

---

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
GRADUAÇÃO EM FÍSICA

---

**Jakeline de Carvalho Bernardes**

PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE TITANATO DE  
BÁRIO VIA MÉTODO DE PECHINI

Orientador: **Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica**

**Maringá**

**21 de outubro de 2013**

---

---

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
GRADUAÇÃO EM FÍSICA

---

**Jakeline de Carvalho Bernardes**

PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE TITANATO DE  
BÁRIO VIA MÉTODO DE PECHINI

*Trabalho de conclusão de curso submetido ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, como parte das exigências para a obtenção do título de Bacharel em Física.*

**Banca Examinadora:**

Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica - UEM (Orientador)  
Prof. Dr. Breno Ferraz De Oliveira - UEM  
Prof. Dr. Ivair Aparecido Dos Santos - UEM

**Maringá**

**21 de outubro de 2013**

---

---

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
GRADUAÇÃO EM FÍSICA

---

**Jakeline de Carvalho Bernardes**

PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE TITANATO DE  
BÁRIO VIA MÉTODO DE PECHINI

*Trabalho de conclusão de curso submetido ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, como parte das exigências para a obtenção do título de Bacharel em Física.*

**Orientador:** Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica

**Banca Examinadora:**

Prof. Dr. Breno Ferraz De Oliveira - UEM

Prof. Dr. Ivair Aparecido Dos Santos - UEM

**Maringá**

**21 de outubro de 2013**

---

*"A Ciência pode impor limites ao conhecimento, mas não deve impor limites à imaginação."*

---

**Bertrand Russell**

# Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho:

À minha mãe Maria Sidnei S. de Carvalho e ao meu pai Luiz Antônio Bernardes, pelo apoio e incentivo em meus estudos.

Ao meu namorado, Junior, pela paciência e por dividir comigo este momento.

À minha prima, Jéssica, por me aguentar esses anos e me ajudar com o trabalho.

Ao Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica, pela oportunidade, paciência e pela orientação.

Ao amigo Otávio Augusto Capeloto pela grande ajuda com os editores TEX.

Ao amigo Julio Pastoril pela ajuda com as medidas de Difração de Raios X.

Ao Marcos Fernando Soares Alves que me ajudou em todo o processo de preparação das amostras.

Ao Otávio Augusto Protzek pela ajuda com as medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Aos amigos (ordem alfabética): Adriane Nascimento, Ely Agudo, Ícaro Joshua Morales, Julio Pastoril, Luiz Gustavo, Maike, Otávio Capeloto Rafael Mufato Reis, Veridiana Guimarães pelas conversas e discussões sobre física (ou não) durante todo o curso, e a todos os outros colegas de curso que estiveram presentes de alguma forma em minha vida acadêmica.

Aos professores do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, fundamentais para minha formação.

## Resumo

Neste trabalho, produzimos nanoestruturas de Titanato de Bário ( $BaTiO_3$ ), material ferroelétrico muito estudado devido a sua importância para aplicações tecnológicas. Devido ao seu efeito piezoelétrico e elevada constante dielétrica o  $BaTiO_3$  se tornou um dos materiais ferroelétricos mais estudados e aplicados, como por exemplo, em capacitores, transdutores, dispositivos eletro-ópticos, entre outros. Sintetizamos o  $BaTiO_3$  pelo método de Pechini o qual proporcionou nanopartículas de grande uniformidade química. Para isso, usamos isopropóxido de titânio, citrato de bário (obtido a partir de carbonato de bário dissolvido em solução aquosa de ácido cítrico), ácido cítrico como composto quelante e etilenoglicol como agente de esterificação. Foram produzidas amostras variando a concentração de etilenoglicol. Posteriormente, foram realizadas caracterizações estruturais e microestruturais do  $BaTiO_3$  nanoestruturado.

**Palavras-chave:** Titanato de Bário, nanopartículas

# Sumário

<b>Resumo</b>	<b>iii</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Revisão Bibliográfica</b>	<b>4</b>
2.1 Nanociências e Nanotecnologia . . . . .	4
2.2 Titanato de Bário . . . . .	6
2.3 Materiais Ferroelétricos . . . . .	8
2.4 Efeito Piezoelétrico . . . . .	10
2.5 Constante Dielétrica . . . . .	10
2.6 Método dos Precursores Poliméricos (Método de Pechini) . . . . .	10
<b>3 Técnicas Experimentais</b>	<b>14</b>
3.1 Difração de Raios X . . . . .	14
3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura . . . . .	17
<b>4 Procedimento Experimental</b>	<b>19</b>
4.1 Obtenção do pó via método químico e suas caracterizações . . . . .	19
<b>5 Resultados e Discussões</b>	<b>23</b>
5.1 Primeira Amostra . . . . .	23
5.1.1 Análise por DRX . . . . .	23
5.1.2 Análise por MEV . . . . .	27
5.2 Segunda Amostra . . . . .	29
5.2.1 Análise por MEV . . . . .	32
<b>6 Considerações Finais</b>	<b>34</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>35</b>

# Capítulo 1

## Introdução

Os óxidos metálicos do tipo perovskita, com estrutura  $ABO_3$ , possuem uma rede cúbica de face centrada (cfc) definida pelos íons  $A^{+2}$  e  $O^{-2}$ . O átomo B ocupa o centro do interstício octaédrico definido pelos íons óxido. Quando A possui um grande raio iônico como no caso de Pb, Ba ou Sr, os óxidos apresentam propriedades ferroelétricas devido ao grande momento de dipolo elétrico da estrutura. O  $BaTiO_3$  é o mais estudado desses óxidos [1].

Em materiais nanocristalinos, a desestabilização da fase tetragonal tem sido atribuída à existência de um campo de despolarização (que ocorre para compensação de cargas superficiais) ou pela diminuição de dipolos superficiais [1].

Materiais nanocristalinos são comumente definidos como sólidos tridimensionais com pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica ( $<100\text{nm}$ ). De uma forma mais geral, podem também ser definidos como sólidos em que a redução do tamanho proporciona alterações nas propriedades físicas e/ou químicas do material.

Em termos tecnológicos, uma primeira motivação para o desenvolvimento de materiais em escala nanométrica está associado à possibilidade de que um número cada vez maior deles venham a ser reunidos em dispositivos de dimensões muito pequenas, aumentando assim a compactação e sua capacidade para o processamento de informações. No entanto, mais que a procura pelo simples benefício direto da redução de tamanho, a grande motivação para o desenvolvimento de objetos e dispositivos nanométricos reside no fato de que novas e incomuns propriedades físicas e químicas são observadas nessa nova escala, podendo gerar novas tecnologias [3].

Um grande avanço tecnológico gerado na última década pelo efeito da redução do tamanho foi obtido na confecção de Capacitores Cerâmicos de Multicamadas

(MLCC). Por exemplo, em 1994 a camada dielétrica de um capacitor era de  $10\mu m$ , já em 2003 a espessura foi reduzida para 400-500 nm, enquanto que o número de camadas dielétricas aumentou de 1 para 1200. Esta mudança tem permitido uma redução cada vez maior dos componentes eletrônicos, melhorando suas propriedades e resultando em dispositivos eletrônicos cada vez menores, como por exemplo, celulares e computadores portáteis [3].

Materiais cerâmicos a base de  $BaTiO_3$  possuem uma larga aplicação industrial como MLCCs devido, principalmente, a sua alta constante dielétrica e sua boa estabilidade com a variação da temperatura [3].

As propriedades de qualquer material *bulk*, sendo um metal semi-condutor, condutor ou isolante, mudam quando o tamanho do cristalito reduz-se à níveis moleculares. Algumas das propriedades físicas que mudam devido à esta redução de tamanho são [7]:

- a redução do ponto de fusão;
- desvio no pico de luminescência;
- desaparecimento de propriedades ferroelétricas e ferromagnéticas;
- aumento da condutividade iônica e eletrônica.

A síntese bem sucedida de nanopós de titanato de bário com as propriedades dielétricas únicas depende em grande parte da estrutura e pureza do cristal.

Muitos destes problemas podem ser superados pelo uso do Método dos Precursores Poliméricos (Método de Pechini) à baixa temperatura. A vantagem desta técnica é a dispersão quase atômica dos componentes que os constituem, o que facilita a síntese do pó cristalizado com um tamanho de partícula ultrafina e de alta pureza.

Três grandes contribuições são dedicadas ao estudo de mecanismos de reação para a formação do  $BaTiO_3$ . A primeira, assumindo que uma reação entre os nanocristais de  $BaCO_3$  e  $TiO_2$ , conduzem à formação de  $BaTiO_3$  como produto final. As outras duas contribuições concluíram que o titanato de bário é formado diretamente pela decomposição térmica de uma fase intermediária ( $Ba_2Ti_2O_5 - CO_3$ ) acima de  $365^\circ C$  [7].

Como objetivo específico podemos citar a produção de  $BaTiO_3$  nanoestruturado pois este apresenta propriedades dielétricas e ferroelétricas melhoradas quando

comparadas com o *bulk*. Por fim, fizemos caracterizações estruturais e microestruturais, como Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura do  $BaTiO_3$  nanoestruturado.

Optamos por estruturar este trabalho por capítulos, da seguinte maneira:

O primeiro capítulo é dedicado à introdução deste trabalho.

No segundo capítulo, fizemos uma breve revisão bibliográfica. Na seção 2.1 fizemos uma breve introdução sobre nanociências e nanotecnologia. Na seção 2.2 conceituamos o Titanato de Bário. Apresentamos sua importância, estruturas e propriedades. Na seção 2.3 apresentamos conceitos sobre materiais ferroelétricos. Na seção 2.4 conceituamos o efeito piezoelétrico. Na seção 2.5 falamos sobre a constante dielétrica. Na seção 2.6 apresentamos o Método dos Precursores Poliméricos (Método de Pechini).

No terceiro capítulo, apresentamos as técnicas experimentais utilizadas. Na seção 3.1 descrevemos a difração de raios X. Na seção 3.2 descrevemos a microscopia eletrônica de varredura.

No quarto capítulo descrevemos o procedimento experimental utilizado para a obtenção do pó.

O quinto capítulo é dedicado aos resultados e discussões.

O sexto e último capítulo fizemos as conclusões do nosso trabalho.

## Revisão Bibliográfica

### 2.1 Nanociências e Nanotecnologia

Os termos nanociências e nanotecnologias se referem, respectivamente, ao estudo e às aplicações tecnológicas de objetos e dispositivos que tenham ao menos uma de suas dimensões físicas menor que, ou da ordem de, algumas dezenas de nanômetros. Nano (do grego: "anão") é um prefixo usado nas ciências para designar uma parte em um bilhão e, assim, um nanômetro (1 nm) corresponde a um bilionésimo de um metro, que equivale a aproximadamente 10 átomos de hidrogênio enfileirados [3].

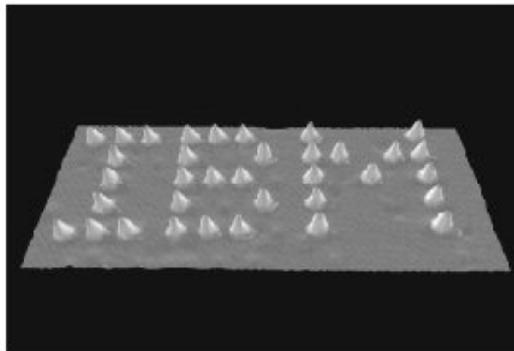
Em termos tecnológicos, uma primeira motivação para o desenvolvimento de objetos e artefatos na escala nanométrica está associada à possibilidade de que um número cada vez maior deles venha a ser reunido em dispositivos de dimensões muito pequenas, aumentando assim a compactação e sua capacidade para o processamento de informações. Por exemplo, o tamanho dos transistores e componentes se torna menor a cada nova geração tecnológica, o que permite uma maior performance de novos chips processadores que neles se baseiem; embora de tamanho igual ou menor aos da geração anterior, esses chips podem combinar um número muito maior de componentes ativos em uma única unidade [3].

No entanto, mais que na procura pelo simples benefício direto da redução de tamanho, a grande motivação para o desenvolvimento de objetos e dispositivos nanométricos reside no fato de que novas e incomuns propriedades físicas e químicas - ausentes para o mesmo material quando de tamanho microscópico ou macroscópico - são observadas nessa nova escala. Por exemplo, uma amostra de um material metálico, ou seja, naturalmente condutor de eletricidade, pode se tornar isolante quando

em dimensões nanométricas; um objeto nanométrico pode ser mais duro do que outro que, embora formado do mesmo material, seja de maior tamanho; materiais ferroelétricos e ferromagnéticos podem perder sua propriedade quando seu tamanho é reduzido a escala nanométrica; um material relativamente inerte do ponto de vista químico, como o ouro, pode se tornar bastante reativo quando transformado em nanopartículas. Enquanto a nanociência busca entender a razão para essa sutil mudança de comportamento dos materiais, a nanotecnologia busca se aproveitar destas novas propriedades que surgem na escala nanométrica para desenvolver produtos e dispositivos para diferentes tipos de aplicações tecnológicas [3].

De maneira geral, existem dois procedimentos para se obter materiais na escala nanométrica. Uma primeira abordagem, o chamado procedimento "de baixo para cima", consiste em tentar construir o material a partir de seus componentes básicos (ou seja, seus átomos e moléculas), da mesma forma que uma criança monta uma estrutura ao conectar as peças de um Lego [3].

Uma importante etapa no desenvolvimento das nanociências e nanotecnologias ocorreu no fim da década de 80, quando pesquisadores da IBM mostraram que um microscópio de varredura por sonda pode ser usado não apenas para visualizar átomos, mas também para manipulá-los, ou seja, mover de forma controlada átomos de uma espécie depositados sobre uma superfície de outro material, como ilustrado na Figura 2.1, na qual os pesquisadores posicionaram átomos individuais de Xe sobre uma superfície de Ni, a 4K. Desde então, microscópios desse tipo estão sendo usados para criar diferentes tipos de estruturas nanométricas [3].



**Figura 2.1:** Átomos individuais de Xe posicionados sobre uma superfície de Ni, a 4K [3].

A aplicação de objetos e dispositivos nanométricos vem sendo extensivamente estudada em diversos ramos da ciência. Como por exemplo [3]:

- Na nanoeletrônica - onde acredita-se que se venha a produzir dispositivos a base de nanotubos de carbono e moléculas orgânicas, ao invés de usar silício;
- Na medicina - construindo macro-moléculas nanométricas capazes de armazenar o medicamento e transportá-lo para locais específicos onde poderá ser liberado de forma controlada melhorando o princípio ativo e diminuindo seus efeitos colaterais;
- Em óptica - em que a nanotecnologia busca desenvolver lasers e diodos preparados a partir de materiais semicondutores de tamanho nanométrico, que possam assim emitir luz com frequências bem definidas e apropriadas para diferentes tipos de aplicações;
- Em propriedades mecânicas de materiais - criando materiais mais resistentes e leves, uma vez que as propriedades mecânicas de metais e cerâmicas são fortemente dependentes de sua macroestrutura e, como regra geral, quanto menor o tamanho dos grãos, mais duro pode ser o material correspondente;
- Em compósitos de polímeros e nanopartículas cerâmicas e metálicas - no qual é possível alterar as propriedades mecânicas, elétricas e ópticas do polímero pela incorporação em seu interior de partículas nanométricas cerâmicas, metálicas ou de um outro polímero;
- Em materiais magnéticos - como o fenômeno conhecido como magnetoresistência gigante, o qual já possui aplicação em cabeças de leitura e gravação de discos de computadores.

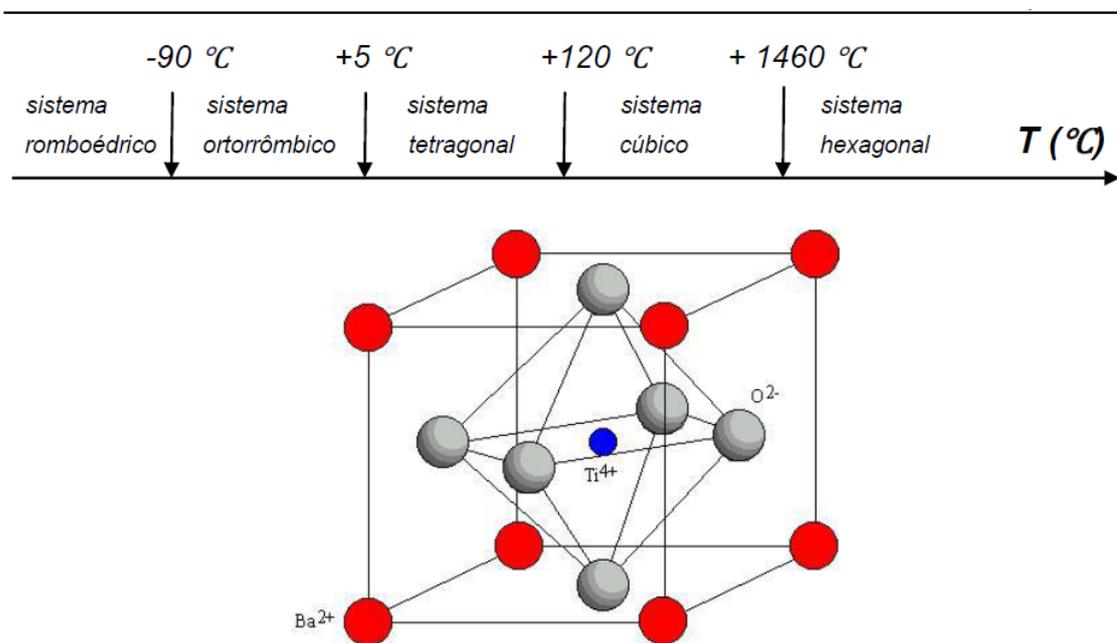
Dessa forma, as aplicações possíveis dessas tecnologias representam uma nova fronteira do conhecimento em que os limites entre as disciplinas tradicionais, como a física, química e biologia se diluem em uma convergência de modelos, técnicas e interesses comuns [3].

## 2.2 Titanato de Bário

O  $BaTiO_3$  é um material muito importante na tecnologia de "cerâmicas avançadas", podendo-se dizer que juntamente com o  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  e  $SnO_2$  são os materiais mais estudados devido a vasta gama de aplicações e usos. Foi o primeiro material cerâmico com propriedades dielétricas descoberto nos anos 40, e tem sido

usado como material base em uma série de aplicações, principalmente na área de electrocerâmicas. Dentre elas pode-se citar termistores, memórias dinâmicas de acesso aleatório (DRAM), detectores infravermelhos, transdutores piezoelétricos, transdutores piroelétricos e, principalmente por apresentar uma alta constante dielétrica e boa estabilidade térmica, como capacitores multicamadas [2].

$BaTiO_3$  apresenta vários polimorfos. A forma ferroelétrica (tetragonal), de interesse para aplicações, é estável entre  $5^\circ C$  e  $120^\circ C$ .



**Figura 2.2:** Estrutura cúbica da perovskita  $BaTiO_3$  [2].

Acima de  $120^\circ C$ , as vibrações da rede na estrutura  $BaTiO_3$  promovem o deslocamento aleatório do íon  $Ti^{+4}$  em torno de sua posição central, não resultando em assimetria ou polarização observáveis. Esse comportamento caracteriza a estrutura cúbica, que é paraelétrica. A estrutura cúbica pode apresentar momento de dipolo elétrico permanente se um campo elétrico é aplicado. Entretanto, abaixo de  $120^\circ C$ , o íon  $Ti^{+4}$  e o arranjo octaédrico de íons  $O^{-2}$  se deslocam assimetricamente causando um momento de dipolo elétrico permanente na célula unitária. Uma vez que, na rede cristalina, os octaedros de oxigênio estão acoplados, as células unitárias vizinhas também serão polarizadas dando origem a uma estrutura de domínios. Os domínios são pequenos volumes de material cujos momentos de dipolo elétrico se alinham na mesma direção. Esse fenômeno caracteriza a estrutura tetragonal, que é ferroelétrica. O grande raio iônico do  $Ba^{+2}$  resulta em aumento do tamanho da

célula unitária e, aliado à carga formal do íon  $Ti^{+4}$ , contribui para o grande momento de dipolo elétrico da estrutura e a alta constante dielétrica do  $BaTiO_3$  [1].

$BaTiO_3$  também possui propriedade piezoelétrica sendo capaz de desenvolver uma diferença de potencial quando submetido a *stress* de compressão ou expansão. De modo análogo, a aplicação do campo elétrico resulta em variação de comprimento do cristal. A intensidade da deformação é proporcional ao coeficiente piezoelétrico do material [1].

Além da dependência com a temperatura, campo elétrico e *stress* mecânico, as propriedades elétricas de  $BaTiO_3$  também dependem do tamanho da partícula. A diminuição da constante dielétrica e a inesperada estabilização da fase paraelétrica, à temperatura ambiente, em pequenas partículas é conhecida como efeito de tamanho. Alguns autores também relatam uma diminuição da temperatura de transição enquanto outros propõem que a temperatura crítica não é afetada. Entretanto, a transição se torna difusa e o calor de transição diminui com o decréscimo de tamanho da partícula. O efeito de tamanho ocorre em partículas de  $BaTiO_3$  abaixo de 10-35 nm [1].

## 2.3 Materiais Ferroelétricos

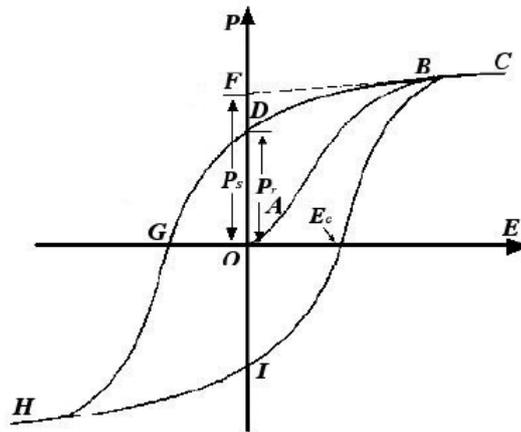
Materiais ferroelétricos são caracterizados por apresentar uma polarização espontânea em um determinado intervalo de temperatura e na ausência de um campo elétrico externo. O fenômeno ocorre devido ao deslocamento de átomos na estrutura cristalina, gerando uma assimetria de cargas. A orientação dessa polarização pode ser modificada pela aplicação de um campo elétrico externo ou, em alguns casos, por *stress* mecânico. Com o aumento da temperatura, um material ferroelétrico passa por uma transição de fase na qual polarização espontânea desaparece pela mudança de simetria na rede do cristal. A temperatura em que essa transição ocorre é chamada de temperatura de Curie ( $T_c$ ). [3]

Em geral, o alinhamento uniforme dos dipolos elétricos ocorre somente em certas regiões do cristal, enquanto que em outras regiões a polarização espontânea tem uma direção contrária. Essas regiões com polarização uniforme são chamadas de *Domínios Ferroelétricos* e a interface entre dois domínios é chamada de *Parede do domínio* [3].

Outra característica importante dos ferroelétricos é a *Histerese Ferroelétrica*, ou seja, a polarização ( $P$ ) é uma função de duplo valor do campo elétrico aplicado

( $E$ ). Por apresentar uma polarização espontânea, os domínios ferroelétricos tendem a se orientar na direção do campo elétrico aplicado, e, para campos suficientemente altos, se manter orientados quando este for retirado [3].

Uma típica curva de histerese pode ser observada na Figura 2.3. Se aplicarmos um pequeno campo elétrico, observaremos apenas uma relação linear entre  $P$  e  $E$ , porque o campo aplicado não é suficientemente grande para alinhar os domínios e o cristal se comportará como um material paraelétrico (segmento OA). À medida que o campo aumenta, os domínios se alinham na direção de  $E$ , e a polarização aumenta rapidamente (segmento AB) até que todos os domínios estejam alinhados (BC). A extrapolação do segmento BC em direção ao eixo das ordenadas (BF) representa o valor da Polarização Espontânea ou de Saturação ( $P_s$ ).



**Figura 2.3:** Curva de histerese ferroelétrica, polarização versus campo elétrico aplicado [3].

Reduzindo-se o campo aplicado a zero, o material preserva um certo grau de polarização (ponto D) chamado de *Polarização Remanescente* ( $P_r$ ). Invertendo-se o campo, a polarização se reduz a zero (DG) e a seguir é invertida até atingir novamente a saturação (GH). O campo necessário para anular a polarização é conhecido como *Campo Coercitivo* ( $E_c$ ). Revertendo o campo mais uma vez, o ciclo pode ser completado. A curva CDGHIC é a chamada curva de histerese e mostra a relação entre  $P$  e  $E$  [3].

## 2.4 Efeito Piezoelétrico

O fenômeno conhecido como piezoeletricidade foi descoberto há mais de cem anos pelos irmãos Pierre e Jaques Curie [9].

Piezoeletricidade é uma das propriedades básicas de grande parte dos cristais, cerâmicas e polímeros. Existem várias maneiras de se descrever o efeito. Talvez, a definição mais comum é que "um material é considerado piezoelétrico se a aplicação de uma tensão mecânica causa o desenvolvimento de um deslocamento elétrico interno". Este deslocamento se manifesta como uma polarização elétrica interna ou através do aparecimento de cargas elétricas na superfície do material. O efeito piezoelétrico é reversível, ou seja, materiais podem sofrer deformação, normalmente uniaxial, quando na presença de um campo elétrico [9].

O efeito piezoelétrico está intimamente relacionado à simetria dos cristais e é condição primordial para o seu aparecimento que o material não apresente centro de simetria. De todas as classes cristalinas, apenas os representantes com centro de simetria não podem apresentar o efeito. Praticamente todas as outras classes exibem algum efeito piezoelétrico diferente de zero, embora às vezes este efeito seja muito pequeno [9].

## 2.5 Constante Dielétrica

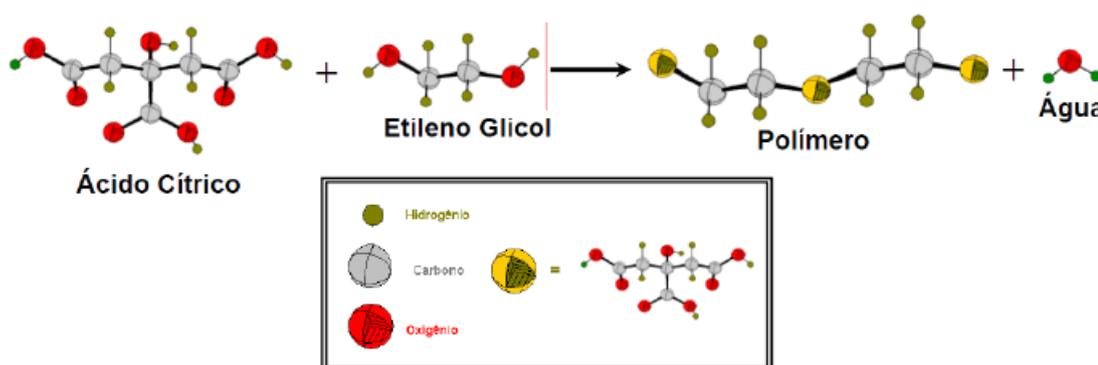
Os materiais dielétricos são eletricamente isolantes e exibem ou podem ser levados a exibir uma estrutura de dipolo elétrico; isto é, existe uma separação de cargas eletricamente carregadas positivas e negativas num nível molecular ou atômico, resultado de interações de dipolo com o campo elétrico. Os materiais dielétricos são geralmente utilizados na construção de dielétrico de capacitores [8].

## 2.6 Método dos Precursores Poliméricos (Método de Pechini)

O Método Pechini, também conhecido como Método dos Precursores Poliméricos, foi patenteado por Magio Pechini em julho de 1967. Em sua patente, Pechini demonstra a preparação de titanatos e niobatos por meio de uma resina polimérica obtida através de um ácido policarboxílico e de um poliálcool. Atualmente, a

utilização do Método Pechini dentro da pesquisa em materiais está cada vez mais difundida, pois apresenta boas vantagens como síntese a baixas temperaturas, baixa contaminação e possibilidade de obtenção de pós nanométricos, porém, pode apresentar algumas desvantagens, como o alto custo de alguns reagentes e a formação de pós aglomerados [10].

O método de Pechini consiste, basicamente, na preparação de niobatos e titanatos misturados com chumbo ou metais alcalinos terrosos, por meio de uma resina orgânica intermediária. Na síntese há a mistura de um poliálcool, geralmente o Etileno Glicol, com um ácido carboxílico, normalmente é usado o Ácido Cítrico. O ácido carboxílico promove a complexação dos cátions metálicos; já o poliálcool gera a reação de poliesterificação. Na figura 2.4 é apresentado, de maneira esquemática, o método patenteado por Pechini [11].



**Figura 2.4:** Esquemática, utilizando modelos moleculares, da reação de esterificação entre o Ácido Cítrico e o Etileno Glicol em um dos sítios carboxílicos do Ácido Cítrico [11].

As soluções obtidas pelo método de Pechini são estáveis, transparentes e com relações estequiométricas controladas, sendo que estas são condições necessárias. Além disto, após a calcinação é desejado que o material esteja macio e de fácil desaglomeração [11].

Ao longo das últimas décadas algumas modificações têm sido propostas no método de Pechini, tais como a proporção dos materiais orgânicos usados na síntese (relação de ácido cítrico: etileno glicol) e no pH inicial da solução. Estudos realizados na síntese de  $SrTiO_3$  mostraram que a variação na proporção de ácido cítrico : etileno glicol, não acarreta grandes mudanças no material obtido, mas apenas variações nas temperaturas de eliminação do material orgânico e ainda que tal variação influencia

diretamente nos valores da viscosidade da solução precursora. Contudo, nenhuma outra reação foi observada. Observa-se que a proporção molar empregada no método não segue um padrão, pois há autores que utilizam uma proporção de 1:4 e outros que usam uma proporção de 1:10. Outra modificação ocorrida no método proposto por Pechini advém da adição de água na resina polimérica, o que altera sua viscosidade e possibilita uma maior solubilidade dos sais na resina [11].

No método dos precursores poliméricos a reação de condensação entre o ácido cítrico e o etileno glicol pode ocorrer em qualquer um dos sítios do ácido carboxílico, e as reações posteriores não são previsíveis. Além disso, tal método exige um controle mais rigoroso das etapas de síntese dos compostos em estudo. O método se baseia na formação de compostos organometálicos, que envolve cátions metálicos (dissolvidos geralmente com sais em uma solução aquosa), com ácido carboxílico, usualmente é empregado o ácido cítrico. Após a formação da solução de citrato (um complexo organometálico), é acrescentado a esta síntese um poliálcool, geralmente é usado o etileno glicol, que promoverá a reação de polimerização entre o citrato e o etileno glicol. Vale ressaltar que a reação de complexação e polimerização não concorrem entre si, pois, se dão em etapas distintas. As etapas citadas são realizadas sob aquecimento, com temperatura controlada, e agitação contante. Para a obtenção do óxido, o material resultante desta mistura é calcinado para que a parte orgânica seja eliminada [11].

O uso deste método para a obtenção do  $BaTiO_3$  apresenta algumas vantagens em relação à síntese tradicional (reação em estado sólido) tais como a obtenção de pós nanométricos com alta pureza e a baixa temperatura de calcinação empregada na síntese. No entanto, uma das dificuldades relatadas na literatura durante a síntese de  $BaTiO_3$  via método dos precursores poliméricos tem sido na eliminação de fase residual de  $BaCO_3$ , considerada um contaminante. Brito e Gouvêa, no intuito de caracterizarem superficialmente as nanopartículas de BT, prepararam o pó e calcinaram o material a temperaturas entre 500 e 950°C durante 10h, e observaram que, após análises de Difração de Raios X, os picos de difração da fase residual do  $BaCO_3$  diminuem com o aumento da temperatura mas, não ocorre eliminação total do contaminante, sendo este fato constatado com o uso da técnica de espectroscopia no infravermelho. Os autores propõem que esta fase residual seja um contaminante de superfície e verificam que a formação do BT não ocorre a 500°C, sendo necessárias temperaturas superiores. Na tentativa de eliminar a fase residual do  $BaCO_3$ , Perdomo *et al.* prepararam uma solução de 6M de ácido clorídrico lavando o pó

nesta solução durante 6h e, com isso, segundo eles, obtiveram um material livre de impurezas de  $BaCO_3$  [11].

## Técnicas Experimentais

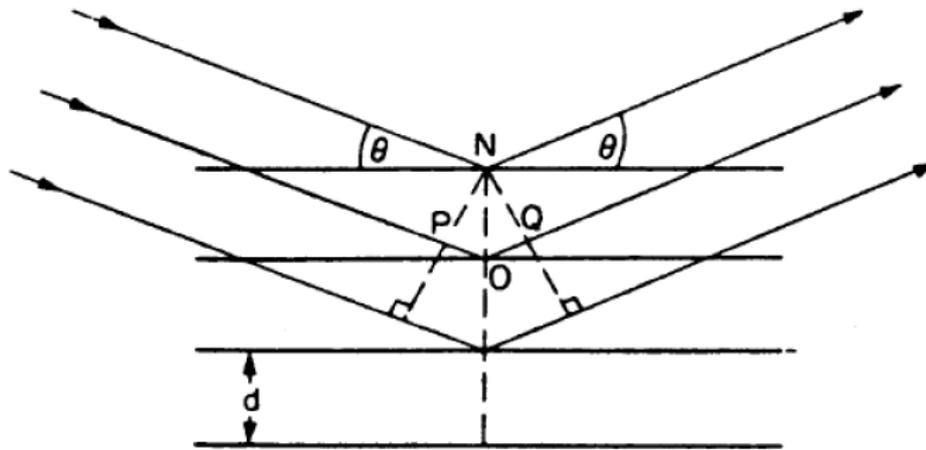
### 3.1 Difração de Raios X

Muito da compreensão que se tem em relação aos arranjos atômicos e moleculares nos sólidos deve-se às investigações da difração de raios X. Os raios X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão Wilhekm Conrad Roentgen (1845-1923) e foi assim nomeado devido à sua natureza desconhecida na época. Os raios X são radiações eletromagnéticas de alta energia e de comprimento de onda da ordem dos espaçamentos atômicos nos sólidos, ou seja,  $1\text{\AA}(10^{-10}\text{ m})$  [11].

Medidas experimentais utilizando raios X são possíveis devido ao fenômeno de difração que ocorre quando um feixe incidente atinge o material sólido. Esse fenômeno ocorre quando uma onda incidente encontra uma série de obstáculos regularmente espaçados que são capazes de dispersá-la e possuem espaçamentos comparáveis em magnitude ao comprimento de onda incidente. Cada sólido cristalino possui um padrão de difração de raios X único, permitindo sua caracterização e identificação. O uso desta técnica possibilita analisar a formação de fases em materiais, bem como determinar os parâmetros estruturais relativos ao material analisado [11].

A técnica de difratometria de raios X consiste no espalhamento da radiação eletromagnética, provocada pela interação entre o feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos de um material cristalino, que apresenta periodicidade em sua rede cristalina, e na detecção do feixe difratado. Assim, suponha a incidência de um feixe de raios X sobre um material sólido cristalino, regularmente espaçado e que o comprimento de onda seja da ordem deste espaçamento. Após a interação entre o feixe e os elétrons do material, ocorrerá interferência construtiva para certos

ângulos de incidência e interferência destrutiva para outros. Na Figura 3.1 observa-se um feixe paralelo, monocromático e coerente (em fase), com comprimento de onda  $\lambda$ , incidindo com um ângulo  $\theta$  sobre um conjunto de planos cristalinos com espaçamento  $d$  [11].



**Figura 3.1:** Difração de raios X por um cristal [11].

A condição para que ocorra uma interferência construtiva é que a diferença percorrida pelo feixe difratado pelo segundo e terceiro plano, por exemplo, seja igual a um múltiplo inteiro,  $n$ , de comprimento de onda em relação ao feixe do primeiro plano. Assim, a condição para a difração é [11]

$$n\lambda = PO + OD \quad \text{e} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.1)$$

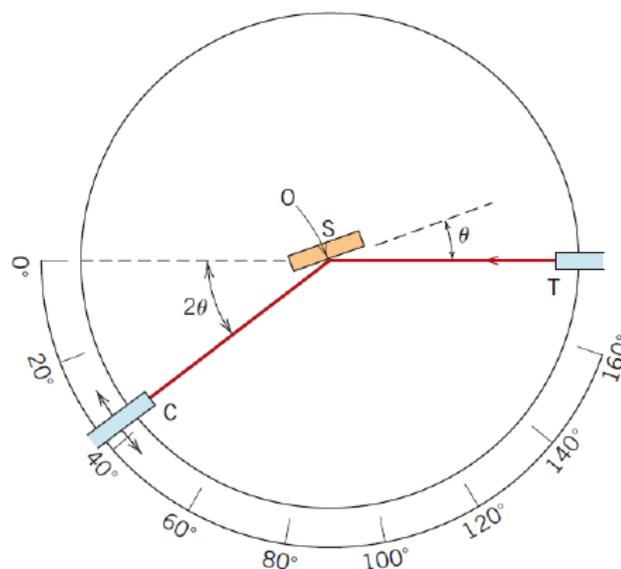
ou

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.2)$$

A equação (3.2) é a lei de Bragg, que é satisfeita apenas para comprimentos de onda  $\lambda \leq 2d$ . Esta lei é uma consequência da periodicidade da rede cristalina. No entanto, apesar de necessária, ela não é suficiente para a difração em cristais. Ela especifica quando a difração irá ocorrer para celas unitárias que possuem átomos posicionados somente nos vértices da cela. Entretanto, os átomos situados em ou-

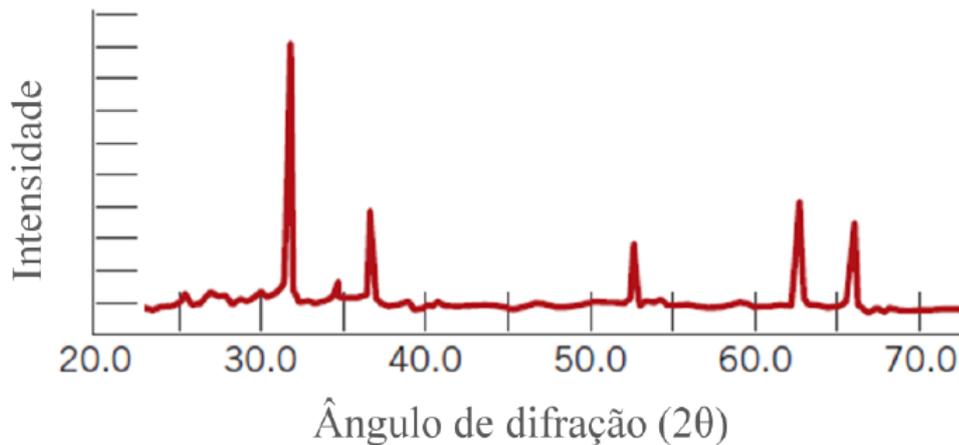
tras posições, como nas faces e no interior das celas unitárias, atuam como centros de dispersão adicionais, que podem produzir uma dispersão fora de fase em certos ângulos de Bragg [11].

Vale ressaltar que os métodos de difração de raios X empregados para estudos em materiais monocristalinos (método de Laue) e policristalinos diferem-se, basicamente, quanto à fixação do ângulo de incidência e a radiação incidente. Para o estudo de um material policristalino é comum a utilização de um equipamento conhecido como difratômetro. Este equipamento é usado para determinar os ângulos nos quais ocorre a difração nas amostras analisadas; na Figura 3.2 são mostradas as características de um difratômetro de raios X. Conforme apresentado, uma amostra S é posicionada de maneira que sejam permitidas rotações ao redor do eixo identificado por O. No ponto T é gerado o feixe monocromático de raios X e as intensidades dos feixes difratados são detectadas por meio de um detector C. O detector, por sua vez, é montado sobre uma plataforma móvel que também pode girar ao redor de O. É necessário garantir que os ângulos incidentes e de reflexão sejam iguais um ao outro, por isso a plataforma e a amostra estão acopladas mecanicamente, de tal modo que uma rotação da amostra de um ângulo  $\theta$  é acompanhada de uma rotação de  $2\theta$  do detector [11].



**Figura 3.2:** Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X; em que T é a fonte de raios X, S é a amostra, C é o detector e O é o eixo ao redor do qual giram a amostra e o detector [11].

O detector pode se mover a uma velocidade constante e, com auxílio de um programa, é plotado automaticamente a intensidade do feixe difratado em função de  $2\theta$ , chamado de ângulo de difração. Os picos de alta intensidade, como mostrado na Figura 3.3, resultam quando a condição de difração de Bragg é satisfeita por algum conjunto de planos cristalográficos [11]



**Figura 3.3:** Padrão de difração (difratograma) para uma amostra de chumbo [11].

## 3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica importante e muito utilizada para a análise das características microestruturais dos materiais. Dentre as propriedades e características que podem ser analisadas, vale citar a distribuição de tamanhos de grãos, morfologia, defeitos, porosidade, composição e formação de fases secundárias. Esta técnica consiste em varrer a superfície da amostra, ponto a ponto, com um feixe de elétrons de pequeno diâmetro, transmitindo o sinal do detector a uma câmera CCD. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. Nesse caso, a resolução do microscópio é determinada pelo alcance efetivo de interação do feixe com a estrutura do material e não pelo comprimento de onda do elétron. A maioria dos equipamentos de MEV utiliza como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração que podem variar de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão aplicada entre o filamento e o ânodo e, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de lentes eletromagnéticas e fendas que garantem um

feixe extremamente colimado [11].

Durante a interação do feixe de elétrons com os átomos da superfície da amostra, diferentes sinais podem ser emitidos, tais como elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger, raios X característicos e luz Visível. Porém, os mais utilizados para a obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados. Os elétrons secundários, resultantes da interação inelástica do feixe eletrônico com o material da amostra, são de baixa energia ( $< 50$  eV), e formarão imagens com alta resolução (3 – 5 nm). Já os elétrons retroespalhados, resultantes de interação elástica ocorrida mais para o interior da amostra, possuem energia que varia entre 50 eV até o valor da energia do elétron primário, ou seja, a do feixe incidente. Durante a varredura, o número de elétrons retroespalhados e/ou secundários provenientes da amostra depende da composição e topografia do material [11].

Os equipamentos de MEV, para uso em laboratórios de pesquisa, podem chegar a uma resolução de até 1 nm, tornando-o uma ferramenta essencial para estudos das propriedades e características de diversos materiais [11].

# Capítulo 4

## Procedimento Experimental

### 4.1 Obtenção do pó via método de Pechini e suas caracterizações

Conforme já apresentado no capítulo 2, um dos métodos de síntese usado neste trabalho foi o chamado método Pechini.

Neste trabalho, foram obtidas duas amostras de BT, variando a concentração de Etileno Glicol. Ianculescu *et al.* utilizou a razão molar de Ba:Ti:ácido cítrico:etileno glicol de 1:1:3:30. Nós utilizamos para a primeira amostra a razão de 1:1:3:15 e para a segunda amostra, 1:1:3:60.

A Figura 4.1 mostra os reagentes utilizados na síntese química do nanopó de BT.

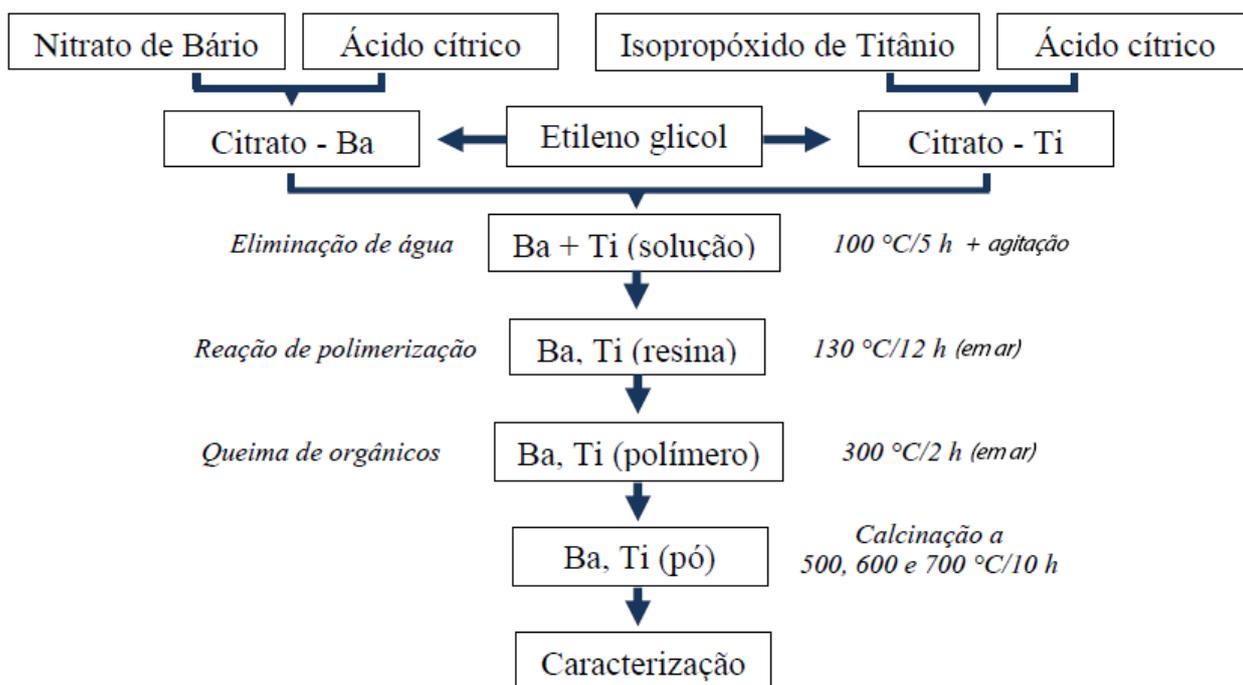
Precursor	Fórmula	Pureza (%)	Fabricante
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7$	99,5	NUCLEAR
Etileno glicol	$C_2H_4(OH)_2$	99	NUCLEAR
Nitrato de Bário	$Ba(NO_3)_2$	99	VETEC
Isopropóxido de Titânio	$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$	97 +	ALFA-AESAR

**Figura 4.1:** Reagentes usados na síntese [11].

Na Figura 4.2 é apresentado um esquema da rota seguida para a obtenção do

nanopó de BT. Conforme se observa, os citratos foram obtidos separadamente. Primeiramente preparou-se uma solução de água destilada, aquecida a  $70^{\circ}\text{C}$ , com ácido cítrico. A essa solução foi adicionado o Nitrato de Bário, permanecendo sob agitação constante a  $70^{\circ}\text{C}$  durante 10 min, formando assim o citrato de Bário. Após a homogeneização, a fim de promover a polimerização entre o citrato e os íons metálicos, foi adicionado o etileno glicol. A solução obtida apresentou-se translúcida.

O citrato de Titânio foi obtido de maneira análoga à descrita anteriormente. Porém, devido às dificuldades relatadas por outros autores quanto à solubilidade do isopropóxido de Titânio, este foi adicionado lentamente na solução de água destilada e ácido cítrico. Com a precipitação de alguns compostos formados com o Ti, a solução obtida torna-se turva. Após 10 min de agitação a uma temperatura de  $70^{\circ}\text{C}$  foi adicionado o etileno glicol.



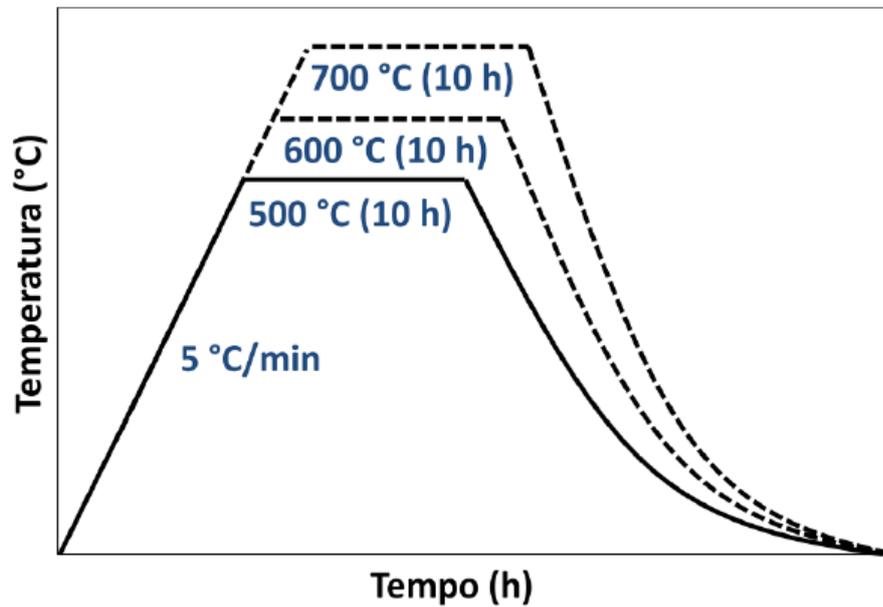
**Figura 4.2:** Síntese via método dos precursores poliméricos para a obtenção do nanopó de BT

[11].

Após a obtenção dos citratos e sua homogeneização, misturou-se o citrato de Bário e o citrato de Titânio em um mesmo recipiente, obtendo uma solução com pH

em torno de 1. Nesta parte do processo a solução ficou sob agitação constante e, com o intuito de eliminar a água, foi mantida a uma temperatura de aproximadamente  $100^{\circ}\text{C}$ . Procedimento este que durou cerca de 5 h apresentando, ao final, uma solução de coloração amarelada e mais viscosa. A fim de promover a polimerização, a solução, que agora possui o volume reduzido em virtude da evaporação da água, foi levada a um forno convencional para tratamento térmico durante 12 h a uma temperatura de  $130^{\circ}\text{C}$  em ar. No entanto, após este período a amostra não apresentava o aspecto requerido, por isso, o material foi mantido, na mesma temperatura, por mais 5 h. Após este período obteve-se uma resina bem viscosa e com uma tonalidade de cor marrom escuro.

Com o intuito de promover a decomposição total do polímero, a resina obtida após o tratamento térmico foi pré-calcinada a uma temperatura de  $300^{\circ}\text{C}$  durante 2 h em ar. Em seguida, o polímero foi desaglomerado em um almofariz de ágata com maceração leve por cerca de 10 min, de forma a obter um pó fino. Após esta etapa, uma parte do pó foi levada para o forno convencional a fim de dar continuidade à decomposição do polímero e obtenção de fase cristalina. Para posterior análise, o material ficou sob calcinação durante 10 h com temperaturas que variaram de 500, 600 e  $700^{\circ}\text{C}$ , sempre com a mesma taxa de aquecimento,  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (conforme esquema da Figura 4.3).



**Figura 4.3:** Ciclo esquemático do processo de calcinação do material para os diferentes patamares de temperaturas empregadas

[11].

Os pós de BT foram também submetidos à caracterização estrutural utilizando DRX, no difratômetro Shimadzu XRD7000. Também fizemos caracterização morfológica em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). O equipamento utilizado foi um microscópio Shimadzu SuperScan SS-550.

# Capítulo 5

## Resultados e Discussões

Nesta parte do trabalho serão apresentados e discutidos os resultados obtidos quanto ao uso do método de Pechini para a preparação do nanopó de  $BaTiO_3$ .

### 5.1 Primeira Amostra

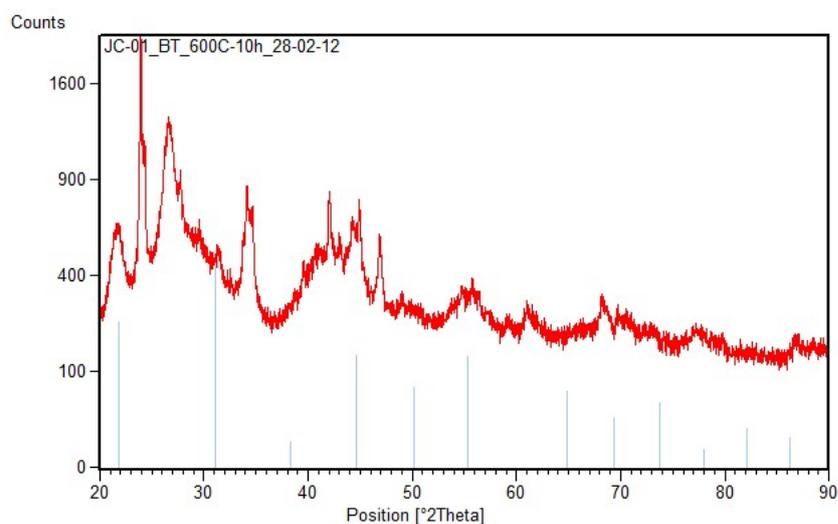
Para a primeira amostra, utilizamos a razão molar de Ba:Ti:ácido cítrico:etileno glicol de 1:1:3:15.

#### 5.1.1 Análise por DRX

Com o objetivo de avaliar a evolução da formação de fase ocorrida no material analisado, o pó foi submetido, durante 10h em ar, a diferentes temperaturas de calcinação: 500, 600, 700 e 800°C.

As análises dos difratogramas estão nas figuras a seguir.

De acordo com a Figura 5.1, vemos que no tratamento térmico a 600°C/10h já temos a formação de BT, mas ainda restam alguns subprodutos residuais.



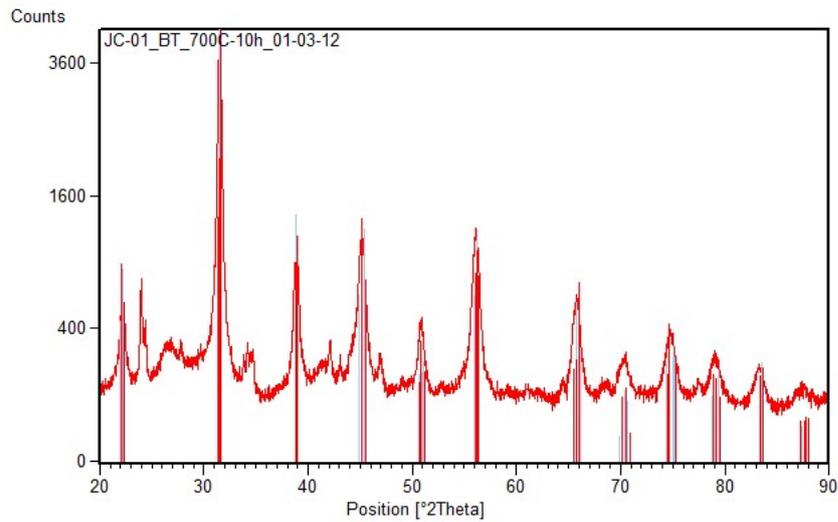
**Figura 5.1:** Difratoograma para o pó de BT calcinado em ar a  $600^{\circ}\text{C}/10\text{h}$

A Tabela 5.1 mostra a comparação do nosso difratograma com as fichas do banco de dados do programa X'Pert HighScore. Vemos uma fase com simetria cúbica.

Nome e fórmula	
Código de referência	01-074-1967
Fórmula química	$\text{BaTiO}_3$
Parâmetros cristalográficos	
Sistema cristalino	Cúbico
Grupo espacial	$Pm-3m$
a(Å):	4,0620
b(Å):	4,0620
c(Å):	4,0620
Alpha(°):	90,0000
Beta(°):	90,0000
Gamma(°):	90,0000

**Tabela 5.1:** Nome, fórmula e parâmetros cristalográficos.

Na Figura 5.2, temos o tratamento térmico a  $700^{\circ}\text{C}/10\text{h}$  e vemos que quase todos os picos representam a formação de  $\text{BaTiO}_3$ .



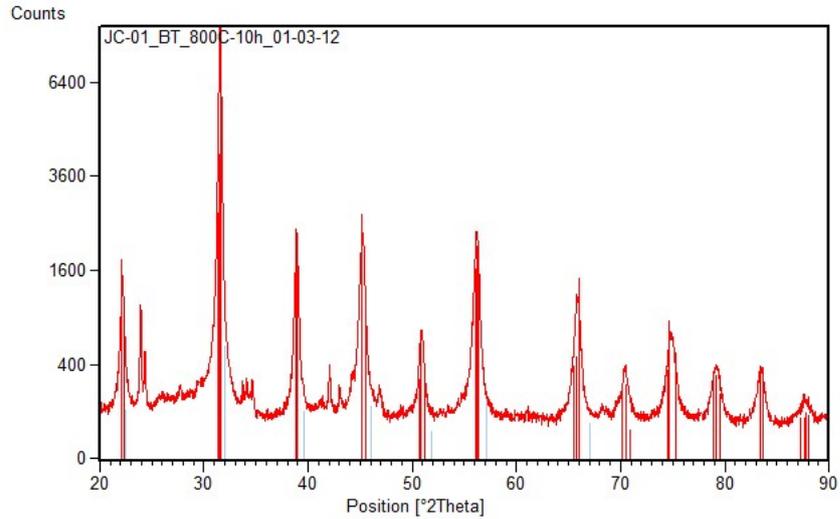
**Figura 5.2:** Difratoograma para o pó de BT calcinado em ar a  $700^{\circ}\text{C}/10\text{h}$

Comparando a nossa amostra com as fichas do banco de dados, vemos a formação de uma fase tetragonal, como podemos ver na Tabela 5.2.

Nome e fórmula	
Código de referência	01-076-0744
Fórmula química	$\text{BaTiO}_3$
Parâmetros cristalográficos	
Sistema cristalino	Tetragonal
Grupo espacial	$P4mm$
a(Å):	3,9945
b(Å):	3,9945
c(Å):	4,0335
Alpha(°):	90,0000
Beta(°):	90,0000
Gamma(°):	90,0000

**Tabela 5.2:** Nome, fórmula e parâmetros cristalográficos.

De acordo com a Figura 5.3, vemos que no tratamento térmico a  $800^{\circ}\text{C}/10\text{h}$  a maioria dos picos são de Titanato de Bário.



**Figura 5.3:** Difratoograma para o pó de BT calcinado em ar a  $800^{\circ}\text{C}/10\text{h}$

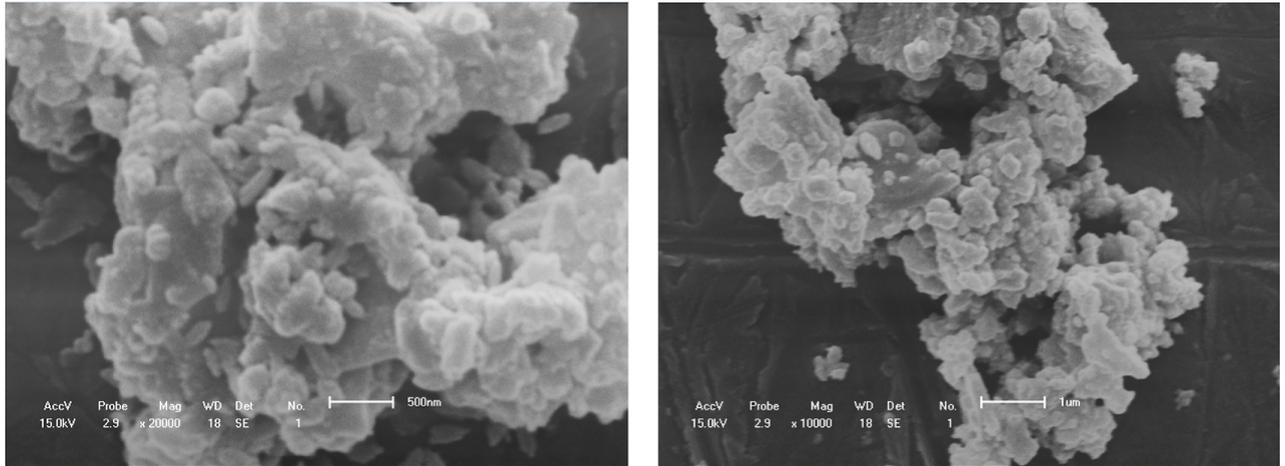
Nossa amostra calcinada a  $800^{\circ}\text{C}/10\text{h}$  foi comparada com as fichas de dados e apresentou uma fase ortorrômbica.

Nome e fórmula	
Código de referência	01-081-2198
Fórmula química	$\text{BaTiO}_3$
Parâmetros cristalográficos	
Sistema cristalino	Ortorrômbico
Grupo espacial	$\text{Amm}2$
$a(\text{Å})$ :	3,9841
$b(\text{Å})$ :	5,6741
$c(\text{Å})$ :	5,6916
Alpha( $^{\circ}$ ):	90,0000
Beta( $^{\circ}$ ):	90,0000
Gamma( $^{\circ}$ ):	90,0000

**Tabela 5.3:** Nome, fórmula e parâmetros cristalográficos.

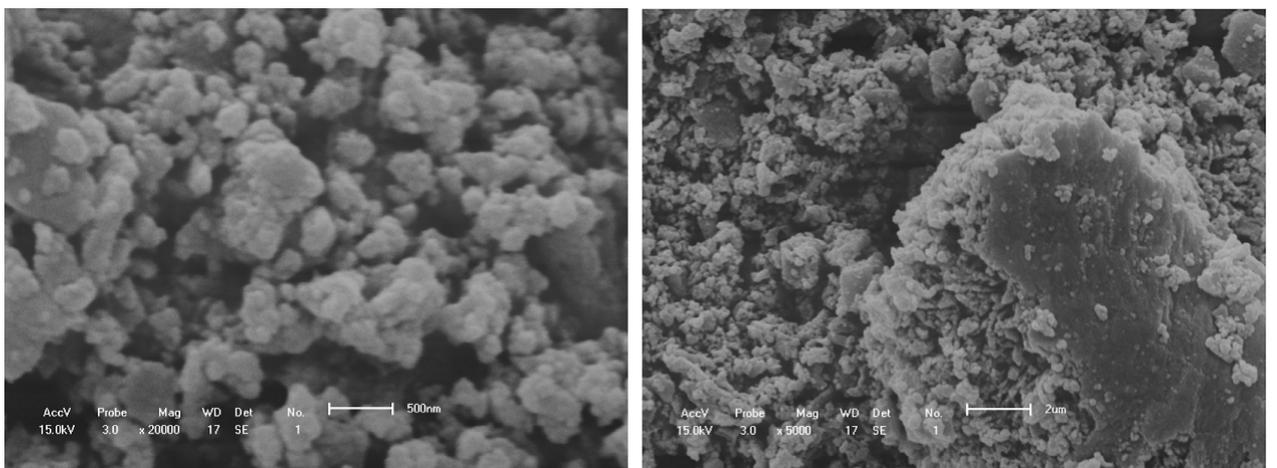
### 5.1.2 Análise por MEV

A figura 5.4, mostra a imagem do Microscópio Eletrônico de Varredura da nossa amostra calcinada a  $500^{\circ}\text{C}/10\text{h}$ . A ampliação das imagens são de 20000X e 10000X, respectivamente. Nelas vemos partículas com tamanho médio de 100nm.



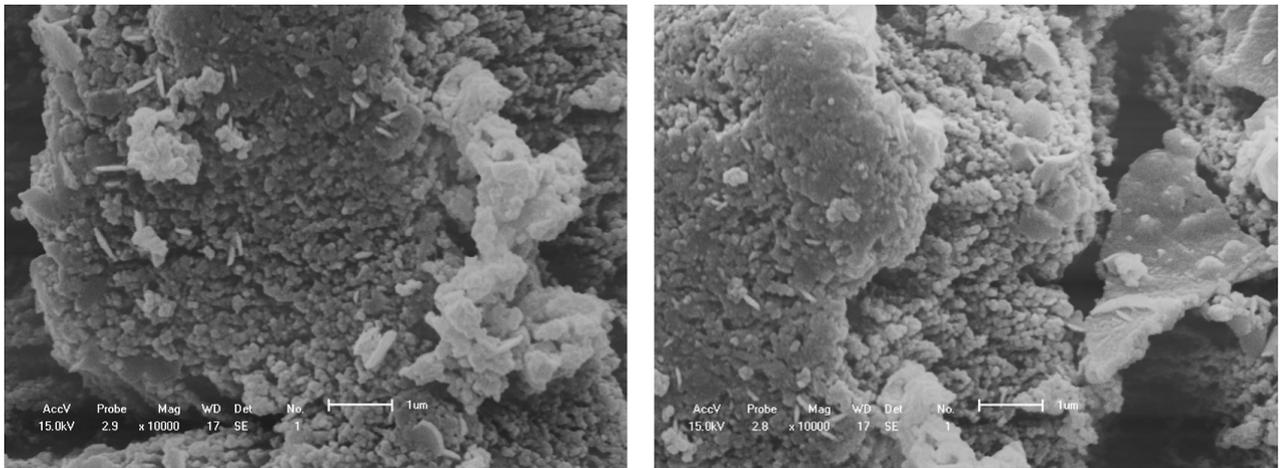
**Figura 5.4:** Imagens de Microscópio Eletrônico de Varredura da amostra tratada a  $500^{\circ}\text{C}/10\text{h}$ .

A figura 5.5, mostra a imagem do Microscópio Eletrônico de Varredura da nossa amostra calcinada a  $600^{\circ}\text{C}/10\text{h}$ . A ampliação das imagens são de 20000X e 5000X, respectivamente. Notamos que as partículas estão aglomeradas e o tamanho ficou menor.



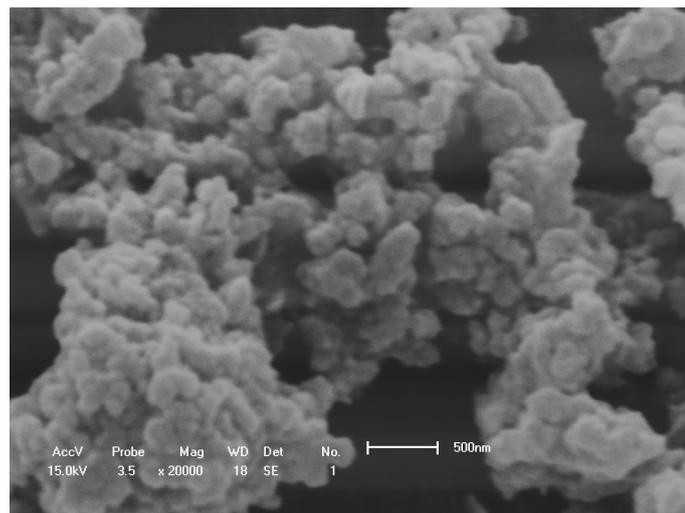
**Figura 5.5:** Imagens de Microscópio Eletrônico de Varredura da amostra tratada a  $600^{\circ}\text{C}/10\text{h}$ .

A figura 5.6, mostra a imagem do Microscópio Eletrônico de Varredura da nossa amostra calcinada a  $700^{\circ}\text{C}/10\text{h}$ . A ampliação das imagens são de 10000X. As partículas se aglomeraram mais e o tamanho diminuiu mais um pouco.



**Figura 5.6:** Imagens de Microscópio Eletrônico de Varredura da amostra tratada a  $700^{\circ}\text{C}/10\text{h}$ .

A figura 5.7, mostra a imagem do Microscópio Eletrônico de Varredura da nossa amostra calcinada a  $800^{\circ}\text{C}/10\text{h}$ . A ampliação da imagem é de 20000X. Vemos que a forma predominante das partículas é esférica e com alto grau de aglomeração e tamanho menor.

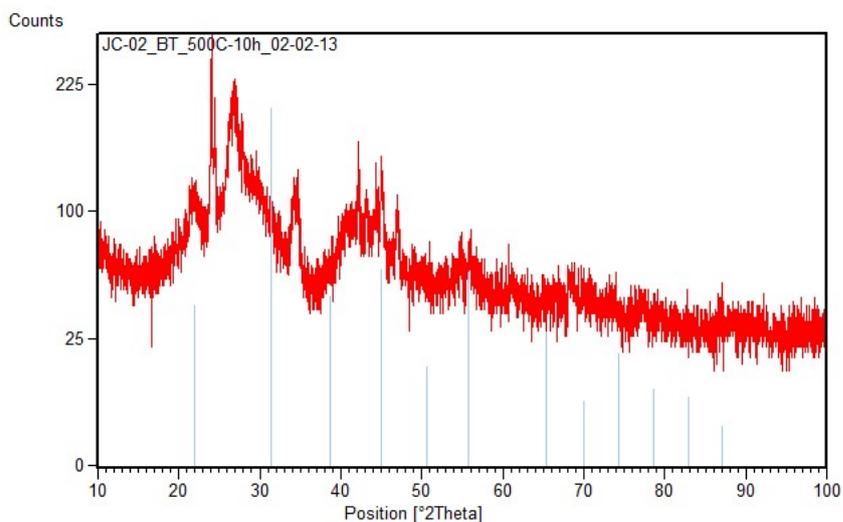


**Figura 5.7:** Imagens de Microscópio Eletrônico de Varredura da amostra tratada a  $800^{\circ}\text{C}/10\text{h}$ .

## 5.2 Segunda Amostra

Para a segunda amostra, utilizamos a razão molar de Ba:Ti:ácido cítrico:etileno glicol de 1:1:3:60.

Na Figura 5.8 já vemos que aparecem alguns picos com formação da nossa amostra mas ainda com vários subprodutos residuais.



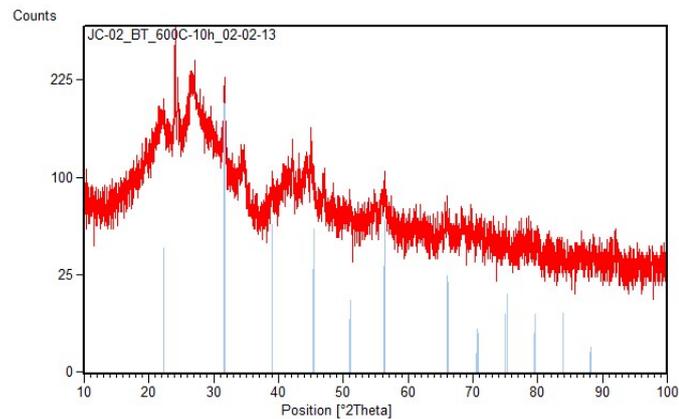
**Figura 5.8:** Difratoograma para o pó de BT calcinado em ar a  $500^{\circ}\text{C}/10\text{h}$

A Tabela 5.4 mostra a comparação do nosso difratograma com as fichas do banco de dados do programa X'Pert HighScore. Vemos uma fase com simetria cúbica.

Nome e fórmula	
Código de referência	01-075-0213
Fórmula química	$BaTiO_3$
Parâmetros cristalográficos	
Sistema cristalino	Cúbico
Grupo espacial	$Pm-3m$
a(Å):	4,0335
b(Å):	4,0335
c(Å):	4,0335
Alpha(°):	90,0000
Beta(°):	90,0000
Gamma(°):	90,0000

**Tabela 5.4:** Nome, fórmula e parâmetros cristalográficos.

Na Figura 5.9, temos o tratamento térmico a  $600^\circ C/10h$  e vemos que ainda não tem uma boa formação de BT.



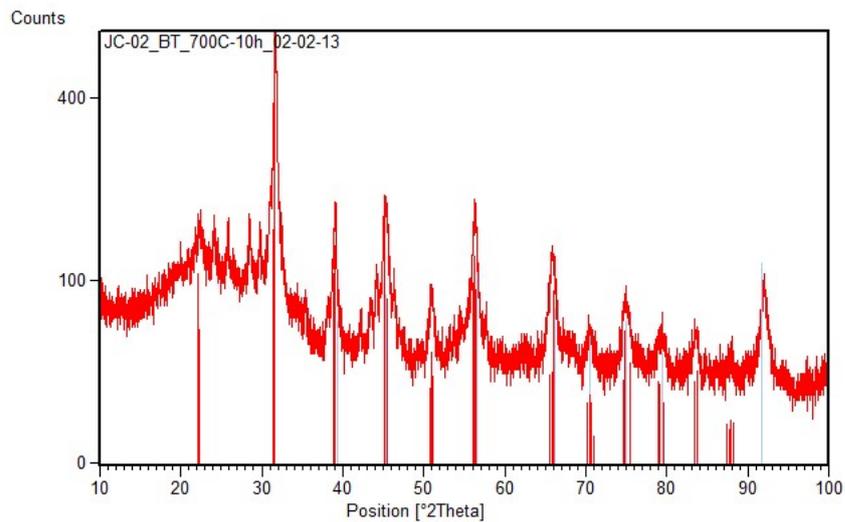
**Figura 5.9:** Difratograma para o pó de BT calcinado em ar a  $600^\circ C/10h$

Comparando a nossa amostra com as fichas do banco de dados, vemos a formação de uma fase tetragonal, como podemos ver na tabela 5.5.

Nome e fórmula	
Código de referência	01-075-2119
Fórmula química	$BaTiO_3$
Parâmetros cristalográficos	
Sistema cristalino	Tetragonal
Grupo espacial	$P4/mmm$
a(Å):	3,9881
b(Å):	3,9881
c(Å):	4,0041
Alpha(°):	90,0000
Beta(°):	90,0000
Gamma(°):	90,0000

**Tabela 5.5:** Nome, fórmula e parâmetros cristalográficos.

De acordo com a Figura 5.10, vemos que no tratamento térmico a  $700^\circ C/10h$  há uma boa formação de Titanato de Bário.



**Figura 5.10:** Difratoograma para o pó de BT calcinado em ar a  $700^\circ C/10h$

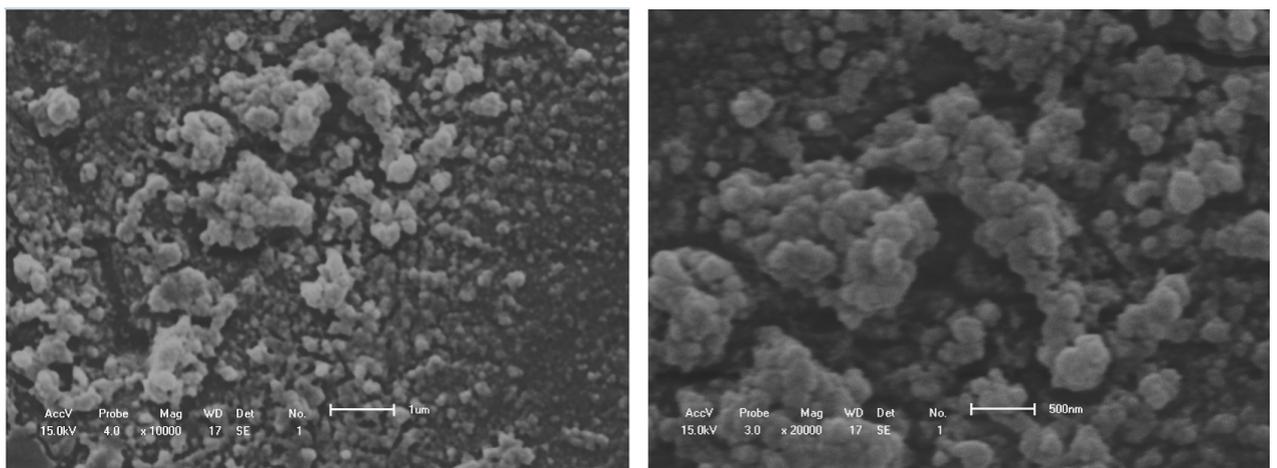
Nossa amostra calcinada a  $700^\circ C/10h$  foi comparada com as fichas de dados e apresentou uma fase ortorrômbica.

Nome e fórmula	
Código de referência	01-081-2197
Fórmula química	$BaTiO_3$
Parâmetros cristalográficos	
Sistema cristalino	Ortorrômbo
Grupo espacial	$Amm2$
a(Å):	3,9806
b(Å):	5,6710
c(Å):	5,6904
Alpha(°):	90,0000
Beta(°):	90,0000
Gamma(°):	90,0000

**Tabela 5.6:** Nome, fórmula e parâmetros cristalográficos.

### 5.2.1 Análise por MEV

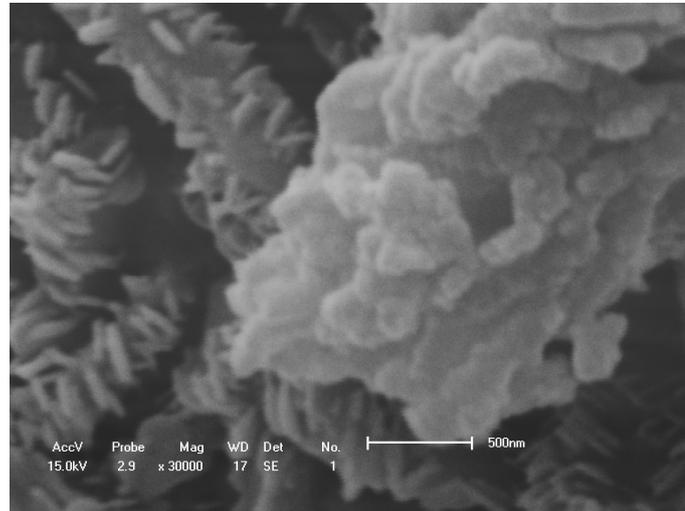
A figura 5.11, mostra a imagem do Microscópio Eletrônico de Varredura da nossa amostra calcinada a  $500^{\circ}C/10h$ . A ampliação das imagens são de 10000X e 20000X, respectivamente. Nelas vemos partículas pouco aglomeradas e com tamanho aproximado de 100nm.



**Figura 5.11:** Imagens de Microscópio Eletrônico de Varredura da amostra tratada a  $500^{\circ}C/10h$ .

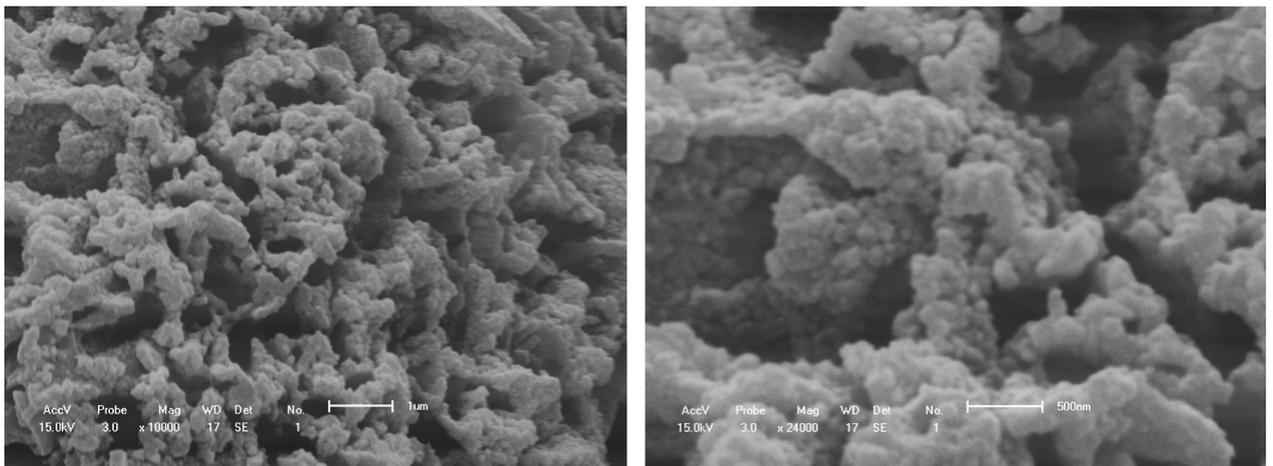
A figura 5.12, mostra a imagem do Microscópio Eletrônico de Varredura da

nossa amostra calcinada a  $600^{\circ}\text{C}/10\text{h}$ . A ampliação da imagem é de 30000X. A imagem mostra maior índice de aglomeração das partículas, e de tamanho menor.



**Figura 5.12:** Imagens de Microscópio Eletrônico de Varredura da amostra tratada a  $600^{\circ}\text{C}/10\text{h}$ .

A figura 5.13, mostra a imagem do Microscópio Eletrônico de Varredura da nossa amostra calcinada a  $700^{\circ}\text{C}/10\text{h}$ . A ampliação das imagens são de 10000X e 24000X, respectivamente. Vemos alto grau de aglomeração e com redução em seu tamanho.



**Figura 5.13:** Imagens de Microscópio Eletrônico de Varredura da amostra tratada a  $700^{\circ}\text{C}/10\text{h}$ .

# Capítulo 6

## Considerações Finais

Neste trabalho processamos nanopartículas de  $BaTiO_3$ . Para isso, utilizamos o Método de Pechini em que os precursores foram citrato de bário e citrato de titânio junto com etileno glicol, e após as calcinações do polímero de titanato de bário, obtemos o pó.

Para as caracterizações estruturais e microestruturais utilizamos Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura. Pelo DRX vemos que para baixa temperatura temos BT com formato cúbico e, conforme aumentamos a temperatura, as formas passam para tetragonal e ortorrômbica. Pelas imagens do MEV vemos que o aumento da temperatura provoca aglomeração das partículas, e também mudança em seu tamanho. Uma maior adição de etileno glicol modifica o tamanho dos cristaltitos de titanato de bário. Uma maior adição de etileno glicol também facilita a eliminação de fases indesejadas como pudemos verificar pela difração de raios X.

## Referências Bibliográficas

- [1] L. V. Leonel, *Síntese e Caracterização de Compósitos Titanato de Bário-Ferrita de Cobalto preparados a partir do Método Sol-Gel*, UFMG-Química, 2010
- [2] S. L. M. Brito, *Síntese, Caracterização e Modificação Superficial de Nano Partículas de Titanato de Bário Produzidas pelo Método Pechini*, USP, 2009
- [3] R. S. da Silva, *Síntese e propriedades dielétricas de cerâmicas nanoestruturadas de  $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$  ( $0 \leq x \leq 0,30$ ) sinterizadas a laser*, UFSCar, 2006
- [4] S. L. M. Brito, D. Gouvêa, *Surface characterization of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles prepared by the polymeric precursor method*, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 228-236, 2010
- [5] A. M. Maliska *Apostila Microscopia Eletrônica de Varredura*, UFSC
- [6] S. Bittencourt *Microscopia Eletrônica de Transmissão*, UNIFESP
- [7] V. Vinothini, Paramanand Singh, M. Balasubramanian *Synthesis of barium titanate nanopowder using polymeric precursor method* *Ceramics International* 32, 99–103, 2006
- [8] A. R. Souza, *Obtenção e Caracterização de Compostos de Poli(Etér-Siloxano) e Titanato de Bário*, USP, 2010
- [9] A. M. S. Abel, S. G. Luiz, *Sensores e Atuadores Piezoelétricos*, USP-EEL, 2010
- [10] M. H. El Farou, *MÉTODO PECHINI PARA PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS*, Unicentro

- [11] M. F. S. Alves, *Cerâmicas nanoestruturadas de BaTiO<sub>3</sub>: Síntese e Propriedades Estruturais e Ferróicas*, UEM