir do ajuste teórico da curva parte imaginária  $Z''(\omega)$  em função do  $\log f$ . Em geral, apenas um ponto de máximo no domínio da frequência  $f_0$  é observado, a separação em dois máximos ocorre quando a diferença entre as frequências de relaxação são maiores que 100 vezes. O ajuste teórico foi realizado por duas funções Gaussianas. Os mesmos valores de frequência de relaxação foram obtidos por ajuste teórico a partir do ajuste da curva da parte imaginária,  $Z''(\omega)$  em função do  $\log f$ , como mostrado na Figura 5. Pontos, círculos, representam dados experimentais e linhas tracejadas representam ajustes.

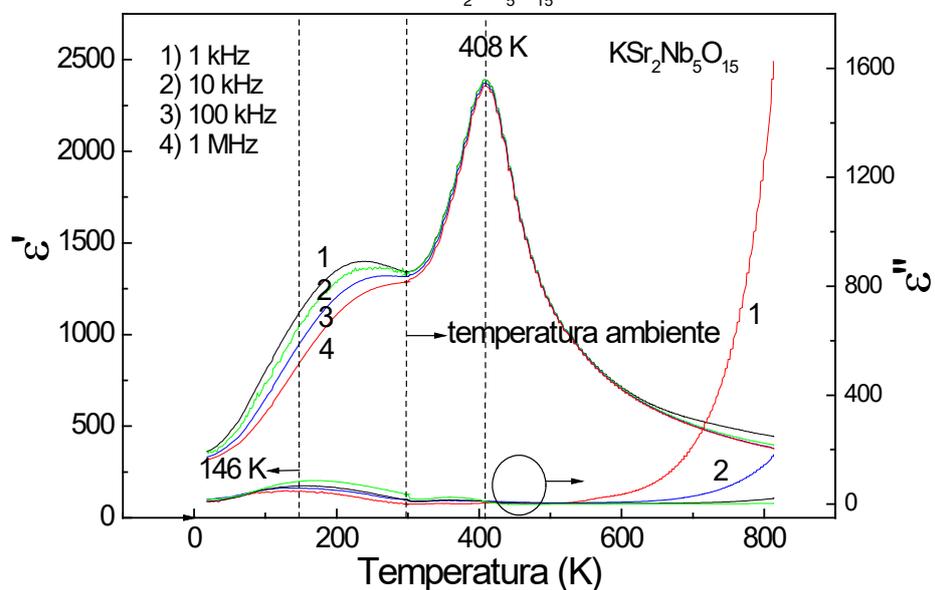
Figura 5:  $Z''(\omega)$  em função do  $\log f$  ajustado por duas funções Gaussianas. Frequência de relaxação mais frequente aparente  $f_o$ , bem como frequência de relaxação de nanogrãos  $f_{CG}$  ou frequência de relaxação de contorno de nanogrãos.



## ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS

A Figura 6 mostra a parte real  $\epsilon'(\omega)$  e a parte imaginária  $\epsilon''(\omega)$  da permissividade dielétrica complexa  $\epsilon^*(\omega)$  em função da temperatura a várias frequências de medida.

Figura 6: Evolução da parte real ( $\epsilon'$ ) e da parte imaginária ( $\epsilon''$ ) da permissividade da cerâmica de  $\text{K Sr}_2 \text{ Nb}_5 \text{ O}_{15}$ .



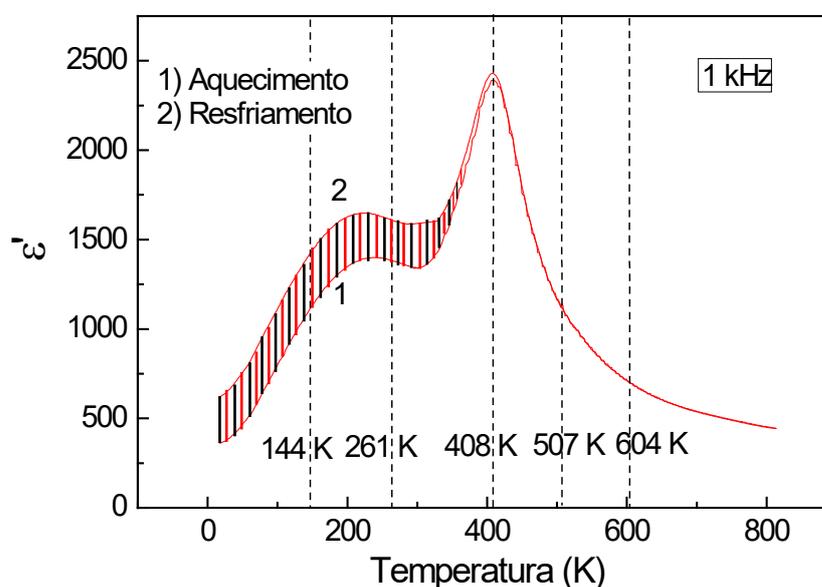
Uma inspeção visual das curvas mostra dois picos largos ou anomalias em ambas as curvas  $\epsilon'(\omega)$  e  $\epsilon''(\omega)$ . Um pico aparente em  $\epsilon'$  está centrado em 255 K como um ombro largo, enquanto um pico definido está posicionado em 408 K. O máximo relativo aparente de  $\epsilon'$  em aproximadamente 255 K também foi observado em função da frequência de medida. Assim, a dependência de um valor máximo de permissividade com uma frequência foi atribuída a algum grau de desordem química

e estrutural. Portanto, o fenômeno observado a aproximadamente 255 K, em função da frequência, pode ser resultado de diferentes domínios da estrutura. Por outro lado, o pico centrado em cerca de 408 K exibe um máximo absoluto acentuado ( $\epsilon' = 2375$ ) na curva  $\epsilon'(\omega)$  vs. T e foi atribuído à transição ferroelétrico-paraelétrico devido à temperatura de Curie (Belghiti al., 2002).

Um único pico na curva  $\epsilon''(\omega)$  em função da temperatura, de pequena intensidade, em aproximadamente 146 K, é atribuído à existência de perda dielétrica por condução (Lanfredi et al., 2002).

A Figura 7 mostra a evolução da permissividade real,  $\epsilon'$ , em função da temperatura, medida a 1 kHz. Em um ciclo térmico.

Figura 7: Curvas de permissividade em função da temperatura medidas 1 kHz.



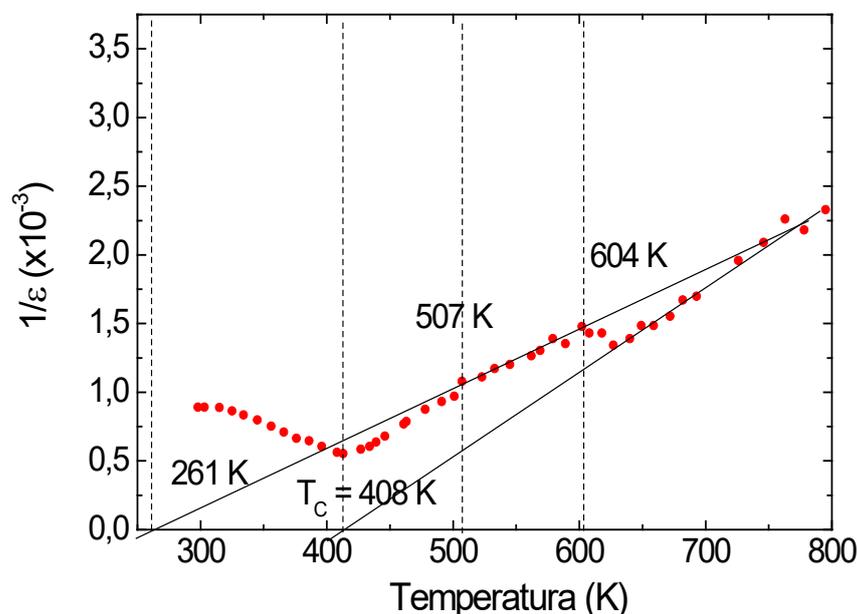
O parâmetro  $\epsilon'$  exibe uma histerese térmica bem definida no domínio das temperaturas criogênicas, de acordo com a área tracejada. Normalmente, a mistura de fases da mesma estequiometria, mas com estrutura de simetria distinta, promove o efeito histerético mencionado acima (Nobre e Lanfredi, 2001). Uma área significativa de histerese térmica, abaixo de 408 K, sugere fortemente que não há uma transição de fase estrutural, corroborada pela evolução do parâmetro de rede específico, e que não exibe mudança descontínua ou abrupta. Então, parte significativa do fenômeno tem base apenas na distorção estrutural. As anomalias identificadas, em vez de transições de fases podem ser associadas em parte ao desenvolvimento de tensões de compressão e tração com vínculo com a distribuição de tamanhos de nanogrãos e distintas orientações, de acordo com a Figura 3.

Histerese térmica identificada nas curvas da permissividade dielétrica são confirmadas na curva do inverso da permissividade em função da temperatura, como mostrado na Figura 8.

A sequência de transições de fases podem estar relacionadas com a coexistência de fases de mesma simetria, mas com uma distorção de rede cristalina particular.

Este conceito é relevante, uma vez que as transições podem ser estruturais ou não. Se um grau suficiente de distorção for gerado, uma nova simetria pode emergir, caso contrário, a transição de fase ocorre, mas a simetria do protótipo é mantida, enquanto apenas distorções específicas são permitidas, como por exemplo, a distorção do nióbio fora do centro do octaedro na estrutura tungstênio bronze.

Figura 8: Inverso da permissividade dielétrica medida para 1 KHz, em função da temperatura.



## CONCLUSÕES

Fenômenos elétricos de polarização de interface nanométricas são revisados a partir de características microestruturais, elétricas e cristalinas específicas. Os valores de frequência das interfaces mostraram que a cerâmica nanoestruturada  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  pode ser utilizada como componentes eletroativos no domínio de baixas frequências. Valores de frequência de relaxação de nanogrãos podem ser obtidos por deconvolução da componente imaginária da impedância em função da frequência.

## REFERÊNCIAS

ABRAHAMS, S., C.; JAMIESON, P., B.; BERNSTEIN, J., L.; Ferroelectric tungsten bronze-type crystal structures III – potassium lithium niobate  $\text{K}_{(6-x-y)}\text{Li}_{(4+x)}\text{Nb}_{(10+y)}\text{O}_{30}$ , **Journal of Chemical Physics**, v. 54, p. 2355, 1971.

H. El A. Belghiti, A. Simon, P. Gravereau, A. Villesuzanne, M. Elaatmani and J. Ravez, *Sol. State Sci.*, 2002, **4**, 933.

CARVAJAL, J.R. An Introduction to the Program FullProff 2000, CEA/Saclay, France, 2008.

MATOS, J.; LANFREDI, S.; MONTAÑA, R.; NOBRE, M.A.L.; FERNÁNDEZ DE CÓRDOBA, M. C.; ANIA, C. O. Photochemical reactivity of apical oxygen in  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  materials for environmental remediation under UV irradiation, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 496, p. 211–221, 2017.

LANFREDI, S.; DARIE, C.; BELLUCCI, F.S.; COLIN, C.V.; NOBRE, M.A.L. Phase transitions and interface phenomena in the cryogenic temperature domain of a niobate nanostructured ceramic, **Dalton Transactions**, v. 43, p. 10983, 2014.

LANFREDI, S.; PALACIO, G.; BELLUCCI, F. S.; COLIN, C. V.; NOBRE, M. A. L. Thermistor Behavior and Electric Conduction Analysis of Ni-Doped Niobate Ferroelectric: the Role of Multiples  $\beta$  Parameters, **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 45, p. 435302, 2012.

LANFREDI, S.; BRITO, I.A.O.; POLINI, C.; NOBRE, M.A.L. Deriving the magnitude of niobium off-center displacement in ferroelectric niobates from infrared spectroscopy **Journal of Applied Spectroscopy**, v.79, p. 254-260, 2012.

LANFREDI, S.; CARDOSO, C.X.; NOBRE, M. A. L. Crystallographic properties of  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ , **Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology**, v.112, p. 139-143, 2004.

LANFREDI, S.; LENTE, M. H.; EIRAS, J. A. Phase transition at low temperature in  $\text{NaNbO}_3$  ceramic, **Applied Physics Letter**, v.80, p. 2731-2733, 2002.

MAGNELI, A.; The crystal structure of tetragonal potassium tungsten bronze, **Ark. Kemi**, v. 24, p. 213, 1949.

NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. Phase transition in sodium lithium niobate polycrystal: an overview based on impedance spectroscopy, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.62, p.1999-2006, 2001.

NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. Impedance Spectroscopy Analysis of High-Temperature Phase Transitions in Sodium Lithium Niobate Ceramics. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 12, p.7833-7841, 2000.

PECHINI, M. P. "Method of Preparing Lead and Alkaline-Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor," U.S. Pat. No. 3 330 697, July 11, 1967.

SHANMING, K. E.; HUIQING, F.; HUANG, H.; CHAN, H. L. W.; YU, S. Dielectric, ferroelectric properties, and grain growth of  $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ceramics with tungsten bronzes structure. **Journal of Applied Physics**, v.104, p.24101, 2008.

TRIBOTTE, B.; HERVIEU, M.; DESGARDIN, G.; Dielectric and structural properties of A-cation-deficient perovskites, tetragonal tungsten bronzes and their composites in the  $\text{K}_2\text{Sr}_4(\text{Mg}_x\text{Nb}_{10-x})\text{Li}_{3x}\text{O}_{30}$  system, **Journal of Materials Science**, v. 33, p. 4609, 1998.

## **SOBRE O ORGANIZADOR**

Professor Doutor **MARCOS AUGUSTO DE LIMA NOBRE**: Graduado em Licenciatura Plena em Física (1993), Mestre em Química (subárea Físico-química) (1995) e Doutor em Ciências (subárea Físico-química) (1999), Universidade Federal de São Carlos-UFSCar. Pós-Doutor pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (2000), Departamento de Metalurgia e Engenharia de Materiais. Bolsista do programa Jovem Pesquisador em Centros Emergentes JP-FAPESP (2002-2006). Professor Assistente Doutor, concurso RDIDP: MS-3.1 em 2006, nível atual MS-3.2, com mais de 4000 horas/aula ministradas (2003-atual), e Pesquisador da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, FCT, Departamento de Física (2006); orienta 1 Doutorado. Fundador (2002) e Coordenador do Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais - LaCCeF, Grupo de Compósitos e Cerâmicas Funcionais, certificado PROPE-UNESP/CNPq. Membro permanente (2010-atual) e Orientador de M/D do Programa de Pós-Graduação em Química, IBILCE/UNESP-SP, com mais de 2600 horas/aula ministradas (2010-atual). Bolsista de Produtividade em Pesquisa do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Pesquisador PQ-2 CNPq CA: QU (Química), 2010-2012. Bolsista de Produtividade em Pesquisa, pesquisador PQ-2 CNPq/CA: QU (Química), 2019-2021. Editor Associado do Micro & Nano Letters IET (2019-atual). Membro do Conselho Editorial da Editora Artemis (2020-atual). Recebeu mais de 75 Prêmios e Honrarias. Publication-Ethical Editor do Applied Mathematical Sciences -m-Hikari Ltd Ruse Bulgary (2015-presente); Membro do corpo Editorial do MAYFEB Journal of Materials Science, Toronto-Ontario Canada (2016-presente) e Modern Research in Catalysis, Irvine-CA, USA (2017-presente). Possui 02 Patentes. Publicou 80 artigos, em 40 periódicos diferentes, indexados e indexados no sistema QUALIS/CAPES, de editoras: IET, IEEE, MDPI, North-Holand, Royal Society of Chemistry (RSC), Academic Press Inc./ Els. Sci - USA, American Ceramic Society - USA, American Institute of Physics - USA, American Scientific Publishers - USA, Chapman & Hall, IOP Publishing Ltd - UK, Kluwer Academic Publishers - Netherlands, WILEY (John Wiley & Sons), Pergamon/Els. Sci. Ltd - UK e Springer - USA, outras. Atua como Referee em 30 periódicos distintos. Conta com 76 artigos indexados no ex-sistema Research ID, atual Publons, 47 deles com 1292 citações, Fator de Impacto H INDEX = 22 e 96 revisões, em 08/10/2020. Publicou mais de 580 trabalhos em Congressos, sendo mais de 150, trabalhos completos em anais. É autor/coautor de 2 livros e 17 outros capítulos envolvendo divulgação de Ciências e Ensino de Física e Química sendo a estratégia principal a divulgação de Nanociência, Nanotecnologia e Nanobiotecnologia, 28 produtos tecnológicos e três processos ou técnicas. Tem experiência na área de Processamento Avançado de Materiais Cerâmicos: Matérias primas, cerâmicas vermelha, estruturais e avançadas, Física dos Materiais Dielétricos Lineares, não Lineares, Química do Estado Sólido: Difração de Raios X, Espectroscopia de Impedância e Infravermelho FTIR, Transições de fase: Estruturais e não estruturais. Interações Moleculares em Biocombustíveis. Atua nos temas: Síntese Novos-Materiais e Química de Nanopartículas aplicada ao desenvolvimento de: ferroelétricos, catalisadores e fotocatalisadores. Caracterização de eletrocerâmicas em altas temperaturas com ênfase em fenômenos de contorno de grão e interfaces, Caracterização dielétrica e térmica (condutividade e resistividade térmica): nanopartículas, nanofluidos e blendas biocombustíveis à base de biodiesel e aditivos anti-congelantes. ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4843-3975>; <http://lattes.cnpq.br/7201928600704530>

## ÍNDICE REMISSIVO

### B

Biodiesel 41, 42, 47, 48, 49, 51, 52, 54, 55, 56, 57, 58, 80

Blendas 48, 54, 55, 56, 57, 80

Blends 48, 49, 58

### C

Cerâmica de  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  59, 60, 65, 67

Ciências da Saúde 29

Clay 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 23, 24, 25, 26, 27

Clay minerals 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 23, 24, 25, 26, 27

### D

Diesel 41, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 54, 55, 56, 57, 58

Distance Education 28, 30, 31, 39

### E

Educação a Distância 29, 39

Estratégias Metodológicas 29

### G

Graphite nanostructures 49

### H

Half-Heusler 1, 10

Health Sciences 28, 30, 31, 32, 33, 34, 36, 38, 39

High energy ball milling 1, 2, 3

Hollow nanoparticles 40

### I

Intermetálico 1

Intermetallic 1, 2

### K

$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  ceramic 59

### M

Mechanical alloying 1, 4, 9, 10

Methodological Strategies 28

Moagem de alta energia 1  
Montmorillonite - nontronite species 12, 82

## N

Nanociência e Nanotecnologia 29  
Nanoestruturas 40, 48, 56, 57, 59  
Nanoestruturas de grafite 48  
Nanograins 59  
Nanogrão 59, 66  
Nanopartículas nanoestruturadas 40  
Nanopartículas ocas 40  
Nanoscience and Nanotechnology 28, 30, 31, 32, 33, 38, 39  
Nanostructured nanoparticles 40  
Nanostructures 10, 40, 47, 48, 49, 59  
Nanotechnology 27, 28, 30, 31, 32, 33, 38, 39, 40, 48, 59, 72  
Nanotecnologia 29, 40, 46, 48, 49, 59, 71, 73, 80

## S

SEM images 11, 12, 23, 24

## T

TErmoelétrico 1  
Thermal analysis 11, 12, 14, 19, 20  
Thermoelectric 1, 2, 5, 10  
Thixotropic behavior 12, 23

## V

Viscosidade 48, 49, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 74  
Viscosity 21, 22, 26, 48, 49, 57, 58