

Universidade do Minho
Escola de Engenharia

João Pedro Matias Silva

**Nanofibras de materiais ferroelétricos
por electrospinning**

João Pedro Matias Silva | **Nanofibras de materiais ferroelétricos por electrospinning**

UMinho | 2018

outubro de 2018

Universidade do Minho
Escola de Engenharia

João Pedro Matias Silva

**Nanofibras de materiais ferroelétricos
por electrospinning**

Dissertação de Mestrado
Mestrado em Engenharia de Materiais

Trabalho realizado sob orientação do
Professor Doutor Bernardo Gonçalves Almeida
e da
Professora Doutora Etelvina Matos Gomes

outubro de 2018

DECLARAÇÃO

Nome: João Pedro Matias Silva

Endereço eletrónico: joapedro2805@hotmail.com Telefone: 918823618

Bilhete de Identidade/Cartão do Cidadão: 14623896

Título da dissertação: Nanofibras de materiais ferroelétricos por electrospinning

Orientadores:

Professor Doutor Bernardo Gonçalves Almeida

Professora Doutora Etelvina Matos Gomes

Ano de conclusão: 2018

Mestrado em Engenharia de Materiais

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA DISSERTAÇÃO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE.

Universidade do Minho, 07 / 12 / 2018

Assinatura: *João Pedro Matias Silva*

AGRADECIMENTOS

Este trabalho aqui apresentado é o culminar de um ciclo que se encerra, em que não teria sido possível a sua realização sem o apoio e contribuição de algumas pessoas, às quais eu aqui transmito os mais sinceros agradecimentos.

Ao Professor Doutor Bernardo Almeida pela oportunidade dada para realizar esta dissertação e outros trabalhos anteriores, pela atenção demonstrada desde o primeiro instante, pela sua amizade, estando sempre disponível para esclarecer qualquer dúvida

À Professora Doutora Etelvina Gomes pelo auxílio prestado e pelos valiosos conselhos sobre a produção de soluções precursoras e técnica de electrospinning.

Ao Sr. Azevedo pela sempre boa disposição e celeridade que sempre demonstrou na realização das medidas de difração de raios-X.

À Dra. Edith Ariza, ao Eng. José Miguel Costa e ao SEMAT pela atenção e pela possibilidade de realização das análises de microscopia eletrónica de varrimento.

Ao meu colega Diogo Silva pela ajuda na caracterização dielétrica das fibras de niobato de lítio.

A todos os meus colegas e amigos mais próximos, pois sem eles estes anos não teriam sido tão memoráveis.

Por último, mas não menos importante, há minha família, por toda atenção, carinho e confiança depositada em mim, e em especial há minha mãe e ao meu pai por tudo terem feito para que nada do essencial fizesse falta na minha vida mesmo em momentos mais conturbados, contribuindo sempre para o melhor de mim e inculcando-me valores essenciais na educação de um cidadão.

RESUMO

Os materiais ferroelétricos têm vindo a ser alvo de muita atenção, tanto sob o ponto de vista científico como tecnológico, devido às suas potencialidades para aplicações em microeletrónica. No presente trabalho foram produzidas e analisadas fibras de três materiais ferroelétricos distintos, sendo eles o dihidrogenofosfato de potássio, o niobato de lítio e o fenantreno. No caso do fenantreno foram produzidas fibras com dois polímeros diferentes separadamente, para otimizar a sua preparação, tendo sido ainda produzidas fibras de fenantreno com o mesmo polímero mas com massa molecular diferente.

A fase inicial do trabalho centrou-se na elaboração de soluções precursoras e produção de micro e nanofibras de dihidrogenofosfato de potássio, niobato de lítio e fenantreno, tendo ainda as fibras de niobato de lítio sido sujeitas a um ciclo térmico.

Todas as fibras foram analisadas estruturalmente, bem como as suas propriedades dielétricas, tendo sido utilizadas diferentes técnicas, como difração de raios-X, microscopia eletrónica de varrimento, espectroscopia de dispersão de energias e espectroscopia de impedâncias.

As análises de difração de raios-X, com base nos picos obtidos, mostraram que as fibras produzidas apresentaram as estruturas cristalinas pretendidas referentes ao material ferroelétrico utilizado, nomeadamente a estrutura monoclinica do fenantreno, tetragonal do dihidrogenofosfato de potássio e romboédrica do niobato de lítio.

Recorrendo ao microscópio eletrónico de varrimento foi possível verificar a presença de micro e nanofibras e determinar os respetivos diâmetros.

Dadas as temperatura alcançadas nas caracterizações dielétricas, era apenas expectável verificar-se a transição de fase nas fibras com fenantreno. De facto, nas fibras de fenantreno o comportamento dielétrico é indicativo da presença da transição de fase, com temperaturas de transição diferentes em relação a cristais macroscópicos. Este comportamento foi atribuído ao tamanho reduzido (nanoscópico) dos grãos de fenantreno. Foi também observado o efeito piroelétrico nestas fibras, devido à presença da fase ferroelétrica de fenantreno.

ABSTRACT

Ferroelectric materials have been subject of strong interest, due to their characteristic for use in electronic devices. In this work I produced and analyzed fibers from three different ferroelectric materials. These were, potassium dihydrogen phosphate, lithium niobate and phenanthrene. With phenanthrene fibers were also produced with two different polymers, separately, with one of the two polymers having two different molecular weights.

The initial part of this work centered on the production of the sol-gel solutions and on the micro and nanofibers production of potassium dihydrogen phosphate, lithium niobate and phenanthrene, with the lithium niobate nanofibers also being subjected to a heat treatment cycle.

The structure, morphology and dielectric properties of all the fibers were analyzed, using the techniques, like X-rays diffraction, scanning electronic microscopy, energy dispersion spectroscopy and impedance spectroscopy.

X-ray diffraction analysis, based on the obtained peaks, showed that the fibers produced showed the desired crystal structures related to the ferroelectric material used, namely the monoclinic structure of phenanthrene, tetragonal of potassium dihydrogenphosphate and rhombohedral of lithium niobate.

Using the scanning electron microscope it was possible to verify the presence of micro and nanofibres.

Given the temperatures reached in the dielectric characterizations, it was only expected to verify the phase transition in the fibers with phenanthrene. In fact the dielectric behavior was indicative of the presence of the phase transition, with transitions temperatures different from the bulk value. This behavior was ascribed to the nanoscopic character of the phenathrene grains composing the fibers. The pyroelectric effect, due to the ferroelectric phase of phenanthrene, was also observed in the fibers.

ÍNDICE

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
Abstract	vii
Lista de Figuras	xi
Lista de Abreviaturas, Siglas e Acrónimos	xv
1. Capítulo 1.....	1
1.1 Introdução.....	1
1.2 Estrutura da tese.....	1
2. Capítulo 2.....	3
2.1 Materiais ferroelétricos.....	3
2.2 Materiais ferroelétricos utilizados	6
2.2.1 Niobato de Lítio	6
2.2.2 Dihidrogenofosfato de Potássio	7
2.2.3 Phenanthrene.....	9
3. Técnicas Experimentais	11
3.1 Electrospinning.....	11
3.2 Difração de Raio-X.....	13
3.3 Microscopia Eletrónica de Varrimento.....	15
3.4 Espectroscopia de Impedância.....	15
3.5 Caracterização Piroelétrica	16
4. Procedimento Experimental.....	19
4.1 Fibras de Phenanthrene.....	19
4.1.1 Fibras de Phenanthrene com PMMA	19
4.1.2 Fibras de Phenanthrene com PLLA	20
4.2 Fibras de Dihidrogenofosfato de Potássio	21
4.3 Fibras de Niobato de Lítio	21
5. Apresentação e discussão de resultados.....	24
5.1 Fibras de Phenanthrene com PMMA.....	24
5.1.1 Difração de Raio-X	24
5.1.2 Microscopia Eletrónica de Varrimento	25
5.1.3 Caracterização das propriedades dielétricas.....	28

5.1.4	Caracterização das propriedades piroelétricas	31
5.2	Fibras de Phenanthrene com PLLA.....	31
5.2.1	Difração de Raio-X	31
5.2.2	Microscopia Eletrónica de Varrimento	34
5.2.3	Caracterização das propriedades dielétricas.....	37
5.2.4	Caracterização das propriedades piroelétricas	40
5.3	Fibras de Dihidrogenofosfato de Potássio	41
5.3.1	Difração de Raio-X	41
5.3.2	Microscopia Eletrónica de Varrimento	42
5.3.3	Caracterização das propriedades dielétricas.....	45
5.4	Fibras de Niobato de Lítio	46
5.4.1	Difração de Raio-X	46
5.4.2	Microscopia Eletrónica de Varrimento	47
5.4.3	Caracterização das propriedades dielétricas.....	52
6.	Conclusão.....	55
	Bibliografia.....	57

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração da relação entre materiais dielétricos, piezoelétricos, piroelétricos e ferroelétricos. [3]

Figura 2 - Representação esquemática de um ciclo de histerese de um material ferroelétrico. [4]

Figura 3 - Ilustração das variações da constante dielétrica e da polarização em função da temperatura referentes ao a) titanato de bário, b) KDP e c) sal de rochelle.[8]

Figura 4 - Célula unitária do Niobato de Lítio.[11]

Figura 5 - Ilustração da estrutura do niobato de lítio na fase ferroelétrica (FE) e na fase paraelétrica (PE) com as posições dos átomos de nióbio e lítio indicadas. [13]

Figura 6 - Estrutura tetragonal do KDP.[15]

Figura 7 - Constante dielétrica do KH_2PO_4 em função da temperatura medida ao longo do eixo a e c.[7]

Figura 8 - Ilustração das duas possíveis configurações moleculares do fenantreno na fase desordenada.[17]

Figura 9 - Constante dielétrica do fenantreno em função da temperatura medida ao longo do eixo a e b. [21]

Figura 10 - Ilustração da técnica de electrospinning.[23]

Figura 11 - Equipamento utilizado no electrospinning durante este projeto.

Figura 12 - Representação da Lei de Bragg.[26]

Figura 13 - Ciclo térmico das fibras de LNO.

Figura 14 - Difractograma de Raios-X de fibras 0.5PMMA-0.3Fenantreno.

Figura 15 - Gráfico Williamson-Hall referente às fibras 0.5PMMA-0.3Fenantreno.

Figura 16 - Fibras de 0.5PMMA - 0.3Fenantreno ampliadas.

Figura 17 - Fibras de 0.5PMMA - 0.3Fenantreno ampliadas.

Figura 18 - Fibras de 0.5PMMA - 0.3Fenantreno ampliadas.

Figura 19 - Fibras de 0.5PMMA - 0.3 Fenantreno ampliadas.

Figura 20 - Espectro de EDS das fibras 0.5PMMA-0.3Fenantreno.

Figura 21 - Variação da parte real da constante dielétrica das fibras 0.5PMMA-0.3Fenantreno em função da temperatura.

Figura 22 - Variação da parte real da constante dielétrica das fibras 0.5PMMA-0.3Fenantreno em função da frequência.

Figura 23 - Caracterização piroelétrica das fibras 0.5PMMA-0.3Fenantreno.

Figura 24 - Difratoograma de Raios-X de fibras 0.5PLLA-0.3Fenantreno.

Figura 25 - Difratoograma de Raios-X de fibras 0.5PLLA-0.5Fenantreno.

Figura 26 - Fibras de 0.5PLLA - 0.3Fenantreno ampliadas.

Figura 27 - Fibras de 0.5PLLA - 0.5Fenantreno ampliadas.

Figura 28 - Fibras de 0.5PLLA - 0.3Fenantreno ampliadas.

Figura 29 - Fibras de 0.5PLLA - 0.5Fenantreno ampliadas.

Figura 30 - Fibras de 0.5PLLA - 0.3Fenantreno ampliadas.

Figura 31 - Fibras de 0.5PLLA - 0.5 Fenantreno ampliadas.

Figura 32 - Espectro de EDS das fibras de PLLA - Fenantreno.

Figura 33 - Variação da parte real da constante dielétricas das fibras 0.5PLLA-0.3Fenantreno em função da temperatura.

Figura 34 - Variação da parte real da constante dielétrica das fibras 0.5PLLA-0.5Fenantreno em função da temperatura.

Figura 35 - Variação da parte real da constante dielétrica das fibras 0.5PLLA - 0.3Fenantreno em função da frequência.

Figura 36 - Caracterização piroelétrica das fibras 0.5PLLA-0.5Fenantreno.

Figura 37 - Difratoograma de Raios-X de fibras de KDP com PEO.

Figura 38 - Fibras de KDP ampliadas.

Figura 39 - Fibras de KDP ampliadas.

Figura 40 - Fibras de KDP ampliadas.

Figura 41 - Fibras de KDP ampliadas.

Figura 42 - Espectro de EDS das fibras de KDP.

Figura 43 - Variação da parte real da constante dielétrica das fibras de KDP em função da temperatura.

Figura 44 - Difratoograma de Raios-X de fibras de LNO.

Figura 45 - Fibras de LNO sem recozimento ampliadas.

Figura 46 - Fibras de LNO com recozimento ampliadas.

Figura 47 - Fibras de LNO sem recozimento ampliadas.

Figura 48 - Fibras de LNO com recozimento ampliadas.

Figura 49 - Fibras de LNO sem recozimento ampliadas.

Figura 50 - Fibras de LNO com recozimento ampliadas.

Figura 51 - Espectro de EDS das fibras de LNO sem recozimento.

Figura 52 - Espectro de EDS das fibras de LNO com recozimento.

Figura 53 - Variação da parte real da constante dielétrica das fibras de LNO em função da temperatura.

Figura 54 - Variação da parte real da constante dielétrica das fibras de LNO em função da frequência.

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÓNIMOS

LNO – LiNbO_3 ou Niobato de Lítio

KDP – KH_2PO_4 ou Dihidrogenofosfato de Potássio

PMMA – Polimetil-metacrilato

PLLA – Políácido Láctico

DMF – Dimetilformamida

PEO – Polietilenoglicol

PVP – Polivinilpirrolidona

1. CAPÍTULO 1

1.1 Introdução

Na atualidade, o aumento crescente da utilização de aparelhos e dispositivos eletrônicos no dia-a-dia, leva a uma maior exigência de miniaturização, de integração de componentes bem como à necessidade de aumentar a sua eficiência. Isto tem levado a uma constante procura e desenvolvimento de novos materiais e técnicas de processamento. No contexto dos componentes eletrônicos, os materiais ferroelétricos são bastante apetecíveis dado que apresentam uma polarização espontânea que pode ser controlada por meio da aplicação de um campo elétrico externo, sendo também possível manter essa polarização mesmo após o campo elétrico ser retirado. Isto permite a sua aplicação em memórias, uma vez que a orientação da polarização pode ser utilizada para armazenar um bit (“0” ou “1”) de forma permanente. Para além disso, os materiais ferroelétricos são também piroelétricos e piezoelétricos alargando as suas aplicações potenciais. A gama de aplicações destes materiais é, assim, relativamente ampla, desde condensadores, memórias regraváveis, dispositivos eletromecânicos que aproveitam a sua piezoelectricidade ou sensores/detetores baseados na sua piroelectricidade.[1]

A procura e desenvolvimento destes materiais é uma necessidade para o desenvolvimento e avanço tecnológico das sociedades.

Esta dissertação tem então como objetivos a produção de novas micro e nanofibras com propriedades ferroelétricas, por meio do electrospeining, o estudo das suas propriedades estruturais e microestruturais, e o estudo das suas propriedades dielétricas, visando a obtenção de materiais com características aliantes para a sua utilização em componentes eletrônicos.

1.2 Estrutura da tese

No **Capítulo 1** é feita uma introdução da tese e é apresentada a motivação para este caso de estudo.

O **Capítulo 2** é destinado a uma revisão generalizada dos conceitos importantes abordados nesta tese, desde o fenómeno da ferroelectricidade e materiais ferroelétricos, bem como os materiais ferroelétricos utilizados neste trabalho.

No **Capítulo 3** são apresentadas as diversas técnicas de caracterização utilizadas no decorrer deste trabalho juntamente com o procedimento de preparação por electrospinning.

No **Capítulo 4** é explicado o processo de produção das fibras, desde a produção das soluções precursoras até ao ciclo térmico a que as fibras foram submetidas.

No **Capítulo 5** é apresentada a discussão dos resultados obtidos nas caracterizações estruturais, microestruturais e dielétricas.

No **Capítulo 6**, para finalizar, é apresentada a conclusão deste trabalho.

2. CAPÍTULO 2

2.1 Materiais Ferroelétricos

O fenômeno de ferroeletricidade foi descoberto inicialmente em 1920 por Valasek no sal de Rochelle, demonstrando que no seu estado natural o sal de Rochelle apresenta uma polarização espontânea.[2]

Os materiais ferroelétricos pertencem a uma classe de materiais dielétricos, apresentando polarização espontânea reversível quando lhes é aplicado um campo elétrico externo. Dentro da classe dos materiais dielétricos, os materiais ferroelétricos constituem um subgrupo dos materiais piezoelétricos, onde estes por sua vez pertencem a um subgrupo dos materiais piezoelétricos, como podemos verificar na figura 1. [3] [4]

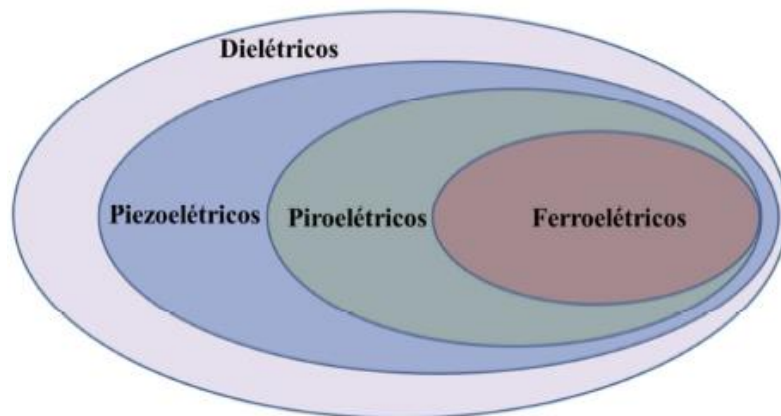


Figura 1 - Ilustração da relação entre materiais dielétricos, piezoelétricos, piroelétricos e ferroelétricos. [3]

Os materiais piezoelétricos têm a capacidade de gerar um potencial elétrico a partir de um estímulo mecânico, e vice-versa, e apesar de todos os materiais ferroelétricos serem também piezoelétricos, o contrário já não se verifica, como é o caso do quartzo e do óxido de zinco.

Os materiais ferroelétricos exibem uma polarização espontânea abaixo de uma temperatura de transição, conhecida como temperatura de Curie. Acima dessa temperatura de

transição os materiais já não são ferroelétricos, sendo paraelétricos e tendo um comportamento de um dielétrico.[3][4] A constante dielétrica de um material ferroelétrico aumenta sucessivamente até à temperatura de Curie. Acima dessa temperatura e após a transição de fase, a constante dielétrica começa a diminuir. Na fase paraelétrica a polarização espontânea é nula mas a constante dielétrica permanece alta junto à temperatura de Curie.[5] O facto de a polarização destes materiais ser reversível, resulta num ciclo de histerese entre a polarização e o campo eléctrico, sendo esta histerese caracterizada pela polarização de saturação P_{sat} , polarização remanescente P_r , e o campo eléctrico coercivo E_c . A polarização de saturação é a polarização máxima que é possível atingir. A polarização remanescente é a polarização presente quando o campo eléctrico aplicado é nulo. O campo eléctrico coercivo é o valor do campo eléctrico que é necessário aplicar para que a polarização seja nula. [4][6]

Começando num estado de polarização nula, ponto 0 na figura 2, e aumentando gradualmente a intensidade do campo eléctrico aplicado, a polarização inicial cresce linearmente com o campo eléctrico, pois este ainda não tem intensidade suficiente capaz de provocar a rotação dos dipolos. A partir do ponto A e até ao ponto B, verifica-se um aumento não-linear da polarização, devido à rotação dos dipolos provocada pelo aumento da intensidade do campo eléctrico aplicado.

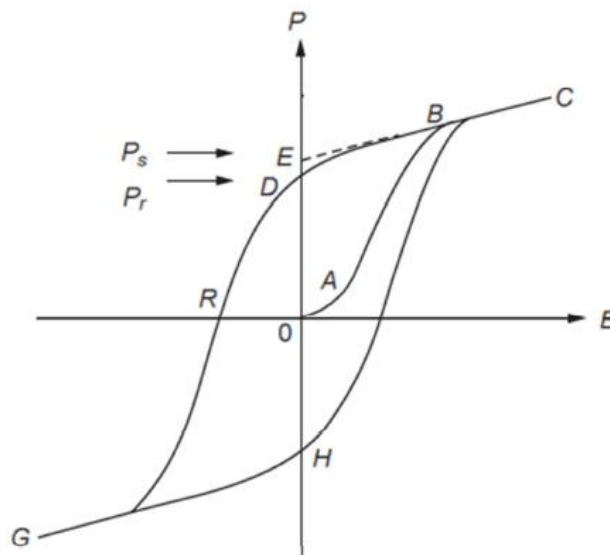


Figura 2 - Representação esquemática de um ciclo de histerese de um material ferroelétrico. [4]

Entre os pontos B e C estamos perante a já mencionada polarização de saturação, P_{sat} , em que praticamente todos os domínios se encontram orientados segundo o sentido do campo eléctrico aplicado. A diminuição posterior da intensidade do campo eléctrico até esta ser nula,

leva a que haja também uma ligeira diminuição da polarização, como se verifica no segmento CBD, representando o ponto D a polarização remanescente, Pr. A polarização espontânea pode ser considerada como uma extrapolação da reta CE para campo elétrico nulo. A diferença entre a polarização espontânea e a remanescente é causada pelo regresso de alguns dipolos à orientação inicial quando a intensidade do campo elétrico é retirada. Quando o campo elétrico é novamente aplicado, mas em sentido contrário, parte dos dipolos permanecem alinhados na direção anterior. O seu sentido só é invertido a partir do campo coercivo, Ec, representado na figura pelo ponto R. A partir desse ponto e aumentando a intensidade do campo elétrico aplicado em sentido negativo, chega-se novamente à polarização de saturação, Psat, mas de sentido contrário em relação à polarização de saturação anterior, fechando dessa forma o ciclo de histerese. A partir destes ciclos é possível observar a energia necessária para inverter a orientação dos dipolos durante cada ciclo de aplicação de campo elétrico.[6][7]

Normalmente, mas nem sempre, os materiais ferroelétricos apresentam-se num estado não polar a temperaturas inferiores à temperatura de Curie, e apresentam elevados valores para a constante dielétrica perto dessa temperatura, como se verifica na figura 3.[8]

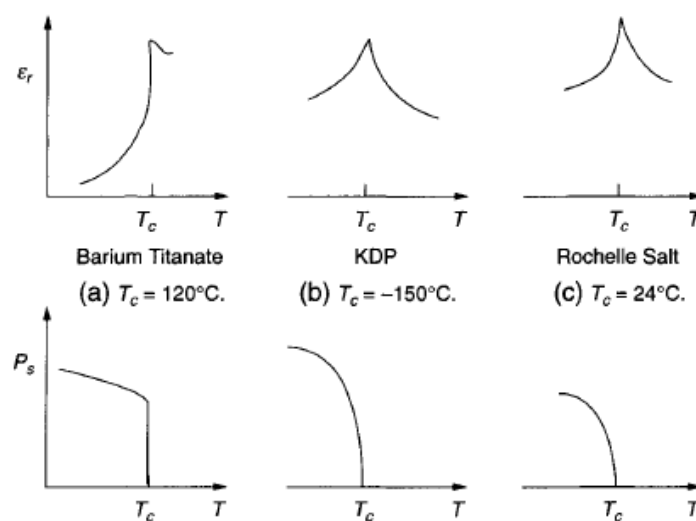


Figura 3 - Ilustração das variações da constante dielétrica e da polarização em função da temperatura referentes ao a) titanato de bário, b) KDP e c) sal de rochelle.[8]

Na figura 3 estão ilustrados os comportamentos típicos da constante dielétrica e da polarização em função da temperatura, verificando-se um aumento acelerado da constante dielétrica até um valor máximo numa temperatura muito próxima da temperatura de Curie.[8]

2.2 Materiais ferroelétricos utilizados

2.2.1 Niobato de Lítio

O niobato de lítio é um dos materiais mais versáteis quer a nível ótico, quer a nível eletrónico, apresentando características importantes de ótica não-linear, eletro-óptica, acústico-ótica, ferroeletricidade e piezoeletricidade. Desde que se descobriu a sua vertente ferroelétrica, o niobato de lítio tem aumentado o seu leque de aplicações na área da engenharia, nomeadamente na indústria das telecomunicações como conversor de frequências, na modelação eletro-óptica, em detetores piroelétricos, condensadores de filmes finos, memórias óticas, filtros acústicos, transdutores de ondas acústicas, geradores de segunda harmónica, entre outros. [9][10]

A estrutura da fase ferroelétrica é romboédrica. A figura 4 mostra a célula unitária do niobato de lítio, representando a estrutura romboédrica na sua forma hexagonal convencional, equivalente.

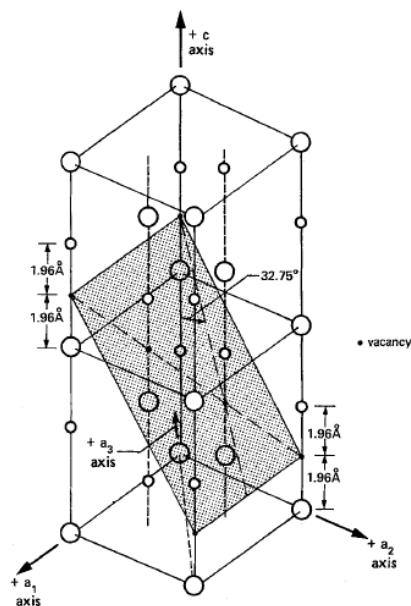


Figura 4 - Célula unitária do Niobato de Lítio.[11]

O niobato de lítio tem uma temperatura de Curie de 1210°C abaixo da qual exibe a estrutura ferroelétrica. A estrutura do niobato de lítio a temperaturas inferiores à sua temperatura de Curie ilustrada na figura 4, consiste numa configuração hexagonal (romboédrica) distorcida, promovida por forças elásticas do cristal que forçam os iões de lítio e de nióbio para novas posições mais afastadas dos octaedros de oxigénio, originando uma

polarização espontânea. Acima dos 1210°C, o niobato de lítio exibe uma estrutura paraelétrica, onde os átomos de lítio estão alinhados com os átomos de oxigênio e o átomo de nióbio centrado entre duas camadas de oxigênio (figura 5). [11][12][13]

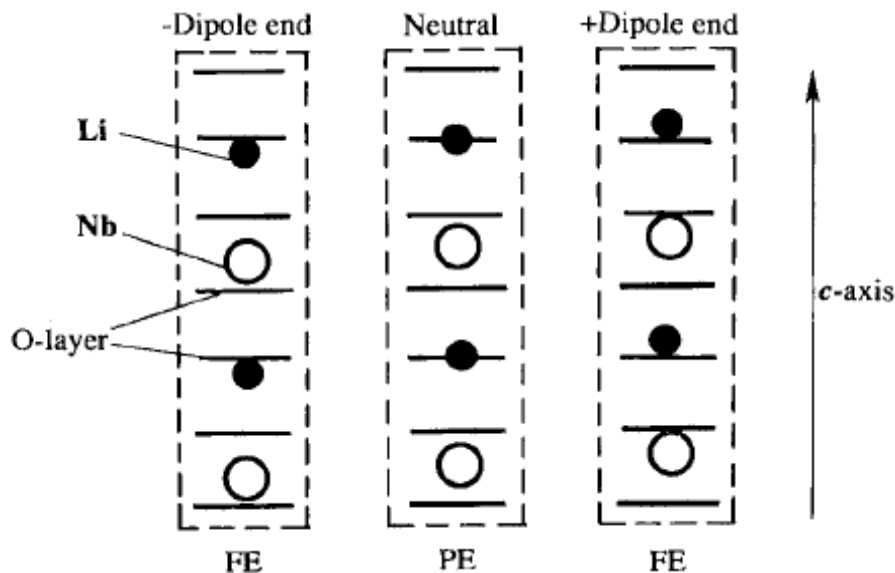


Figura 5 - Ilustração da estrutura do niobato de lítio na fase ferroelétrica (FE) e na fase paraelétrica (PE) com as posições dos átomos de nióbio e lítio indicadas. [13]

2.2.2 Dihidrogenofosfato de Potássio

O dihidrogenofosfato de potássio (KH₂PO₄ - KDP) é um cristal bastante utilizado em multiplicação de frequências e em interruptores óticos em vários sistemas laser, devido às suas interessantes propriedades de ótica não-linear.[14]

O dihidrogenofosfato de potássio é um componente importante em eletrônica, sendo usado no controlo e modulação de frequência da radiação laser em aparelhos optoelectrónicos, em ecrãs de televisão, prismas deflectores eletro-óticos, eléctrodos interdigitais, deflectores de luz e filtros de ajuste de luminosidade. Para além do interesse tecnológico também é interessante de um ponto de vista fundamental, uma vez que é um ferroelétrico em que as moléculas PO₄ estão ligadas por pontes de hidrogénio.

Outro interesse do KH_2PO_4 é a possibilidade de crescimento de cristais de alta qualidade a partir de uma solução aquosa e a sua solubilidade em água, tornando-o bastante económico e atrativo para estudos de investigação.

Os fosfatos no KH_2PO_4 estão interligados por pontes de hidrogénio numa rede tridimensional. A temperaturas superiores à temperatura de Curie, na fase paraelétrica, o KH_2PO_4 apresenta uma estrutura tetragonal, representada na figura 6, em que os átomos de hidrogénio ocupam duas posições simétricas separadas por uma distância d , caracterizando a fase desordenada.

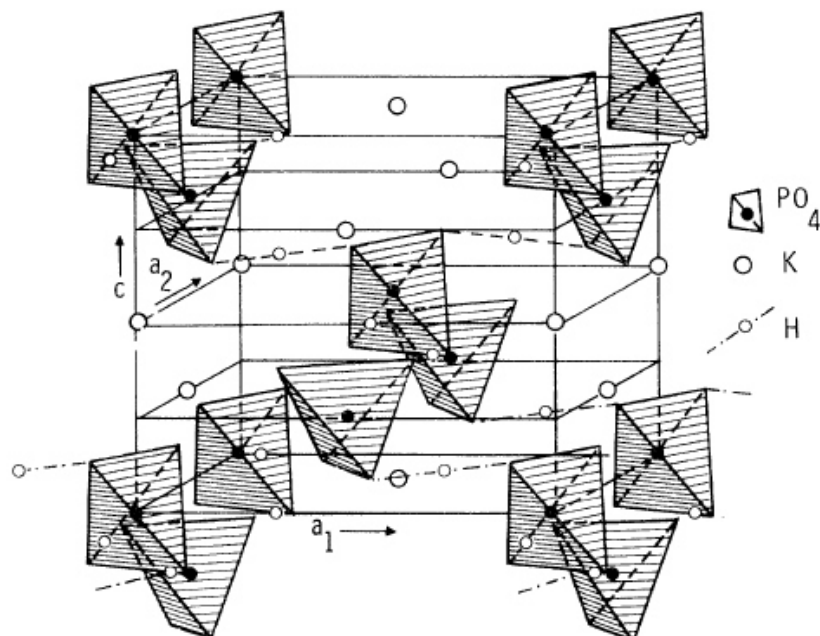


Figura 6 - Estrutura tetragonal do KDP.[15]

Abaixo da temperatura de Curie, que é aproximadamente 122K (-150°C), a estrutura tetragonal sofre uma distorção e transforma-se numa estrutura ortorrômbica, que caracteriza a fase ferroelétrica.[15]

A figura 7 mostra a variação da constante dielétrica do dihidrogenofosfato de potássio em função da temperatura.

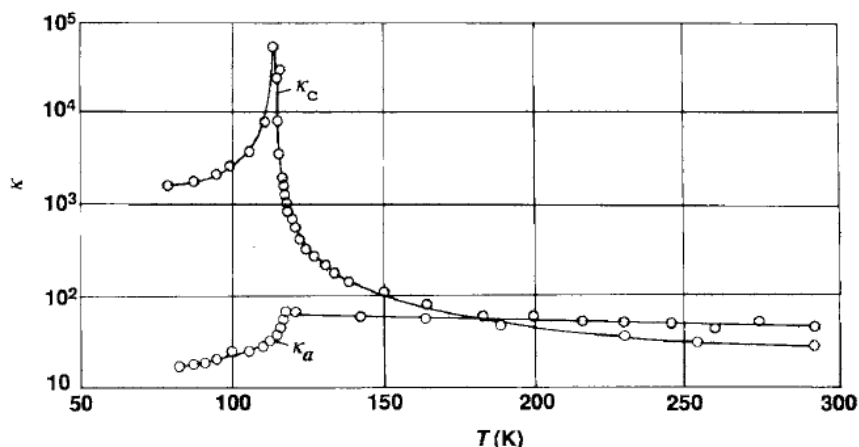


Figura 7 - Constante dielétrica do KH_2PO_4 em função da temperatura medida ao longo do eixo a e c.[7]

A temperaturas superiores à temperatura de Curie, observa-se uma diminuição da constante dielétrica com o aumento da temperatura, como expectável. É possível também verificar a transição de fase a uma temperatura de aproximadamente 122K.

2.2.3 Fenantreno

O fenantreno é um material orgânico cristalino, composto por uma molécula aromática de três anéis de benzeno, que tem vindo a ser estudado amplamente no contexto de aplicações biológicas. Contudo, apesar de ser um material ferroelétrico não tem sido alvo de grandes estudos nesta área.[16][17]

À temperatura ambiente o fenantreno é um cristal monoclinico, sofrendo uma transição de fase de ordem-desordem aos 72°C, cerca de 27°C antes da sua fusão.[18]

Investigações acerca desta transição de fase nos cristais de fenantreno revelaram que entre os 72°C e os 99°C, o cristal de fenantreno apresenta uma desordem orientacional com duas possíveis posições moleculares no interior da célula unitária. Na figura 8 é possível observar as duas possíveis posições moleculares do fenantreno.

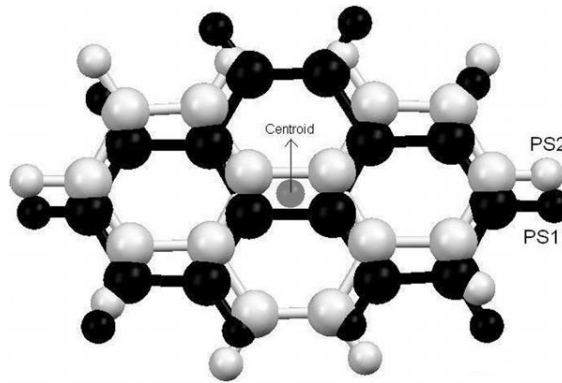


Figura 8 - Ilustração das duas possíveis configurações moleculares do fenantreno na fase desordenada.[17]

Investigações espectroscópicas revelaram que perto da temperatura de transição ocorre a reorientação molecular, resultando na rotação de 180° das moléculas em torno dos seus eixos relativamente à sua posição à temperatura ambiente. Este movimento “flip-flop” das moléculas tem gerado particular interesse neste material para o desenvolvimento de motores moleculares. Outras características interessantes do fenantreno são a sua capacidade, enquanto dopante orgânico e facilmente polarizável, de aumentar a constante dielétrica de polímeros dopados com fenantreno.[19][20][17][21]

Na figura 9 está ilustrada a variação da constante dielétrica do fenantreno em função da temperatura, verificando-se a existência de um pico característico de uma transição de fase a uma temperatura de aproximadamente 70°C , como expectável.

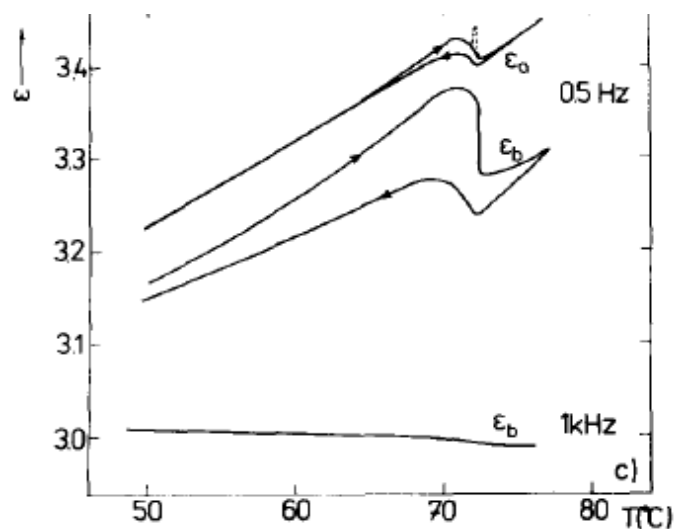


Figura 9 - Constante dielétrica do fenantreno em função da temperatura medida ao longo do eixo a e b. [21]

3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.1 Electrospinning

Nas últimas décadas, uma grande variedade de micro e nanofibras de vários materiais orgânicos e inorgânicos foram produzidas com sucesso recorrendo à técnica de electrospinning. As suas propriedades físicas e químicas são bastante aliciantes nas áreas da optoelectrónica, sensores, têxteis, filtros, reforços de fibras, saúde, entre outros. O electrospinning é uma técnica simples, versátil, de baixo custo, permitindo produzir fibras com diâmetros compreendidos entre 3nm e 1 μ m.[22] A figura 10 mostra um esquema típico da técnica de electrospinning.

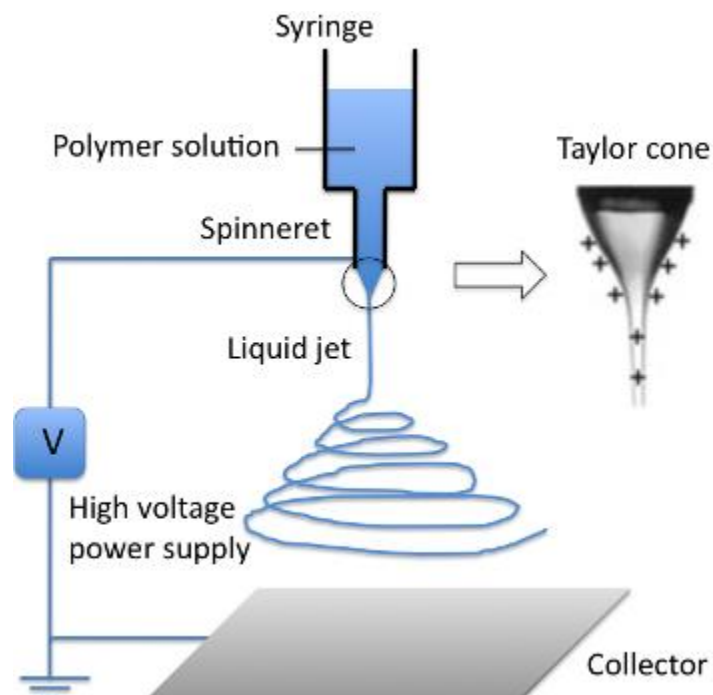


Figura 10 - Ilustração da técnica de electrospinning.[23]

A configuração comum de um sistema de electrospinning é composta basicamente por três elementos: uma fonte de alta voltagem, um capilar, que neste trabalho foi uma seringa, e um coletor metálico, que normalmente é uma folha de alumínio. Neste trabalho, em particular, foi utilizado um cilindro metálico de modo a poder orientar as fibras. Um elétrodo de alta

voltagem é ligado à agulha da seringa que contém a solução precursora e o outro é ligado ao coletor.

No decorrer do processo, a solução é empurrada para a agulha por meio da força gravítica, ou com auxílio a um equipamento que permite controlar a taxa de saída da solução. No extremo da agulha forma-se uma gota que é deformada devido à competição entre a tensão superficial da solução e a força elétrica aplicada, originando o chamado Cone de Taylor. A partir do momento em que a força eletrostática imposta for superior à tensão superficial do líquido, um jato de material irá ser atraído da agulha para o coletor, como se pode ver na figura 10, sendo que no decorrer deste percurso o solvente é evaporado. Em consequência formam-se micro e nanofibras que são recolhidas no coletor.

A morfologia e o diâmetro das fibras são influenciados por vários parâmetros. Entre eles, refere-se as propriedades da própria solução, isto é, o tipo de polímero e a conformação da sua cadeia polimérica, a sua viscosidade/concentração, condutividade elétrica, e a polarização e tensão superficial do solvente. Refere-se também as condições de preparação, nomeadamente a intensidade do campo elétrico aplicado, a distância entre o capilar e o coletor e a taxa de saída da solução através do capilar. As condições ambientais, como a humidade e temperatura do ambiente envolvente são particularmente importantes pois condicionam a evaporação do solvente e, conseqüentemente, a possibilidade de formação do jato.[22][24][25]

Na figura 11 é possível ver algum do material utilizado para a produção das fibras, nomeadamente o equipamento que permite controlar a taxa de saída da solução e fixar a seringa, o cilindro coletor, o eletrodo de alta tensão para a agulha, o eletrodo ligado à terra para o coletor, e uma fonte de tensão para permitir a rotação do cilindro.

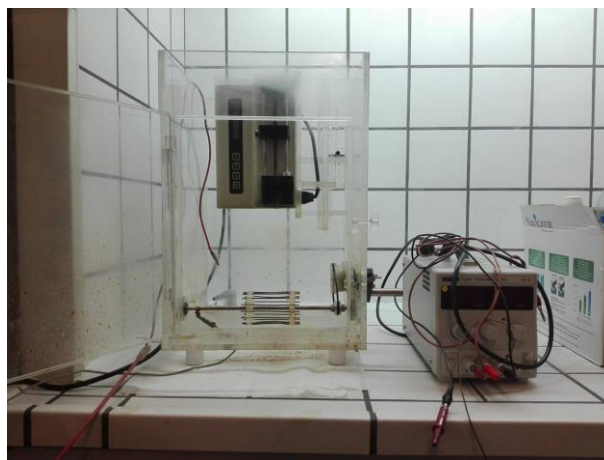


Figura 11 - Equipamento utilizado no electrospinning durante este projeto.

3.2 Difração de Raio-X

A difração de raios-X é uma técnica de caracterização que permite determinar a estrutura dos materiais cristalinos.

A figura 12 mostra um esquema da interação dos raios-X com os planos atômicos do material.

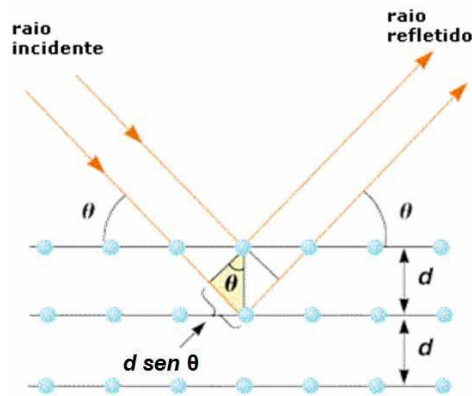


Figura 12 - Representação da Lei de Bragg.[26]

A difração da radiação ocorre quando uma dada radiação eletromagnética incide sobre estruturas com dimensões semelhantes ao comprimento de onda, λ , dessa radiação. A ordem de grandeza das distâncias interatômicas é a mesma dos comprimentos de onda dos raios-X. [26]

Durante o seu percurso, a radiação incidente ao passar no cristal adquire uma diferença de fase entre as ondas difratadas em planos atômicos diferentes. A interferência é construtiva quando a diferença de caminhos percorridos é múltiplo do comprimento de onda, obtendo-se a Lei de Bragg, aqui numerada como equação 1:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad 1$$

em que n é o número inteiro da ordem de difração, λ representa o comprimento de onda incidente na amostra, d é a distância entre planos atômicos e o θ é o ângulo de incidência da radiação.

Para além das distâncias ente planos atômicos cristalinos, a difração de raios-X é também utilizada com o objetivo de determinar os tamanhos dos grãos e verificar se a estrutura cristalina obtida é a que se pretendia. Para determinar o tamanho de grão utiliza-se a equação 2:

$$L = \frac{k \times \lambda}{\Delta 2\theta \times \cos \theta_B} \quad 2$$

O k representa o fator de forma do cristal, que para grãos esféricos é 0,9. λ é o comprimento de onda, cujo valor é 0,15406nm neste trabalho, $\Delta 2\theta$ corresponde à largura a meia altura do pico de difração dos raios-X, e o θ_B é o ângulo do pico de difração.

Para o cálculo das microtensões (tensões não homogêneas presentes no material) é utilizada a equação 3:

$$\eta = \frac{\Delta 2\theta}{\tan \theta_B} \quad 3$$

Onde as microtensões são calculadas a partir da equação 4, em que ε_m é a microtensão máxima:

$$\eta = 4\varepsilon_m \quad 4$$

O cálculo do tamanho dos grãos e microtensões combina a equação 2 e a equação 3, dando origem à equação 5:

$$\Delta 2\theta \times \cos \theta_B = \frac{K\lambda}{L} + \eta \sin \theta_B \quad 5$$

O tamanho de grão e microtensões são calculados através da regressão linear do gráfico de $\Delta 2\theta \times \cos \theta_B$ em função de $\sin \theta_B$, (gráfico de Williamson-Hall), com os dados obtidos dos ajustes dos picos de difração de raios-X.

As macrotensões/macrodeformações resultam em desvios dos picos de raios-X em relação às suas posições padrões em materiais maciços (cristais ou cerâmicos), uma vez que alteram os parâmetros de rede da célula unitária, da mesma forma para todas. Elas são calculadas a partir dos parâmetros de rede calculados através das posições dos picos de raios-X, através da equação 6:

$$\frac{a - a_{refer}}{a_{referência}} \quad 6$$

O “ a ” é o parâmetro de rede obtido pela difração de raio-X, e o $a_{referência}$ é o valor obtido na literatura.

Para se determinar a compressão/tração a que está sujeito o grão utiliza-se a equação 7:

$$\sigma = a \times E \quad 7$$

O σ é a tensão aplicada no grão e o a é a deformação elástica a que a amostra está sujeita. Aqui utiliza-se a média das macrotensões calculadas através da equação 6 com os dados de cada pico, para se determinar a deformação a que estará sujeito. “E” é o módulo de Young.

3.3 Microscopia Eletrónica de Varrimento

A microscopia eletrónica de varrimento é uma das técnicas de análise mais utilizadas na investigação científica, apresentando inúmeras potencialidades na caracterização de microestruturas. Refira-se a determinação de espessuras de filmes finos, identificação de defeitos, identificação de impurezas ou a determinação das concentrações dos elementos que formam as amostras. A técnica permite construir imagens de elevada resolução numa vasta gama de ampliações, podendo estas variar entre as 10x até 50000x, mantendo uma resolução de pouco nanómetros. Esta técnica baseia-se na incidência de um feixe de eletrões sobre a amostra. Quando a amostra é atingida pelo feixe, alguns dos eletrões são refletidos, dividindo-se em eletrões secundários e eletrões retro-difundidos. Os eletrões secundários e os eletrões retro-difundidos permitem produzir as imagens da topografia da amostra.[26]

3.4 Espectroscopia de Impedância

A Espectroscopia de Impedância é uma técnica utilizada na caracterização de materiais dielétricos, permitindo o estudo de relaxações dielétricas e transições de fase das amostras, em função da frequência e da temperatura, sendo bastante útil para amostras heterogéneas, com diferentes tamanhos de grão.

Na análise das amostras presentes nesta dissertação, a frequência dos ensaios oscilou entre os 100Hz e o 3MHz, e a temperatura oscilou entre os 20°C e os 85°C para as fibras com Phenanthrene, tendo para as fibras com Niobato de Lítio a temperatura subido até aos 200°C. Medindo a capacidade (C) de um condensador de placas paralelas criado a partir da amostra a analisar, e sabendo a área (A) dos contactos, elétricos e a espessura, d, é possível determinar a parte real da sua constante dielétrica, ϵ' , recorrendo à equação 8.

$$\epsilon' = \frac{C \times d}{A} \quad 8$$

Para determinar a parte imaginária da constante dielétrica recorreremos à equação 9,

$$\epsilon'' = \epsilon' \times \tan \delta \quad 9$$

onde $\tan \delta$ representa as perdas. Por último, a constante dielétrica complexa pode-se calcular através da soma da parte real e da parte imaginária: $\epsilon = \epsilon' + i \epsilon''$ [27][28][29][29]

3.5 Caracterização piroelétrica

Uma vez que estamos a utilizar materiais ferroelétricos, é também importante analisar as suas propriedades piroelétricas e medir os coeficientes piroelétricos das fibras produzidas. Um material piroelétrico tem a capacidade de produzir uma corrente elétrica com a variação de temperatura, devido à correspondente variação da polarização espontânea. O coeficiente piroelétrico é definido como a taxa de variação da polarização com a temperatura, conforme a equação:

$$\vec{p} = \frac{d\vec{P}}{dT} \quad 10$$

Para determinar o coeficiente piroelétrico das fibras produzidas, estas foram sujeitas a ciclos térmicos sucessivos com a temperatura a oscilar entre um valor mínimo e um valor

máximo, 20°C e 25°C, respetivamente, originando variações da intensidade da corrente elétrica, tendo sido utilizada a equação 11 no cálculo final do coeficiente,

$$\text{coeficiente piroelétrico} = \frac{I}{\frac{dT}{dt} \times A} \quad 11$$

onde I representa a intensidade da corrente, T a temperatura, t o tempo e A a área do contacto elétrico das fibras que está a ser analisada. [8][30]

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentados todos os dados necessários para a reprodução das fibras produzidas no decorrer deste trabalho, desde as quantidades dos solventes utilizados, fabricantes, quantidades e massas moleculares dos solutos utilizados, temperaturas utilizadas na produção das soluções precursoras e ainda os parâmetros utilizados nos processos de electrospinning.

4.1 Fibras de Fenantreno

Foram produzidas fibras de fenantreno com polímeros diferentes individualmente. Apesar de inicialmente um dos objetivos fosse a utilização de policaprolactona na produção das fibras, devido às suas propriedades e às temperaturas a que as fibras de fenantreno seriam expostas numa fase mais avançada da sua caracterização, foi necessário utilizar outros polímeros, mais precisamente o polimetil-metacrilato (PMMA) e o poliácido láctico (PLLA) uma vez que o fenantreno não se dissolvia na solução precursora com esse polímero.

As fibras de fenantreno com ambos os polímeros não foram sujeitas a ciclo térmico uma vez que o fenantreno não conseguiria suportar a temperatura necessária para a evaporação dos polímeros sem a sua degradação.

4.1.1 Fibras de Fenantreno com PMMA

A solução utilizada para a produção de fibras de fenantreno com o PMMA foi obtida a partir da mistura de vários materiais, sendo eles, o fenantreno sob a forma de cristais, PMMA, Tolueno e Dimetilformamida (DMF)

Começou-se por dissolver 0,4930g de PMMA (do fabricante Alfa Aesar com MW=120000g/mol) em 1,63ml de Tolueno a 60°C, tendo a solução sido agitada durante todo o processo para permitir a homogeneização da solução. Posteriormente adicionou-se uma solução previamente dissolvida de 0,3101g de fenantreno (do fabricante Sigma-Aldrich com

MW=178,23g/mol) em 0,816ml de DMF, mantendo a agitação da solução final até esta ficar homogénea.

Concluída a etapa da mistura das soluções, partiu-se para o electrospinning, onde a solução foi sujeita a uma diferença de potencial de 18 kV com uma taxa de bombeamento de 0,05ml/h e utilizando um capilar com 0,3mm de diâmetro. Os valores utilizados estão relacionados com viscosidade da solução, humidade, e temperatura do ambiente envolvente no momento da preparação das fibras. A distância entre a extremidade do capilar e o coletor era de aproximadamente 12cm. As fibras foram recolhidas num coletor cilíndrico em rotação, colocado lateralmente em relação à agulha, de forma a promover a produção de fibras orientadas e impedindo o gotejamento da solução sobre elas.

4.1.2 Fibras de Fenantreno com PLLA

Foram produzidos dois tipos de fibras de fenantreno com o PLLA, variando a concentração e o peso molecular do polímero na solução e misturando outros produtos como o Clorofórmio e a Dimetilformamida (DMF).

Para a primeira solução, começou-se por dissolver 0,5052g de PLLA (do fabricante Polysciences com MW=325000~460000g/mol) em 6ml de Clorofórmio a 40°C, tendo a solução sido agitada durante todo o processo para permitir a sua homogeneização. Após esta estar homogénea adicionou-se uma solução previamente dissolvida, de 0,3009g de fenantreno (do fabricante Sigma-Aldrich com MW=178,23g/mol) em 1ml de DMF, mantendo a agitação da solução final.

Concluída a etapa da mistura das soluções, partiu-se para o electrospinning, onde a solução foi sujeita a uma diferença de potencial de 18 kV com uma taxa de bombeamento de 0,5ml/h e utilizando um capilar com 0,6mm de diâmetro, estando estes valores relacionadas com viscosidade da solução, humidade, e temperatura do ambiente envolvente. A distância entre a extremidade do capilar e o coletor era de aproximadamente 12cm. As fibras foram recolhidas num coletor cilíndrico que se encontra em rotação constante, promovendo a produção de fibras orientadas e impedindo o gotejamento da solução sobre as fibras já recolhidas no coletor, com anteriormente.

Na segunda solução, começou-se por dissolver 0.5050g de PLLA (do fabricante Polysciences com MW=1600~2400g/mol) em 4ml de Clorofórmio a 40°C, tendo, novamente, a solução sido agitada durante todo o processo para permitir a sua homogeneização. Após esta

estar homogénea adicionou-se uma solução previamente dissolvida, de 0.5031g de fenantreno (do fabricante Sigma-Aldrich com MW=178,23g/mol) em 1ml de DMF, mantendo a agitação da solução final. Concluída a etapa da mistura das soluções, procedeu-se à produção das fibras com recurso ao electrospinning, onde a solução foi sujeita a uma diferença de potencial de 16kV com uma taxa de bombeamento de 0,15ml/h e utilizando um capilar de 0,6mm de diâmetro, estando estes valores relacionados com viscosidade da solução, humidade, e temperatura do ambiente envolvente.

Parte da diferença dos parâmetros envolvidos na produção destas fibras e nas fibras anteriores deve-se ao facto de, apesar do polímero ser o mesmo (PLLA), terem sido usados dois pesos moleculares distintos. As fibras foram recolhidas num coletor cilíndrico que se encontrava em rotação constante, promovendo a produção de fibras orientadas e impedindo o gotejamento da solução sobre as fibras já recolhidas no coletor.

4.2 Fibras de Dihidrogenofosfato de Potássio

Em relação a trabalhos anteriores, aqui serão testadas concentrações relativas polímero/KDP que evitem a formação de “beads”.

A solução utilizada para a produção de fibras de Dihidrogenofosfato de Potássio, daqui em diante denominadas fibras de KDP, foi obtida a partir da mistura de vários produtos, sendo eles, o KDP, óxido de polietileno (PEO) e água destilada.

Começou-se por dissolver 0,0805g de KDP (do fabricante Sigma-Aldrich com MW=136,09g/mol) em 1ml de água destilada, tendo a solução sido agitada durante todo o processo para permitir a sua homogeneização. Após esta estar homogénea adicionou-se 0,5008g de PEO (do fabricante Sigma-Aldrich com MW=300000g/mol), mantendo a agitação da solução final.

Concluída a etapa da mistura das soluções, partiu-se para o electrospinning, onde a solução foi sujeita a uma diferença de potencial de 20 kV com uma taxa de bombeamento de 0,55ml/h e utilizando um capilar com 0,3mm de diâmetro, estando estes valores relacionadas com viscosidade da solução, humidade, e temperatura do ambiente envolvente. A distância entre a extremidade do capilar e o coletor era de aproximadamente 12cm. As fibras foram recolhidas num coletor cilíndrico que se encontra em rotação, de forma a promover a produção de fibras orientadas e impedindo o gotejamento da solução sobre elas.[31]

4.3 Fibras de Niobato de Lítio

A solução utilizada para a produção de fibras de Niobato de Lítio (LiNbO_3), adiante também designado por LNO, foi obtida a partir da mistura de vários produtos, sendo eles, o hidróxido de lítio monohidratado ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$), etóxido de nióbio, etanol e polivinilpirrolidona (PVP).

Começou-se por dissolver 0,0445g de hidróxido de lítio monohidratado (do fabricante Fluka com $\text{MW}=41,96\text{g/mol}$) em 3ml de etanol a 30°C , tendo a solução sido agitada durante todo o processo para permitir a sua homogeneização. Seguidamente adicionou-se 0,250ml de etóxido de nióbio, mantendo a agitação da solução. Por fim, e após a solução já estar homogénea, adicionou-se 0,1022g de polivinilpirrolidona (do fabricante Sigma-Aldrich com $\text{MW}=130000\text{g/mol}$), mantendo a agitação da solução até o polivinilpirrolidona ser completamente dissolvido e a solução ficar homogénea.

Concluída a solução, partiu-se para o electrospinning, onde a solução foi sujeita a uma diferença de potencial de 18 kV com uma taxa de bombeamento de 0,25ml/h e utilizando um capilar com 0,5mm de diâmetro, estando estes valores relacionadas com viscosidade da solução, humidade, e temperatura do ambiente envolvente. A distância entre a extremidade do capilar e o coletor era de aproximadamente 12cm. As fibras foram recolhidas num coletor cilíndrico que se encontrava em rotação, promovendo a produção de fibras orientadas e impedindo o gotejamento da solução sobre as fibras.

Após a produção das fibras, estas foram sujeitas a um ciclo térmico com uma taxa de aquecimento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ desde a temperatura ambiente até aos 500°C , sujeitando de seguida as fibras a um estágio de 2 horas a 500°C . O arrefecimento, até à temperatura ambiente foi no interior do forno, com as resistências desligadas.

Foi utilizado este ciclo específico por se ter verificado em trabalhos anteriores como sendo o mais adequado para as fibras em questão.[31]

Na figura 13 está esquematizado o ciclo térmico das fibras de LNO, apresentando o aumento da temperatura, o estágio térmico e o arrefecimento.

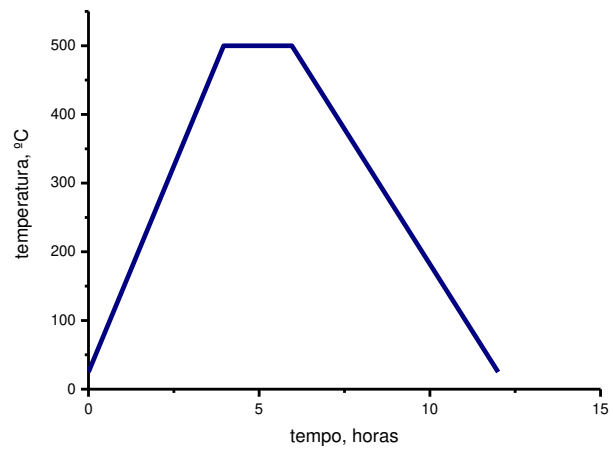


Figura 13 - Ciclo térmico das fibras de LNO.

5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 Fibras de Fenantreno com PMMA

5.1.1 Difração de Raios-X

As fibras de 0.5PMMA –0.3Fenantreno foram analisadas por difração de raios-X de modo a observar a estrutura cristalina obtida nas fibras. O espectro dessa análise, figura 14, mostra que se obteve a estrutura cristalina pretendida para as fibras de fenantreno à temperatura ambiente. Esta é a estrutura monoclinica ferroelétrica, como referido na secção 2.2.3. [18] Verifica-se também um desvio dos picos para maiores ângulos de difração em relação aos ângulos de difração para o material em “bulk”, mais precisamente a partir dos 40° para 2 θ .

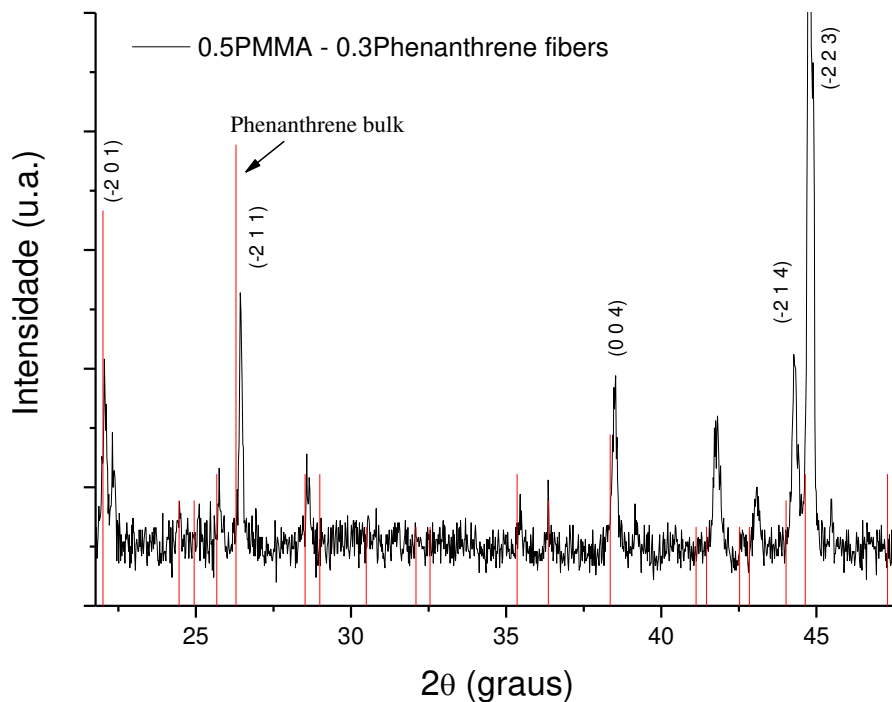


Figura 14 - Difratograma de Raios-X de fibras 0.5PMMA-0.3Fenantreno.

A figura 15 mostra o gráfico de Williamson-Hall construído utilizando os picos do espectro de raios-X da figura 14, relativo às fibras 0.5PMMA – 0.3Fenantreno. Através da equação 2 é possível determinar que o grão nas fibras tem um tamanho médio de 192.57nm.

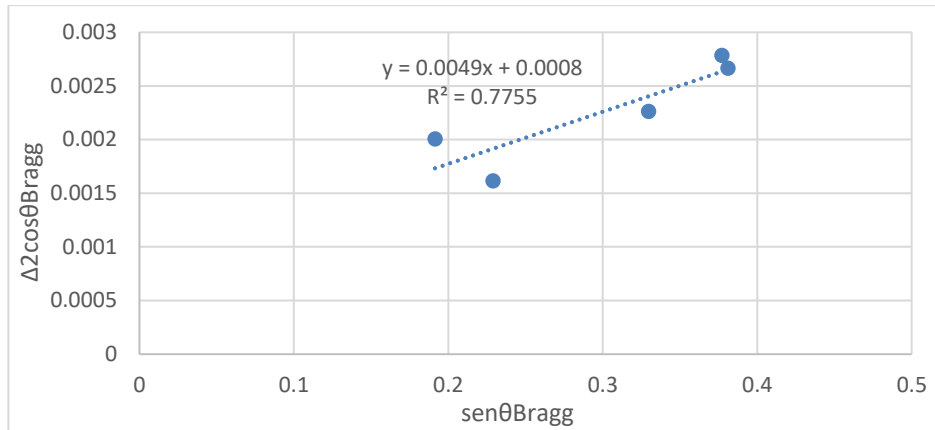


Figura 15 - Gráfico Williamson-Hall referente às fibras 0.5PMMA-0.3Fenantreno.

5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varrimento

Na figura 16 podemos observar as fibras de 0.5PMMA-0.3Fenantreno ampliadas e constatar que não apresentam alinhamento numa dada direção apesar da utilização do coletor cilíndrico em rotação durante o electrospinning. Na figura 17, abaixo mostrada, verifica-se a existência de grãos “beads” nas fibras, podendo estes ter sido causados pela composição da solução precursora ou pelos parâmetros operatórios utilizados durante o electrospinning.

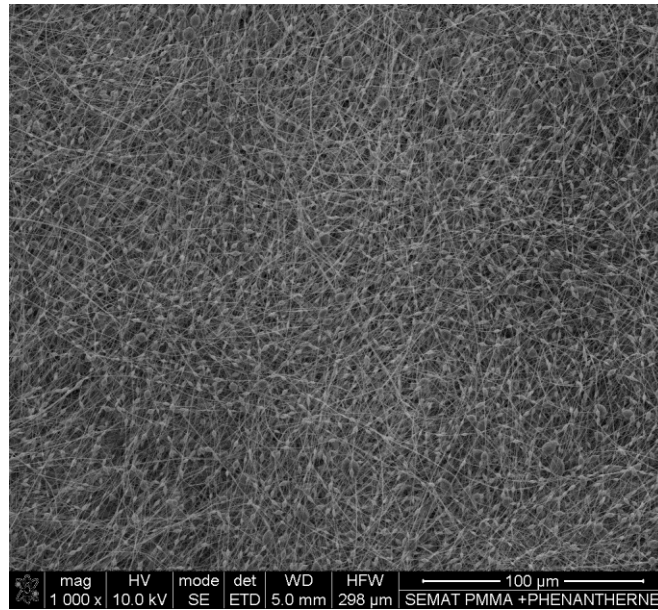


Figura 16 - Fibras de 0.5PMMA - 0.3Fenantreno ampliadas.

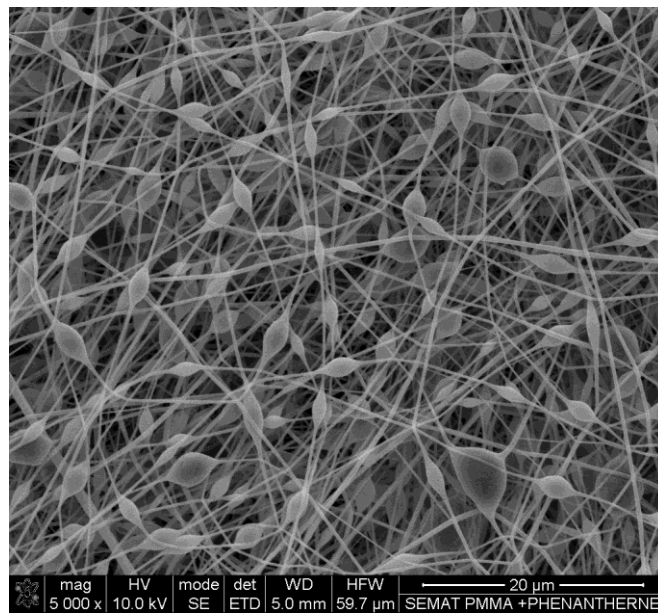


Figura 17 - Fibras de 0.5PMMA - 0.3Fenantreno ampliadas.

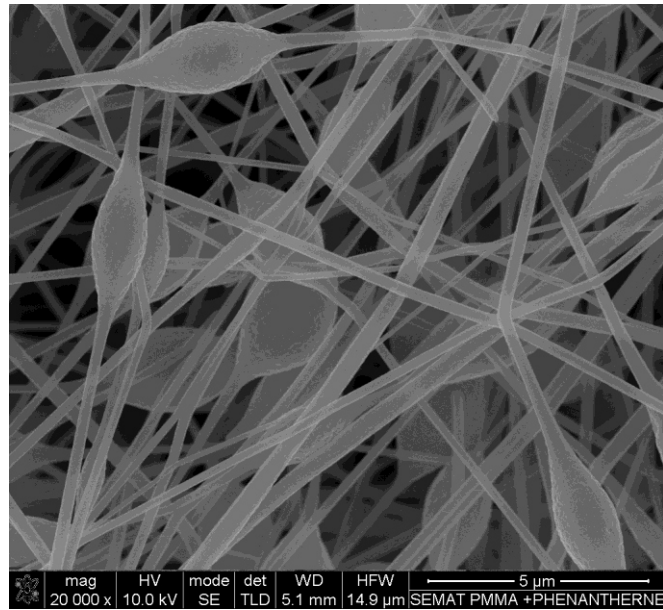


Figura 18 - Fibras de 0.5PMMA - 0.3Fenantreno ampliadas.

Nas figuras 18 e 19 podemos constatar mais uma vez que as fibras estão orientadas aleatoriamente, tendo um diâmetro compreendido entre os 198.5nm e os 322.8nm.

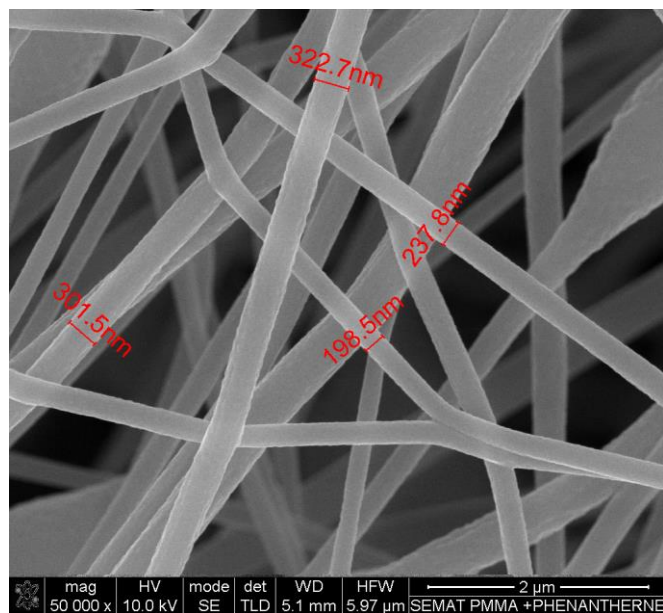


Figura 19 - Fibras de 0.5PMMA - 0.3 Fenantreno ampliadas.

O espectro de EDS das fibras 0.5PMMA-0.3Fenantreno, representado na figura 20, demonstra a existência de picos esperados relativos ao oxigénio e ao carbono, correspondendo à composição do Fenantreno e do PMMA, e não tendo sido observadas impurezas.

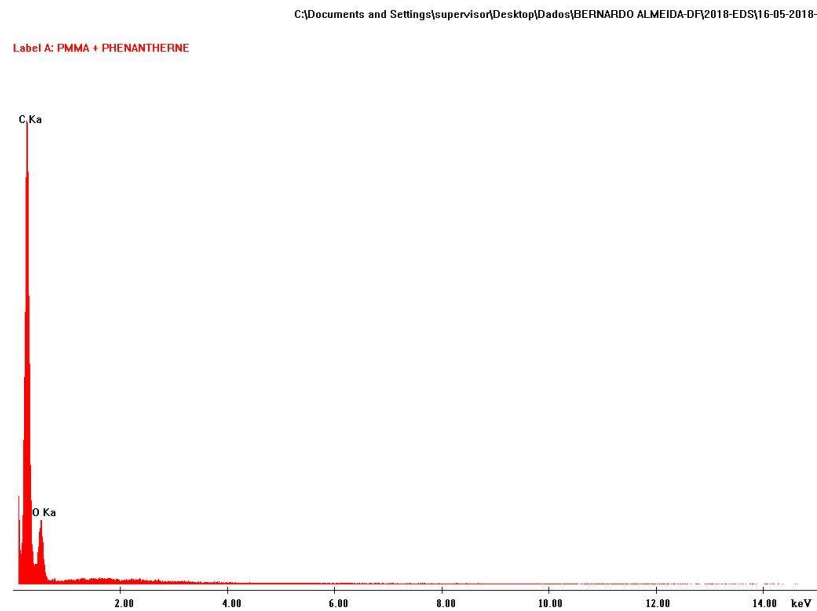


Figura 20 - Espectro de EDS das fibras 0.5PMMA-0.3Fenantreno.

5.1.3 Caracterização das propriedades dielétricas

Na figura 21 está apresentada a variação da parte real da constante dielétrica das fibras 0.5PMMA-0.3Fenantreno em função da temperatura e com um campo elétrico aplicado de 2.5V.

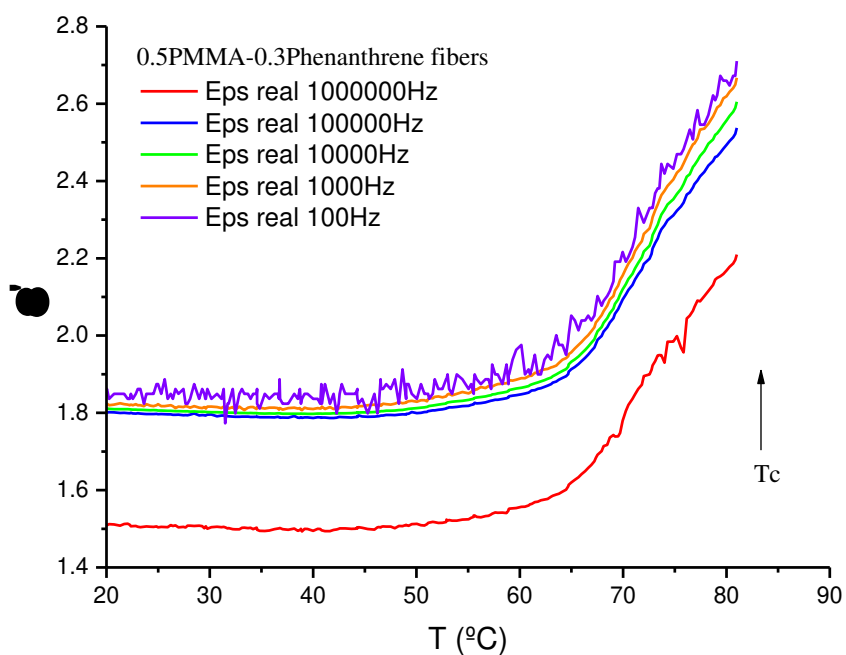


Figura 21 - Variação da parte real da constante dielétrica das fibras 0.5PMMA-0.3Fenantreno em função da temperatura.

Para temperaturas acima de 60°C a permitividade sobe significativamente, indicando a presença de um máximo próximo de 80°C. Este comportamento é atribuído à presença da fase ferroelétrica do fenantreno, sendo que o máximo está na região da transição para a fase paraelétrica. Neste caso não foi possível verificar a diminuição da constante dielétrica após a passagem pela temperatura de Curie, devido à presença do PMMA que não permitia medidas acima de 80°C uma vez que se degradava destruindo as fibras. Verifica-se também com base na figura 21 que a parte real da constante dielétrica tende a diminuir com o aumento da frequência.

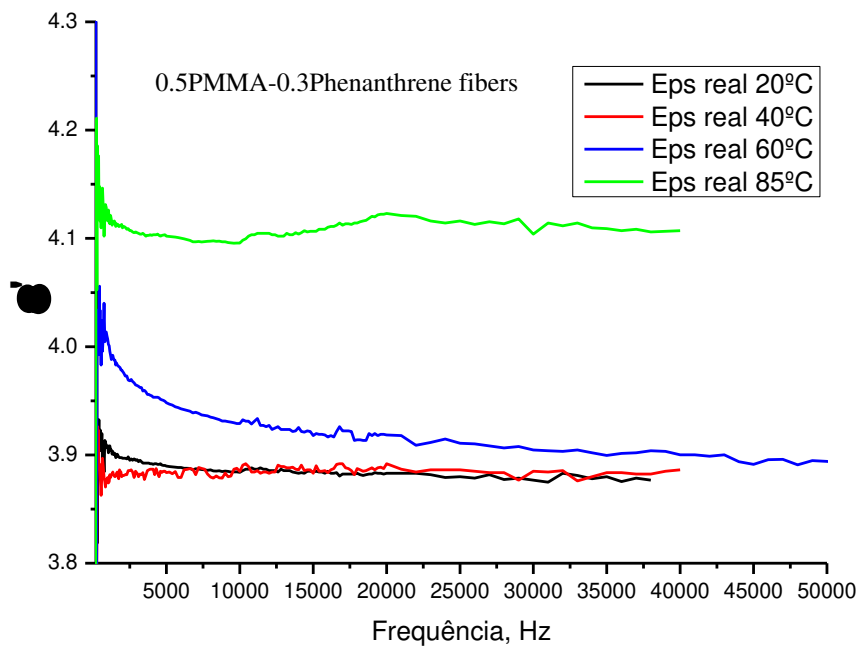


Figura 22 - Variação da parte real da constante dielétrica das fibras 0.5PMMA-0.3Fenantreno em função da frequência.

Na figura 22 é possível observar a parte real da constante dielétrica das fibras 0.5PMMA-0.3Fenantreno em função da frequência para as temperaturas de 20°C, 40°C, 60°C e 85°C com um campo elétrico de 2.5V aplicado. Como já observado na figura 21, a parte real da constante dielétrica destas fibras tende a diminuir com o aumento da frequência. A permitividade sobe com o aumento da temperatura particularmente na região onde estará a ocorrer a transição de fase. Outro facto também já observado na figura 21 é a ausência de uma diminuição da parte real da constante dielétrica por volta dos 72°C, temperatura de transição de fase do fenantreno maciço, continuando sempre a aumentar até aos 85°C. Este comportamento pode sugerir uma subida da temperatura de transição do fenantreno quando reduzido à nanoescala e incorporado nas fibras de PMMA, um fenómeno conhecido em ferroelétricos.

5.1.4 Caracterização das propriedades piroelétricas

É possível observar na figura 23 a variação da temperatura sofrida pelas fibras e a respetiva corrente elétrica gerada pelas fibras 0.5PMMA-0.3Fenantreno de modo a permitir o cálculo do seu coeficiente piroelétrico, cujo valor foi $0.023\mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$, sendo muito próximo do valor obtido para uma pastilha com apenas fenantreno que foi $0.024\mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$.

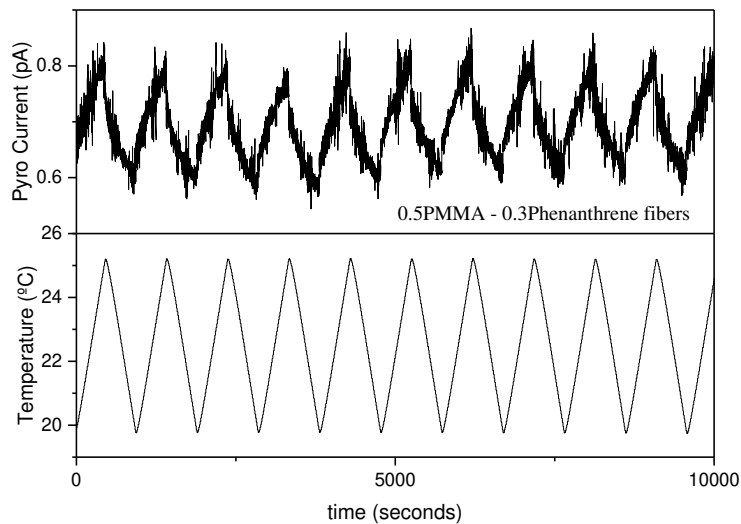


Figura 23 - Caracterização piroelétrica das fibras 0.5PMMA-0.3Fenantreno.

5.2 Fibras de Fenantreno com PLLA

5.2.1 Difração de Raios-X

As fibras de 0.5PLLA – 0.3Fenantreno foram analisadas por difração de raios-X de modo a observar a estrutura cristalina obtida nas fibras. O espectro dessa análise, figura 24, mostra que se obteve a estrutura cristalina pretendida para as fibras de fenantreno à temperatura ambiente. Esta é a estrutura monoclinica ferroelétrica, como referido na secção 2.2.3. [18]

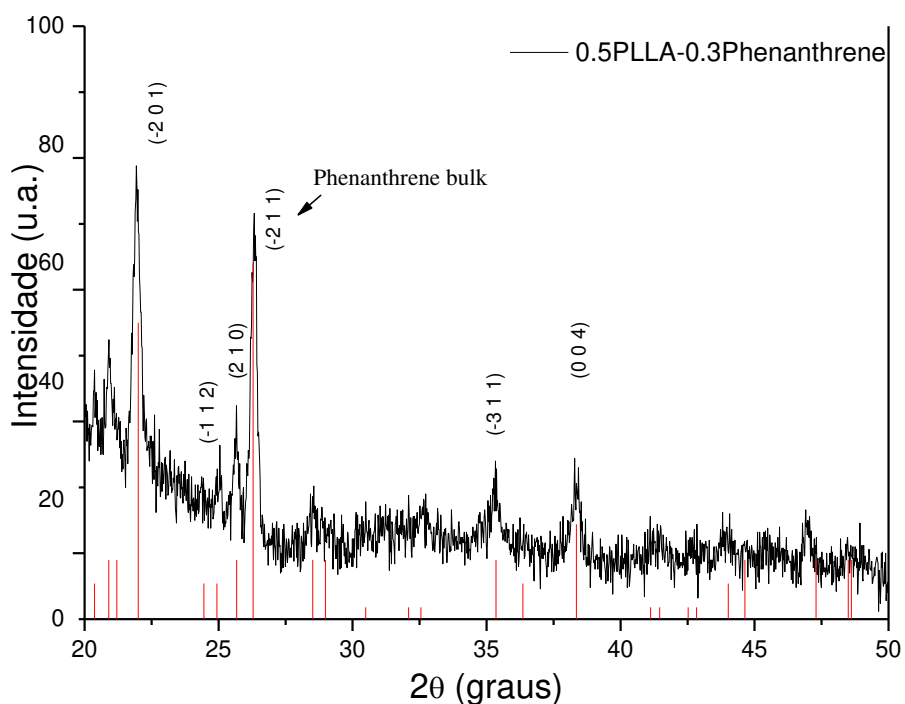


Figura 24 - Difratoograma de Raios-X de fibras 0.5PLLA-0.3Fenantreno.

É visível uma menor definição dos picos de fenantreno em relação às fibras produzidas com PMMA, em virtude do seu tamanho de grão ser menor, embora não apresente os desvios verificados nas fibras produzidas com PMMA. De facto, através da equação 2 é possível determinar que o grão nas fibras tem um tamanho médio de 38.5nm, inferiores às fibras com PMMA.

As fibras de 0.5PLLA – 0.5Fenantreno também foram analisadas por difração de raios-X. O espectro dessa análise, figura 25, mostra que se obteve a estrutura cristalina pretendida para as fibras de fenantreno à temperatura ambiente, verificando-se a existência de picos correspondentes a planos da estrutura monoclinica.

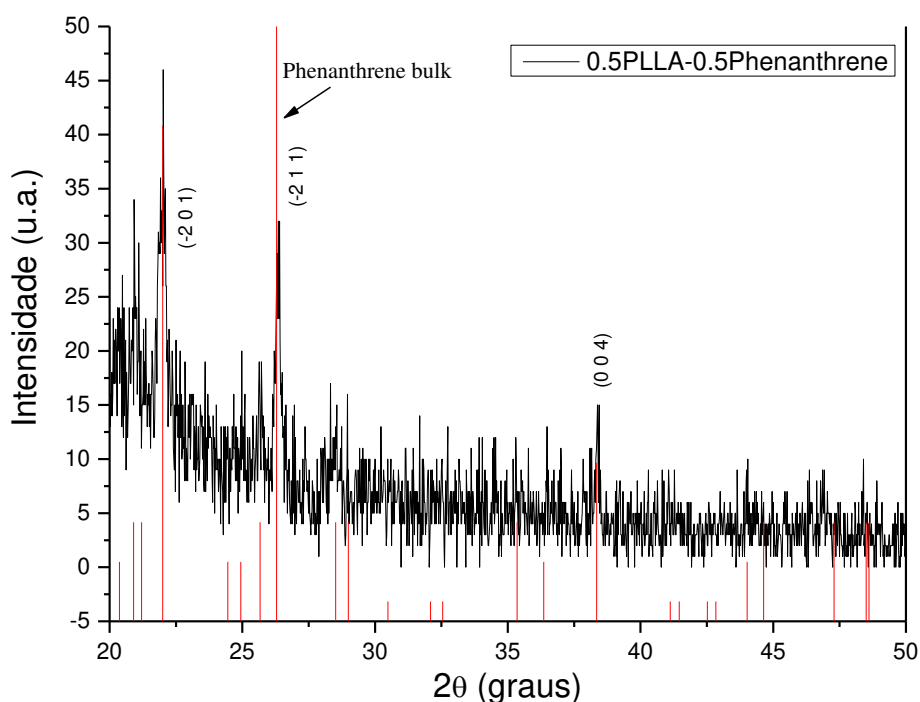


Figura 25 - Difratoograma de Raios-X de fibras 0.5PLLA-0.5Fenantreno.

É visível uma menor definição dos picos de Fenantreno em relação às fibras produzidas com PMMA e também em relação às fibras produzidas com 0.3g de Fenantreno. Esta diferença entre os espectros das fibras 0.5PLLA – 0.3Fenantreno e 0.5PLLA – 0.5Fenantreno pode ser justificada pelas diferentes características do polímero utilizado em cada caso, uma vez que apesar de em ambos os casos ter sido utilizado PLLA, nas fibras de 0.3g de Fenantreno o polímero utilizado apresentava um peso molecular médio de 325000~460000g/mol e nas fibras de 0.5g de Fenantreno o polímero utilizado apresentava um peso molecular médio de 1600~2400g/mol. Isto poderá ter limitado a quantidade de grãos de fenantreno cristalinos dentro das fibras (versus moléculas dispersas pelas fibras).

Através da equação 2 é possível determinar que o grão nas fibras tem um tamanho médio de 47.7nm, inferior ao do PMMA e semelhante ao do 0.5PLLA – 0.3Fenantreno.

5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varrimento

Nas figuras 26 e 27 podemos observar as fibras de 0.5PLLA-0.3Fenantreno e 0.5PLLA-0.5Fenantreno respetivamente, ampliadas e constatar que também não apresentam orientação induzida pela utilização do coletor cilíndrico em rotação durante o electrospinning.

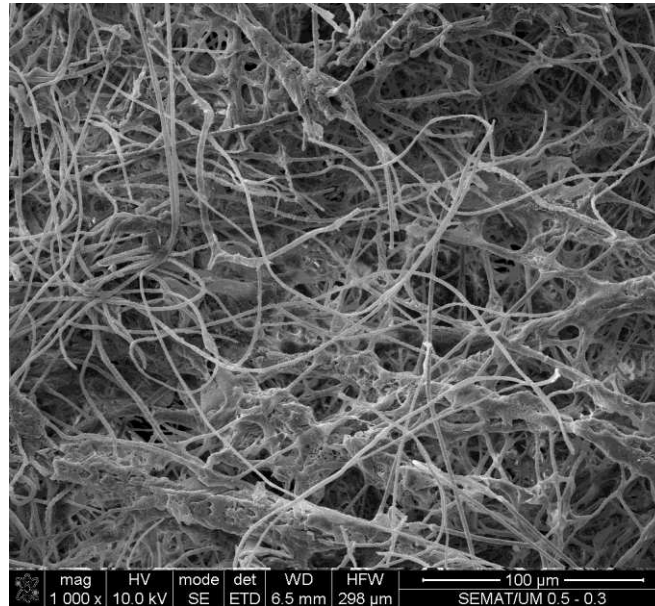


Figura 26 - Fibras de 0.5PLLA - 0.3Fenantreno ampliadas.

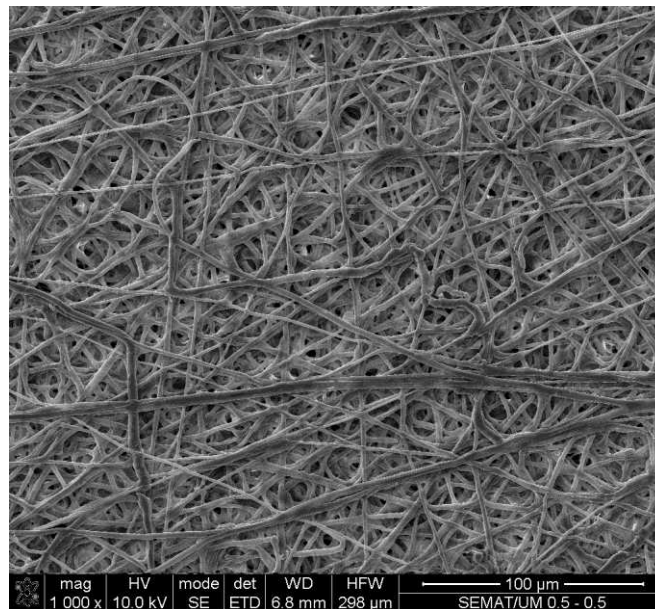


Figura 27 - Fibras de 0.5PLLA - 0.5Fenantreno ampliadas.

Nas figuras 28 e 29, abaixo mostradas, aumentando a ampliação das fibras verifica-se a não existência de beads nas fibras de 0.5PLLA-0.3Fenantreno e de 0.5PLLA-0.5Fenantreno, respectivamente. Elas apresentam uma forma cilíndrica com diâmetro relativamente uniforme.

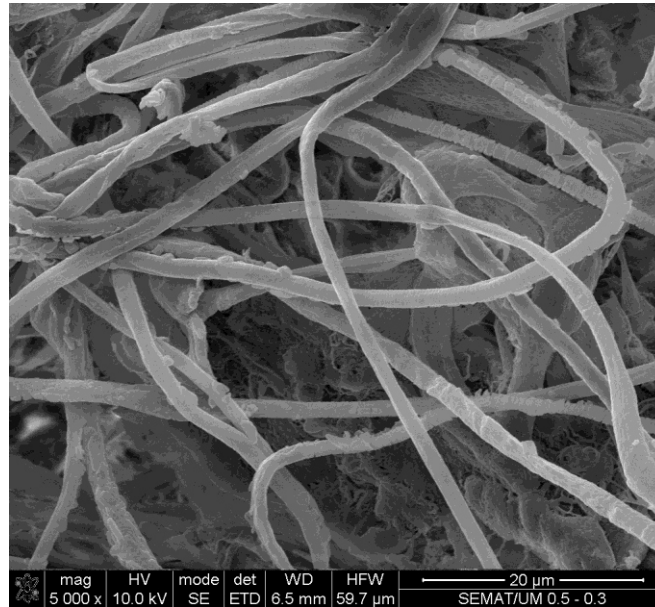


Figura 28 - Fibras de 0.5PLLA - 0.3Fenantreno ampliadas.

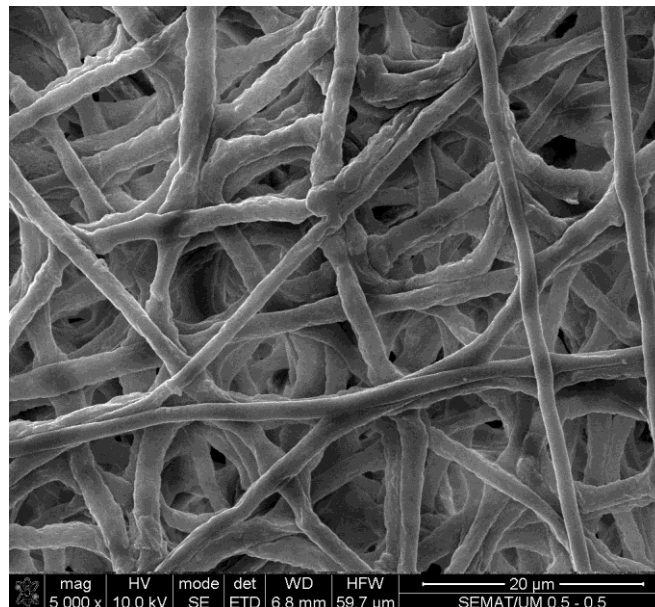


Figura 29 - Fibras de 0.5PLLA - 0.5Fenantreno ampliadas.

Nas figuras 30 e 31 podemos constatar mais uma vez que as fibras estão orientadas aleatoriamente, tendo um diâmetro compreendido entre os 1.35 μ m e os 1.85 μ m nas fibras de 0.5PLLA-0.3Fenantreno, e entre os 1.34 μ m e os 2.02 μ m nas fibras de 0.5PLLA-0.5Fenantreno.

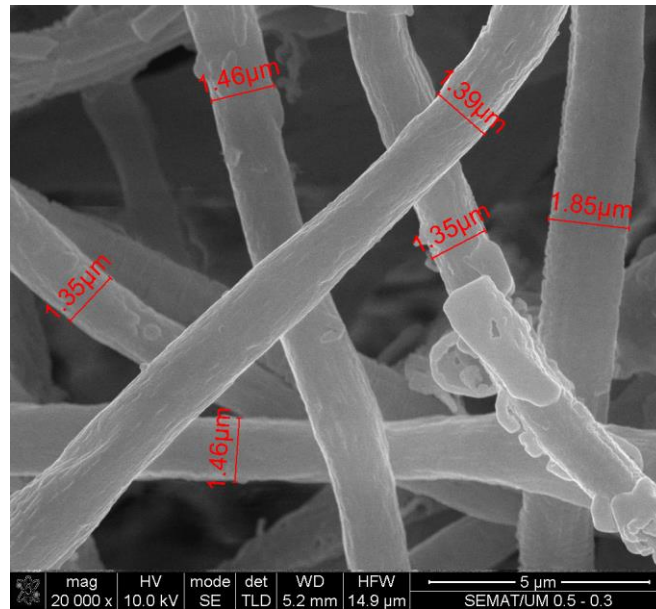


Figura 30 - Fibras de 0.5PLLA - 0.3Fenantreno ampliadas.

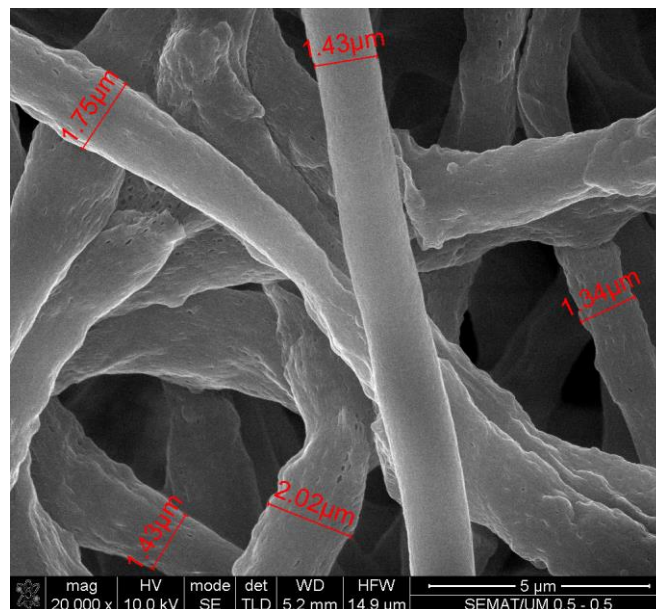


Figura 31 - Fibras de 0.5PLLA - 0.5 Fenantreno ampliadas.

O espectro de EDS das fibras de 0,5PLLA – 0,3Fenantreno e de 0,5PLLA – 0,5Fenantreno, representado na figura 32, demonstra a existência de picos esperados relativos ao oxigénio e ao carbono, correspondendo à composição do fenantreno e do PLLA, e não tendo sido observadas impurezas.

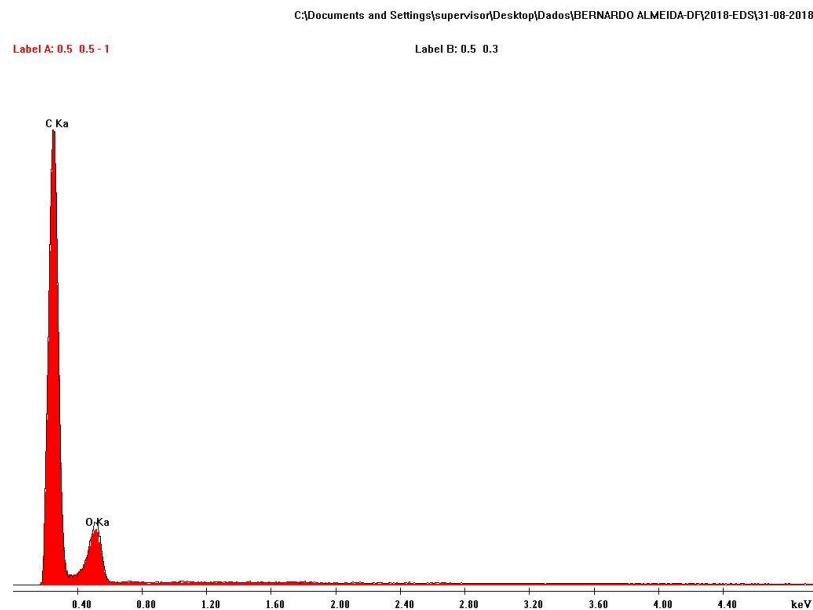


Figura 32 - Espectro de EDS das fibras de PLLA - Fenantreno.

5.2.3 Caracterização das propriedades dielétricas

Nas figuras 33 e 34 podemos observar a variação da parte real da constante dielétrica das fibras de PLLA com aproximadamente 0.3g de Fenantreno e 0.5g de Fenantreno, respetivamente, e do PLLA sozinho. A tensão aplicada durante a medida foi de 2.5V e a temperatura máxima foi de 85°C para evitar a degradação do polímero. No primeiro caso, figura 33, podemos observar que a característica que o Fenantreno tem quando utilizado como inclusão em polímeros originar um aumento da constante dielétrica do polímero em causa, não se verifica nestas fibras, apresentando as fibras em questão uma parte real da constante dielétrica inferior à parte real da constante dielétrica do PLLA. É também possível observar na

figura 33 aproximadamente aos 80°C, uma estabilização e paragem no aumento da constante dielétrica com a temperatura, podendo este comportamento ser uma evidência da transição de fase ferroelétrica. No segundo caso, figura 34, verifica-se a mesma situação. Contudo nas fibras com maior teor de Fenantreno a diferença entre as partes reais das constantes dielétricas das fibras e do PLLA não é tão significativa como no primeiro caso. É também notório por volta dos 75°C uma paragem no aumento da parte real da constante dielétrica das fibras, verificando-se ainda a sua diminuição até à temperatura final do ensaio, indicando a transição ferroelétrica.

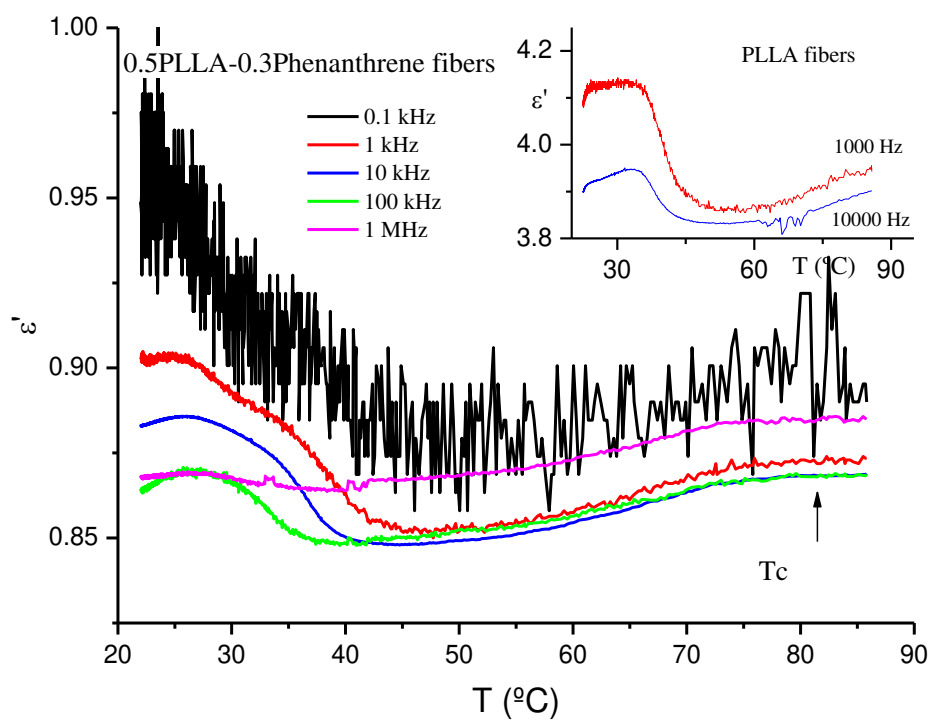


Figura 33 - Variação da parte real da constante dielétricas das fibras 0.5PLLA-0.3Fenantreno em função da temperatura.

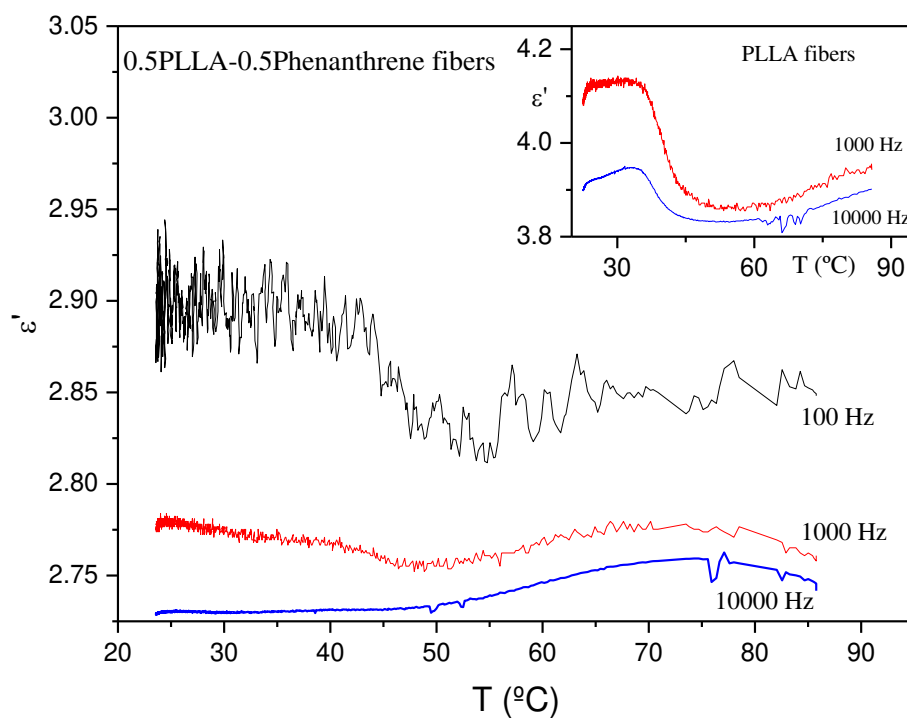


Figura 34 - Variação da parte real da constante dielétrica das fibras 0.5PLLA-0.5Fenantreno em função da temperatura.

Na figura 35 é possível observar a parte real da constante dielétrica das fibras 0.5PLLA-0.3Fenantreno em função da frequência para as temperaturas de 20°C, 40°C, 60°C e 80°C com um campo elétrico de 2.5V aplicado. É possível concluir que a parte real da constante dielétrica das fibras 0.5PLLA-0.3Fenantreno tende a diminuir com o aumento da frequência utilizada no ensaio até aos 5kHz aproximadamente, não apresentando variação notória para frequências mais elevadas. De novo, a permissividade aumenta com o aumento da temperatura, refletindo o comportamento já observado na figura 34.

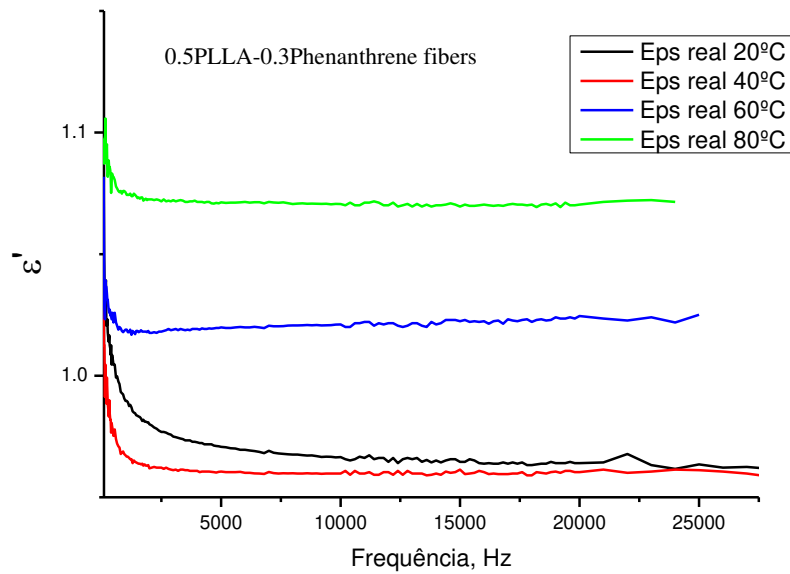


Figura 35 - Variação da parte real da constante dielétrica das fibras 0.5PLLA - 0.3Fenantreno em função da frequência.

5.2.4 Caracterização das propriedades piroelétricas

É possível observar na figura 36 a variação da temperatura a que as fibras 0.5PMMA-0.3Fenantreno foram sujeitas e a correspondente corrente elétrica gerada, de modo a permitir o cálculo do seu coeficiente piroelétrico. Contudo, a corrente gerada era muito pequena, ao nível do ruído, indicando um coeficiente piroelétrico muito baixo nestas fibras.

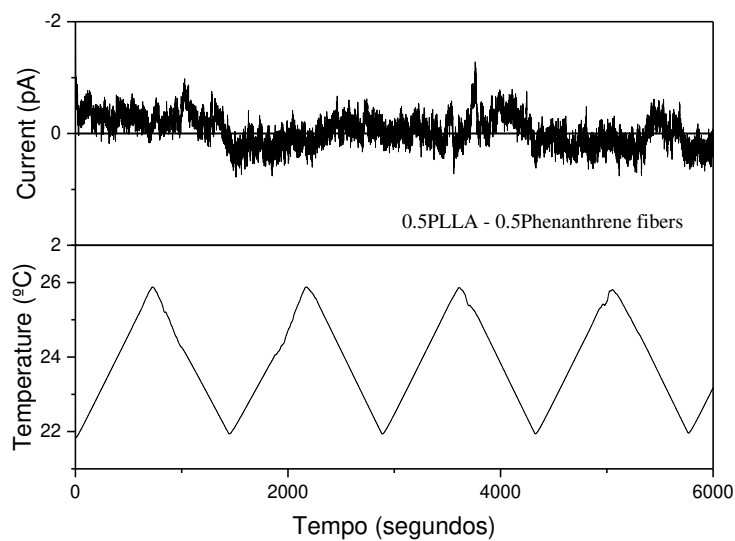


Figura 36 - Caracterização piroelétrica das fibras 0.5PLLA-0.5Fenantreno.

5.3 Fibras de Dihidrogenofosfato de Potássio

5.3.1 Difração de Raios-X

As fibras de KDP foram analisadas por difração de raios-X de modo a observar a sua estrutura cristalina. No espectro dessa análise, figura 37, verifica-se a existência de picos correspondentes a planos da estrutura tetragonal, mostrando que se obteve a estrutura cristalina pretendida para as fibras de KDP à temperatura ambiente. Os picos não marcados na figura correspondem ao PEO.[32]

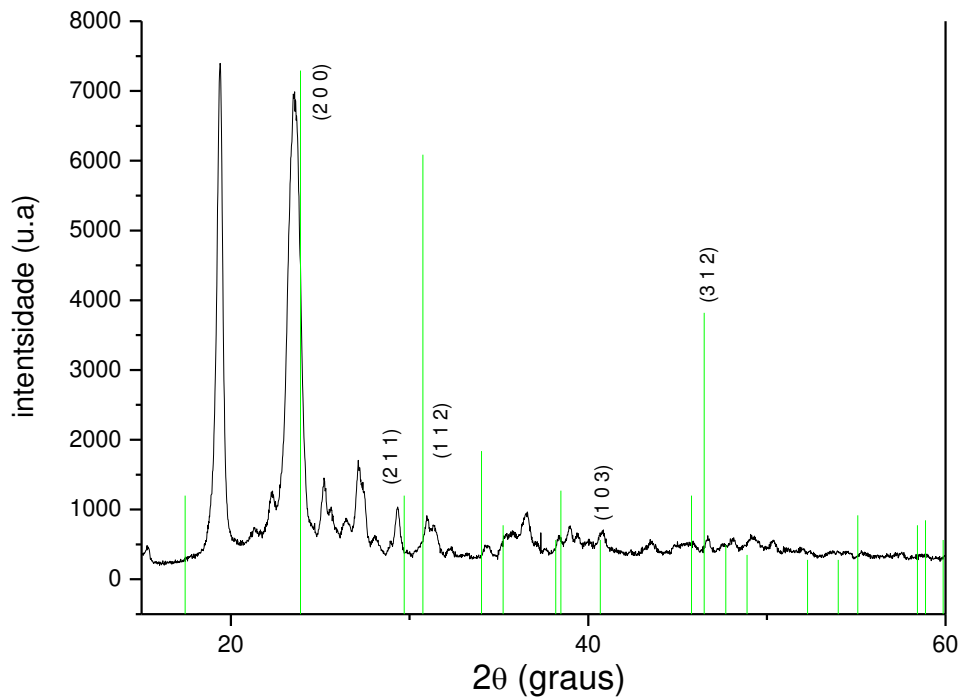


Figura 37 - Difratoograma de Raios-X de fibras de KDP com PEO.

Através da equação 2 é possível determinar que o grão nas fibras tem um tamanho médio de 28.8nm.

5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varrimento

Na figura 38 podemos observar as fibras de KDP ampliadas e constatar que não apresentam orientação induzida pela utilização do coletor cilíndrico em rotação durante o electrospinning. Na figura 39, abaixo mostrada, aumentando a ampliação das fibras verifica-se a não existência de “beads” nas fibras apresentando assim uma forma cilíndrica com diâmetro relativamente uniforme.

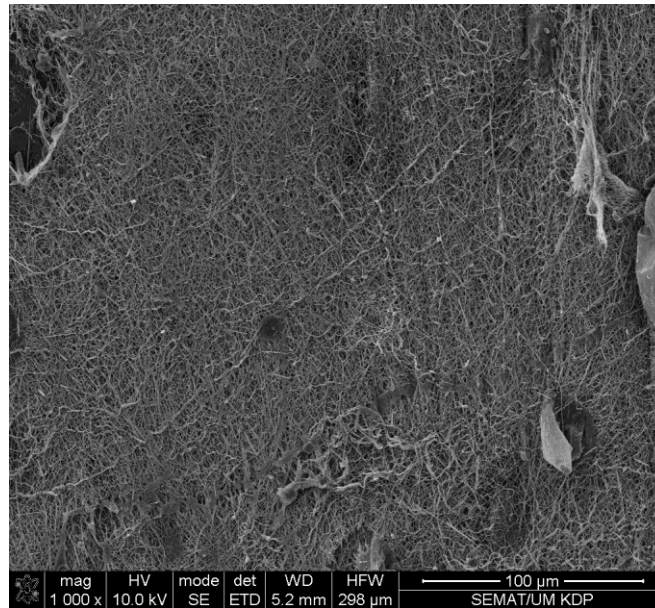


Figura 38 - Fibras de KDP ampliadas.

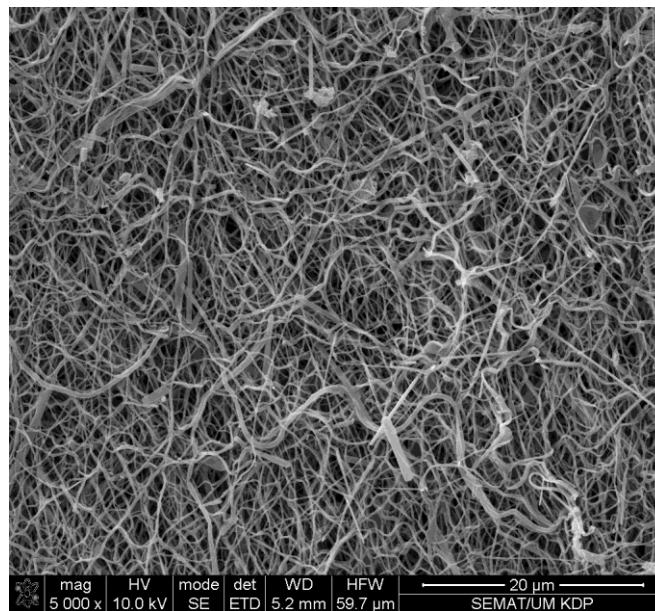


Figura 39 - Fibras de KDP ampliadas.

Nas figuras 40 e 41 podemos constatar mais uma vez que as fibras estão orientadas aleatoriamente, tendo um diâmetro compreendido entre os 131nm e os 157.nm.

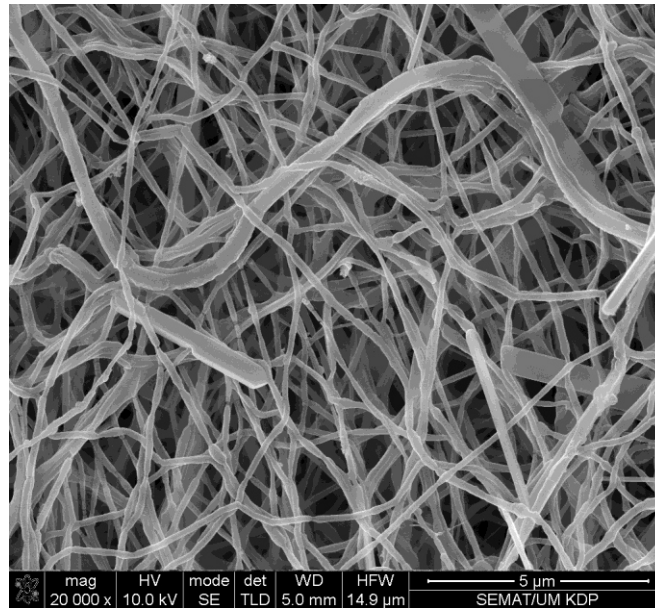


Figura 40 - Fibras de KDP ampliadas.

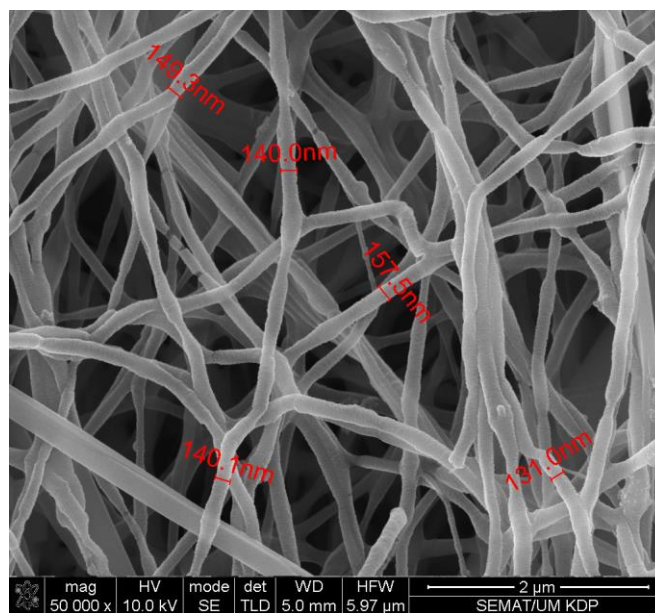


Figura 41 - Fibras de KDP ampliadas.

O espectro de EDS das fibras de KDP, representado na figura 42, demonstra a existência de picos esperados relativos ao oxigênio e ao carbono correspondentes à composição do PEO, e relativos ao oxigênio, ao fósforo e ao potássio correspondentes à composição do KDP.

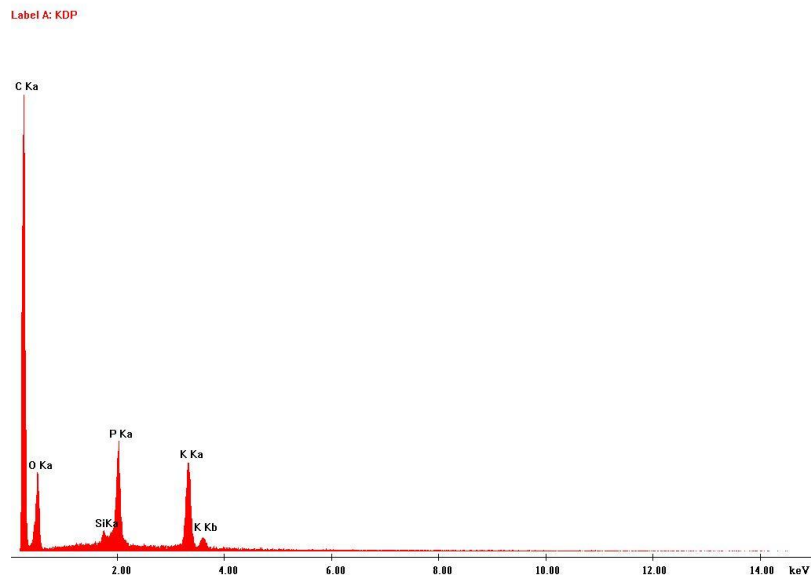


Figura 42 - Espectro de EDS das fibras de KDP.

5.3.3 Caracterização das propriedades dielétricas

A constante dielétrica das fibras de KDP foi analisada por espectroscopia de impedância, com a temperatura a variar entre a temperatura ambiente e os 50°C, tendo a tensão elétrica aplicada às fibras uma intensidade de 2.5V. Uma vez que a transição da fase ferroelétrica do KDP se dá a temperaturas inferiores às presentes nesta análise, não se verifica na figura 43, como expectável, nenhuma variação na parte real da constante dielétrica característica de uma transição de fase.

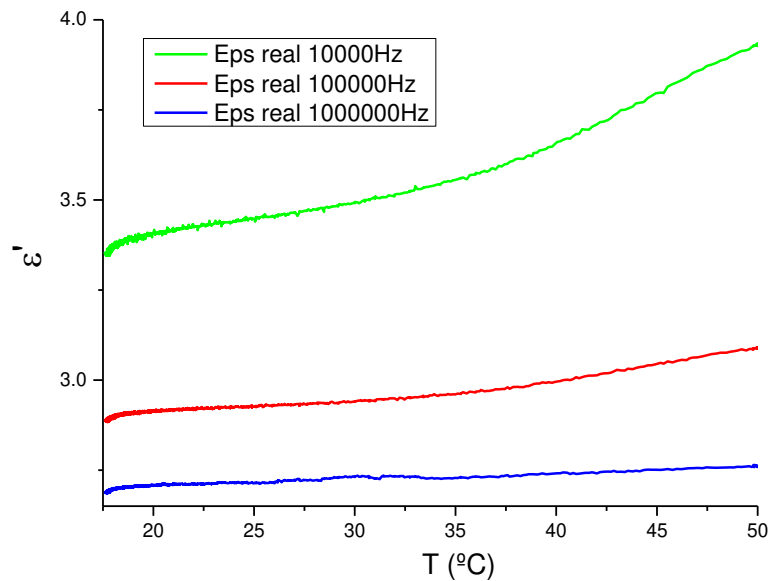


Figura 43 - Variação da parte real da constante dielétrica das fibras de KDP em função da temperatura.

Observa-se uma subida monótona da permissividade com o aumento da temperatura, com um comportamento característico da presença de polarização interfacial de Maxwell-Wagner, expectável nestes materiais manoscópicos com relação superfície/volume elevada.

5.4 Fibras de Niobato de Lítio

5.4.1 Difração de Raios-X

As fibras de LNO foram analisadas por difração de raios-X de modo a observar a sua estrutura. No espectro dessa análise, figura 44, verifica-se a existência dos picos correspondentes aos planos da fase trigonal do LNO mostrando que se obteve a estrutura cristalina pretendida para as fibras de LNO à temperatura ambiente. O facto de as fibras terem sido sujeitas a um recozimento e o polímero ter sido eliminado das fibras dá origem a um espectro com os picos da fase cristalina presente muito bem definidos. Note-se que nas restantes

fibras produzidas no decorrer desta tese os grãos das fases estão dispersos na matriz polimérica das fibras.

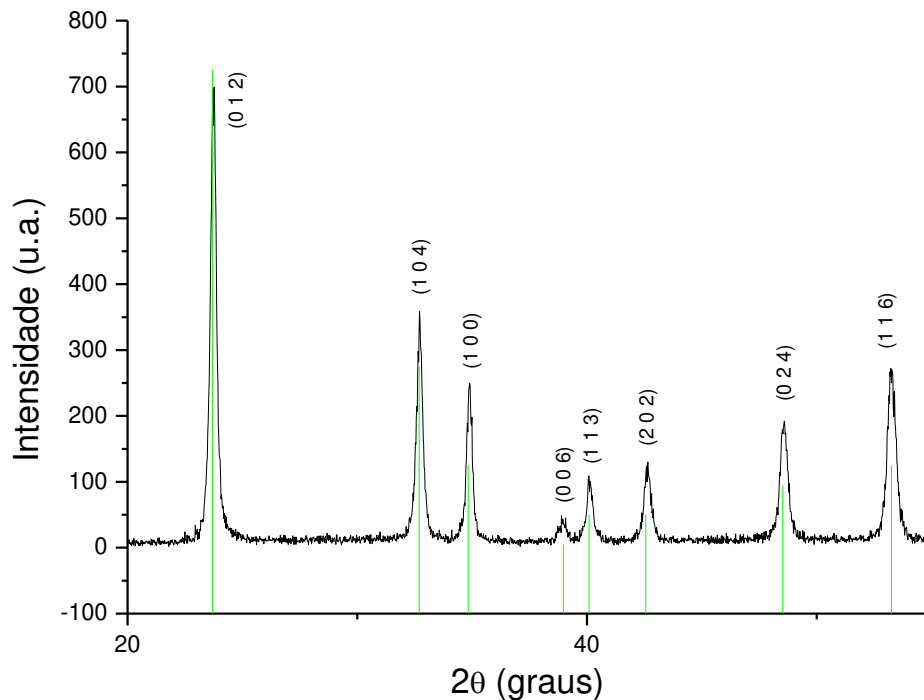


Figura 44 - Difratoograma de Raios-X de fibras de LNO.

Através da equação 2 é possível determinar que o grão nas fibras tem um tamanho médio de 30.8nm.

5.4.2 Microscopia Eletrônica de Varrimento

Nas figuras 45 e 46 podemos observar as fibras de LNO sem recozimento e com recozimento respectivamente, ampliadas e constatar que estas também não apresentam orientação induzida pela utilização do coletor cilíndrico em rotação durante o electrospinning.

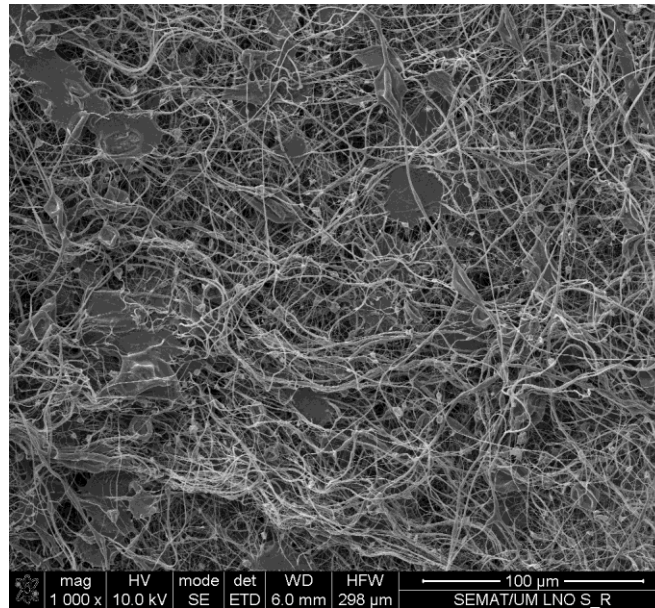


Figura 45 - Fibras de LNO sem recozimento ampliadas.

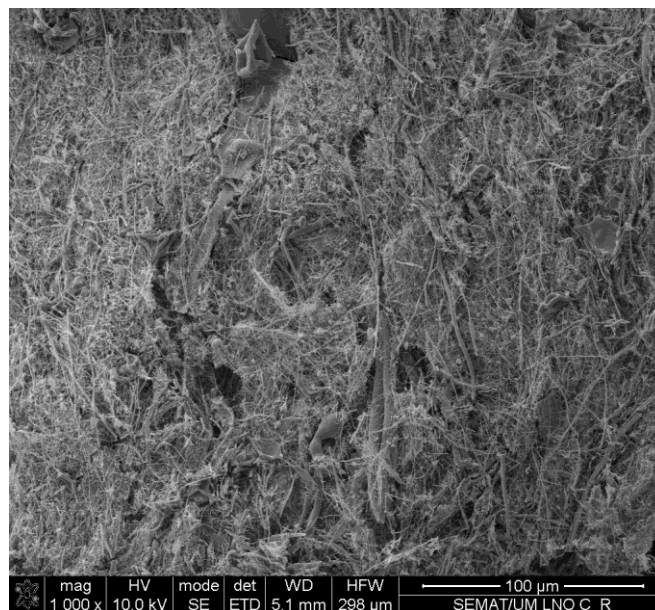


Figura 46 - Fibras de LNO com recozimento ampliadas.

Na figura 47 e 48, abaixo mostrada, aumentando a ampliação das fibras verifica-se a existência de poucos “beads” nas fibras de LNO sem recozimento. Já nas fibras com recozimento dado que o polímero se terá vaporizado com as temperaturas elevadas, já não se verificam “beads” nas fibras.

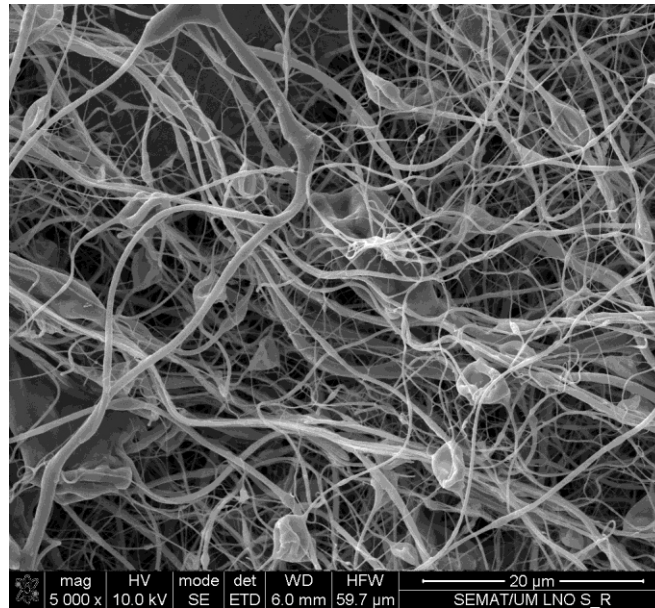


Figura 47 - Fibras de LNO sem recozimento ampliadas.

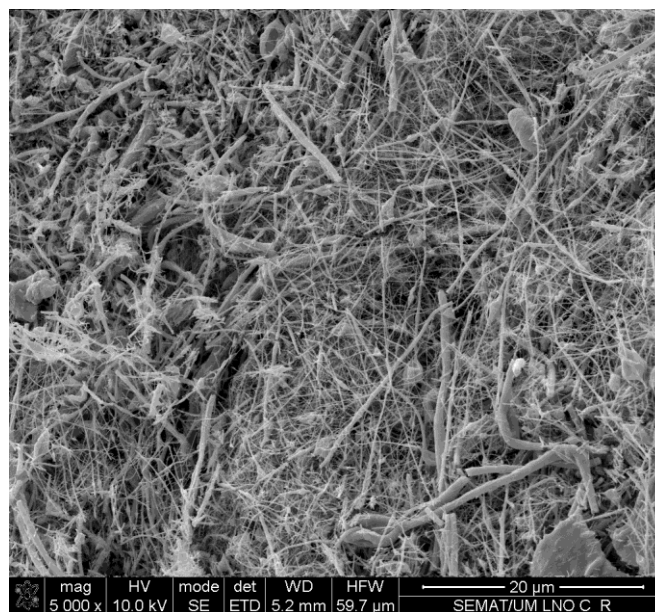


Figura 48 - Fibras de LNO com recozimento ampliadas.

Nas figuras 49 e 50 podemos constatar mais uma vez que as fibras estão orientadas aleatoriamente, tendo um diâmetro compreendido entre os 82nm e os 338nm nas fibras de LNO sem recozimento, e entre os 58.6nm e os 126.1nm nas fibras de LNO com recozimento. A redução dos diâmetros das fibras deve-se ao tratamento térmico, com conseqüente vaporização

do polímero. As fibras de LNO revelaram-se mais frágeis após terem sido sujeitas ao recozimento devido à vaporização do polímero e da formação das fibras cristalinas.

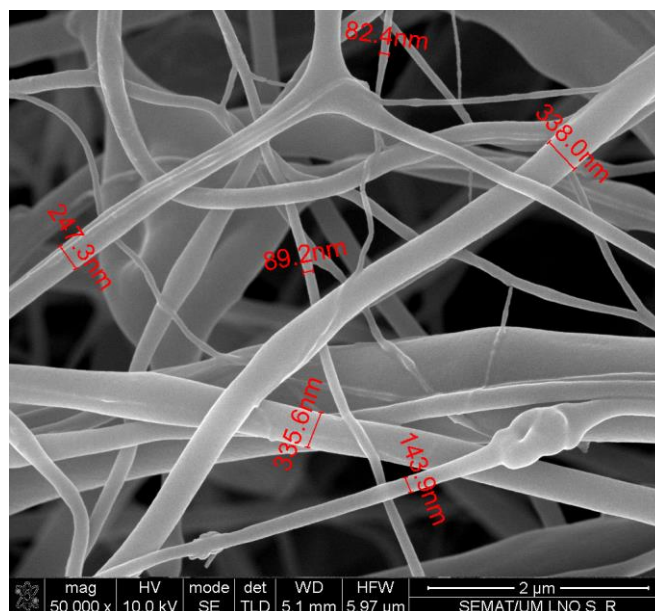


Figura 49 - Fibras de LNO sem recozimento ampliadas.

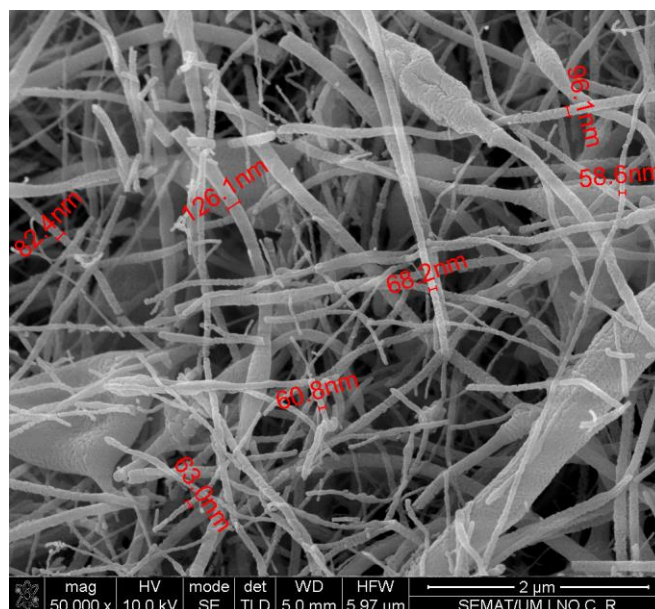


Figura 50 - Fibras de LNO com recozimento ampliadas.

O espectro de EDS das fibras de LNO sem recozimento, representado na figura 51, demonstra a existência assinalável de carbono, devido à presença do polímero. Adicionalmente

observa-se um pico do oxigênio e um pico esperado relativo ao nióbio, correspondendo à composição do niobato de lítio, não tendo sido observadas impurezas.

O espectro de EDS das fibras LNO com recozimento, representado na figura 52, demonstra a forte redução do carbono devido à vaporização do polímero. O pico relativo ao oxigênio, bem como os picos de nióbio correspondem ao niobato de lítio, não tendo sido observadas impurezas. Dado o baixo peso dos átomos de lítio, não se verifica a sua presença no espectro de EDS das fibras.

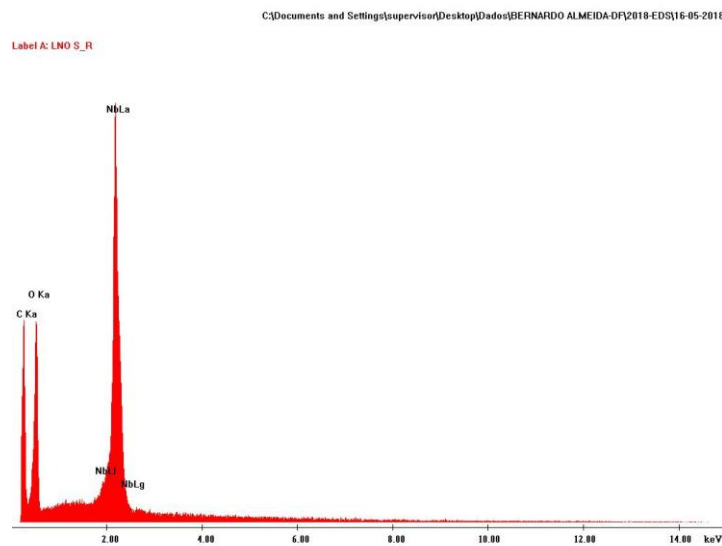


Figura 51 - Espectro de EDS das fibras de LNO sem recozimento.

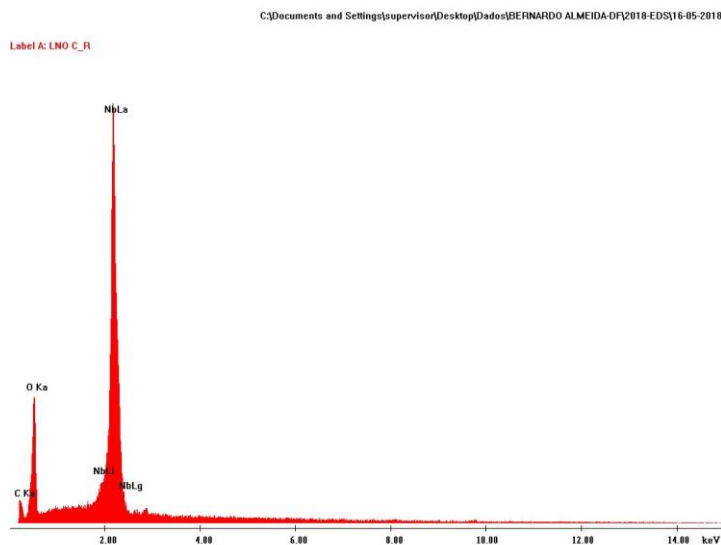


Figura 52 - Espectro de EDS das fibras de LNO com recozimento.

5.4.3 Caracterização das propriedades dielétricas

A constante dielétrica das fibras de LNO com recozimento foi analisada por espectroscopia de impedâncias, como mostrado na figura 53, com a temperatura a oscilar entre a temperatura ambiente e os 200°C, tendo a tensão elétrica aplicada às fibras uma intensidade de 2.5V. Uma vez que a transição da fase ferroelétrica do LNO se dá a temperaturas muito superiores às presentes nesta análise, não se verifica como expectável nenhuma variação na parte real da constante dielétrica característica de uma transição de fase.

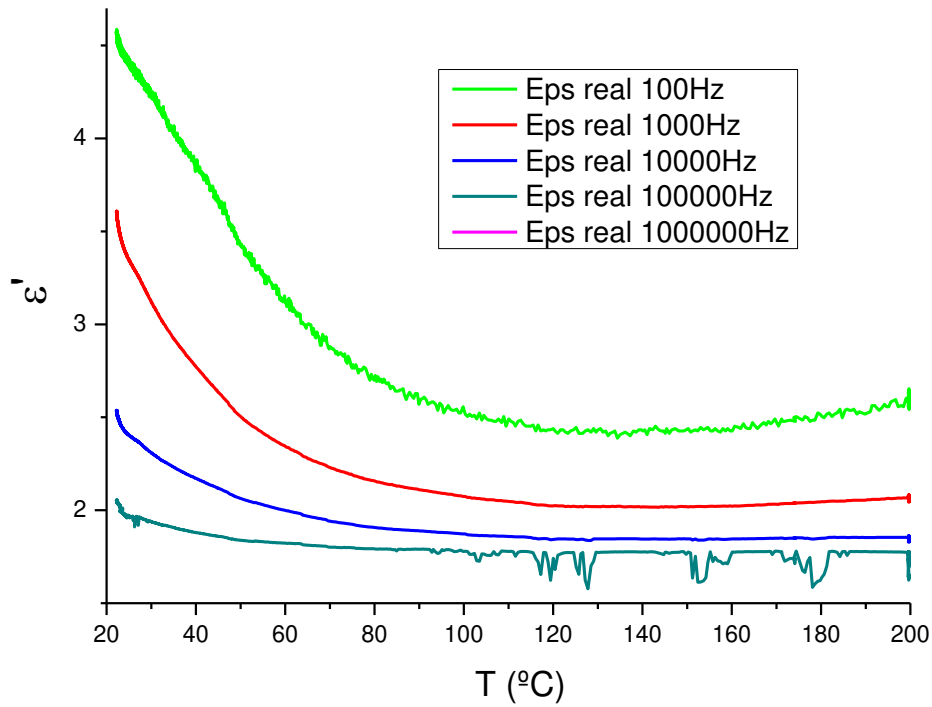


Figura 53 - Variação da parte real da constante dielétrica das fibras de LNO em função da temperatura.

Na figura 54 é possível observar a parte real da constante dielétrica das fibras de LNO com recozimento em função da frequência para as temperaturas de 25°C, 50°C, 100°C, 150°C e 200°C, com um campo elétrico de 2.5V aplicado. É possível concluir que a parte real da constante dielétrica das fibras de LNO com recozimento não sofre nenhuma alteração de maior com o aumento da frequência utilizada no ensaio até aos 3MHz aproximadamente.

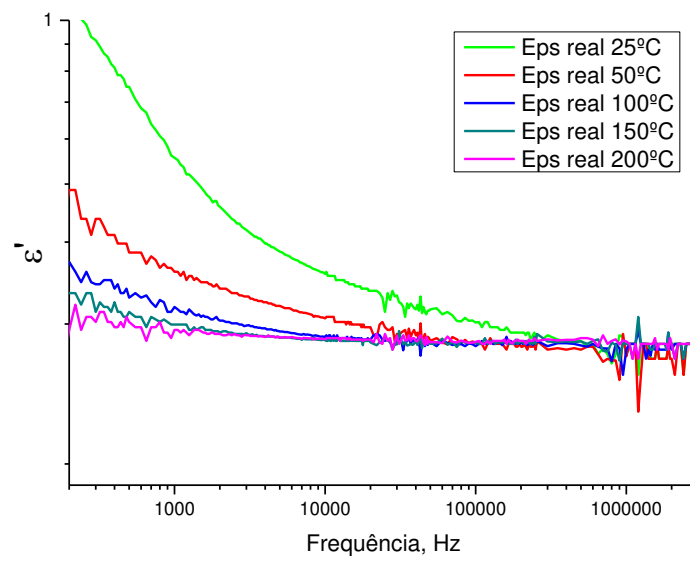


Figura 54 - Variação da parte real da constante dielétrica das fibras de LNO em função da frequência.

6. CONCLUSÃO

O principal objetivo que era a produção de micro e nanofibras de materiais ferroelétricos por electrospinning foi alcançado. Após serem estudadas as soluções precursoras, chegaram-se a soluções utilizadas que foram bem sucedidas para a produção das fibras, apresentando todas elas diâmetros na ordem do nanómetro e do micrómetro.

Com recurso ao microscópio eletrónico de varrimento foi possível observar todas as fibras com várias ampliações, verificando-se a existência de micro e nano fibras, e verificando-se também a existência de “beads”. Analisando os espectros de EDS verificou-se a não existência de contaminações nas fibras, à exceção das fibras de KDP que acusaram a presença de enxofre.

Em todas as fibras produzidas verificaram-se estar presentes as fases cristalinas pretendidas, através de análises de difração de raios-X. Em relação às fibras de fenantreno, as fibras feitas com PMMA apresentaram tamanhos de grão quase quatro vezes maiores do que as fibras de fenantreno com PLLA.

Dadas as temperaturas utilizadas nas caracterizações dielétricas, apenas nas fibras de fenantreno era expectável a transição de fase. De facto, observou-se uma subida acentuada da permitividade na região de temperaturas da transição de fase em cristais de fenantreno indicativo da estabilização da fase ferroelétrica à temperatura ambiente. Observou-se também que a transição de fase nas fibras nanométricas tende a ocorrer a temperaturas mais altas em relação aos cristais maciços de fenantreno. Nas restantes fibras, quer de KDP quer de LNO, não se registaram transições de fase.

Nas caracterizações piroelétricas efetuadas às fibras de fenantreno, com PMMA verificou-se um valor do coeficiente piroelétrico muito próximo do valor obtido para uma pastilha de fenantreno. Já nas fibras com PLLA o coeficiente piroelétrico obtido foi muito baixo, ao nível do ruído.

Sugestões de trabalhos futuros

Num trabalho futuro e mais aprofundado seria interessante alargar a gama de valores utilizados no estudo dos parâmetros de preparação, particularmente nas fibras de PLLA-fenantreno, de modo a otimizar as soluções precursoras, nomeadamente quantidades de solventes e solutos utilizados, e os parâmetros envolvidos no electrospinning, como o diâmetro

do capilar, taxa de bombeamento solução, valor da diferença de potencial aplicada, para a produção de fibras sem a existência de “beads”, mas com resposta piroelétrica mais acentuada. Seria importante, também caracterizar as propriedades óticas das fibras produzidas, analisando por exemplo a sua capacidade de gerar uma segunda harmónica e abrindo assim possibilidades para a utilização dos materiais em duplicadores de frequência. Dada a escassa informação acerca do fenantreno como um material ferroelétrico, seria também interessante estudar este material mais detalhadamente na sua forma cristalina macroscópica. Seria também de algum interesse arrefecer as fibras de KDP até uma temperatura inferior à de Curie, que se encontra abaixo da temperatura ambiente, e analisar a transição de fase. Do ponto de vista experimental seria também interessante explorar a formação de pastilhas por meio da compressão de várias camadas de fibras, sem que estas sejam destruídas, de modo a simplificar as medidas, em particular as dielétricas.

BIBLIOGRAFIA

- [1] “Ferroelectric Materials – Properties and Applications of Ferroelectric Materials,” *AZoM*, pp. 1–2, 2016.
- [2] G. Liu, S. Zhang, W. Jiang, and W. Cao, “Losses in ferroelectric materials,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 89, pp. 1–48, 2015.
- [3] P. M. Rêgo, “Micro e Nanofibras com propriedades multiferróicas à base de ferrite de níquel.”, Tese de mestrado, Universidade do Minho, 2017.
- [4] G. Niu, G. Saint-Girons, and B. Vilquin, “Epitaxial systems combining oxides and semiconductors,” in *Molecular Beam Epitaxy*, Elsevier Inc., 2013, pp. 451–475.
- [5] I. A. de Souza, “Propriedades Ferroelétricas, Microestruturais e Ópticas dos Materiais Cerâmicos Ba_{0,5}Sr_{0,5}(Ti_{1-y}Sny)O₃” ,Tese de mestrado, Universidade Estadual Paulista, 2006.
- [6] J. M. G. C. A. Barbosa, “Nano-estruturas compósitas multiferroicas,” Tese de doutoramento, Universidade do Minho, 2013.
- [7] Y. Xu, “Introduction: characteristics of ferroelectrics,” in *Ferroelectric Materials and their Applications*, 1991, pp. 1–36.
- [8] K. C. Kao, “Ferroelectrics, piezoelectrics, and pyroelectrics,” in *Dielectric Phenomena in Solids*, 2004, pp. 213–282.
- [9] R. Grange *et al.*, “Lithium niobate nanowires synthesis, optical properties, and manipulation,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 14, pp. 1–4, 2009.
- [10] C. R. Cena, A. K. Behera, and B. Behera, “Structural, dielectric, and electrical properties of lithium niobate microfibers,” *J. Adv. Ceram.*, vol. 5, no. 1, pp. 84–92, 2016.
- [11] R. S. Weis and T. K. Gaylord, “Lithium Niobate: Summary of Physical Properties and Crystal Structure,” in *Applied Physics A*, vol. 203, 1985, pp. 191–203.
- [12] M. C. Maldonado-Orozco, M. T. Ochoa-Lara, J. E. Sosa-Márquez, S. F. Olive-Méndez, and F. Espinosa-Magaña, “Synthesis and characterization of electrospun LiNbO₃nanofibers,” *Ceram. Int.*, vol. 41, pp. 13–16, 2015.
- [13] Y. Xu, “Lithium niobate and lithium tantalate,” in *Ferroelectric Materials and their Applications*, 1991, pp. 217–245.
- [14] P. Liu *et al.*, “A study on laser multi-focus separation technology of thick KDP crystal,” *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, vol. 118–119, pp. 26–36, 2017.
- [15] S. Koval, J. Kohanoff, J. Lasave, G. Colizzi, and R. L. Migoni, “First-principles study of ferroelectricity and isotope effects in H-bonded KH₂PO₄ crystals,” *Am. Phys. Soc.*,

- vol. 184102, pp. 1–15, 2005.
- [16] M. Dadsetani, A. Ebrahimian, and H. Nejatipour, “Phase transition and related electronic and optical properties of crystalline phenanthrene : An ab initio investigation,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 34, pp. 236–245, 2015.
- [17] R. R. Choudhury and R. Chitra, “Mechanism of order-disorder phase transition in phenanthrene crystals: An interpretation based on the rotational potential energy surface for a phenanthrene molecule in a phenanthrene crystal,” *Phase Transitions*, vol. 86, no. 4, pp. 315–322, 2013.
- [18] R. R. Choudhury and R. Chitra, “Molecular symmetry and ferroelectricity in pure organic molecular crystals,” *Cryst. Res. Technol.*, vol. 41, pp. 1045–1048, 2006.
- [19] T. Hanemann, B. Schumacher, and J. Haußelt, “Tuning the dielectric constant of polymers using organic dopants,” *Microelectron. Eng.*, vol. 87, pp. 533–536, 2010.
- [20] A. Matsui, T. Tomotika, and K. Tomioka, “Phase transition measurement of pyrene and phenanthrene based on a rotary polarization method,” *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 8, no. 8, pp. 1285–1292, 1975.
- [21] J. Kroupa *et al.*, “New data on the phase transition in phenanthrene,” *Solid State Communications*, vol. 66, no. 10, pp. 1003–1006, 1988.
- [22] L. M. B. Oliveira, “Automatização e controlo de um sistema de electrospinning,” Tese de mestrado, Universidade do Minho, 2011.
- [23] S. K. Athira, P. Sanpui, and K. Chatterjee, “Fabrication of Poly(Caprolactone) Nanofibers by Electrospinning,” *J. Polym. Biopolym. Phys. Chem.*, vol. 2, no. 4, pp. 62–66, 2014.
- [24] B. Sun *et al.*, “Advances in three-dimensional nanofibrous macrostructures via electrospinning,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 39, pp. 862–890, 2013.
- [25] H. Fong, I. Chun, and D. H. Reneker, “Beaded nanofibers formed during electrospinning,” in *Polymer*, vol. 40, 1998, pp. 4585–4592.
- [26] J. William D. Callister and D. G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering*.
- [27] D. W. Licari, James J. and Swanson, “Test and Inspection Methods,” in *Adhesives Technology for Electronic Applications*, 2011.
- [28] E. A. Campo, “Electrical Properties of Polymeric Materials,” in *Selection of Polymeric Materials*, .
- [29] R. Dorey, “Microstructure–property relationships,” in *Ceramic Thick Films for MEMS and Microdevices*, 2012, pp. 85–112.
- [30] S. Jachalke *et al.*, “How to measure the pyroelectric coefficient?,” *Appl. Phys. Rev.*, vol.

4, no. 2, 2017.

- [31] P. M. Rêgo, “Micro e Nanofibras com Propriedades Multiferróicas,” Tese de mestrado, Universidade do Minho, 2017.
- [32] T. Uyar and F. Besenbacher, “Electrospinning of cyclodextrin functionalized polyethylene oxide (PEO) nanofibers,” *Eur. Polym. J.*, vol. 45, no. 4, pp. 1032–1037, 2009.