UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

SILVIO LUIZ MIRANDA BRITO

**Síntese, Caracterização e Modificação Superficial de Nano
Partículas de Titanato de Bário Produzidas pelo Método Pechini**

SÃO PAULO

2009

SILVIO LUIZ MIRANDA BRITO

**Síntese, Caracterização e Modificação Superficial de Nano
Partículas de Titanato de Bário Produzidas pelo Método Pechini**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do título
de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração:

Engenharia de Materiais

Orientador:

Prof. Dr. Douglas Gouvêa

SÃO PAULO

2009

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

BRITO, Silvio Luiz Miranda

Síntese, Caracterização e Modificação Superficial de Nano Partículas de Titanato de Bário Produzidas pelo Método Pechini. São Paulo-SP, 2009.

p. 136

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Titanato de Bário 2. Pechini 3. Formação de Fase
4. Modificação de Superfície

I. Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

FOLHA DE APROVAÇÃO

SILVIO LUIZ MIRANDA BRITO

Síntese, Caracterização e Modificação Superficial de Nano Partículas de Titanato de Bário Produzidas pelo Método Pechini.

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a obtenção do
Título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração: Engenharia de Materiais

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura: _____

Dedico este trabalho às pessoas mais importantes na minha vida, que dispensam comentários.

Minha esposa e grande amor

Fernanda Alves da Veiga Brito

Meus pais

Rosa Maria Miranda Brito

Ernesto Pereira Brito

Minha irmã

Simara Miranda Brito

AGRADECIMENTOS

Meus primeiros agradecimentos, nem poderia ser diferente são para o criador, que desde o princípio tem a função de iluminar e mostrar o melhor caminho a todos nos momentos mais difíceis; muito obrigado meu Deus.

Agradeço as pessoas que tiveram participação direta gerando meu estímulo e dedicação para o desenvolvimento deste trabalho, meu orientador Prof. Dr. Douglas Gouvêa, a quem julgo dedicado, profissional, portador de dons e conhecimentos fundamentais em sua profissão, além de humilde, humano e amigo; e Renato Ganzella, muito profissional e excelente pessoa, que vem depositando confiança em meu trabalho e acredita em meu sucesso e crescimento profissional. Muito Obrigado.

Aos grandes amigos e colegas que colaboraram direta ou indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho: Ricardo, Gilberto, Faustão, Márcio, José Marcos, Kleber, Jorge, Edilene, Carola, Flávia, Pilar, Douglas, Giuliano, Paty, Rodolfo, Edvaldo, Valéria, Derli, muito obrigado por tudo, principalmente pela amizade.

Agradeço a meus tios Carlos Roberto, Evanildes, Gilmar e Bete, que tiveram participação direta em minha graduação e que sem eles, seria muito mais difícil chegar até aqui.

Agradeço a José Antônio Huamani Coaquira e Sebastião William Silva, pesquisadores da Universidade de Brasília pelas análises de Refinamento Rietveld e Espectroscopia Raman feitas na UNB.

Agradeço a empresa Indústria Eletromecânica Balestro Ltda, da qual sou funcionário, por me dar liberdade em pesquisa e desenvolvimento.

Agradeço também a Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pela oportunidade e infra-estrutura.

BRITO, S. L. M.; Síntese, Caracterização e Modificação Superficial de Nano Partículas de Titanato de Bário Produzidas pelo Método Pechini. 2009. Tese (Doutorado) Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

RESUMO

A síntese de nano partículas e a sua caracterização tem sido a grande mola propulsora do desenvolvimento de materiais nano-estruturados. Pouca atenção tem sido dedicada aos fenômenos físico-químicos relacionados às enormes superfícies intrínsecas destes materiais. Dentre eles, o titanato de bário ocupa uma posição de destaque devido ao seu grande potencial na geração de produtos de alta tecnologia. Neste estudo o BaTiO_3 foi sintetizado pelo método Pechini que proporciona a geração de nanopartículas de grande uniformidade química. Contudo, o uso de cátions que formam carbonatos de alta estabilidade pode inviabilizar o uso do método. Os pós de titanato de bário preparados apresentaram elevada área de superfície específica, mas formação de fases parasitas de carbonato de bário e em algumas estequiometrias de ortotitanato de bário e carbonatos adsorvidos à superfície do titanato de bário. O estudo sistemático da química de superfície e da estrutura cristalina do material permitiu a proposta de um método de lixiviação em meio ácido onde as fases parasitas foram eliminadas e um material nanométrico de grande potencial de aplicação foi obtido com as seguintes características:

- Fase com simetria tetragonal predominante ~95% (apesar da coexistência de fase cúbica ~5%).
- Tamanho de cristalito ou partícula primária de 44 nm.
- Área de superfície específica igual a $13,4 \text{ m}^2/\text{g}$ e $D_{(\text{BET})}$ de 74 nm.
- Está isento de contaminação de carbonatos ou outra fase.
- Relação estequiométrica de $\text{Ba/Ti} = 0,96 \longrightarrow \text{Ba}_{0,98}\text{Ti}_{1,02}\text{O}_3$

ABSTRACT

The synthesis and characterization of Nanoparticles has been a great topic for nanostructured materials developments. The Relationship between Physicochemical phenomena and large surface area has had a little attention. The barium titanate has a great potential of high-tech products generation. In this work, the BaTiO_3 was prepared by polymeric precursor method because this method generates a great chemical uniformity in nanoparticles. However, cations that form carbonates of high-stability may compromise this method use. The barium titanate powder was prepared and showed high specific surface area, but this powder has barium carbonate and ortotitanato contamination. The systematic surface chemistry and crystal structure study suggest an acid leaching method to contaminant phases eliminated. A nanomaterial of great potential for application was obtained with the following characteristics:

- Tetragonal phase predominant ~95% (cubic phase coexist ~5%).
- Crystallite size of 44 nm.
- Surface area of $13,4 \text{ m}^2/\text{g}$ and Particle size (estimated BET) of 74 nm.
- Carbonate free.
- $\text{Ba/Ti} = 0,96 \longrightarrow \text{Ba}_{0,98}\text{Ti}_{1,02}\text{O}_3$

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

SILVIO LUIZ MIRANDA BRITO

**Síntese, Caracterização e Modificação Superficial de Nano
Partículas de Titanato de Bário Produzidas pelo Método Pechini**

ERRATA

PÁGINA	LINHA	ONDE SE LÊ	LEIA-SE
1	10	estabilidade	controle
2	8	fundamentação lógica	sequência experimental
47	9	aumento na intensidade	estreitamento
85	18	MU = moagem úmida, LA = lixiviação ácida	MU = moagem úmida, LA = lixiviação ácida e LMS = lixiviação com moagem simultânea
102	Título do eixo x da Figura 53	2θ (Graus)	2θ (Grau)
102	Título do eixo x da Figura 54	2θ (Graus)	2θ (Grau)
103	Título do eixo x da Figura 55	2θ (Graus)	2θ (Grau)
109	Títulos dos eixos x da Figura 56	2θ (Graus)	2θ (Grau)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Célula Unitária Perovskita (ABO_3). ^[17]	6
Figura 2 – Esquema das reações químicas do processo Pechini.	13
Figura 3 – Ciclo de pré-calcinação das resinas preparadas para obtenção dos pós. ...	23
Figura 4 - Representação esquemática de uma célula de refletância difusa (DRIFT). 28	
Figura 5 - Espectros de infravermelho característicos dos precursores poliméricos das composições Am 0, Am 1 e Am 2.	37
Figura 6 - Espectros de infravermelho característicos dos precursores poliméricos das composições Am 0 - 1,10Ba, Am 0 - 1,20Ba e Am 0 - 1,30Ba.....	38
Figura 7 - Análise termogravimétrica e derivada da decomposição do precursor polimérico da Am 0 (BaTiO_3).	39
Figura 8 - Análise termogravimétrica e derivada da decomposição do precursor polimérico da Am 1 ($\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{TiO}_3$).	41
Figura 9 - Análise termogravimétrica e derivada da decomposição do precursor polimérico da Am 2 ($\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$).	41
Figura 10 - Análise termogravimétrica e derivada da decomposição do precursor polimérico da Am 0 - 1,10 Ba ($\text{Ba}_{1,10}\text{TiO}_3$).	42
Figura 11 - Análise termogravimétrica e derivada da decomposição do precursor polimérico da Am 0 - 1,20 Ba ($\text{Ba}_{1,20}\text{TiO}_3$).	43
Figura 12 - Análise termogravimétrica e derivada da decomposição do precursor polimérico da Am 0 - 1,30 Ba ($\text{Ba}_{1,30}\text{TiO}_3$).	43
Figura 13 – Perda de massa das Am 0 com excesso de bário e Am 1 e 2 de 500°C a 1000°C.....	45
Figura 14 – Curvas de DSC das Am 0 com excesso de bário e Am 1 e 2 de 500°C a 1000°C.....	46
Figura 15 – Evolução dos difratogramas de raios X em função da temperatura de calcinação (10 horas) da Am 0.....	47
Figura 16 – Detalhe da Figura 15 mostrando a evolução dos padrões de difração de raios X de 21 a 38 graus em função da temperatura de calcinação da Am 0 evidenciando a presença do carbonato de bário.....	48

Figura 17 – Evolução da área de superfície específica em função da temperatura de calcinação das Amostras 0, 1 e 2.	50
Figura 18 – Imagens de MEV das partículas da Am 0 (a) 600°C (100.000X) (b) 600°C (500.000X) (c) 800°C (100.000X) (d) 800°C (500.000X) (e) 950°C (100.000X) (f) 950°C (500.000X)	53
Figura 19 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão das partículas da Am 0 calcinada em 600°C (10 horas).	54
Figura 20 – Espectro de FT-IR de amostras de BaCO ₃	55
Figura 21 – Espectro de FT-IR (DRIFT) da Am 0 em função da temperatura de calcinação (a) 600°C (b) 700°C (c) 800°C (d) 900°C (e) 950°C.....	56
Figura 22 – Evolução dos picos em 1.750 e 2.450 cm ⁻¹ da Am 0 com o aumento da temperatura de calcinação (a) 600°C (b) 700°C (c) 800°C (d) 900°C (e) 950°C.....	57
Figura 23 – Espectro de FT-IR (DRIFT) da Am 1 em função da temperatura de calcinação (a) 600°C (b) 700°C (c) 800°C (d) 900°C (e) 950°C.....	58
Figura 24 – Evolução dos picos em 1.750 e 2.450 cm ⁻¹ da Am 1 com o aumento da temperatura de calcinação (a) 600°C (b) 700°C (c) 800°C (d) 900°C (e) 950°C.....	59
Figura 25 – Espectro de FT-IR (DRIFT) da Am 2 em função da temperatura de calcinação (a) 600°C (b) 700°C (c) 800°C (d) 900°C (e) 950°C.....	59
Figura 26 – Evolução dos picos em 1.750 e 2.450 cm ⁻¹ da Am 2 com o aumento da temperatura de calcinação (a) 600°C (b) 700°C (c) 800°C (d) 900°C (e) 950°C.....	60
Figura 27 – Mobilidade Dinâmica Eletrocinética versus pH para o BaCO ₃	61
Figura 28 – Curva de titulação potenciométrica da Am 0 calcinada em 600°C, 800°C e 950°C.....	63
Figura 29 – Curva de titulação potenciométrica da Am 1 calcinada em 600°C, 800°C e 950°C.....	64
Figura 30 – Curva de titulação potenciométrica da Am 2 calcinada em 600°C, 800°C e 950°C.....	65
Figura 31 – FTIR da Am 0 com excesso de bário: Am 0 - 1,00Ba; Am 0 - 1,10Ba; Am 0 - 1,20Ba e Am 0 - 1,30Ba; evolução dos picos de carbonato.	67
Figura 32 – Imagens de MEV das partículas da Am 0 calcinada em 950°C com excesso de bário (a) Am 0 - 1,10Ba (100.000X) (b) Am 0 - 1,10Ba (500.000X)	

(c) Am 0 - 1,20Ba (100.000X)	(d) Am 0 - 1,20Ba (500.000X)	
(e) Am 0 - 1,30Ba (100.000X) (f) Am 0 - 1,30Ba (500.000X)		68
Figura 33 – Curva de titulação potenciométrica das Am 0 preparadas com excesso de bário e calcinadas em 950°C		69
Figura 34 – Curva de Condutividade Elétrica em função do pH das Am 0 preparadas com excesso de bário e calcinadas em 950°C		70
Figura 35 – Espectros de FT-IR da Amostra 0 calcinada em 600°C com tratamentos em diferentes pHs (5 horas) (a) Sem Tratamento (b) LMS pH 5,0 (c) LMS pH 2,0 (d) LMS pH 1,0		73
Figura 36 – Espectros de FT-IR da Amostra 1 calcinada em 600°C com tratamentos em diferentes pHs (5 horas) (a) Sem Tratamento (b) LMS pH 5,0 (c) LMS pH 2,0 (d) LMS pH 1,0		74
Figura 37 – Espectros de FT-IR da Amostra 2 calcinada em 600°C com tratamentos em diferentes pHs (5 horas) (a) Sem Tratamento (b) LMS pH 5,0 (c) LMS pH 2,0 (d) LMS pH 1,0		74
Figura 38 – Espectros de FT-IR da Amostra 0 calcinada em 800°C com tratamentos de 5 horas (a) Sem Tratamento (b) LMS pH 5,0 (c) LMS pH 2,0		75
Figura 39 – Espectros de FT-IR da Amostra 0 calcinada em (a) 600°C (b) 800°C e (c) 950°C sem LMS e com LMS em pH 2,0 (5 horas)		76
Figura 40 – Curvas de FT-IR da Amostra 0 calcinada em 600°C, sem LMS e com LMS em pH 5,0 (24 horas) com calcinações posteriores em 800°C e 950°C		78
Figura 41 – Curvas de FT-IR da Amostra 1 calcinada em 600°C, sem LMS e com LMS em pH 5,0 (24 horas) com calcinações posteriores em 800°C e 950°C		79
Figura 42 – Curvas de FT-IR da Amostra 2 calcinada em 600°C, sem LMS e com LMS em pH 5,0 (24 horas) com calcinações posteriores em 800°C e 950°C		79
Figura 43 – Curva de titulação potenciométrica da Am 0 calcinada em 600°C (10 horas) sem LMS e com LMS em pH 2,0 (5 horas)		81
Figura 44 – Curva de titulação potenciométrica da Am 1 calcinada em 600°C (10 horas) sem LMS e com LMS em pH 2,0 (5 horas)		82
Figura 45 – Curva de titulação potenciométrica da Am 2 calcinada em 600°C (10 horas) sem LMS e com LMS em pH 2,0 (5 horas)		83

Figura 46 – Imagens de MEV com aumento de 100.000X das partículas da Amostra 0 (a) 600°C c/ MU (b) 600°C LMS em pH 5,0 (c) 800°C c/ MU (d) 600°C LMS em pH 5,0 + 800°C (e) 950°C c/ MU (f) 600°C LMS em pH 5,0 + 950°C	87
Figura 47 – Imagens de MEV [□] com aumento de 500.000X das partículas da Amostra 0 (a) 600°C c/ MU (b) 600°C LMS em pH 5,0 (c) 800°C c/ MU (d) 600°C LMS em pH 5,0 + 800°C (e) 950°C c/ MU (f) 600°C LMS em pH 5,0 + 950°C	88
Figura 48 – Análise química por FRX da Am 0 submetida à LMS em diferentes pHs durante 5 horas.	91
Figura 49 – Imagens de MEV da Am 0 calcinada em 600°C submetida à LMS em diferentes pHs durante 5 horas e posteriormente sinterizada em 1200°C.....	93
Figura 50 – Dilatometrias da Am 0 com razão Ba/Ti = 1, submetidas a diferentes tratamentos.	95
Figura 51 – Curvas de FT-IR da Amostra 0 com excesso de bário calcinada em 950°C, sem tratamento e com LMS em pH 5,0 (24 horas).	98
Figura 52 – Imagens de MEV das partículas da Am 0 calcinada em 950°C com excesso de bário (a) Am 0 - 1,10Ba c/ MU (b) Am 0 - 1,10Ba c/ LMS (c) Am 0 - 1,20Ba c/ MU (d) Am 0 - 1,20Ba c/ LMS (e) Am 0 - 1,30Ba c/ MU (f) Am 0 - 1,30Ba c/ LMS.....	100
Figura 53 – Difrátogramas de Raios X das amostras com excesso de bário sem tratamento químico.....	102
Figura 54 – Difrátogramas de raios X das amostras com excesso de bário com LMS em pH 5,0.	102
Figura 55 – Difrátogramas de Raios X das Am 0 preparadas com excesso de bário e calcinadas em 950°C (10 horas): Sem Tratamento, com MU e com LMS.....	103
Figura 56 – Espectros de DRX das amostras com excesso de bário alargamento do principal pico de difração (110) com o tratamento de LMS.	109
Figura 57 – Espectros de Raman das amostras com excesso de bário sem LMS, pico referente ao BaCO ₃	110
Figura 58 – Espectros de Raman das amostras com excesso de bário com LMS, ausência do pico referente ao BaCO ₃	111
Figura 59 – Espectros de Raman fase ferroelétrica (T=128°C) e fase paraelétrica (T=138°C). ^[120]	112

Figura 60 – Espectros de Raman das amostras com excesso de bário.	113
Figura 61 – Dilatometria da Am 0 com excesso de bário submetidas à tratamentos de LMS em pH 5,0 por 24 horas.	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Variação de T_c e ϵ de amostras com diferentes composições $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ e temperaturas de sinterização. ^[7]	15
Tabela 2 – Reagentes utilizados para a síntese.....	22
Tabela 3 - Principais picos de vibração do precursor polimérico.	38
Tabela 4 – Variação do tamanho de partícula (D_{BET}) em função da Temperatura de Calcinação.....	51
Tabela 5 – Área de Superfície Específica para as amostras Am 0 - 1,10Ba; Am 0 - 1,20Ba e Am 0 - 1,30Ba calcinadas nas temperaturas de 800°C e 950°C durante 10 horas.	66
Tabela 6 – PIE e pH inicial das Amostras 0, 1 e 2 tratadas e não tratadas.	83
Tabela 7 - Variação da Área de Superfície Específica (S_{BET}) em função da Temperatura de Calcinação, Moagem e Lixiviação.	85
Tabela 8 - Variação do tamanho de partícula (D_{MEV}) em função da Temperatura de Calcinação e Lixiviação dos pós.	89
Tabela 9 - Variação na estequiometria da Am 0 calcinada em 600°C submetida à lixiviação em diferentes pHs por 5 horas.	90
Tabela 10 – Variação na estequiometria da Am 0 calcinada em 600°C, 800°C e 950°C submetidas à lixiviação em pH 5,0 por 24 horas.....	92
Tabela 11 – Densidade Aparente Inicial das pastilhas a verde.....	95
Tabela 12 – $S_{(BET)}$ e $D_{(BET)}$ para as amostras Am 0 - 1,10Ba, Am 0 - 1,20Ba e Am 0 - 1,30Ba sem LMS e com LMS.	98
Tabela 13 – Tamanho de cristalito da Am 0 com excesso de bário calcinada em 950°C (10h) submetida à lixiviação em pH 5,0 durante 24 horas.	104
Tabela 14 - Parâmetros estruturais da Am 0 – 1,10Ba sem LMS e com LMS, obtidos por refinamento Rietveld.	106
Tabela 15 - Parâmetros estruturais da Am 0 – 1,20Ba sem LMS e com LMS, obtidos por refinamento Rietveld.	107
Tabela 16 - Parâmetros estruturais da Am 0 – 1,30Ba sem LMS e com LMS, obtidos por refinamento Rietveld.	108

Tabela 17 - Variação na estequiometria da Am 0 com excesso de bário calcinada em 950°C (10h) submetida à lixiviação em pH 5,0 durante 24 horas.	114
Tabela 18 – Densidade Aparente Inicial das pastilhas a verde.	115

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Brunauer-Emmett-Teller
DRAM	Memórias Dinâmicas de Acesso Randômico
DRIFT	Espectroscopia de Infra Vermelho por Transformada de Fourier método da Refletância Difusa
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Análise Termogravimétrica Diferencial
D _{BET}	Tamanho médio de partícula calculado a partir da área de superfície específica
D _{MEV}	Tamanho médio de partícula estimado a partir das imagens de MEV
ESA	Amplitude Sônica Eletrocinética
FT-IR	Espectroscopia de Infra Vermelho por Transformada de Fourier
GOF	Índice de Qualidade do Refinamento
H ₂ O-DI	Água Bidestilada e Deionizada
LMS	Lixiviação com Moagem Simultânea
LA	Lixiviação Ácida
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura com Ganho por Emissão de Campo

MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MM	Massa Molecular
MU	Moagem a Úmido
T_c	Temperatura de Curie
TG	Análise Termogravimétrica
PIE	Ponto Isoelétrico
PTCR	Resistores com Coeficiente Positivo de Temperatura
R_{WP}	Índice R ponderado do Refinamento Rietveld
R_{EXP}	Índice R estatisticamente esperado para R_{WP}
S_{BET}	Área de Superfície Específica medida por adsorção gasosa
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X

LISTA DE SÍMBOLOS

$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
pH	Potencial de Hidrogênio
μm	Micrômetro ($1\ \mu\text{m} = 10^{-6}\ \text{m}$)
nm	Nanômetro ($1\ \text{nm} = 10^{-9}\ \text{m}$)
$\text{\AA}$	Angstrom ($1\ \text{\AA} = 10^{-10}\ \text{m}$)
ν	Número de onda (cm^{-1})
ϵ	Constante Dielétrica
μ_d	Mobilidade eletroforética dinâmica
ϕ	Fração volumétrica de sólidos
$\Delta\rho$	Diferença de densidade entre a partícula e o solvente
c_1	Velocidade do som no solvente
ζ	Potencial zeta
η	Viscosidade do meio líquido
$G(\alpha)^{-1}$	Fator inercial das partículas
f	Frequência de alternância do campo elétrico
r	Raio das partículas
ρ	Densidade real do material particulado

λ	Comprimento de onda de radiação
2d	2 vezes a distância interplanar do cristal
θ	Ângulo de reflexão
n	Ordem da interferência (número inteiro)
ΔH_{dif}	Entalpia de difusão

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. Titanato de Bário	4
3.2. Estrutura e Transição de fase do Titanato de Bário	6
3.3. Métodos de síntese do Titanato de Bário	8
3.4. Aditivos	14
3.5. Sinterização	17
3.6. Modificação de superfície.....	18
4. MATERIAIS E MÉTODOS	21
4.1. Metodologia de Síntese	21
4.2. Metodologia de moagem a úmido em meio ácido (lixiviação)	24
4.3. Caracterização	25
4.3.1. Análise Termogravimétrica (TG)	25
4.3.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	25
4.3.3. Determinação de área de superfície específica (método BET).....	26
4.3.4. Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR).....	27
4.3.5. Amplitude Sônica Eletrocinética (ESA)	28
4.3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	31
4.3.7. Difração de Raios X (DRX)	32
4.3.8. Fluorescência de Raios X (FRX).....	33
4.3.9. Espectroscopia Raman	34
4.3.10. Dilatometria	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1. Caracterização das composições preparadas de BaTiO ₃ , Ba _{0,9} Sr _{0,1} TiO ₃ , Ba _{0,8} Sr _{0,2} TiO ₃ , Ba _{1,10} TiO ₃ , Ba _{1,20} TiO ₃ e Ba _{1,30} TiO ₃	36

5.1.1. Caracterização dos precursores poliméricos	36
5.1.2. Formação das fases e decomposição de carbonatos acompanhada por TG e DSC.....	44
5.1.3. Análises por Difração de Raios X.....	47
5.1.4. Medidas de Área de Superfície Específica dos pós (BET).....	49
5.1.5. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura dos pós	52
5.1.6. Análises de Espectroscopia de FT-IR.....	54
5.1.7. Análises da Titulação Potenciométrica e Medida de Mobilidade Eletroforética	60
5.1.8. Composições com excesso de bário	66
5.2. Caracterização das Amostras de BaTiO_3 , $\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{TiO}_3$ e $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ com lixiviação e moagem simultânea (LMS)	72
5.2.1. Análises de FT-IR dos pós	72
5.2.2. Análises Eletrocinéticas dos pós	80
5.2.3. Medidas de Área de Superfície Específica dos pós	84
5.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura	86
5.2.5. Determinação da relação Ba:Ti por Fluorescência de Raios X	90
5.2.6. Dilatometria de Pastilhas preparadas por prensagem uniaxial.....	94
5.3. Caracterização das Amostras de $\text{Ba}_{1,10}\text{TiO}_3$, $\text{Ba}_{1,20}\text{TiO}_3$ e $\text{Ba}_{1,30}\text{TiO}_3$ com lixiviação e moagem simultânea (LMS)	97
5.3.1. Análises de FT-IR dos pós	97
5.3.2. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura.....	99
5.3.3. Tratamento Rietveld e determinação de tamanho de cristalito das Am 0 preparadas com excesso de bário	101
5.3.4. Análises com Espectroscopia Raman da Am 0 preparadas com excesso de bário	110
5.3.5. Determinação da relação Ba:Ti por Fluorescência de Raios X	113
5.3.6. Dilatometria de pastilhas preparadas por prensagem uniaxial.....	114
6. CONCLUSÕES	117
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	119

1. INTRODUÇÃO

Grande progresso tem ocorrido na área de materiais cerâmicos em especialidades que até algum tempo atrás eram menos valorizadas como na síntese de pós, na modificação e entendimento de suas superfícies. Isto se deve, em grande parte, pelo enorme desenvolvimento e interesse de nano materiais. Nano materiais cerâmicos são geralmente materiais particulados coloidais com grande área de superfície específica que intensificam os efeitos das interfaces tanto no uso, como nas aplicações e processos de fabricação. Encontram-se efeitos das interfaces na preparação de dispersões, na estabilidade de fases, na sinterização bem como na própria estabilidade do crescimento das partículas, o que permite fabricar partículas de tamanho muito reduzido.

O titanato de bário é um material muito utilizado na indústria eletrônica sendo uma das principais dificuldades de seu processamento a presença de impurezas e fases indesejadas oriundas da sua síntese. Em geral pode-se destacar como principal impureza o carbonato de bário.

A presença do carbonato de bário pode ser determinante nas características de controle de processamento e propriedades do produto obtido. Considerando em particular que qualquer impureza presente no material pode alterar as propriedades reológicas das suspensões, pode-se dizer que mudanças na estabilidade e forças atuantes das mesmas, podem promover aglomeração e reduzir assim a máxima fração de sólido, gerando baixa densidade de corpos à verde após a secagem e dificultar o controle do processo ^[1].

A sinterização é outra etapa que pode ser afetada, pois alterações na porosidade do produto final e ainda, mudança de tamanho de grãos com variações na energia de superfície, afetam a reprodutibilidade das características elétricas comprometendo-as. Na verdade, todas as alterações podem comprometer características importantes de um material com várias aplicações, principalmente no setor eletro-eletrônico.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal:

- Obtenção de titanatos de bário pelo método dos precursores poliméricos (Pechini). Cujo material obtido tenha as seguintes características: pó nanométrico com área de superfície relativamente alta, fase tetragonal, isento de impurezas e estequiométrico.

Desenvolvimento do Trabalho

Este trabalho tem a seguinte fundamentação lógica:

1. Preparação da resina precursora pelo método Pechini.
2. Caracterização dos precursores poliméricos
 - a) Espectroscopia de Infra Vermelho por Transformada de Fourier.
 - b) Análise Termogravimétrica.
3. Pirólise dos precursores poliméricos para obtenção dos pós a partir de uma pré-calcinação até 500°C.
4. Variações no ciclo térmico de calcinação (posterior a pré-calcinação), etapas de moagem e tratamentos químicos para descontaminação (eliminação de BaCO_3 residual) dos pós de BaTiO_3 , $\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{TiO}_3$ e o $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$.
5. Preparação de composições com excesso de bário ($\text{Ba}_{1,10}\text{TiO}_3$, $\text{Ba}_{1,20}\text{TiO}_3$ e $\text{Ba}_{1,30}\text{TiO}_3$) para descontaminação, visto que foi observado com os tratamentos químicos que há uma dissolução de Ba^{2+} causando mudanças na relação Ba/Ti da estequiometria.

6. Caracterização dos pós obtidos a partir destas variações com:

c) Propriedades Químicas

- i. Análise Termogravimétrica
- ii. Calorimetria Exploratória Diferencial
- iii. Espectroscopia de Infra Vermelho por Transformada de Fourier
- iv. Potencial Zeta
- v. Fluorescência de Raios X

d) Propriedades Físicas

- vi. Área de Superfície Específica
- vii. Microscopia Eletrônica de Varredura
- viii. Difração de Raios X
- ix. Espectroscopia Raman
- x. Dilatometria

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Titanato de Bário

O Titanato de Bário (BaTiO_3) é um material muito importante na tecnologia de “cerâmicas avançadas”, podendo-se dizer que juntamente com Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 e SnO_2 são os materiais mais estudados devido à vasta gama de aplicações e usos. Foi o primeiro material cerâmico descoberto com propriedades ferroelétricas por volta dos anos 40, e tem sido usado como material base em uma série de aplicações, principalmente na área de eletrocerâmicas ^[2,3], dentre elas pode-se citar termistores ^[4-8], memórias dinâmicas de acesso randômico (DRAM) ^[9], detectores infravermelhos ^[9], transdutores piezoelétricos ^[10,11], transdutores piroelétricos ^[12,13] e principalmente por apresentar uma alta constante dielétrica e boa estabilidade térmica, como capacitores multicamadas ^[14,15].

A principal característica para várias de suas aplicações está na sua ferroeletricidade e na transição de fase ferroelétrica-paraelétrica. Para entender a definição de ferroeletricidade ^[16] é preciso mencionar piezoeletricidade e piroeletricidade, pois estas propriedades têm interessantes relações de estruturas cristalinas.

De maneira geral, podem-se dividir os grupos cristalinos em 32 classes diferentes, usando os seguintes elementos de simetria: a) centro simetria, b) eixos de rotação, c) modelos planares d) uma combinação entre eles. Estes 32 grupos são subdivididos em sete sistemas básicos cristalinos que são: triclinico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, romboédrico, hexagonal e cúbico.

Destes 32 grupos, 21 são não-centrosimétricos e obedecem a condição necessária para piezoeletricidade, onde 20 deles são piezoelétricos. Destes 20 piezoelétricos, 10 são piroelétricos, e em uma dada faixa de temperatura, estes materiais são permanentemente polarizados. Em geral, a polarização piezoelétrica é produzida por aplicação de uma tensão elétrica, já a polarização piroelétrica se dá espontaneamente e é mantida como dipolos permanentes na estrutura. Esta polarização pode variar com a temperatura, por isso o nome piroeletricidade.

Os materiais ferroelétricos pertencem a um subgrupo dos materiais piroelétricos. Se por um lado os materiais ferroelétricos são similares aos materiais piroelétricos pela polarização, por outro lado podem ser diferenciados pelo fato da polarização ferroelétrica ser reversível quando submetida a um campo elétrico externo. Portanto, pode-se classificar como um material ferroelétrico quando estão presentes estas duas características: a polarização espontânea e a polarização reversível quando submetida a um campo elétrico.

No grupo dos materiais ferroelétricos existem quatro subcategorias: as perovskitas, os pirocloros, os tungstênio-bronzes e o grupo de camadas estruturais de bismuto, onde os mais importantes e mais estudados sem dúvida são as perovskitas.

A maioria dos materiais ferroelétricos tem como principal característica uma transição estrutural de fase de baixa temperatura ferroelétrica em uma fase de alta temperatura paraelétrica. A fase paraelétrica sempre tem uma simetria muito mais elevada que a fase ferroelétrica. A temperatura que se dá a transição é chamada de temperatura de Curie (T_c) e está diretamente relacionada com a microestrutura como: tamanho e distribuição de grãos, densidade, porosidade, tamanho e distribuição de poros, impurezas, e outros. A transição de fase conduz, freqüentemente, a fortes anomalias nas propriedades dielétricas, elásticas, térmicas, entre outras.

No estado ferroelétrico a possibilidade de deslocamento do íon central (no caso do BaTiO_3 o íon Ti^{4+}) é a causa da reversibilidade da polarização. As áreas homogêneas do material com a mesma orientação da polarização são referidas como domínios, onde uma interface separa vários domínios, e cada um segue uma orientação de polarização. Para uma cerâmica ferroelétrica os domínios são orientados de forma aleatória de modo que em um todo, existe um efeito de cancelamento originando a polarização total do sistema igual a zero. Por consequência, a cerâmica ferroelétrica como preparada, não é nem piezoelétrica, nem piroelétrica. Para que sejam conseguidas propriedades piezoelétricas e piroelétricas, a cerâmica policristalina deve ser em geral polarizada a partir de um campo elétrico externo.

3.2. Estrutura e Transição de fase do Titanato de Bário

O titanato de bário, que é um material do tipo perovskita e pode ser constituído sob três formas cristalinas mais estáveis: Cúbica, Tetragonal e Hexagonal, pode ainda apresentar simetria ortorrômbica e romboédrica em condições de temperaturas abaixo de 5°C e -90°C , respectivamente.

Estruturas perovskitas seguem em geral a seguinte fórmula: ABO_3 mostrada na Figura 1, onde A é um íon metálico mono ou divalente (no caso Ba^{2+}) e ocupam os vértices do cubo, B é um íon metálico tetra ou pentavalente (no caso Ti^{4+}) e forma a estrutura octaédrica com os ânions oxigênio (O^{2-}) ^[17].

Figura 1 – Célula Unitária Perovskita (ABO_3). ^[17]

Observa-se que os íons Ba^{2+} estão localizados nos vértices da célula unitária, que apresenta simetria tetragonal na fase ferroelétrica ($5^{\circ}\text{C} \leq T \leq 127^{\circ}\text{C}$). Esta simetria é uma simples representação de um cubo levemente alongado em uma

direção específica, ou seja, uma pequena deformação. O momento de dipolo resulta no deslocamento relativo dos íons O^{2-} e Ti^{4+} de suas posições simétricas.

Os íons oxigênio estão localizados, levemente deslocados, abaixo dos centros de cada uma das faces, ao mesmo tempo em que o íon titânio encontra-se localizado acima do centro da célula unitária. Assim, um momento de dipolo permanente está associado com cada uma das células unitárias. No entanto, quando o material é submetido a temperaturas acima da temperatura de Curie ($\sim 127^{\circ}C$), a célula unitária torna-se cúbica e todos os íons assumem suas posições centrossimétricas dentro da célula unitária. A partir daí o material possui uma estrutura cristalina tipo perovskita de maior simetria e o comportamento ferroelétrico desaparece prevalecendo o comportamento paraelétrico.

A polarização espontânea resulta como consequência das interações entre dipolos permanentes adjacentes, os quais estão alinhados todos na mesma direção. No exemplo mostrado na Figura 1, o deslocamento relativo dos íons O^{2-} e Ti^{4+} tem a mesma direção para todas as células unitárias contidas dentro de um volume determinado. [18,19]

Vários autores têm estudado esta transição de fase para o $BaTiO_3$ e um fator comum demonstrado é a dependência com o tamanho de partícula primária ou tamanho de cristalito, daí a importância dada ao controle de tamanho de partícula nestes materiais.

Schalag e Eicke [20] referenciam alguns trabalhos com a idéia de que existe um tamanho de cristalito crítico para que o $BaTiO_3$ apresente simetria tetragonal com transição ferroelétrica-paraelétrica. Dentre estas referências, o tamanho crítico determinado experimentalmente varia entre 5 nm e 200 nm. Devido à grande faixa encontrada nos trabalhos experimentais, buscaram-se evidências teóricas para esta afirmação. A partir de seus experimentos, juntamente com um trabalho teórico feito por Wang e colaboradores [21,22] e utilizando a teoria fenomenológica de Landau-Devonshire concluíram que o tamanho crítico de cristalito deve estar entre 44 nm e 49 nm.

Viswanath e Ramasamy ^[23] demonstraram a partir de amostras sinterizadas entre 750°C e 1250°C que o tamanho de cristalito variou entre 32 nm e 69 nm, e que apesar de todas as amostras apresentarem simetria tetragonal, a transição ferroelétrica fica evidente e mais pronunciada quando o tamanho de cristalito excede 65 nm. Kim e colaboradores ^[24] demonstraram em seus experimentos que é necessário um refinamento Rietveld e análises de espectroscopia de Raman mais detalhada para comprovar qual simetria prevalece, pois é possível existir uma mistura de simetrias cúbica e tetragonal. Com o mesmo objetivo, Baeten e colaboradores ^[25] demonstram que é possível complementar a análise do grau de tetragonalidade da simetria com análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Levando em conta estes trabalhos é possível questionar sobre regras para o tamanho crítico ou simetria, visto que existem algumas variáveis que influenciam diretamente nestas características dependendo do método de síntese, como o uso de diferentes precursores, reações químicas relacionadas, temperaturas de síntese, pureza, relação de fases ou simetrias do pó obtido e a energia de superfície.

3.3. Métodos de síntese do Titanato de Bário

O BaTiO₃ é tradicionalmente sintetizado através de síntese no estado sólido empregando uma calcinação de uma mistura de BaCO₃ e TiO₂. Porém, para ocorrer à reação é preciso uma mistura muito homogênea e uma reação de difusão acelerada, e para tal, necessárias temperaturas da ordem de 1000°C a 1200°C, resultando em particulados com baixas áreas de superfície específica e tamanho médio de partículas em torno ou acima de 1 µm ^[26-29].

Colocando como meta a obtenção de pós cerâmicos com controle de tamanho de partículas, e ainda com futuras adições em pequenas quantidades de aditivos homogeneamente distribuídos, deve-se levar em consideração a utilização de alguns métodos de síntese por via química:

- **método por combustão:** A síntese por combustão é uma técnica em que reações exotérmicas processadas por uma fonte externa se tornam auto-sustentáveis e tem por resultado um produto em um curto período de tempo. É geralmente uma técnica fácil e rápida de produzir pós cerâmicos. Como vantagens pode-se destacar: a simplicidade, o baixo custo, a elevada homogeneidade favorecida pela solubilidade dos sais em água, e além disto, a alta temperatura da chama da combustão pode expelir as impurezas temporárias, conferindo aos produtos uma determinada pureza.

Durante a reação da combustão a decomposição dos nitratos metálicos nos átomos componentes e a formação dos pós são rápidas o bastante para permitir a nucleação homogênea sem crescimento de cristal exagerado e aglomerado. Porém, os pós obtidos apresentam geralmente certa porosidade e partículas irregulares, características que podem ser consideradas prejudiciais para algumas aplicações.

Anuradha e Ranganathan ^[30] demonstraram algumas diferenças entre os pós obtidos utilizando o mesmo método (combustão), porém partindo de diferentes precursores e agentes combustíveis. Eles prepararam as soluções utilizando três diferentes precursores de bário (BaO_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), o $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ e três agentes combustíveis ($\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ e $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$); e concluíram que em 9 reações testadas apenas 6 foram efetivas e produziram BaTiO_3 nanoestruturados e todos cristalizaram na fase cúbica, porém dependendo dos precursores e agentes combustíveis utilizados houve maior ou menor liberação de gás e os pós apresentaram grandes porosidades.

Entretanto, Luo e Tang ^[31] apresentaram uma modificação no método onde a combustão foi realizada em temperaturas mais baixas e partindo de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ e NH_4NO_3 . Testaram diferentes razões $\text{NO}_3^- : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ onde foi mostrado que com uma razão 21:3 obteve-se BaTiO_3 com alta pureza, fase tetragonal, tamanho de partícula primária na ordem de 50 nm, porém partículas irregulares e muito aglomeradas com porosidades.

- **método sol-gel:** consiste em uma metodologia que se inicia com precursores moleculares, no qual as partículas cristalinas são obtidas via reações de polimerização baseada na hidrólise e condensação destes precursores moleculares e em baixas temperaturas^[32]. A decomposição do precursor ocorre levando à formação de partículas, geralmente de um sólido intermediário, formando um sol, ou seja, partículas sólidas dispersas em um líquido. Em seguida, ocorre a formação de uma rede tridimensional dessas mesmas partículas que aprisionam água em seu interior formando assim o gel. De forma geral, o gel é seco e decomposto para a formação do pó cerâmico. Variações do método permitem obter corpos monolíticos, filmes, fibras, materiais porosos e outros.

Lemoine e Gilbert^[33] prepararam uma mistura de uma solução obtida a partir de um precursor de bário, com o hidróxido de bário solubilizado em metanol, misturado à outra solução preparada com isopropóxido de titânio e 2-metoxietanol para formação de um gel. Após a gelificação foi feita uma secagem, algumas etapas de tratamento térmico e calcinação até faixas de temperaturas de 950°C. Este método mostrou ser possível a formação de BaTiO₃ puro, nanométrico; nos polimorfos: cúbico para calcinações entre 600-900°C e tetragonal a partir de 900°C.

Baorang e Xiaohui^[34] mostraram ainda algumas variações para o método utilizando:

1. **acetato:** onde se prepara uma solução a partir de acetato de bário solubilizado em água e álcool e uma solução com titanato de tetrabutila solubilizado em álcool com uma pequena adição de ácido acético. Em seguida se misturam as duas e mantendo o sistema sob agitação contínua até a gelificação.
2. **ácido cítrico:** mistura de uma solução de nitrato de bário solubilizado em água deionizada e uma solução de cloreto de titânio em H₂O₂ (30% - diluição em água deionizada), onde se adiciona ácido cítrico em ambas as soluções, para então ser feita uma mistura na razão molar de Ba:Ti = 1:1.
3. **metanol:** mistura de uma solução feita solubilizando acetato de bário em ácido acético com agitação e aquecimento; adicionado titanato de tetrabutila

com razão molar de Ba:Ti = 1:1 e em seguida a hidrólise com adição de uma solução de água e etanol.

4. **precipitação com ácido oxálico:** basicamente constituído de uma solução similar ao de acetato, porém sendo substituído por ácido oxálico.

A comparação dos métodos permitiu concluir que existem diferenças nos pós gerados. Do ponto de vista de formação de fase cristalina, o pó sintetizado a partir de ácido cítrico mostrou baixa cristalinidade para as várias temperaturas de calcinação utilizadas (300°C até 1000°C) em comparação com os outros métodos. Quanto ao crescimento de tamanho de partícula, os pós obtidos a partir dos ácidos oxálico e cítrico apresentaram menores taxas de crescimento, o que é o oposto dos obtidos a partir de metanol. Para o ácido oxálico e o ácido cítrico há baixa densificação, já para o metanol e o acetato foi mostrado altos valores de densificação.

Mas não se pode deixar de destacar que este método necessita de precursores específicos e um bom controle de atmosfera.

- **síntese hidrotérmica:** consiste em soluções aquosas homogêneas ou suspensões de precursores submetidas a tratamentos térmicos sob pressão, normalmente uma reação de transformação ou dissolução-reprecipitação em que os pós cristalinos são obtidos no próprio tratamento hidrotérmico.

Zhu e colaboradores ^[35] sintetizaram BaTiO₃ utilizando a técnica hidrotérmica partindo dos precursores hidróxido de titânio, dióxido de titânio e hidróxido de bário, porém em 2 rotas diferentes utilizadas encontraram o mesmo problema no pó obtido, muita contaminação com carbonato de bário.

Outros autores ^[36-39] apresentaram ainda uma variação da síntese, ou seja, a síntese hidrotérmica assistida por microondas, com a vantagem de ser mais eficiente, mais rápida, onde foi possível obter BaTiO₃ com fase tetragonal cristalizada em temperaturas de aproximadamente 240°C, porém verificou-se

contaminações de cloretos além de formação de partículas irregulares com vários tamanhos e formas.

- **método de Pechini:** neste método de síntese química há a formação de um quelato de cátions misturados (dissolvidos na forma de sais numa solução aquosa) através de um ácido hidroxicarboxílico. Diversos sais de cátions podem ser utilizados tais como cloretos, carbonatos, hidróxidos, isopropóxidos, e nitratos. A solução do sal no ácido é misturada com um álcool poli-hidroxilado (usualmente etilenoglicol) sob aquecimento (de 70°C a 110°C), até que seja obtida solubilização completa de todos os componentes gerando uma solução translúcida.

Durante um aquecimento moderado posterior entre 120°C e 250°C, o álcool esterifica as moléculas complexadas e as não-complexadas do ácido carboxílico gerando água a qual é removida por evaporação. Já que tanto o ácido como o álcool são polifuncionais, ocorre a formação de uma resina polimérica (poliéster) com os cátions quelados distribuídos atômicamente ao longo da estrutura molecular da resina. Esta pode, então, ter as suas ligações cruzadas ou não, dependendo da estequiometria das frações dos reagentes. A grande vantagem deste procedimento é permitir a distribuição atômica dos cátions por toda a estrutura do polímero garantindo grande homogeneidade no pó que será obtido. A viscosidade associada à resina contribui para evitar a segregação dos componentes. O esquema geral da reação é apresentado na Figura 2.

Vários trabalhos têm sido feitos nestes últimos anos e demonstram que é possível obter pós de BaTiO_3 pelo método de Pechini com características necessárias para uma série de aplicações como: tamanho de partículas primárias na ordem de 20 nm a 50 nm, fase cristalina cúbica obtida para calcinações até 900°C e tetragonal para calcinações acima de 900°C. Nestes trabalhos também se pode observar contaminações de carbonatos no produto final, assunto de suma importância que será mais abordado neste trabalho. Alguns autores relatam que estas contaminações podem ser reduzidas com tratamentos térmicos prolongados, porém nos trabalhos citados não ficou bem caracterizada a ausência do mesmo e nenhum trabalho específico para eliminação de carbonato com pós de BaTiO_3 obtidos por Pechini ^[43-46].

3.4. Aditivos

Um dos aditivos mais utilizados no BaTiO_3 é o estrôncio, pois existem algumas semelhanças entre o Ba e o Sr, como o raio iônico por exemplo, que são muito próximos. O BaTiO_3 e o SrTiO_3 apresentam a mesma estrutura cristalina com coordenação octaédrica de Ti-O. As principais características como condutividade elétrica em função da pressão parcial de oxigênio, bem como o índice de refração de ambos os sistemas são similares. Porém uma importante diferença pode ser observada entre eles: o BaTiO_3 apresenta uma transição de fase tetragonal para cúbica (ferroelétrica para paraelétrica) em aproximadamente 127°C e o SrTiO_3 tem a fase estável cúbica em baixas temperaturas ^[47]. Alguns autores vêm mostrando que a diferença de estabilidade das diferentes simetrias permite alterar a temperatura em que ocorre a transição ferroelétrica-paraelétrica (temperatura de Curie, T_c), visto que com pequenas adições de Sr há diminuição da T_c do BaTiO_3 .

Jeon ^[7] apresentou um trabalho para demonstrar a variação da T_c mudando a relação Ba-Sr em uma perovskita $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, onde variou x entre 0 e 0,6. As misturas foram feitas em moinho de rolos por 24 horas, a partir de pós comerciais (BaTiO_3 e SrTiO_3) com diâmetro médio de partículas de aproximadamente 1,5µm, seguidos de secagem, prensagem e sinterização em três temperaturas diferentes 1350°C, 1400°C e 1450°C. As análises das propriedades dielétricas mostraram que

o valor T_c mudou, e teve uma relação linear dependente da concentração de SrTiO_3 adicionada, os valores de T_c obtidos por eles podem ser observados na Tabela 1. Por outro lado, o valor de pico da constante dielétrica (ϵ) variou com a temperatura de sinterização, mostrando ainda uma relação com o tamanho de grão.

Tabela 1 – Variação de T_c e ϵ de amostras com diferentes composições $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ e temperaturas de sinterização. ^[7]

	Temperatura de Sinterização					
	1350°C	1400°C	1450°C	1350°C	1400°C	1450°C
x	T_c (°C)			ϵ		
0	120	120	120	11.300	10.000	12.300
0,1	80	80	80	11.100	13.300	13.300
0,2	65	65	65	10.900	15.000	16.650
0,3	32	25	25	10.600	17.000	20.650
0,4	5	-5	-5	9.000	19.300	23.300
0,5	-25	-40	-40	7.600	15.300	24.650
0,6	-60	-75	-75	6.000	10.000	25.650

Kongtaweelert e colaboradores ^[48] partiram de amostras muito semelhantes ao trabalho citado anteriormente. Mostraram por DRX que a forma de preparação misturando BaTiO_3 com SrTiO_3 seguido de calcinações de 1200°C, 1300°C e 1400°C para reação em estado sólido foi eficiente para formação de $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ para $x = 0,2$; 0,3 e 0,4, e que o tamanho de partícula aumenta proporcionalmente com a temperatura de calcinação e inversamente proporcional com a razão de x . Foi possível observar também mudanças na T_c para as amostras calcinadas em 1400°C que com diferentes razões de $x = 0,2$; 0,3 e 0,4 apresentaram uma T_c de 61°C, 32°C e 0°C respectivamente. Sem dúvida são indícios de características importantes para estudos e aplicações diferenciadas.

Óxidos de metais de transição também vêm despertando interesse de vários pesquisadores, não só pelas influências em propriedades dielétricas como também na modificação de propriedades térmicas e óticas entre outras.

O óxido de manganês como dopante no BaTiO_3 é empregado com alguns objetivos, e em especial em capacitores, pois possibilitam altos coeficientes para resistores com coeficiente positivo de temperatura (PTCR). Alguns autores mostraram que pequenas adições de íons Mn devem influenciar diretamente na estabilidade de simetria com o Mn^{3+} ou Mn^{4+} substituindo o Ti^{4+} , pois como já dito anteriormente para tamanhos de partícula primária abaixo de 50 nm há tendência de simetria cúbica, porém com adições de íons Mn foi possível obter simetria tetragonal para partículas de 40 nm ^[49-51].

A utilização de íons Ferro como aditivo tem como principal consequência modificações nas propriedades óticas, pois a absorção ótica é dominada pelos íons que ocupam sítios que formam coordenação tetraédrica com o oxigênio na estrutura perovskita, neste caso o Fe^{3+} também substitui o Ti^{4+} ^[52,53]. Modificação das propriedades óticas também foi observada com adição de cromo, onde foi possível verificar efeito de fotoluminescência para estruturas $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ amorfas ^[54].

A introdução de níquel ^[55,56] neste sistema tem influência direta nas propriedades elétricas. Autores sugerem um limite de solubilidade em torno de 0,7%, e que a inclusão do níquel inibe o crescimento de grãos. Sendo a permissividade relativa e a resistividade elétrica do NiO baixas, com o aumento da concentração de níquel diminui-se a permissividade relativa e a resistividade elétrica do sistema BaTiO_3 . Outro fato observado foi a formação de fase hexagonal no BaTiO_3 para temperaturas de sinterização em torno de 1400°C para dopagens com 0,7 mol% de Ni ^[57].

A adição de cobre é indicada ^[58,59] como estabilizadora de fase hexagonal do BaTiO_3 em temperatura ambiente para amostras sinterizadas acima de 1430°C, pois diminui a temperatura de transição cúbica-hexagonal assim como o manganês, ferro e o níquel, porém mais efetivamente. O seu limite de solubilidade quando comparado com outros metais de transição é extremamente baixo, por volta de 0,3 mol% para temperaturas de sinterização acima de 1400°C. Nesta concentração e para temperaturas de sinterização de 1400°C, as fases tetragonal e hexagonal coexistem e com maiores teores de cobre há predominância total da fase hexagonal com crescimento exagerado de grão característico desta fase.

Considerando síntese química, mais especificamente o Pechini, a introdução destes aditivos fica bem facilitada através de sais solúveis na resina precursora.

3.5. Sinterização

Alguns trabalhos demonstram que uma série de variáveis tem influências diretas na característica de sinterização de pós sintetizados de BaTiO₃. Lin, Chou e Lu ^[60] e Choi e Kang ^[61] mostraram que a cinética de sinterização pode variar muito com controles de fatores como estequiometria, pois em amostras preparadas com excesso de titânio e excesso de bário a entalpia de difusão (ΔH_{dif}) foi estimada em 522 e 396 kJ/mol, respectivamente. Nestes casos a sinterização é favorecida para as amostras com excesso de bário. Outro fator importante citado pelos autores foi o controle de pressão parcial externa de oxigênio onde se observa uma cinética de sinterização muito mais ligada à difusão por contorno de grão. A redução da pressão parcial de oxigênio pode influenciar uma mudança estrutural do contorno de grão que deixa de ser facetada e fica mais rugosa dificultando assim densificação.

Duran e colaboradores ^[62] trabalharam com o intuito de esclarecer como se dá a evolução dos aglomerados normalmente obtidos com pós muito finos, na sinterização de corpos compactados a partir dos mesmos. Partindo de pós sintetizados utilizando o método de Pechini, foram prensadas pastilhas e sinterizadas em várias de taxa de aquecimento (de 2°C/min até 15°C/min) temperatura (25°C até 1400°C). Segundo os autores, mesmo depois da moagem e prensagem, ainda existem aglomerados fortes que causam uma distribuição de poros heterogênea no corpo a verde.

Considerando a taxa de aquecimento de 5°C/min houve 3 estágios distintos na sinterização, onde até 1100°C ocorre um rearranjo das partículas eliminando os poros menores, até 1300°C há eliminação dos poros maiores com um lento crescimento de grão, e somente acima de 1300°C se dá o último estágio de sinterização com crescimento anormal de grãos e obtenção de corpos densos (>99% da densidade teórica). Sinterizações em 1260°C e 1370°C foram feitas em 2 e 15°C/min, para 1260°C foi observado que a taxa de densificação aumenta com a

taxa de aquecimento, porém o crescimento de grão diminui e a densidade final é menor, sendo que nenhum crescimento anormal de grão foi observado. Já para 1370°C, a densidade final é maior com a menor taxa de aquecimento e um processo anormal do crescimento de grão fica evidente para qualquer que seja a taxa de aquecimento.

Hotta e colaboradores^[63,64] recentemente mostraram resultados muito relevantes, onde corpos sinterizados em temperaturas de aproximadamente 1.000°C atingiram 98,6% da densidade teórica do BaTiO₃. Os pós de partida foram sintetizados pelo método de reação hidrotérmica e o principal objetivo foi avaliar a influência da moagem simultânea à síntese. Quando comparados, os pós sintetizados sem moagem e com moagem simultânea apresentaram, por exemplo, densidades de 60% e 96,5% da densidade teórica respectivamente, quando sinterizados em 900°C por 5 horas. A entalpia de difusão (ΔH_{dif}) referenciada neste trabalho foi calculada em 420 e 840 kJ/mol para os pós com e sem moagem simultânea respectivamente.

3.6. Modificação de superfície

Considerando a composição de superfície de pós cerâmicos, alguns trabalhos têm mostrado que para diferentes materiais particulados e/ou nano particulados as características da superfície influenciam vários comportamentos e propriedades, sejam ligados às dispersões, à adsorção de aditivos, à sinterização, ao crescimento de grão entre outros^[65-69].

Em se tratando do titanato de bário, é comum observar que hidroxilas e outras contaminações superficiais, principalmente de carbonatos, estejam presentes na interface sólido-gás. O carbonato de bário, pela sua estabilidade térmica, é o mais freqüentemente estudado no BaTiO₃. Alguns autores vêm realizando trabalhos distintos para entender melhor a influência destes contaminantes nas propriedades de processo e final do material como será mostrado a seguir.

Badheka e colaboradores^[70] reportaram alterações de superfície de um titanato de bário comercial de fase cúbica com lavagens utilizando solventes como

propanol, tolueno e dimetilformamida. Indicam que é possível obter, a partir do pó de fase cúbica, pós com simetria tetragonal apenas com lavagens usando dimetilformamida (DMF) por 24 horas em 170°C e reduzindo assim grupos funcionais superficiais de hidroxilas (OH^-), fato este que os autores acreditam ter influência direta na estabilidade da fase formada.

Hérard e colaboradores ^[1] descreveram a influência na descontaminação da superfície no processamento dos pós e na sinterização. Na primeira etapa trabalharam com lavagens de cinco pós de BaTiO_3 comerciais, onde três deles foram sintetizados por rota dos oxalatos, um por síntese hidrotérmica e outro por suspensão de um sol de titânio em solução aquosa de nitrato de bário seguido de secagem, calcinação e moagem.

Baseados em análises de Difração de Raios X (DRX), Análise Termogravimétrica Diferencial (DTG), Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X (XPS) e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) sugeriram que a maior parte dos contaminantes elementares nestes materiais era de carbono e enxofre, sendo que na superfície da partícula foi detectado carbonato de bário, além de sulfato de bário solúvel na rede. O carbonato de bário na superfície, segundo os autores, pode ser removido parcialmente com tratamentos térmicos e químicos que melhoram substancialmente o processo de preparação de dispersões para colagem, aumentando assim a densidade de corpos a verde preparados o que indica maior desaglomeração e empacotamento de partículas.

Já na segunda parte ^[71] foi avaliada a sinterização destes pós. Quatro dos cinco pós analisados apresentaram maior densificação, ou seja, indicaram que os pós que passaram por tratamentos químicos para eliminação de carbonato de bário da superfície apresentaram uma melhora na sinterização.

Völtzke e colaboradores ^[72] trabalharam com os mesmos tratamentos químicos referenciados no parágrafo anterior, porém, avaliaram outro fator importante que é a dissolução de Ba^{2+} com o ataque químico, para tal, quantificaram esta dissolução com variações na concentração da solução usada e temperatura no tratamento feito. Eles sugeriram que para se obter melhores características nos

corpos sinterizados, é possível fazer um controle na modificação da superfície via tratamento químico controlando o tempo, a temperatura e a concentração da solução química relacionando apenas com a dissolução de Ba^{2+} . No trabalho ficou evidente que contaminantes na superfície podem ser parcialmente retirados com tratamentos químicos e se pode modificar as características de dispersão e sinterização dos pós de BaTiO_3 .

López e colaboradores ^[73] relataram a partir de caracterização de seis pós de BaTiO_3 comerciais a presença de BaCO_3 na faixa de 0,6% a 2,8% que não são detectados por DRX, porém a técnica de FT-IR mostrou-se eficiente na detecção. As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) só foram eficientes para as amostras que apresentavam contaminação grosseira de carbonato residual oriundos de reações incompletas. Em particular também mostraram que o carbonato pode ser removido com lavagens em ácido clorídrico diluído.

Alguns outros trabalhos ^[74-76] tratando de dissolução do Ba^{2+} também foram publicados correlacionando variações no pH de suspensões de pós comerciais normalmente sintetizados via reação em estado sólido (razão Ba/Ti). Um fator importante apresentado é a introdução de análises eletrocinéticas demonstrando diferenças no comportamento das partículas em meio aquoso, como variações no ponto isoelétrico para pós com excesso de Ti^{4+} e Ba^{2+} na superfície ^[77], muito interessante porque estas análises, juntamente com análises complementares, podem ajudar a compreender reações superficiais e características de superfície de pós.

Nota-se pelos resultados apresentados na literatura que a presença de contaminantes na superfície do BaTiO_3 , a estequiometria (razão Ba/Ti), a simetria do pó sintetizado são fatores importantes que interferem nas propriedades de processamento e características do material obtido.

Sendo assim, a avaliação das contribuições simultâneas da eliminação de contaminantes e a dissolução de Ba^{2+} podem ser fundamentais para a compreensão total do sistema perante o processamento cerâmico.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentadas as metodologias utilizadas para síntese e preparação de amostras, bem como os equipamentos de caracterização, técnicas e suas principais características e funcionalidades.

4.1. Metodologia de Síntese

A preparação do Titanato de Bário foi feita a partir de um método já bem conhecido e popularmente nomeado como método dos precursores poliméricos, baseado na patente de Pechini ^[40]. Pechini propôs uma via de preparação química de óxidos que limita a adição de contra íons inorgânicos e permite a cristalização lenta das partículas, possibilitando controles nanométricos ao material particulado cristalizado ^[78].

O precursor polimérico foi preparado em uma primeira etapa com três composições distintas (**0**, **1** e **2**) variando a relação molar de Ba-Sr, esta relação variou da seguinte forma:

Am 0 → 1 mol Ba / 1 mol Ti	(BaTiO₃)
Am 1 → 0,9 mol Ba / 0,1 mol Sr / 1 mol Ti	(Ba_{0,9}Sr_{0,1}TiO₃)
Am 2 → 0,8 mol Ba / 0,2 mol Sr / 1 mol Ti	(Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO₃)

Complementando, a proporção molar da mistura que originou a resina foi:

Em uma etapa subsequente também foi preparado o precursor polimérico da **Am 0** com excesso de bário para avaliar o balanço estequiométrico com a dissolução do íon Ba²⁺ observada no processo de lixiviação.

Am 0 1,10Ba → 1,10 mol Ba / 1 mol Ti **(Ba_{1,10}TiO₃)**

Am 0 1,20Ba → 1,20 mol Ba / 1 mol Ti **(Ba_{1,20}TiO₃)**

Am 0 1,30Ba → 1,30 mol Ba / 1 mol Ti **(Ba_{1,30}TiO₃)**

A Tabela 2 a seguir mostra os reagentes utilizados na etapa de síntese dos pós.

Tabela 2 – Reagentes utilizados para a síntese.

Nomenclatura	Fórmula	Grau / Pureza	Massa Molecular	Fabricante
Carbonato de Bário	BaCO ₃	P. A. / 99%	197,35	VETEC
Carbonato de Estrôncio	SrCO ₃	P. A. / 97%	147,63	VETEC
Isopropóxido de Titânio	(Ti(OC ₃ H ₇) ₄)	P. A. / 97%	284,02	ALDRICH
Ácido Cítrico Anidro	C ₆ H ₈ O ₇	P. A. / 99,5%	192,13	CAAL
Etileno Glicol	C ₂ H ₆ O ₂	P. A. / 99%	62,07	CAAL

O procedimento da mistura e a proporção utilizada foi similar à usada nos trabalhos feitos por Cho e Hamada^[40], Vinothini e Balasubramaniam^[44], Ries e Varela^[45] tendo como principal dificuldade nesta etapa a solubilidade do Isopropóxido de Titânio.

Então, seguiu-se o processo com a solubilização total do precursor de Ti adicionado lentamente em etileno glicol sob agitação à ~90°C por 30 minutos, onde se formou uma solução inicialmente translúcida, que começa a ficar turva supostamente com a precipitação de algum composto formado com o Ti. Neste momento adicionou-se todo o ácido cítrico lentamente para dissolução total dos precipitados, originando novamente uma solução translúcida. Finalmente foi adicionada a relação Ba-Sr a partir dos carbonatos até a total reação e solubilidade

dos mesmos mantendo agitação por mais 30 minutos, obtendo assim um líquido amarelado isento de particulados. Então elevou-se a temperatura para $\sim 140^{\circ}\text{C}$ para a polimerização mantendo sob agitação por 2 horas.

A resina obtida foi primeiramente pré-calcinada em atmosfera oxidante com fluxo constante de ar natural oriundo de um compressor e taxa de aquecimento reduzida de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ^[79] seguindo três patamares de 5 horas em 200°C , 300°C e 500°C para decomposição total do polímero, este ciclo pode ser observado na Figura 3.

Figura 3 – Ciclo de pré-calcinação das resinas preparadas para obtenção dos pós.

Na sequência, depois dos pós serem parcialmente desaglomerados em um almofariz de ágata, calcinações foram feitas para se avaliar a continuidade na decomposição e na formação da fase cristalina, estas calcinações tiveram sempre a mesma taxa de aquecimento ($2^{\circ}\text{C}/\text{min}$) e tempo de patamar (10 horas), porém a temperatura de patamar variou na faixa de 600°C até 950°C dependendo dos determinados tipos de análises feitas no decorrer do trabalho. O desenvolvimento

desta rota de síntese foi realizado baseando-se nos dados de análise térmica como apresentado posteriormente neste documento.

4.2. Metodologia de moagem a úmido em meio ácido (lixiviação)

A metodologia de moagem a úmido em meio ácido será tratada no decorrer deste trabalho como: processo de lixiviação ou tratamento químico com moagem simultânea e será mencionado através da sigla **LMS**. Nesta etapa as amostras já calcinadas passaram por um ciclo de lixiviação com solução ácida de HNO_3 (2N) e moagem simultânea. O objeto de maior interesse foi a caracterização destes pós em três temperaturas distintas 600°C, 800°C e 950°C, além de influência do tempo e pH no processo de lixiviação. Como já citado, todas as amostras passaram por uma etapa de pré-calcinação antes deste tratamento descrita no item anterior.

As amostras foram submetidas a diferentes rotas:

Am 0, Am 1 e Am 2:

- Calцинаção em 600°C (10 horas) seguido de LMS (5 horas) em pH 5,0; 2,0 e 1,0.
- Calцинаção em 800°C (10 horas) seguido de LMS (5 horas) em pH 5,0 e 2,0.
- Calцинаção em 950°C (10 horas) seguido de LMS (5 horas) em pH 5,0 e 2,0.
- Calцинаção em 600°C (10 horas) seguido de posteriores calcinações em 800°C (5 horas) e 950°C (5 horas).
- Calцинаção em 600°C (10 horas) seguido de LMS em pH 5,0 (24 horas) com posteriores calcinações em 800°C (5 horas) e 950°C (5 horas).

Am 0 - 1,10Ba, Am 0 - 1,20Ba e Am 0 - 1,30Ba

- Calцинаção em 950°C (10 horas) seguido de LMS (24 horas) em pH 5,0.

As moagens foram feitas em recipientes plásticos (Nalgon) com elementos de moagem de zircônia em moinho de rolos. Após a retirada do moinho, as amostras

foram colocadas em um béquer de vidro convencional e o solvente removido após a sedimentação das partículas, nesta fase foi adicionado H₂O-DI (água bidestilada e deionizada) por várias vezes para remoção total do ácido nítrico. A secagem dos pós foi feita em estufa a 110°C.

4.3. Caracterização

4.3.1. Análise Termogravimétrica (TG)

Nesta análise avaliou-se a decomposição do precursor polimérico. O princípio da Análise Termogravimétrica é basicamente a determinação da mudança de massa numa fase condensada devido, principalmente, à liberação ou absorção de gás em função da temperatura e ou do tempo; com isso pode-se observar se há indícios de variação de propriedades físicas ou químicas a partir da variação da temperatura ^[80,81].

O equipamento utilizado para as análises de TG do precursor polimérico foi um equipamento modelo SETSYS 16, fabricado pela SETARAM INSTRUMENTATION em atmosfera com fluxo de ar sintético de 20 mL/min e taxa de aquecimento de 1°C/min a partir da temperatura ambiente até 500°C (pirólise).

4.3.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Nesta análise avaliou-se a sequência de decomposição e formação de fases posteriores a pré-calcinação. A técnica baseia-se em um monitoramento de eventos que envolvem troca de calor (exotérmicos e endotérmicos) que estão relacionados normalmente com reações de fenômenos físicos como cristalização, fusão, sublimação, adsorção, desorção ou ainda fenômenos químicos como quimiosorção, desidratação, combustão, reação no estado sólido e polimerização. Para tal os fenômenos são comparados com um padrão normalmente de Alumina.

Para as análises de DSC foi utilizado o mesmo equipamento modelo SETSYS 16, fabricado pela SETARAM INSTRUMENTATION com TG simultânea em atmosfera de ar sintético fluxo 20 mL/min, com taxa de aquecimento de 5°C/min de 500°C até 1000°C.

4.3.3. Determinação de área de superfície específica (método BET)

Através da adsorção física de gases inertes foi possível a determinação da área de superfície específica dos pós sintetizados com os diferentes tratamentos térmicos, químicos e composições.

Os métodos convencionais para a avaliação da área superficial utilizam adsorção de um gás em baixa temperatura (na maioria das vezes nitrogênio líquido). Um dos modelos físicos mais comuns é o de BET (referente às isotermas estudadas por Brunauer-Emmett-Teller^[82,83]), que incorporou o conceito de adsorção de multicamadas. Geralmente, as isotermas podem ser “decompostas” em três regiões características. A primeira delas ocorre nos baixos valores de pressão relativa, e dizem respeito à adsorção das moléculas de N₂ nas regiões favoravelmente energéticas da superfície da partícula. É nesta região que reside à informação sobre a área superficial da partícula e onde é feito o tratamento de BET para a sua determinação. A segunda região ocorre para valores intermediários de pressão relativa e é referente à sobreposição de camadas de gás sobre a superfície da partícula. A terceira e última região da isoterma ocorre para altos valores de pressão relativa e é característica do fenômeno de condensação do volume gasoso.

As medidas foram realizadas em um equipamento Gemini III 2375 Surface Area Analyser (Micromeritics). Um tratamento térmico anterior à análise foi realizado a 250°C durante 24 horas sob pressão de 100 µm de Hg (0,1 torr ou 1,32x10⁻⁴ atm) utilizando uma unidade VacPrep 061 (Micromeritics) acoplada para a remoção de possíveis espécies adsorvidas à superfície.

O tamanho médio de partículas $D_{(BET)}$ foi calculado a partir das medidas de BET pela equação (1) considerando-se uma aproximação isométrica para os grãos^[84].

$$D_{BET} = \frac{6}{\rho \cdot S_{BET}} \quad (1)$$

onde ρ é a densidade teórica do material e S_{BET} é a área de superfície específica medida por BET.

4.3.4. Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)

A análise foi utilizada para determinar possíveis contaminantes na superfície das partículas e avaliar quais as mudanças nas espécies químicas adsorvidas frente aos diferentes tratamentos.

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho, particularmente, é utilizada na identificação de grupos químicos orgânicos^[85]. Recentemente, tem encontrado aplicações no estudo de interfaces, com resolução no nível molecular, o que envolve, por exemplo, a química superficial dos pós cerâmicos^[65,66,69,86] e as transformações decorrentes do seu processamento. Esta técnica proporciona condições de analisar as ligações dos grupos funcionais de pós, e possíveis contaminantes na superfície das partículas.

O método baseia-se na emissão de radiação por uma fonte de infravermelho, que passa por um interferômetro, e muda seu padrão de interferência quando absorvido pela amostra. O sinal é, então, detectado e codificado através de um cálculo de Transformada de Fourier. Fortes absorções em determinadas frequências resultam dos movimentos de deformação axial e/ou angular de uma determinada ligação química. As moléculas constituem-se de diferentes tipos de átomos e ligações com forças de ligação diferentes. Portanto, combinações diferentes de massas atômicas e energias de ligação dão origem a sistemas que vibram a frequências diferentes quando a molécula absorve energia eletromagnética.

Neste trabalho foi utilizado um equipamento fabricado pela Nicolet modelo Thermo-Nicolet Magna 560 com capacidade de varredura de 400 a 4000 cm^{-1} (infravermelho médio) e resolução de 4 cm^{-1} . As análises foram conduzidas em célula de ATR, para a análise do precursor polimérico e, por refletância difusa (DRIFT) para a caracterização das superfícies dos pós sintetizados. As análises por DRIFT foram realizadas pelo acoplamento de uma célula especial (Spectra-Tech), cujo esquema é apresentado na Figura 4.

Figura 4 - Representação esquemática de uma célula de refletância difusa (DRIFT).

4.3.5. Amplitude Sônica Eletrocinética (ESA)

Ao se aplicar um campo elétrico alternado de alta frequência a uma dispersão coloidal de partículas, estas se movimentam proporcionalmente à carga elétrica de sua superfície. O movimento oscilatório destas partículas resulta na transferência de momento para o líquido, gerando uma onda acústica conhecida como efeito ESA (Electrokinetics Sonic Amplitude) ^[87].

Medidas eletroacústicas ou eletrocinéticas têm grandes vantagens, pois podem ser feitas com o sistema sob agitação uma vez que o movimento das partículas não interfere nas altas frequências eletroacústicas medidas. Pode-se também realizar várias medidas simultâneas como pH, condutividade iônica, temperatura, além de calcular a mobilidade eletroforética e o potencial zeta das partículas durante a introdução de aditivos podendo assim verificar se ocorrem indícios de reações, dissoluções e/ou adsorções preferenciais com determinados aditivos, ácidos ou bases.

A relação entre a mobilidade eletroforética dinâmica e o sinal acústico medido na suspensão é dada pela seguinte equação ^[88]:

$$\mu_d = \frac{ESA}{\phi \Delta\rho c_1} \quad (2)$$

onde μ_d é a mobilidade eletroforética dinâmica, ESA é a amplitude sônica eletrocinética medida pelo equipamento, ϕ é a fração volumétrica de sólidos dispersos no solvente, $\Delta\rho$ é a diferença de densidade entre a partícula e o solvente e c_1 é a velocidade do som no solvente.

O potencial zeta (ζ) é definido como o potencial elétrico no plano de cisalhamento quando a partícula está em movimento sob ação de um campo elétrico, sendo que este movimento se dá devido à interação de sua carga elétrica superficial com o campo elétrico.

Para se calcular o potencial zeta deve-se levar em consideração algumas propriedades do solvente que tem dependência da temperatura como: densidade (ρ), viscosidade (η), permissividade dielétrica (ϵ) e velocidade de propagação do som (c_1). O modelo proposto por O'Bryen ^[89] leva em consideração todos estes fatores e pode ser entendido a partir das seguintes equações:

$$\zeta = \frac{\mu_d \cdot \eta}{\varepsilon} \cdot G(\alpha)^{-1} \quad (3)$$

onde μ_d é a mobilidade eletroforética dinâmica (equação 2), η é a viscosidade do meio líquido, ε é a permissividade dielétrica do meio e $G(\alpha)^{-1}$ é o fator inercial das partículas.

O fator inercial $G(\alpha)^{-1}$ pode ser calculado a partir da equação (4):

$$G(\alpha)^{-1} = \sqrt{\left[1 + \frac{2 \cdot A^3 \cdot B}{D}\right]^2 + \left[\frac{2 \cdot A^2 \cdot B \cdot (1 + A)}{D}\right]^2} \quad (4)$$

Os termos A , B e D genericamente ilustrados na equação acima podem ser descritos matematicamente da seguinte maneira:

$$A = \sqrt{\frac{2 \cdot \pi \cdot f \cdot r^2 \cdot \rho}{\eta}} \quad (5)$$

$$B = \left(3 + 2 \cdot \frac{\Delta \rho}{\rho}\right) \quad (6)$$

$$D = 9 \cdot (2 \cdot A^2 + 2 \cdot A + 1) \quad (7)$$

onde f é a frequência de alternância do campo elétrico, r é o raio das partículas e ρ é a densidade absoluta do material particulado e η é a viscosidade do meio líquido.

Durante a análise a suspensão é submetida a um campo elétrico alternado, em frequências da ordem de 1,0 MHz, o qual cria um movimento relativo entre as partículas cerâmicas e o líquido. Este movimento resulta numa onda sonora (na mesma frequência do campo elétrico) detectada por um transdutor piezoeletrico. A energia acústica gerada então é dada em forma de sinal ESA e convertida em Potencial Zeta.

Neste trabalho foi utilizado, para avaliar mudanças de superfície e/ou dissolução com adição de um ácido ($\text{HNO}_3\text{-2N}$) e uma base (KOH-2N), o equipamento ESA 9800 fabricado pela Matec Applied Sciences (Hopkinton - U.S.A). Acoplado a este equipamento existe um banho termostaticado, modelo TE-184 fabricado pela Tecnal (São Paulo - Brasil), com a função de evitar oscilações térmicas garantindo estabilidade em 25°C para todas as análises.

4.3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura é comumente usada para estudo de superfície, estruturas, morfologias, e forma de materiais a verde e sinterizados. Podem ser estudadas superfícies fraturadas e seções polidas.

As imagens são geradas a partir de um feixe fino de elétrons de alta energia que incide na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de BSE (ou ERE - imagem de elétrons retroespalhados) ou nesta interação a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de ES (elétrons secundários). É possível também a emissão de Raios X que fornece a composição química elementar de um ponto ou região da superfície (EDS – sensor de energia dispersiva), possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente.

Neste trabalho foram analisadas por esta técnica a morfologia das partículas sintetizadas e pastilhas sinterizadas. O equipamento utilizado foi um Microscópio Eletrônico de Varredura modelo Quanta 600 com filamento FEG fabricado pela FEI Company.

4.3.7. Difração de Raios X (DRX)

Produção de Raios X: Espectros de comprimentos de onda (λ) correspondentes aos Raios X resultam do bombardeamento de um alvo selado e sob alto vácuo (Rh, Cr, W), por um feixe de elétrons proveniente de um filamento aquecido (cátodo). A aplicação de uma diferença de potencial entre cátodo e ânodo faz com que os elétrons emitidos sejam acelerados, havendo impacto com o alvo.

Interação Raios X - Matéria: Quando, através de uma pequena abertura num tubo produtor de Raios X essa radiação primária incide sobre algum material, um grande número de fenômenos acontece, sendo dois os de interesse para aplicações analíticas (difração e absorção). A lei de Bragg rege essa interação da energia com a matéria:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (8)$$

onde, **2d** é a distância interplanar do cristal, **sen θ** é o ângulo de reflexão, **n** a ordem da interferência (número inteiro), λ é o comprimento de onda da radiação

Quando a lei de Bragg é satisfeita, isto é, quando a combinação de números resulta em $n=1,2,3...$ obtém-se um pico que traduz perfeitamente qual e quanto de um determinado elemento gerou essa combinação de números. Os comprimentos de onda da radiação X e os espaçamentos entre os átomos dos materiais cristalinos são da mesma ordem de grandeza, o que gera o efeito de difração e obedece a conhecida lei de Bragg ^[90].

Neste trabalho, esta técnica foi utilizada para a determinação da evolução da formação de fases do titanato. O difratômetro utilizado neste trabalho foi o X'Pert-MPD 1880 Application Cluster (Philips) e as análises foram realizadas com radiação monocromática de Cu-K α (1.5406 Å) numa tensão de 40 kV e varredura sincronizada no intervalo 2θ de 20° a 80° e passo de 0,02° exposição de 1 segundo para a avaliação de formação de fase em função da temperatura de calcinação e no intervalo de 20° a 90° com passo de 0,01° exposição de 1 segundo para os tratamentos por Rietveld. Para os refinamentos Rietveld com determinação das

proporções de fase e parâmetro de rede, foi utilizado o software Rietveld Analysis Program DBWS-9411. Para determinar o tamanho de cristalito foi utilizado o software X'Pert HighScore Plus – Versão 2.2.4 de 05/09/2008 - Panalytical.

4.3.8. Fluorescência de Raios X (FRX)

O equipamento de Fluorescência de Raios X tem como objetivo determinar a quantidade (%) de um elemento na amostra. Esta quantificação é feita por comparação com padrões adequados. Esta técnica é muito difundida principalmente pelas muitas vantagens: é rápida, é não-destrutiva (dependendo do tipo de análise) e não altera as amostras, pode ser feita sobre sólidos (pós, metais, cerâmicos, plásticos) ou líquidos, pode ser uma análise qualitativa (varredura), semiquantitativa ou quantitativa. Quase todos os elementos da Tabela Periódica podem ser dosados, ânions podem ser dosados, a exatidão e reprodutibilidade são altas e as faixas de concentração são amplas (de ppm a perto de 100%). Ela é importante, pois há uma quantificação de todos os elementos desejáveis ou indesejáveis que podem interferir no material analisado.

A técnica trabalha com o mesmo princípio de interação de Raios X apresentada no item anterior, porém usa a absorção da radiação X cuja energia provocará os fenômenos já descritos de remoção total de elétrons no material irradiado, que por sua vez se rearranjará e emitirá uma radiação secundária através de fótons denominada **Fluorescente**.

Os pós com e sem LMS foram submetidos à análise química quantitativa por espectrometria de Fluorescência de Raios X. As análises foram feitas pelo Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da POLI-USP, utilizando o equipamento Philips PW2404.

Para determinar as quantidades exatas de Ba e Ti nas amostras sintetizadas sem LMS e com LMS, foi construída pelo software do equipamento uma curva padrão analisando amostras preparadas a partir da mistura de reagentes ultra puros com diferentes relações molares entre Ba e Ti ($Ba/Ti = 0,90$ até $Ba/Ti = 1,30$) e

relacionadas com as medidas feitas das amostras sintetizadas. Os reagentes utilizados para a curva padrão foram:

- Carbonato de Bário 99,999% (BaCO_3) – MM 197,34 / Aldrich
- Óxido de Titânio (IV) 99,99% (TiO_2 -Rutilo) – MM 79,87 / Aldrich

4.3.9. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman tem como base o espalhamento de uma radiação que incide sobre uma substância ^[91]. Quando uma radiação é espalhada por uma molécula ou por um cristal, um fóton da radiação incidente é aniquilado e, ao mesmo tempo, outro fóton da radiação espalhada é criado. Os mecanismos de espalhamento podem ser classificados tendo como base a diferença entre as energias dos fótons incidentes e espalhados:

- se a energia do fóton espalhado for igual à do fóton incidente, o processo é chamado de *espalhamento Rayleigh*;
- se, no entanto, a energia do fóton espalhado for diferente da energia do fóton incidente, então o processo é chamado de *espalhamento Raman*.

O espalhamento ou efeito Raman foi descoberto em 1928 por C. V. Raman ^[92,93] e atualmente consiste numa técnica analítica importante no estudo da estrutura da matéria porque permite a caracterização de transições entre níveis vibracionais.

Em sólidos cristalinos, o efeito Raman está associado a fônons, ao invés de vibrações moleculares. Um fônon é ativo no espalhamento Raman somente se ocorrer uma polarização nos átomos do material analisado, o que por sua vez depende da simetria do cristal. Um fônon pode ser ativo tanto na região espectral do infravermelho quanto no espalhamento Raman somente em cristais sem centro de inversão. Para cada classe de simetria cristalina é possível calcular quais fônons são ativos durante o efeito Raman. A realização de medidas em configurações

controladas de polarização permite obter informações a respeito da simetria cristalina do material.

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em um Micro-Raman com espectrômetro triplo Jobin-Yvon, modelo T64000, utilizando um microscópio óptico (objetiva 50X - *spot* em torno de 50 μm). O sinal Raman foi detectado utilizando um detector CCD refrigerado com nitrogênio líquido. A excitação da amostra foi realizada através de um laser de íon Argônio Coherent CW (*continuous wave*) sintonizado na linha 514 nm com potência de 20 mW. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

4.3.10. Dilatometria

Dilatometria é uma técnica onde o principal objetivo é monitorar a expansão e/ou contração de uma amostra submetida a um ciclo térmico onde podem ocorrer reações, fusão e sinterização causando variações dimensionais. É possível ter informações da evolução da amostra compactada a verde em um determinado programa de queima, e também ter informações em corpos já sinterizados no intuito de medir o seu coeficiente de expansão térmica.

O princípio da técnica é simples, uma haste com baixo coeficiente de expansão térmica fica em contato com a amostra dentro de um forno, e quando este conjunto é aquecido, o movimento da haste causado por mudanças dimensionais na amostra é medido e relacionado com o tamanho inicial da amostra, sendo na maioria das vezes dado em $\Delta L/L_0(\%)$, onde $\Delta L = L - L_0$, L o comprimento final medido e L_0 o comprimento inicial da amostra.

Neste trabalho as amostras foram medidas a partir de pastilhas a verde preparadas por prensagem uniaxial com diâmetro de 8,2 mm e massa aproximada de 1 grama. Foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 3°C/min de temperatura ambiente até 1300°C. O equipamento utilizado foi um dilatômetro modelo RB-3000-20 fabricado pela BP Engenharia - Campinas/SP Brasil.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização das composições preparadas de BaTiO_3 , $\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{TiO}_3$, $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$, $\text{Ba}_{1,10}\text{TiO}_3$, $\text{Ba}_{1,20}\text{TiO}_3$ e $\text{Ba}_{1,30}\text{TiO}_3$

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos na caracterização dos pós sintetizados no intuito de determinar as melhores condições de preparação e as principais características do pó obtido.

5.1.1. Caracterização dos precursores poliméricos

FT-IR dos precursores poliméricos (resina)

Os precursores poliméricos foram caracterizados com espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) para a identificação química dos principais grupos funcionais. Um filme líquido da resina obtida foi analisado utilizando um acessório com uma célula de ATR em lente de Germânio.

Na Figura 5 observam-se algumas vibrações apresentadas no espectro obtido, sendo que duas delas são bem características de resinas poliéster e correspondem respectivamente, ao estiramento assimétrico de um ácido carboxílico e à vibração $\text{C} = \text{O}$ de um éster, que são os picos em 1.720 cm^{-1} e 1.630 cm^{-1} .

Nota-se que o espectro apresentado para as três composições (Am 0, Am 1 e Am 2) foram idênticos, o que sugere que a preparação das resinas tem mesma característica e apresentam mesma reação de polimerização na adição dos íons inorgânicos independente da relação de Ba-Sr e composição preparada.

Figura 5 - Espectros de infravermelho característicos dos precursores poliméricos das composições Am 0, Am 1 e Am 2.

No processo de síntese para melhor dissolução dos reagentes, principalmente do Isopropóxido de Titânio que é insolúvel em solução aquosa, não foi feita adição de H₂O-DI. Porém no final da síntese com a resina bem polimerizada para diminuir a viscosidade, um pouco de H₂O-DI foi adicionada. Isto pode explicar as duas vibrações largas na região entre 3.600 cm⁻¹ e 3.300 cm⁻¹ referentes a vibrações O - H da molécula da H₂O. Na Tabela 3 apresentam-se as principais vibrações correspondentes aos picos observados anteriormente no espectro de FT-IR.

As resinas de composições com excesso de bário (Ba_{1,10}TiO₃, Ba_{1,20}TiO₃ e Ba_{1,30}TiO₃) preparadas para avaliar a possível dissolução do bário no processo de lixiviação no seguimento do trabalho^[74-76], também apresentaram espectros idênticos aos obtidos para as amostras Am 0, Am 1 e Am 2 como pode-se observar na Figura 6, com isso é possível concluir que as resinas poliméricas mostram a mesma característica de polimerização em relação às proporções de Ba, Sr e Ti utilizadas para formação dos titanatos.

Tabela 3 - Principais picos de vibração do precursor polimérico.

ν (cm^{-1})	Tipo de vibração
3.500 e 3.350	Estiramento O – H
2.930 e 2.870	Estiramento C – H
1.720	Estiramento assimétrico COO^- de ácido carboxílico
1.630	Vibração C = O (éster)
1.310	Estiramento assimétrico C – H
1.180	Vibração C – C
1.080	Vibração C – OH (álcool primário)
1.040	Estiramento simétrico C – O – C
880	Estiramento C – O

Figura 6 - Espectros de infravermelho característicos dos precursores poliméricos das composições Am 0 - 1,10Ba, Am 0 - 1,20Ba e Am 0 - 1,30Ba.

Análise termogravimétrica (TG) dos precursores poliméricos

Nas resinas, foram feitas análises termogravimétricas, onde foi possível a partir de sua derivada e os principais picos de perda de massa, determinar a faixa de decomposição do polímero, o propósito foi identificar quais ciclos térmicos de calcinação seriam ideais. Estas análises foram feitas em duas etapas distintas: na primeira se pretendeu analisar a decomposição da resina, formação dos óxidos e carbonatos até 500°C; na segunda verificou-se a decomposição dos carbonatos e formação das fases de 500°C a 1000°C.

A Figura 7 mostra a curva de perda de massa da resina polimérica para a Am 0 submetida a um tratamento térmico. Pode-se observar uma primeira região entre 30°C e 150°C que deve estar associada a eliminação da pequena quantidade de H₂O-DI adicionada à resina ao término da síntese e/ou a água formada como produto da reação de condensação durante a síntese^[84]. Aproximadamente em 210°C ocorre uma intensa perda de massa provavelmente associada a pirólise do polímero com liberação de CO₂ que é relativamente contínua até 500°C, apresentando pequenos picos em 260°C, 360°C e 460°C.

Figura 7 - Análise termogravimétrica e derivada da decomposição do precursor polimérico da Am 0 (BaTiO₃).

Hennings and Mayr ^[94] reportaram uma sequência mais detalhada de reações em função da faixa de temperatura para decomposição total de um polímero formado por Pechini e a formação do BaTiO₃. As reações podem ser vistas a seguir e pode-se observar que seguem o mesmo comportamento apresentado na curva de TG obtida neste trabalho caracterizando bem todas as reações.

A Figura 8 e a Figura 9 mostram as curvas de perda de massa e de sua derivada em função da temperatura para as amostras Am 1 e Am 2 respectivamente. Pode-se observar que as decomposições são muito semelhantes à amostra Am 0, e que os principais picos de perda de massa ficam muito próximos dos picos da Am 0 demonstrando a mesma característica de decomposição dos precursores poliméricos.

Figura 8 - Análise termogravimétrica e derivada da decomposição do precursor polimérico da Am 1 ($\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{TiO}_3$).

Figura 9 - Análise termogravimétrica e derivada da decomposição do precursor polimérico da Am 2 ($\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$).

A evolução na decomposição para as amostras dos titanatos preparados com excesso de bário também se apresentaram muito semelhantes, sendo que a maior perda de massa decorrente da decomposição dos precursores poliméricos ocorreu em aproximadamente 200°C, tendo seguimento até 500°C onde foi finalizada a análise. Estes comportamentos para as amostras Am 0-1,10Ba; Am 0-1,20Ba e Am 0-1,30Ba podem ser observados na Figura 10, Figura 11 e Figura 12 respectivamente.

No caso das amostras onde o excesso de bário foi maior (Am 0 - 1,20Ba e Am 0 - 1,30Ba) observa-se que a decomposição total (%) até 500°C foi um pouco menor que para as outras, provavelmente pelo fato de ter havido maior formação de carbonato pelo elevado excesso de bário como será discutido posteriormente.

Figura 10 - Análise termogravimétrica e derivada da decomposição do precursor polimérico da Am 0 - 1,10 Ba ($\text{Ba}_{1,10}\text{TiO}_3$).

Figura 11 - Análise termogravimétrica e derivada da decomposição do precursor polimérico da Am 0 - 1,20 Ba ($\text{Ba}_{1,20}\text{TiO}_3$).

Figura 12 - Análise termogravimétrica e derivada da decomposição do precursor polimérico da Am 0 - 1,30 Ba ($\text{Ba}_{1,30}\text{TiO}_3$).

Hérard e colaboradores ^[1] consideraram ainda que a decomposição do BaCO₃ na presença de Ti ou não, se dá principalmente de acordo à três principais reações e pode gerar como subproduto: BaTiO₃, Ba₂TiO₄, BaO e ainda o CO₂ que é eliminado na forma gasosa.

$$T_d = 400,5^\circ\text{C}$$

$$T_d = 1002^\circ\text{C}$$

$$T_d = 1540^\circ\text{C}$$

onde a temperatura de decomposição (T_d) e foi calculada usando padrões termodinâmicos e assumindo $P_{\text{CO}_2} = 1\text{atm}$.

Pode-se sugerir a partir destas análises e das observações de outros autores ^[1,94] que as reações de decomposição do precursor e a formação do titanato não são concluídas em 500°C. Existem subprodutos residuais formados e reações de formação que ocorrem acima desta temperatura. Para o melhor entendimento do processo de formação do BaTiO₃ foram feitas ainda análises térmicas termogravimétricas acompanhadas por DSC acima de 500°C que serão apresentados no próximo item.

5.1.2. Formação das fases e decomposição de carbonatos acompanhada por TG e DSC

Estas medidas são sequenciais as análises apresentadas no item anterior. O objetivo foi complementar os resultados obtidos com as análises de TG para que fosse possível compreender as reações de decomposição dos precursores e formação do titanato de bário sem a interferência da decomposição da resina.

As reações discutidas no item anterior mostram que a formação do titanato de bário deve ser continuada acima de 500°C. A Figura 13 mostra a sequência de perda de massa das amostras acima de 500°C. Pode-se observar que até aproximadamente 750°C há perda de massa para as amostras Am 0 - 1,10Ba; Am 1 e Am 2. Já para as amostras onde existe um excesso de bário considerável Am 0 - 1,20Ba e Am 0 - 1,30Ba a perda de massa foi até 800°C.

Segundo a proposta de sequência de reações apresentadas nas equações (9) a (11) e os resultados de perda de massa e calor de reação da Figura 13 e da Figura 14, pode-se supor que não há mudanças quanto às temperaturas dos processos envolvidos e o excesso de bário. Contudo há um aumento tanto da quantidade de perda de massa, como dos calores de reação com o aumento da quantidade de bário. Isto deve significar que o aumento da quantidade de bário leva a uma formação elevada de BaCO_3 e ainda a formação de uma fase secundária intermediária Ba_2TiO_4 considerada na equação (10). Estes resultados serão comprovados pela difração de raios X e FT-IR apresentados posteriormente no texto.

Figura 13 – Perda de massa das Am 0 com excesso de bário e Am 1 e 2 de 500°C a 1000°C.

Na Figura 14 são apresentadas as curvas de DSC destas amostras e acredita-se que o pico exotérmico que pode ser observado entre 500°C e 600°C refere-se à decomposição do carbonato e a formação dos titanatos, como sugerem as reações observadas por Hennings and Mayr^[94]. Na sequência, acima de 600°C, pode-se verificar que não há nenhum pico representativo, porém ocorre uma nova perda de massa mais acentuada que pode ser vista na Figura 13 e que deve ser consequência da reação do carbonato residual formando titanato de bário.

Para as Am 0 - 1,20Ba e Am 0 - 1,30Ba a perda de massa é um pouco mais extensa em relação às demais, esta extensão pode indicar uma reação do carbonato residual com o titanato de bário intermediário como proposto por Hérard e colaboradores^[1] na equação (10), formando Ba_2TiO_4 pelo excesso de bário da composição, como será confirmado na sequência do trabalho com análises de DRX e tratamentos Rietveld. As temperaturas de reação são notavelmente menores à apresentada nesta equação já que o método Pechini permite a formação de partículas muito pequenas e grande homogeneidade química que têm uma cinética de reação que permite a formação das referidas fases em temperaturas reduzidas.

Figura 14 – Curvas de DSC das Am 0 com excesso de bário e Am 1 e 2 de 500°C a 1000°C.

5.1.3. Análises por Difração de Raios X

Com o propósito de avaliar a evolução na formação de fase do titanato de bário foram feitos tratamentos térmicos no intervalo de 600°C a 950°C para a amostra Am 0. Esta amostra foi escolhida por ter a composição com relação Ba/Ti igual a 1, devendo ter a formação mais próxima da ideal estequiometria BaTiO₃.

Os difratogramas de raios X dos pós sintetizados podem ser observados na Figura 15. Os picos identificados são característicos do titanato de bário (Anexo I e II) e pode-se observar um efeito causado pelo aumento da temperatura de calcinação que é o aumento na intensidade das raiais de difração, que sugerem um aumento da cristalinidade e do tamanho de cristalito para temperaturas de calcinação mais altas.

Figura 15 – Evolução dos difratogramas de raios X em função da temperatura de calcinação (10 horas) da Am 0.

Outro fator observado foi que alguns picos de difração referente ao carbonato de bário estão presentes, demonstrando sua existência nestas temperaturas. Porém estes picos diminuem quando há um aumento da temperatura de calcinação.

Na Figura 16 observa-se com mais destaque que as principais raiais do BaCO_3 de simetria Ortorrômica (Anexo III) estão presentes até 950°C , mas que a estrutura cristalina do BaTiO_3 já está bem definida e predomina em todas as temperaturas.

Com o aumento da temperatura de tratamento térmico ocorre a redução da intensidade dos picos do BaCO_3 e em 950°C este pico está quase ausente. Provavelmente o aumento na temperatura promove a decomposição do carbonato de bário com formação do titanato de bário, como sugerem as curvas de TG e DSC. Porém será apresentado e discutido nos próximos itens, utilizando as análises de MEV, FT-IR e ESA que a decomposição do carbonato de bário não é total para estas temperaturas.

Figura 16 – Detalhe da Figura 15 mostrando a evolução dos padrões de difração de raios X de 21 a 38 graus em função da temperatura de calcinação da Am 0 evidenciando a presença do carbonato de bário.

5.1.4. Medidas de Área de Superfície Específica dos pós (BET)

Conhecer a área de superfície específica de um material é importante, pois esta característica tem influência direta no comportamento físico-químico de interface que interferem: quando o material é misturado a um líquido na etapa de conformação da peça cerâmica, quando ocorre a reatividade durante a sinterização e principalmente quando se estuda a estabilidade de partículas em materiais nanométricos.

A Figura 17 mostra a evolução da área de superfície específica com o aumento da temperatura de calcinação do pó sintetizado. Nota-se que para calcinações a 600°C os pós apresentaram uma área de superfície específica relativamente alta que variou na faixa de 18 e 19 m²/g para as três composições (Am 0, Am 1 e Am 2). Houve ainda um comportamento de redução de área específica com o aumento da temperatura de calcinação, que teve uma evolução semelhante nos três casos. Já para a temperatura de calcinação de 950°C os pós apresentaram S_{BET} no intervalo entre 3 e 4 m²/g para todas as composições. Foram feitas análises da evolução da área de superfície específica para as composições da Am 0, Am 1 e Am 2, sugerindo a mesma característica de crescimento de partícula para os pós.

Figura 17 – Evolução da área de superfície específica em função da temperatura de calcinação das Amostras 0, 1 e 2.

Considerando que as partículas dos materiais sintetizados apresentam morfologia próxima da esférica ou com alta simetria, e uma distribuição estreita de tamanho de partículas, os valores de área de superfície específica (S_{BET}) e de densidade real (ρ) podem ser relacionados com o tamanho médio (D_{BET}) através da relação:

$$D_{BET} = \frac{K}{\rho S_{BET}} \quad (12)$$

onde K representa o fator de forma associado às partículas, que para partículas isotrópicas, como as esféricas, é igual a 6,0.

Na Tabela 4 é apresentado o tamanho médio de partículas (D_{BET}) estimado a partir da área de superfície específica. Deve ser ressaltado que os valores de densidade utilizados foram os de densidade teórica, sendo do $BaTiO_3$ igual a $6,02 \text{ g/cm}^3$ [95], do $Ba_{0,9}Sr_{0,1}TiO_3$ igual a $5,93 \text{ g/cm}^3$ e do $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ igual a $5,84 \text{ g/cm}^3$. Vale lembrar que os dados apresentados referem-se aos pós calcinados durante 10 horas na temperatura apresentada sem qualquer tratamento de moagem posterior à calcinação.

Tabela 4 – Variação do tamanho de partícula (D_{BET}) em função da Temperatura de Calcinação.

Temperatura (°C)	Tamanho de Partícula (nm)		
	Am 0	Am 1	Am 2
600	53	54	57
700	79	79	68
800	105	101	99
900	201	232	193
950	262	355	300

Pode-se considerar, principalmente para as calcinações feitas em 600°C e 800°C onde existe um residual particulado de carbonato de bário (será mostrado no próximo item), que estes valores devem ter um pequeno erro embutido devido à presença de partículas de $BaCO_3$ que não são consideradas no valor de densidade teórica utilizadas no cálculo. Porém este erro não compromete o entendimento da tendência do comportamento de crescimento de partícula com o aumento da temperatura de calcinação.

5.1.5. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura dos pós

A Figura 18 mostra imagens das partículas da Am 0 que foram calcinadas em três temperaturas diferentes: 600°C, 800°C e 950°C, em dois aumentos distintos: 100.000X e 500.000X. As mesmas imagens foram obtidas para as Am 1 e Am 2, porém apresentaram características idênticas as da Am 0 e não serão apresentadas na sequência por terem a mesma evolução.

Nas imagens mostradas na Figura 18, é possível observar que para a calcinação em 600°C existe a presença de bastonetes com tamanhos superiores aos particulados predominantes (BaTiO_3) com formas arredondadas, estes bastonetes são característicos de BaCO_3 [73]. A Figura 19 ilustra bem as diferenças entre os dois particulados a partir de imagens feitas com microscopia eletrônica de transmissão da Am 0 – 600°C, onde verifica-se que os bastonetes de BaCO_3 são extremamente grandes em comparados com as partículas primárias de BaTiO_3 de tamanhos da ordem de 5 nm a 10 nm.

Para a amostra calcinada em 800°C, houve uma mudança no tamanho destes bastonetes em relação às de 600°C, pois os mesmos diminuíram. Em calcinações de 950°C a mudança foi ainda mais significativa, pois não foi possível mais observar os bastonetes e fica difícil afirmar quanto à visualização, se há ou não particulados de carbonato de bário.

Isto demonstra a característica já mencionada nos itens anteriores quanto a decomposição do BaCO_3 e formação do BaTiO_3 . Outro fato já mencionado que pode ser destacado também aqui, é o crescimento de partícula com o aumento da temperatura de calcinação, que fica bem caracterizado nestas imagens.

Baseado nas informações obtidas nos itens anteriores sobre evolução de decomposição do carbonato e formação dos titanatos, além das imagens apresentadas na Figura 18, pode-se verificar que para temperaturas de 950°C de calcinação, o carbonato de bário residual é minimizado e o tamanho de partículas do titanato de bário varia na faixa de 50 nm a 200 nm com alto grau de aglomeração.

(a) 600°C

(b) 600°C

(c) 800°C

(d) 800°C

(e) 950°C

(f) 950°C

Figura 18 – Imagens de MEV das partículas da Am 0 **(a)** 600°C (100.000X) **(b)** 600°C (500.000X) **(c)** 800°C (100.000X) **(d)** 800°C (500.000X) **(e)** 950°C (100.000X) **(f)** 950°C (500.000X)

Figura 19 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão das partículas da Am 0 calcinada em 600°C (10 horas).

5.1.6. Análises de Espectroscopia de FT-IR

A caracterização de pós sintetizados pelo processo Pechini tem sido extensivamente feitas por DRIFT dentro do grupo de pesquisa do Laboratório de Processos Cerâmicos [65-69,106-107]. No caso do titanato de bário, a técnica permite verificar a formação de carbonato de bário e auxilia o entendimento da presença dos carbonatos como segunda fase e adsorvidos na superfície. Os carbonatos adsorvidos na superfície podem modificar o crescimento de partículas e permitir a estabilização de materiais nanométricos.

A Figura 20 ilustra um espectro de FT-IR de dois carbonatos de bário com o propósito de verificar quais os principais picos de vibração deste composto. Para isto foi analisada uma amostra comercial de BaCO_3 da marca VETEC, o mesmo utilizado para as sínteses deste trabalho e selecionado um espectro da biblioteca padrão do equipamento Thermo-Nicolet Magna 560 que consta no software OMNIC (espectro da biblioteca HR Aldrich Condensed Phase).

Nos dois espectros observam-se picos bem característicos de carbonatos: um primeiro pico na região de 1.440 cm^{-1} que corresponde a um carbonato iônico simples CO_3^{2-} (estiramento assimétrico - 1.415 cm^{-1}) e um segundo de carbonato

ligante unidentado (estiramento assimétrico - 1.480 cm^{-1} , estiramento simétrico - 1.370 cm^{-1})^[96]. Em 2.340 cm^{-1} a pequena vibração corresponde a CO_2 adsorvido em um cátion metálico^[97]. O pico intenso em 1.750 cm^{-1} é devido a um carbonato orgânico^[96]. A vibração que aparece em 2.450 cm^{-1} corresponde a um bicarbonato. Na região de 2.840 cm^{-1} e 2.920 cm^{-1} os picos estão relacionados a estiramentos C-H. Além das vibrações em altas frequências na região de 3.000 cm^{-1} até 3.700 cm^{-1} correspondentes a vibrações simétricas e assimétricas de moléculas de água adsorvidas na superfície do carbonato.

Figura 20 – Espectro de FT-IR de amostras de BaCO_3 .

Para verificar a evolução dos grupos funcionais superficiais das partículas foram feitas análises das amostras preparadas em uma faixa de temperatura de calcinação de 600°C até 950°C . Alguns dos picos resultantes desta análise podem ser observados na Figura 21. Considerando o espectro do BaCO_3 apresentado anteriormente, pode-se relacionar e considerar vários picos da amostra sintetizada como característicos de vibrações de carbonatos: 2.450 , 1.750 , 1.430 e 1.060 cm^{-1} . Em uma analogia primária não foi verificada nenhuma mudança significativa nas vibrações observadas para as diferentes temperaturas de calcinação, o que sugere

que os tratamentos térmicos aos quais as amostras foram submetidas não foram suficientes para total eliminação dos compostos de carbonatos.

Na literatura encontram-se trabalhos^[1,73] demonstrando que existem contaminações de carbonatos em pós de BaTiO₃ sintetizados por vários métodos. Nestes trabalhos, o carbonato é considerado como um contaminante de superfície, porém este é um tema que deve ser um pouco mais discutido e estudado para uma afirmação concreta.

Figura 21 – Espectro de FT-IR (DRIFT) da Am 0 em função da temperatura de calcinação (a) 600°C (b) 700°C (c) 800°C (d) 900°C (e) 950°C.

O pico observado entre 3.500 e 3.350 cm⁻¹ é referente a vibrações que correspondem ao estiramento O-H oriundo de duas contribuições: (1) moléculas de H₂O não-dissociadas e (2) espécies O-H (H₂O dissociada), ambas adsorvidas na superfície. A vibração identificada a 1.630 cm⁻¹ constitui a deformação (*bending*) do estiramento O-H já observado na região entre 3.500 e 3.350 cm⁻¹. O pico na região de 3.680 cm⁻¹ refere-se a um estiramento O-H bidentado^[98,106].

Em uma análise mais detalhada é possível verificar que houve uma mudança na intensidade dos picos de carbonato. A Figura 22 mostra a evolução das vibrações em 1.750 e 2.450 cm^{-1} e pode-se notar um decréscimo de intensidade para estes picos com o respectivo aumento da temperatura de calcinação. Isto sugere que parte do carbonato pode ter sido decomposto diminuindo a quantidade total de carbonato.

Outra consideração é que com o aumento da temperatura de calcinação ocorre uma diminuição da área de superfície específica. Com isto, a intensidade dos picos de água adsorvida diminuem junto com os picos de carbonato, 2.450 e 1.750 cm^{-1} , como observado na Figura 21. Então é difícil afirmar que a decomposição ou não do carbonato ocorre com o aumento da temperatura de calcinação baseando-se apenas no espectro de FT-IR. Contudo, pode-se considerar como indícios desta decomposição levando-se em conta também os resultados apresentados anteriormente de análises térmicas e difração de raios X. Fica evidente por outro lado que a contaminação residual do pó por carbonato de bário existe, e apenas tratamentos térmicos nesta faixa não são suficientes para total descontaminação ou decomposição.

Figura 22 – Evolução dos picos em 1.750 e 2.450 cm^{-1} da Am 0 com o aumento da temperatura de calcinação (a) 600°C (b) 700°C (c) 800°C (d) 900°C (e) 950°C .

Na sequência pode-se observar a evolução das Amostras 1 e 2 com diferentes temperaturas de calcinação e a partir destas curvas é possível afirmar que o comportamento é idêntico ao apresentado pela Amostra 0 (Figura 23 a Figura 26).

Figura 23 – Espectro de FT-IR (DRIFT) da Am 1 em função da temperatura de calcinação (a) 600°C (b) 700°C (c) 800°C (d) 900°C (e) 950°C.

Figura 24 – Evolução dos picos em 1.750 e 2.450 cm^{-1} da Am 1 com o aumento da temperatura de calcinação (a) 600°C (b) 700°C (c) 800°C (d) 900°C (e) 950°C.

Figura 25 – Espectro de FT-IR (DRIFT) da Am 2 em função da temperatura de calcinação (a) 600°C (b) 700°C (c) 800°C (d) 900°C (e) 950°C.

Figura 26 – Evolução dos picos em 1.750 e 2.450 cm^{-1} da Am 2 com o aumento da temperatura de calcinação (a) 600°C (b) 700°C (c) 800°C (d) 900°C (e) 950°C.

5.1.7. Análises da Titulação Potenciométrica e Medida de Mobilidade Eletroforética

Outra maneira de caracterizar a físico-química da superfície de um material é avaliar o seu comportamento eletrocinético por meio da sua dispersão em solventes adequados^[99]. Pós cerâmicos tipicamente apresentam pouca solubilidade em H_2O ^[74,76], mas os grupos superficiais permanecem em equilíbrio com o solvente promovendo a formação da dupla camada elétrica^[100], a qual atua como uma barreira energética contra o fenômeno de aglomeração.

As análises eletrocinéticas têm se tornado uma ferramenta muito importante para caracterização de superfície de partículas em meios de dispersão^[68,69,99,101,106]. Neste trabalho em especial, juntamente com as medidas de FT-IR, as análises eletrocinéticas contribuíram consideravelmente para o entendimento da decomposição e dissolução do BaCO_3 na obtenção de titanatos de bário sintetizados por via química.

Assim como nas análises de FT-IR, é importante observar as propriedades eletrocinéticas do BaCO_3 , neste caso com uma suspensão em meio aquoso, visto que este é o maior produto intermediário do sistema estudado. A Figura 27 mostra uma curva com a mobilidade dinâmica das partículas de carbonato de bário em função da variação de pH.

Pode-se observar pela Figura 27 que o caráter de superfície deste material é extremamente básico em meio aquoso, pois apresentou pH de equilíbrio igual a 9,0 e um ponto isoelétrico em pH 10,2. No seguimento da análise quando adicionado um ácido, inicialmente houve um acréscimo de mobilidade das partículas gerada provavelmente por cargas positivas oriundas de adsorção preferencial de íons H^+ . Por volta de pH 6,0 esta adsorção foi interrompida sugerindo uma reação de dissolução do carbonato, visto que a mobilidade da partícula caiu bruscamente com um comportamento característico de dissolução. Esta informação é fundamental para a sequência do trabalho, pois permite estabelecer o pH de tratamentos químicos via adição de uma solução ácida para dissolução dos carbonatos e modificação da superfície dos pós.

Figura 27 – Mobilidade Dinâmica Eletrocinética versus pH para o BaCO_3 .

Amostra 0

As amostras sintetizadas foram preparadas da mesma maneira como foi preparada a amostra de carbonato de bário para as medidas eletrocinéticas (determinação do potencial zeta). Os pós foram dispersos em H₂O-DI com concentração de 2% em volume e mantidos em moinhos de bolas durante 2 horas. Na sequência iniciaram-se as análises com adição de uma solução de ácido nítrico (2N) com o propósito de avaliar o comportamento com possível adsorção preferencial de íons H⁺ ou outro fenômeno que possa acontecer.

A Figura 28 mostra uma medida eletrocinética para a Amostra 0 calcinada em três temperaturas diferentes: 600°C, 800°C e 950°C. Para os três pós, o pH inicial quando dispersos em H₂O-DI foi acima de 10 demonstrando um caráter básico do material, ao mesmo tempo, a condutividade elétrica da dispersão apresentou-se muito elevada. Isto é uma evidência de que os íons Ba²⁺ presentes na superfície dos pós de titanato, bem como aqueles presentes no carbonato determinam o pH da dispersão em água. É conhecido que o ponto isoelétrico dos óxidos e carbonatos de bário como já visto são básicos de forma semelhante que para toda a família de alcalinos terrosos ^[102]. Já o óxido de titânio apresenta ponto isoelétrico ácido ^[103,104].

Realizando uma titulação com HNO₃ verificou-se que o potencial zeta tendeu a pequenas variações com a diminuição do pH, principalmente para a Am 0 calcinada em 950°C, onde fica bem evidente um patamar sem alteração do potencial até pH 6,0, a partir deste ponto o potencial começa a aumentar. Na Am 0 calcinada em 600°C este patamar é até um pouco mais extenso e vai até pH 5,0, provavelmente pelo fato de haver uma quantidade maior de BaCO₃ para dissolução. A condutividade elétrica para a Am 0 - 600°C também demonstra uma variação em seu comportamento em pH próximo a 6, reforçando a hipótese de dissolução. Para a temperatura de calcinação em 800°C este patamar é um pouco menos evidente, porém ele existe. O pH inicial apresentado para as amostras foram: em 600°C = 10,20; em 800°C = 10,45 e em 950°C = 10,58.

A manutenção da condutividade elétrica da dispersão e da mobilidade eletroforética das partículas pode significar que durante todo o intervalo de pH de equilíbrio até em torno de 6, o ácido introduzido estaria sendo consumido pela

dissolução dos carbonatos presentes, tanto o cristalizado como o adsorvido na superfície. Dados obtidos por FT-IR demonstram que existe uma grande quantidade de carbonato mesmo na temperatura de 950 °C, no entanto, os dados de DRX mostram o contrário. A 950°C a quantidade detectada de carbonato cristalizado nos difratogramas é muito pequena, já nas microscopias é imperceptível. A associação dos resultados demonstra que o carbonato deve existir em duas fases diferentes: carbonato de bário cristalizado e carbonato adsorvido na superfície do titanato cristalizado.

Figura 28 – Curva de titulação potenciométrica da Am 0 calcinada em 600°C, 800°C e 950°C.

Amostra 1

O comportamento eletrocinético e a variação da condutividade elétrica para a composição da Am 1 mostrado na Figura 29 é muito similar ao da Am 0 (Figura 28). Neste caso ambos os pós apresentaram pH acima de 10,0 quando dispersos em H₂O-DI e mantiveram seus potenciais até aproximadamente pH 6,0 com pequenas variações. A partir de pH = 6 ocorre a elevação da carga possivelmente devido à

adsorção de H_3O^+ . O pH inicial apresentado para as amostras foram respectivamente: 600°C pH=10,00; 800°C pH = 10,56 e 950°C pH = 10,73 demonstrando uma ligeira variação das condições iniciais principalmente devido à mudança do tamanho de partículas e a quantidade de carbonato de bário livre.

Figura 29 – Curva de titulação potenciométrica da Am 1 calcinada em 600°C, 800°C e 950°C.

Amostra 2

Para a Amostra 2 houve também variações semelhantes às observadas para as Amostras 0 e 1 como ilustra a Figura 30. O pH inicial apresentado para as amostras foram respectivamente: 600°C pH=10,00; 800°C pH = 10,71 e 950°C pH = 10,61 demonstrando novamente uma ligeira variação das condições iniciais principalmente devido à mudança do tamanho de partículas e a quantidade de carbonato de bário livre.

A presença de íons estrôncio parecem não ser significativas para a composição química da superfície e das fases formadas. E desta forma, o comportamento físico-químico da superfície é muito semelhante, o que se deve em

grande parte à grande semelhança química que existe entre os produtos de bário e de estrôncio. Esta similaridade é interessante, pois o tratamento desses pós pode ser o mesmo, contudo o produto final apresenta diferenças importantes em suas propriedades ferroelétricas, como a temperatura de Curie.

Figura 30 – Curva de titulação potenciométrica da Am 2 calcinada em 600°C, 800°C e 950°C.

Como foi visto no conjunto das medidas de potencial zeta, FT-IR e DRX pode-se dizer que existe carbonato formado em duas formas: carbonato de bário ou possivelmente uma solução sólida de carbonato de bário e estrôncio em função da composição química, mas também um produto carbonatado que deve estar fortemente adsorvido à superfície dos pós de titanato fabricados pelo método Pechini. Contudo, a dissolução dos carbonatos deve ser possível em pH menor que 6, possibilitando a eliminação do excesso de carbonato e a limpeza da superfície dos pós. Por outro lado uma perda de bário é esperada com a dissolução. Na tentativa de corrigir a perda de bário das amostras e um desvio de estequiometria foram preparados pós com excesso de bário e as análises com as principais características dos pós são mostradas no próximo tópico desta tese.

5.1.8. Composições com excesso de bário

Para as amostras com excesso de bário foram feitas análises de BET apenas em duas temperaturas de calcinação que foram: 800°C e 950°C. Estas análises tiveram o propósito de confirmar se o diferencial do excesso de bário poderia alterar a área de superfície específica ou o crescimento de partícula dos pós.

A Tabela 5 mostra os valores de S_{BET} das amostras com excesso de bário e pode-se observar que para calcinações a 800°C as áreas variaram entre 9 e 10 m²/g, e já para 950°C apresentaram área entre 4 e 5 m²/g. Estes resultados demonstram que não há diferenças relevantes entre as amostras Am 0, Am 1 e Am 2 em comparadas com as diferentes composições em excesso de bário com relação à evolução de S_{BET} .

Tabela 5 – Área de Superfície Específica para as amostras Am 0 - 1,10Ba; Am 0 - 1,20Ba e Am 0 - 1,30Ba calcinadas nas temperaturas de 800°C e 950°C durante 10 horas.

Temperatura (°C)	Área de Superfície Específica (m ² /g)		
	Am 0 - 1,10Ba	Am 0 - 1,20Ba	Am 0 - 1,30Ba
800	9,1	10,1	8,8
950	4,5	5,5	4,3

FT-IR da Amostra 0 com excesso de bário

A Figura 31 mostra o espectro das amostras preparadas com excesso de bário calcinadas em 950°C (10 horas), pode-se observar que para as amostras Am 0 - 1,0Ba e Am 0 - 1,1Ba os picos de 2.450 cm⁻¹ e 1.750 cm⁻¹ referentes ao carbonato de bário tiveram praticamente a mesma intensidade. Já para as Am 0 - 1,2Ba e Am 0 - 1,3Ba as intensidades destes mesmos picos tiveram um aumento, caracterizando um possível acréscimo no teor da fase carbonato de bário cristalizado ou adsorvido em relação às anteriormente citadas 1,0Ba e 1,1Ba.

Esta característica é coerente pelo fato de haver mais bário em relação ao titânio para formação do titanato de bário nas amostras com 1,2Ba e 1,3Ba, e demonstra ainda que as análises de FT-IR são importantes na avaliação da formação das fases durante a síntese de titanato de bário, já que é muito sensível à presença de carbonatos.

Figura 31 – FTIR da Am 0 com excesso de bário: Am 0 - 1,00Ba; Am 0 - 1,10Ba; Am 0 - 1,20Ba e Am 0 - 1,30Ba; evolução dos picos de carbonato.

MEV da Amostra 0 com excesso de bário

Como as evoluções são muito semelhantes para todas as composições preparadas, serão apresentadas na sequência imagens das amostras com excesso de bário apenas para as calcinações em 950°C. Esta temperatura de calcinação será a mais utilizada no seguimento do trabalho pelo fato de promover maior eliminação de carbonatos e um pó com alta cristalinidade. As imagens das amostras com excesso de bário podem ser observadas na Figura 32, confirmando que não há diferenças substanciais nos particulados formados.

(a) Am 0 – 1,10Ba

(b) Am 0 – 1,10Ba

(c) Am 0 – 1,20Ba

(d) Am 0 – 1,20Ba

(e) Am 0 – 1,30Ba

(f) Am 0 – 1,30Ba

Figura 32 – Imagens de MEV das partículas da Am 0 calcinada em **950°C** com excesso de bário **(a)** Am 0 - 1,10Ba (100.000X) **(b)** Am 0 - 1,10Ba (500.000X) **(c)** Am 0 - 1,20Ba (100.000X) **(d)** Am 0 - 1,20Ba (500.000X) **(e)** Am 0 - 1,30Ba (100.000X) **(f)** Am 0 - 1,30Ba (500.000X)

Análises da Titulação Potenciométrica e Medida de Mobilidade Eletroforética

Na Figura 33 são mostradas as curvas de potencial zeta em função do pH das amostras preparadas com excesso de bário Am 0 - 1,0Ba, Am 0 - 1,1Ba, Am 0 - 1,2Ba, Am 0 - 1,3Ba. Durante estas análises foi verificado que o potencial zeta medido foi maior para as amostras com relação Ba:Ti maior que 1 demonstrando maior geração de cargas superficiais. Este comportamento só pode ser explicado através da consideração de que íons bário estejam adsorvidos especificamente na superfície do pó, e por isso deve haver uma grande quantidade de íons em solução provenientes provavelmente da dissolução dos carbonatos.

Figura 33 – Curva de titulação potenciométrica das Am 0 preparadas com excesso de bário e calcinadas em 950°C.

Outra informação que deve ser levada em conta é a característica básica da superfície dos pós sintetizados. Todas as composições apresentaram pH inicial acima de 10 quando colocados em água, que deve ser consequência do BaCO_3

solubilizado. O pH inicial das amostras foi: para Am 0 - 1,0Ba pH= 10,58; para Am 0 - 1,1Ba pH = 10,95; para Am 0 - 1,2Ba pH = 12,62 e Am 0 - 1,3Ba pH = 12,85.

A Am 0 – 1,20Ba e a Am 0 – 1,30Ba tiveram uma diferença relativamente grande de pH inicial em comparadas com a Am 0 - 1,0Ba e a Am 0 - 1,1Ba. A Figura 34 ilustra a variação na condutividade elétrica das amostras durante as análises eletrocinéticas e observa-se que a condutividade das amostras com maior teor de bário são maiores, isto pode indicar a solubilização de algum composto do sistema. Com a continuidade deste trabalho veremos a partir de análises de DRX, que além das fases BaTiO_3 e BaCO_3 , formou-se uma fase secundária intermediária de titanato (Ba_2TiO_4) para as amostras com maior teor de bário, e que deve ser a responsável pelo aumento da condutividade e pH inicial destas amostras em H_2O -DI.

Figura 34 – Curva de Condutividade Elétrica em função do pH das Am 0 preparadas com excesso de bário e calcinadas em 950°C.

Como todas as amostras tiveram um comportamento semelhante quanto a variação de potencial zeta e de condutividade em função do pH, pode-se considerar que para valores entre o pH de equilíbrio e pH 6 parece haver um consumo

sistemático de ácido para a dissolução dos carbonatos, e só para pH menor que 6 ocorre a formação de uma dupla camada elétrica, portanto um procedimento de lixiviação e avaliação dos pós é proposto. Na seqüência serão feitos alguns tratamentos químicos ácidos com o objetivo de buscar mais informações sobre a dissolução do BaCO_3 encontrado neste sistema. É conhecido que os carbonatos são muito solúveis em meios ácidos ^[77], e por isso, a tentativa de modificar os pós através da lavagem controlada.

5.2. Caracterização das Amostras de BaTiO_3 , $\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{TiO}_3$ e $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ com lixiviação e moagem simultânea (LMS)

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos para as amostras Am 0, Am 1 e Am 2 submetidas à LMS. Estas análises foram realizadas com o intuito de observar variações na eliminação dos carbonatos dos pós sintetizados, além de possíveis mudanças em sua estequiometria, na formação de fases e influência na sinterização [1,71-73,105-107]. Baseados nos resultados eletrocinéticos apresentados na seção anterior foram feitos estes tratamentos químicos em pH abaixo de 6 para avaliar a dissolução e a lixiviação de bário nos diferentes pós.

5.2.1. Análises de FT-IR dos pós

Para avaliar a eficiência da lavagem dos pós, em uma primeira etapa foram realizadas lixiviações através da adição de solução ácida de HNO_3 em $\text{H}_2\text{O-DI}$ (2N) com sequências de lixiviação e moagem simultânea (LMS) durante 5 horas em diferentes pHs.

A Figura 35 mostra espectros de FT-IR da Am 0 calcinada em 600°C . Pode-se ressaltar que para lixiviação em pH 5,0 por 5 horas, ainda estão presentes os principais picos referentes ao carbonato de bário que se apresentam em: 2.450, 1.750, 1.430 e 1.060 cm^{-1} , indicando que a lixiviação não foi suficiente para ocorrer a dissolução total do carbonato. Para os tratamentos feitos em pH 2,0 ou 1,0 nota-se que os picos citados não são mais observados. Nestes valores provavelmente houve a dissolução total dos carbonatos do pó analisado.

Figura 35 – Espectros de FT-IR da Amostra 0 calcinada em 600°C com tratamentos em diferentes pHs (5 horas) (a) Sem Tratamento (b) LMS pH 5,0 (c) LMS pH 2,0 (d) LMS pH 1,0.

Pode-se observar também na Figura 36 e na Figura 37 que os tratamentos tiveram os mesmos efeitos para a Am 1 e a Am 2, pois com a lixiviação de 5 horas em pH 5,0 não foi possível total descontaminação das amostras. Ao contrário, nos tratamentos a pH = 2,0 e pH = 1,0 foi possível a total dissolução com o mesmo tempo de tratamento químico. Isto demonstra mais uma vez que a adição de estrôncio não modifica a físico-química de superfície dos pós de titanato de bário.

Figura 36 – Espectros de FT-IR da Amostra 1 calcinada em 600°C com tratamentos em diferentes pHs (5 horas) (a) Sem Tratamento (b) LMS pH 5,0 (c) LMS pH 2,0 (d) LMS pH 1,0.

Figura 37 – Espectros de FT-IR da Amostra 2 calcinada em 600°C com tratamentos em diferentes pHs (5 horas) (a) Sem Tratamento (b) LMS pH 5,0 (c) LMS pH 2,0 (d) LMS pH 1,0.

A Figura 38 mostra os espectros da Amostra 0 calcinada em 800°C com tratamentos em pH 5,0 e pH 2,0 durante 5 horas. Como se pode ressaltar, em ambas foi possível a total eliminação dos carbonatos, pois os picos não são observados nos espectros de FT-IR.

Para as calcinações em 800°C foi possível dissolver todo o carbonato com o LMS em pH 5,0 durante 5 horas, o que não ocorre para as calcinadas a 600°C. Dois fatos parecem ficar claros: o primeiro é que provavelmente a quantidade de carbonato na amostra calcinada em 800°C é menor que na calcinada em 600°C, pois houve o consumo do carbonato para a formação do titanato, o que facilita a total retirada do mesmo devido à sua baixa concentração; o segundo fato é que a área de superfície específica é menor para a amostra calcinada em 800°C do que para a calcinada em 600°C o que favorece a descontaminação, neste caso considerando a hipótese de haver contaminações de superfície.

Figura 38 – Espectros de FT-IR da Amostra 0 calcinada em 800°C com tratamentos de 5 horas (a) Sem Tratamento (b) LMS pH 5,0 (c) LMS pH 2,0.

A técnica de FT-IR tem se mostrado muito eficiente considerando o aspecto de avaliação qualitativa na contaminação dos pós analisados, pois foi possível verificar para todas as composições submetidas à lixiviação, alguma alteração no espectro em referência aos picos relacionados ao carbonato.

Na Figura 39 é enfatizado o efeito das lavagens em pH = 2 nas amostras com diferentes temperaturas de calcinação. Existem mudanças na intensidade dos picos referentes ao carbonato para todas as condições. As intensidades dos picos de carbonato diminuem com o aumento da temperatura de calcinação, assim como para os picos da H₂O na região de 3.600-3.350 e 1.630 cm⁻¹. Isto demonstra que a técnica de FT-IR é sensível à área de superfície específica do material analisado, ou seja, quanto maior a área de superfície maior é a quantidade de material adsorvido e mais intenso é o pico. Por isso é difícil avaliar quantitativamente a dissolução do carbonato baseado neste resultado.

Figura 39 – Espectros de FT-IR da Amostra 0 calcinada em (a) 600°C (b) 800°C e (c) 950°C sem LMS e com LMS em pH 2,0 (5 horas).

Com os resultados obtidos até agora, pode-se dizer que é possível eliminar o contaminante carbonato do sistema estudado, pois os tratamentos químicos dos pós sintetizados feitos em pH abaixo de 5,0 mostraram boa eficiência. Também foi constatado que tratamentos em pH 5,0 durante 5 horas não foram suficientes para os pós calcinados a 600°C, porém em pH 2,0 e pH 1,0 houve total eficiência. No entanto para os pós calcinados em 800°C e 950°C existem indícios que em pH 5,0 seja possível a eliminação do carbonato com menor tempo, visto que tratamentos de 5 horas demonstraram boa eficiência.

Na continuidade do estudo serão apresentados os resultados de alguns tratamentos químicos que foram feitos em tempo mais longo em pH 5,0 nas Amostras 0, 1 e 2, calcinadas em 600°C. O objetivo foi conseguir total eliminação dos carbonatos em um pó com alta área de superfície específica e verificar se após a eliminação do carbonato ocorre novas contaminações no pó com tratamentos térmicos posteriores. Então serão mostradas análises das amostras calcinadas em 600°C por 10 horas, submetidas a tratamentos químicos de LMS em pH 5,0 por 24 horas, que posteriormente foram novamente calcinadas em 800°C e 950°C por 5 horas.

A Figura 40 ilustra a evolução da Amostra 0 com e sem tratamento químico submetida a calcinações posteriores. Pode-se observar que os principais picos referentes ao carbonato de 2.450, 1.750, 1.430 e 1.060 cm^{-1} estão presentes nas três curvas de calcinação dos pós sem lixiviação. Uma redução na intensidade dos picos de carbonato acompanha a redução da região da H_2O em 3.500 cm^{-1} , indicando variação na área de superfície específica. Portanto é difícil quantificar a decomposição térmica parcial do carbonato, porém existem indícios suficientes baseado nos resultados até agora apresentados da decomposição com o aumento da temperatura.

Para as curvas da amostra submetida à lixiviação com posteriores calcinações, não foram observados os picos do carbonato indicando que o tratamento em pH 5,0 durante 24 horas teve total eficiência na descontaminação dos pós analisados. As calcinações posteriores ao LMS não apresentaram traços de

carbonato e assim acredita-se que não há formação de carbonato depois da lavagem por reação com o CO_2 da atmosfera do forno.

Figura 40 – Curvas de FT-IR da Amostra 0 calcinada em 600°C, sem LMS e com LMS em pH 5,0 (24 horas) com calcinações posteriores em 800°C e 950°C.

As Amostras 1 e 2 foram submetidas aos mesmos tratamentos químicos pelo mesmo período de tempo que a Amostra 0 (Figura 41 e Figura 42) e demonstraram comportamentos idênticos aos caracterizados da Amostra 0.

Estes resultados demonstram que o pó, uma vez que teve eliminado o carbonato, não são geradas contaminações de carbonato apenas com tratamentos térmicos posteriores.

Figura 41 – Curvas de FT-IR da Amostra 1 calcinada em 600°C, sem LMS e com LMS em pH 5,0 (24 horas) com calcinações posteriores em 800°C e 950°C.

Figura 42 – Curvas de FT-IR da Amostra 2 calcinada em 600°C, sem LMS e com LMS em pH 5,0 (24 horas) com calcinações posteriores em 800°C e 950°C.

5.2.2. Análises Eletrocinéticas dos pós

Os óxidos cerâmicos geralmente tem um ponto isoelétrico (PIE) bem definido e pequenas variações de uma ou duas unidades de pH na característica inicial do pó em água é considerado normal. O PIE de um óxido é um importante parâmetro a ser determinado, pois neste ponto a floculação em uma dispersão é esperada e as forças atuantes são as forças de van der Waals ^[108].

No caso do BaTiO₃ os valores de PIE reportados na literatura são muito distintos. Alguns trabalhos indicam que o PIE é ácido (pH 4,3 e 4,7) ^[109,110] e outros indicam como básico (pH ~ 10,0) ^[111,112]. Isto ocorre provavelmente devido às mudanças na estequiometria, onde o TiO₂ tem um PIE ácido e o BaCO₃ ou BaO tem PIE básicos. No entanto, López e Riley ^[77] reportaram evidências experimentais de que o PIE do BaTiO₃ com extrapolação para zero de contaminação de BaCO₃ é igual a 6,5.

A Figura 43 mostra a curva de titulação potenciométrica para um pó calcinado em 600°C por 10 horas e o mesmo pó submetido à lixiviação em pH = 2,0 por 5 horas. O pH inicial para a amostra calcinada em 600°C foi de aproximadamente 10 e não foi encontrado nenhum ponto isoelétrico, visto que o potencial zeta é positivo em toda faixa de pH que é uma característica da adsorção específica de cátions, provavelmente o Ba²⁺. Segundo López e Riley ^[77] o aumento da concentração de CO₃²⁻ tem efeito no aumento do pH, isto explica os altos valores de pH inicial dos pós em H₂O.

A reação de hidrólise do BaCO₃ pode ser descrita como:

Considerando então que o BaCO₃ é pouco solúvel em água (~20 mg/dm³) e tem um aumento na solubilidade com a redução do pH ^[77], é possível dizer que o valor elevado do pH inicial do pó sem tratamento químico pode ser explicado pela quantidade de carbonato residual presente no material. O elevado valor de potencial zeta provavelmente se deve pelos íons Ba²⁺, produto da dissolução do BaCO₃ como indica a reação de hidrólise, que podem estar adsorvidos na superfície do BaTiO₃.

López e Riley ^[77] reportaram que o Ba^{2+} é um íon agente determinante de potencial que adsorve preferencialmente na superfície do BaTiO_3 gerando cargas positivas.

Para a amostra com LMS, o pH inicial da dispersão do pó em água foi de 7,7 com o potencial zeta muito baixo, e existe um PIE bem definido em pH igual a 6,9. Esta mudança mostra que há uma diferença representativa entre os dois pós analisados demonstrando suas principais características, onde a amostra sem tratamento químico caracteriza um pó com contaminante, como já verificado anteriormente, e a amostra submetida a tratamento químico, como um pó com características comuns a óxidos cerâmicos puros.

Os valores obtidos para este pó com lixiviação são muito próximos aos indicados por López e Riley ^[77] para o BaTiO_3 sem a presença de contaminantes e apresentando o pH inicial próximo ao PIE. Neste caso com adição de ácido e base, os íons determinantes de potencial para pH abaixo do PIE são os íons H^+ com adsorção preferencial gerando cargas positivas e para pH acima do PIE os íons OH^- com adsorção gerando cargas negativas.

Figura 43 – Curva de titulação potenciométrica da Am 0 calcinada em 600°C (10 horas) sem LMS e com LMS em pH 2,0 (5 horas).

Figura 44 – Curva de titulação potenciométrica da Am 1 calcinada em 600°C (10 horas) sem LMS e com LMS em pH 2,0 (5 horas).

A Figura 44 mostra as curvas de titulação potenciométrica para a Am 1 com e sem tratamento químico enquanto que a Figura 45 mostra as curvas para a Am 2. Pode-se observar que o comportamento é semelhante para as amostras Am 1 e Am 2 e que o estrôncio não modifica de forma significativa os resultados.

Na Tabela 6 estão os valores de PIE e pH inicial das amostras analisadas, pode-se observar uma diferença entre elas, ou seja, uma tendência de queda nos valores de PIE e pH inicial com a adição de estrôncio. Os diferentes valores de PIE podem ser determinantes quanto ao pH de trabalho considerando a estabilidade dos materiais em dispersão em um processo de produção onde utilizam-se suspensões.

Com estes resultados é possível afirmar que os tratamentos de LMS modificam o comportamento dos pós analisados de forma significativa e que, mesmo os materiais onde a temperatura de queima foi elevada e pouco carbonato livre foi detectado por DRX ou microscopia, existe uma fração considerável de carbonatos adsorvidos à superfície do pó e que pode ser considerada uma impureza da superfície, mas que pode ser devidamente corrigida através de técnicas simples de

lixiviação. Contudo, a lavagem só pode ser considerada se não afetar propriedades físicas importantes como tamanho de partículas e área de superfície específica ou a estequiometria do pó. Os próximos itens deste trabalho têm o objetivo de verificar a influência da lixiviação nessas características dos pós.

Figura 45 – Curva de titulação potenciométrica da Am 2 calcinada em 600°C (10 horas) sem LMS e com LMS em pH 2,0 (5 horas).

Tabela 6 – PIE e pH inicial das Amostras 0, 1 e 2 tratadas e não tratadas.

Amostra	PIE	pH inicial
Amostra 0 sem LMS	Nenhum	10,2
Amostra 0 com LMS	6,9	7,7
Amostra 1 sem LMS	Nenhum	10,0
Amostra 1 com LMS	6,1	7,5
Amostra 2 sem LMS	Nenhum	10,0
Amostra 2 com LMS	5,3	7,2

5.2.3. Medidas de Área de Superfície Específica dos pós

Na literatura existe uma carência muito grande de informações no desenvolvimento e evolução da área de superfície específica em relação a tratamentos químicos, térmicos e moagem dos pós de BaTiO_3 . Neste item buscou-se dar uma visão geral da evolução da área específica em relação a estas variáveis.

A idéia foi demonstrar qual o efeito que etapas de moagem e lixiviação (pH 5,0) simultâneas ou não, poderiam influenciar em um pó calcinado em 600°C (10 horas). E ainda verificar como evolui este pó tratado ou não com calcinações posteriores em 800°C e 950°C (5 horas).

A Tabela 7 mostra os valores de área específica para os diferentes pós com as três composições distintas. Pode-se observar que para as amostras calcinadas a 600°C existe uma mudança significativa em consequência dos tratamentos. Para os pós sem tratamento, a S_{BET} apresentada foi próxima de $20 \text{ m}^2/\text{g}$. Para as amostras com tratamentos simultâneos de moagem e lixiviação a área aumentou para aproximadamente $37 \text{ m}^2/\text{g}$, ou seja, um aumento de 85% da área inicial. Este aumento significativo deve-se a duas contribuições: etapa de moagem a úmido (MU) onde o pó apresentou um aumento de 45% e etapa de lixiviação ácida (LA) com o qual ocorreu um aumento de 15% (Tabela 7).

O aumento da S_{BET} das amostras com os tratamentos simultâneos pode ser explicado principalmente pelo fato da variação feita no pH aumentar a quantidade de íons determinantes de potencial em solução, sejam eles H^+ ou Ba^{2+} elevando assim o efeito de dispersão das partículas. Este fato tem ligação direta com a moagem, pois quanto maior a dispersão mais eficiente esta será. Além deste fato, o carbonato de bário, que é constituído de partículas grandes (foto da Figura 18 e da Figura 19) e por consequência de baixa área de superfície específica que são eliminadas através da dissolução, devem interferir no valor total de área medida.

Tabela 7 - Variação da Área de Superfície Específica (S_{BET}) em função da Temperatura de Calcinação, Moagem e Lixiviação.

	Área de Superfície Específica (m^2/g)		
	Am 0	Am 1	Am 2
600°C (10h)	20,2	19,5	19,5
600°C (10h) + MU	29,0	28,2	27, 9
600°C (10h) + LA	22,5	23,4	22,9
600°C (10h) + LMS	36,7	37,8	35,3
600°C (10h) + 800°C (5h)	10,3	11,7	12,1
600°C (10h) + MU + 800°C (5h)	8,1	8,9	8,0
600°C (10h) + LA + 800°C (5h)	10,3	11,7	13,6
600°C (10h) + LMS + 800°C (5h)	18,7	19,0	20,3
600°C (10h) + 950°C (5h)	5,2	5,9	7,0
600°C (10h) + MU + 950°C (5h)	3,4	3,8	4,1
600°C (10h) + LA + 950°C (5h)	4,0	5,6	6,2
600°C (10h) + LMS + 950°C (5h)	7,6	8,0	8,1

Obs.- Os tratamentos foram feitos por 24 horas e a lixiviação em pH = 5,0. MU = moagem úmida , LA= lixiviação ácida

Para as amostras calcinadas em 600°C tratadas em pH 5,0 com posteriores calcinações em 800°C e 950°C, houve um pequeno aumento na área de superfície apenas para o pó onde os tratamentos foram simultâneos. Para as amostras onde os tratamentos foram feitos separadamente a área teve tendência a uma pequena queda principalmente para o pó moído.

5.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de MEV foram obtidas para as Amostras 0, 1 e 2 mantendo dois aumentos como padrão: 100.000X e 500.000X. Para esta avaliação foram utilizadas as amostras calcinadas em 600°C com MU, e com LMS em pH 5,0, além calcinações posteriores em 800°C e 950°C.

A Figura 46 mostra algumas imagens da Amostra 0 onde é possível verificar que para as amostras calcinadas em 600°C e 800°C alguns bastonetes foram observados, o que já não aconteceu para a amostra calcinada em 950°C. Os bastonetes também não foram observados para todas as amostras que foram submetidas à lixiviação e posteriores calcinações. Estes bastonetes são constituídos de carbonato de bário^[73] que ainda não passaram por decomposição que como foi observado nas análises térmicas (DSC e TG) e de DRX, se dá progressivamente até 900°C. A partir destas imagens é possível afirmar que com o aumento da temperatura de calcinação os bastonetes passam por um processo de decomposição, pois os bastonetes observados para a amostra calcinada em 600°C sem lixiviação tiveram tendência a diminuir em tamanho para a calcinação feita em 800°C.

Na calcinação feita em 950°C não foram mais observados os bastonetes, entretanto não se pode descartar a possibilidade de que o BaCO₃ esteja presente na forma de particulado cristalizado. Porém, como observado pelas análises de potencial zeta, é válida a hipótese que o mesmo possa estar presente na forma de contaminante adsorvidos à superfície.

Se considerarmos as imagens obtidas para as amostras que passaram por etapa de tratamento químico em meio ácido, e ainda os resultados de FT-IR apresentados anteriormente, é possível constatar a eficiência da lixiviação na eliminação do carbonato, pois para as três temperaturas de calcinação apresentadas, não foi verificada a presença dos bastonetes.

(g)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

Figura 46 – Imagens de MEV com aumento de 100.000X das partículas da Amostra 0 (a) 600°C c/ MU (b) 600°C LMS em pH 5,0 (c) 800°C c/ MU (d) 600°C LMS em pH 5,0 + 800°C (e) 950°C c/ MU (f) 600°C LMS em pH 5,0 + 950°C

Figura 47 – Imagens de MEV ^[1] com aumento de 500.000X das partículas da Amostra 0 (a) 600°C c/ MU (b) 600°C LMS em pH 5,0 (c) 800°C c/ MU (d) 600°C LMS em pH 5,0 + 800°C (e) 950°C c/ MU (f) 600°C LMS em pH 5,0 + 950°C

¹ A rugosidade observada na superfície das partículas se deve ao recobrimento de platina utilizado.

Baseado nos resultados de S_{BET} e DRX apresentados anteriormente foi possível verificar indícios no crescimento de partículas com o aumento da temperatura de calcinação. A Figura 47 ilustra algumas imagens da Amostra 0 com e sem lixiviação para calcinações em 600°C, 800°C e 950°C e apesar das partículas estarem bastante aglomeradas, é possível confirmar que para temperaturas mais altas existe um aumento de tamanho de partícula para a Am 0. Isto é esperado devido aos processos de sinterização serem ativados pela temperatura através da difusão.

A Tabela 8 mostra a faixa de tamanho de partícula observada nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as amostras Am 0, Am 1 e Am 2 e demonstram que o alto grau de aglomeração interfere no valor medido de área de superfície específica, pois os valores de $D_{(\text{BET})}$ apresentados anteriormente na Tabela 4 são ligeiramente maiores que os apresentados na Tabela 8 para os pós sem LMS. A faixa de tamanho de partícula $D_{(\text{MEV})}$ foi estimada a partir do Software Image Pró Plus 4.0 (MediaCybernetic) utilizando as imagens obtidas.

Tabela 8 - Variação do tamanho de partícula (D_{MEV}) em função da Temperatura de Calcinação e Lixiviação dos pós.

Temperatura (°C)	Preparação	Faixa de Tamanho de Partícula (nm)		
		Am 0	Am 1	Am 2
600	Sem LMS	20 a 50	30 a 50	30 a 50
	Com LMS	20 a 40	20 a 40	20 a 40
800	Sem LMS	40 a 80	40 a 80	40 a 80
	Com LMS	30 a 60	30 a 60	30 a 60
950	Sem LMS	80 a 150	80 a 150	80 a 150
	Com LMS	50 a 100	50 a 100	50 a 110

Obs.- Os pós sem lixiviação não passaram por moagem, já os pós com lixiviação foram tratados com moagens e lixiviação simultâneas em moinhos de bola por 24 horas.

5.2.5. Determinação da relação Ba:Ti por Fluorescência de Raios X

A dissolução dos carbonatos pode alterar a estequiometria dos pós visto que possivelmente há perda de Ba^{2+} . Para determinar as mudanças na estequiometria do material sintetizado submetido aos tratamentos de LMS foram feitas análises químicas quantitativas por FRX através de uma curva padrão com referências de pós ultra puros. Foram selecionadas para esta análise duas sequências de lixiviação:

- a primeira são tratamentos com duração de 5 horas em diferentes pHs na Am 0 calcinada em 600°C.

- a segunda são tratamentos com duração de 24 horas em pH 5,0 para a Am 0 calcinada em três temperaturas diferentes 600°C, 800°C e 950°C.

A Tabela 9 mostra a variação na relação molar de Ba e Ti na amostra calcinada em 600°C (primeira sequência) tratada em diferentes pHs. É possível verificar que a alteração na estequiometria é representativa, pois a quantidade de Ba na composição inicial que era de 50% em mol em relação ao Ti, diminuiu para 44,4%.

Tabela 9 - Variação na estequiometria da Am 0 calcinada em 600°C submetida à lixiviação em diferentes pHs por 5 horas.

	Ba (mol%)	Ti (mol%)	Ba/Ti
600°C (10h)	50,0	50,0	1,00
600°C (10h) + LMS (pH 5,0)	48,6	51,4	0,95
600°C (10h) + LMS (pH 2,0)	47,0	53,0	0,89
600°C (10h) + LMS (pH 1,0)	44,4	55,6	0,80

A Figura 48 ilustra a alteração nas concentrações de Ba e Ti com os tratamentos que a Am 0 foi submetida, e quanto menor o pH de LMS caracteriza maior dissolução de bário.

Figura 48 – Análise química por FRX da Am 0 submetida à LMS em diferentes pHs durante 5 horas.

Os resultados da Tabela 10 são referentes às amostras calcinadas em três temperaturas distintas e submetidas à lixiviação em pH 5,0 durante 24 horas. O aumento da temperatura de calcinação não teve influência representativa na estequiometria do pó, pois para as três temperaturas de calcinação a quantidade de Ba e Ti foram muito próximas da razão 1:1. Já para as amostras com LMS, houve uma dissolução de bário substancial que foi muito semelhante para os pós calcinados em 600°C e 800°C e um pouco menor para a amostra calcinada em 950°C.

Pode-se considerar, a partir destes resultados, que: é possível que quando exista maior quantidade de carbonato particulado, caso das amostras calcinadas em 600°C e 800°C (observadas nas imagens de MEV), a dissolução de bário é maior.

Para a amostra calcinada em 950°C onde não foram observadas partículas de carbonato nas micrografias, mas as análises de FTIR mostraram evidências da presença do mesmo, a dissolução de bário apresentada foi menor e possivelmente do carbonato de bário formado na superfície das partículas de titanato de bário.

Tabela 10 – Variação na estequiometria da Am 0 calcinada em 600°C, 800°C e 950°C submetidas à lixiviação em pH 5,0 por 24 horas.

	Ba (mol%)	Ti (mol%)	Ba/Ti
600°C (10h)	50,3	49,7	1,01
600°C (10h) + LMS	46,9	53,1	0,88
600°C (10h) + 800°C (5h)	50, 2	49,8	1,01
600°C (10h) + LMS + 800°C (5h)	46,7	53,3	0,88
600°C (10h) + 950°C (5h)	50,2	49,8	1,01
600°C (10h) + LMS + 950°C (5h)	48,3	51,7	0,93

Sinterização dos pós – efeito dos contaminantes

Vários trabalhos têm sido publicados pelo nosso grupo de pesquisa relacionando a composição química da superfície ao processo de sinterização ^[65,68]. A contaminação de carbonato de bário, seja ele particulado ou adsorvido em superfície, pode alterar as características e cinética de sinterização. Para verificar se há alguma alteração na sinterização foram prensadas algumas pastilhas e sinterizadas em 1200°C durante 2 horas para as amostras Am 0 - 600°C com LMS e sem LMS da primeira sequência apresentada neste item.

Na Figura 49 são apresentadas imagens de microscopia eletrônica de varredura destas pastilhas. As imagens mostram que existem diferenças entre as pastilhas sinterizadas. Para o aumento de 1.000X é possível verificar que o tratamento de LMS em pH 5,0 há menos porosidade em comparação com as cerâmicas sem LMS ou com LMS em pH 2,0.

Figura 49 – Imagens de MEV da Am 0 calcinada em 600°C submetida à LMS em diferentes pHs durante 5 horas e posteriormente sinterizada em 1200°C.

Já nas imagens obtidas com aumento de 15.000X pode-se verificar que para a temperatura de sinterização de 1200°C, as pastilhas apresentam maior porosidade; porém na amostra com LMS em pH 5,0 a porosidade é menor e começa aparecer particulados maiores devido ao efeito de coalescência. Isto indica que para esta amostra pode ter ocorrido uma sinterização mais acelerada que para as outras.

Provavelmente a sinterização na Am 0 com LMS em pH 5,0 é mais intensa que para a amostra sem LMS pelo fato de não haver carbonato de bário residual. Já para a amostra com LMS em pH 2,0 o fato de ter ocorrido uma desproporção estequiométrica mais acentuada pode ter sido prejudicial à sinterização.

Um detalhamento da influência dos tratamentos na sinterização foi realizado por dilatometria e é mostrado na próxima seção.

5.2.6. Dilatometria de Pastilhas preparadas por prensagem uniaxial

A Figura 50 apresenta as curvas dilatométricas da Am 0 sem LMS e com LMS e em três temperaturas de calcinação diferentes. Pode-se observar que para as amostras sem LMS calcinadas em 600°C e 800°C o processo de densificação teve início por volta de 800°C, sendo que as densidades aparentes iniciais das pastilhas apresentaram valores menores: 2,86 g/cm³ e 2,93 g/cm³ respectivamente.

Tanto a amostra de 600°C quanto a de 800°C sem LMS, observa-se que existem carbonatos particulados cristalizados. As densidades iniciais das pastilhas comprovam que este carbonato particulado tem influência na densidade aparente das pastilhas a verde, principalmente pelo fato do carbonato ter forma e densidade real diferentes do titanato de bário. Então pode-se atribuir à decomposição do carbonato com o aumento da temperatura, a maior alteração de volume nestas pastilhas em comparado com a amostra de 950°C.

Para a amostra de 950°C sem LMS a densificação iniciou em 950°C, porém como pode-se observar na Tabela 11, a densidade aparente inicial desta amostra já se apresentava mais alta por não ter a presença de carbonatos particulados, por isto a retração total foi menor.

Tabela 11 – Densidade Aparente Inicial das pastilhas a verde.

Am 0	Densidade Aparente Inicial (g/cm ³)		
	600°C	800°C	950°C
Sem LMS	2,86	2,93	3,12
Com LMS	3,10	3,10	3,16

Com o tratamento de LMS houve a total descontaminação tanto de carbonato particulado, como de carbonato de superfície, com isto as densidades aparentes iniciais das pastilhas a verde se apresentaram muito próximas e acima dos valores das amostras sem LMS. Hérard e colaboradores ^[1] já verificaram que características físicas individuais de partículas de BaTiO₃ como: sua morfologia, diâmetro e área específica são afetadas por tratamentos de descontaminação, pois tanto particulados de BaCO₃ como camadas finas de carbonatos distribuídas na superfície promovem alterações no mecanismo de estabilidade coloidal e energia de superfície do pós.

Figura 50 – Dilatometrias da Am 0 com razão Ba/Ti = 1, submetidas a diferentes tratamentos.

Para as amostras com LMS, as curvas de dilatometria da Figura 50 apresentaram o início de densificação em temperaturas mais altas, demonstrando que para as amostras sem contaminação de carbonatos a densificação se dá apenas acima de 1100°C e a cinética sinterização é devida principalmente a coalescência de partículas com eliminação de poros e crescimento de grãos.

Comparando a retração máxima das amostras, pode-se dizer que há uma pequena diferença entre as amostras de mesma temperatura de calcinação com LMS e sem LMS. Porém se considerarmos que a densidade aparente inicial das amostras sem LMS são menores que das amostras com LMS é possível concluir que a densificação nas amostras com o tratamento foram relativamente superiores às sem o tratamento para um pó de mesma temperatura de calcinação, as imagens da Figura 49 apresentadas anteriormente reforçam esta hipótese.

Com o conjunto das análises feitas para as amostras de composição Am 0, Am 1 e Am 2, pode-se reforçar o conceito de que a introdução do estrôncio não deve interferir nas propriedades físicas e de química de superfície para os pós submetidos à LMS pelo fato do bário e o estrôncio terem propriedades químicas muito próximas. A partir das análises de FRX foi possível verificar dissolução significativa de bário com os tratamentos, então baseado nestes dados o próximo item apresenta os resultados obtidos para as amostras com excesso de bário preparadas com o propósito de minimizar a perda de bário no sistema quando submetidas à tratamentos de LMS para descontaminação.

5.3. Caracterização das Amostras de $\text{Ba}_{1,10}\text{TiO}_3$, $\text{Ba}_{1,20}\text{TiO}_3$ e $\text{Ba}_{1,30}\text{TiO}_3$ com lixiviação e moagem simultânea (LMS)

Os resultados apresentados anteriormente demonstraram que o processo de lixiviação tem influência direta na estequiometria do pó, pois houve uma dissolução de Ba^{2+} causando uma alteração na razão Ba/Ti. Com o propósito de minimizar esta desproporção na estequiometria, foram preparadas amostras com excesso de bário como já citado. As principais alterações em suas características em função do processo de descontaminação serão apresentadas a seguir.

5.3.1. Análises de FT-IR dos pós

Na Figura 51 é apresentada uma ilustração com as curvas de FT-IR obtidas para as amostras preparadas com excesso de bário e calcinadas na temperatura de 950°C (10 horas). As amostras foram submetidas à moagem e lixiviação simultânea em pH 5,0 durante 24 horas.

As curvas mostram que o tratamento teve boa eficiência na descontaminação das amostras preparadas com excesso de bário, pois os picos referentes ao BaCO_3 em 2.450 cm^{-1} , 1.750 cm^{-1} , 1.430 cm^{-1} e 1.060 cm^{-1} , não foram mais observados após o tratamento.

Para os picos de hidroxila (3.300 cm^{-1} até 3.600 cm^{-1} e 1.630 cm^{-1}), por exemplo, existem diferenças de intensidade observadas entre as curvas com e sem LMS. Estas diferenças podem ser explicadas principalmente pelo fato de que o processo de LMS promoveu desaglomeração e redução no tamanho de partículas alterando assim a S_{BET} dos pós, e quanto maior a área específica, maior a quantidade de água adsorvida e mais intenso é o pico.

Figura 51 – Curvas de FT-IR da Amostra 0 com excesso de bário calcinada em 950°C, sem tratamento e com LMS em pH 5,0 (24 horas).

Na Tabela 12 são apresentados os resultados de S_{BET} e D_{BET} . Para as amostras sem LMS, as medidas de S_{BET} apresentam valores semelhantes, já para as com os tratamentos de LMS houve diferenças consideráveis.

Tabela 12 – $S_{\text{(BET)}}$ e $D_{\text{(BET)}}$ para as amostras Am 0 - 1,10Ba, Am 0 - 1,20Ba e Am 0 - 1,30Ba sem LMS e com LMS.

Temperatura (°C)	Área de Superfície Específica (m ² /g)		
	Am 0 - 1,10Ba	Am 0 - 1,20Ba	Am 0 - 1,30Ba
950 °C sem LMS	4,5	5,0	4,3
950 °C com LMS	13,4	19,3	22,9
Temperatura (°C)	Tamanho de Partícula [D_{BET} (nm)]		
	Am 0 - 1,10Ba	Am 0 - 1,20Ba	Am 0 - 1,30Ba
950 °C sem LMS	222	203	241
950 °C com LMS	74	52	44

Com o aumento no excesso de bário houve maior formação de BaCO_3 e da fase secundária de ortotitanato (Ba_2TiO_4) que é solúvel em água. Isto pode explicar o aumento de S_{BET} das amostras com LMS, pois parte do pó pode ter sido solubilizado.

5.3.2. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens obtidas por MEV-FEG para as amostras com excesso de bário são mostradas na Figura 52. Observa-se que o processo de lixiviação não alterou a característica das partículas. O tamanho de partícula observado varia na faixa de 30 nm até 100 nm para todas as amostras. É possível ainda verificar para estas amostras que não há alterações significativas entre elas, sugerindo o mesmo comportamento das Am 0, Am 1 e Am 2 calcinadas em 950°C submetidas à LMS.

(a) Am 0 – 1,10Ba c/ MU

(b) Am 0 – 1,10Ba c/ LMS

(c) Am 0 – 1,20Ba c/ MU

(d) Am 0 – 1,20Ba c/ LMS

(e) Am 0 – 1,30Ba c/ MU

(f) Am 0 – 1,30Ba c/ LMS

Figura 52 – Imagens de MEV das partículas da Am 0 calcinada em **950°C** com excesso de bário **(a)** Am 0 - 1,10Ba c/ MU **(b)** Am 0 - 1,10Ba c/ LMS **(c)** Am 0 - 1,20Ba c/ MU **(d)** Am 0 - 1,20Ba c/ LMS **(e)** Am 0 - 1,30Ba c/ MU **(f)** Am 0 - 1,30Ba c/ LMS.

5.3.3. Tratamento Rietveld e determinação de tamanho de cristalito das Am 0 preparadas com excesso de bário

Como o titanato de bário pode estar presente em duas fases cristalinas diferentes, mas bastante próximas, e que são função do tamanho das partículas, foi necessário a associação de análises mais refinadas de estrutura com DRX associadas a técnicas de Raman para se conhecer a quantidade exata de cada fase antes e depois dos tratamentos realizados e nas diferentes composições. Os difratogramas mostrados na Figura 53 correspondem às amostras: Am 0 - 1,10Ba; Am 0 - 1,20Ba e Am 0 - 1,30Ba. Em consequência do aumento do teor de bário em relação ao titânio, houve a formação de uma fase de titanato secundária (ortotitanato - Ba_2TiO_4) que pode ser confirmada pela ficha cristalográfica do Anexo IV.

É possível observar que, além da formação desta fase secundária e do carbonato de bário já visto para as amostras Am 0, Am 1 e Am 2, há uma mudança na relação entre as fases do material obtido. Os difratogramas indicam que para as amostras com maior teor de bário existem mais BaCO_3 e Ba_2TiO_4 formados.

Considerando estas alterações nas proporções de fases julgou-se necessário análises feitas com refinamentos Rietveld nestes difratogramas para quantificar a mudança na relação de fases que serão apresentados na sequência.

Os resultados de FT-IR apresentados no item 5.3.1, indicaram que com os tratamentos de LMS nas amostras preparadas com excesso de bário, a fase residual de BaCO_3 pode ser eliminada.

A Figura 54 apresenta os difratogramas das amostras com excesso de bário submetidas a tratamentos de LMS em pH 5,0. Estes resultados confirmam os já observados por FT-IR. É possível afirmar que não há mais presença de carbonato com o processo de lixiviação utilizado. A fase Ba_2TiO_4 também não foi mais observada indicando sua dissolução com o LMS. Os picos entre 20° e 36° mostrados em escala ampliada demonstram com mais clareza a eliminação das fases de BaCO_3 e Ba_2TiO_4 , pois só foram observadas as raiais de difração em $22,2^\circ$ (100) e $31,6^\circ$ (110) do BaTiO_3 nestes pós com LMS.

Figura 53 – Difrátogramas de Raios X das amostras com excesso de bário sem tratamento químico.

Figura 54 – Difrátogramas de raios X das amostras com excesso de bário com LMS em pH 5,0.

Os resultados de potencial zeta apresentados no item 5.1.7 para as amostras com maiores teores de bário indicaram altos valores de condutividade elétrica e pH inicial principalmente para as amostras Am 0 – 1,20Ba e Am 0 – 1,30Ba, justamente as amostras que apresentaram a formação da fase secundária Ba_2TiO_4 . Na Figura 55 são apresentados os difratogramas das amostras 1,20Ba e 1,30Ba sem LMS, com MU e com LMS. Os resultados indicam que a fase Ba_2TiO_4 é solúvel em H_2O -DI, pois apenas tratamentos de moagem a úmido foram suficientes para eliminar esta fase. No entanto os picos de BaCO_3 se intensificaram, indicando que a fase Ba_2TiO_4 se solubiliza quando em solução aquosa e o bário solúvel precipita na forma de carbonato de bário. Estes resultados explicam o fato dos altos valores de condutividade elétrica e pH inicial das amostras com maiores teores de bário.

Figura 55 – Difratogramas de Raios X das Am 0 preparadas com excesso de bário e calcinadas em 950°C (10 horas): Sem Tratamento, com MU e com LMS.

Alguns trabalhos referenciados por Schallag e Eicke^[20], indicam que existe um tamanho crítico de cristalito para formação e estabilidade da fase tetragonal e deve estar entre 5 nm e 200 nm. Sem dúvida o método de síntese e a

homogeneidade de composição têm influência direta na estabilidade da fase tetragonal e tamanho crítico de cristalito no BaTiO_3 [24].

Baseados nestes dados Schallag e Eicke [20] fizeram um estudo experimental, juntamente com um trabalho teórico feito por Wang e colaboradores [21,22] utilizando a teoria fenomenológica de Landau-Devonshire, e concluíram que o tamanho crítico de cristalito deve estar entre 44 nm e 49 nm.

Utilizando o refinamento Rietveld foi determinado o tamanho de cristalito médio da fase de BaTiO_3 das amostras Am 0 - 1,10Ba e Am 0 - 1,20 e Ba Am 0 - 1,30Ba que são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Tamanho de cristalito da Am 0 com excesso de bário calcinada em 950°C (10h) submetida à lixiviação em pH 5,0 durante 24 horas.

	Tamanho de Cristalito (nm)
Am0-1,10Ba - 950°C	49
Am0-1,10Ba - 950°C + LMS (pH 5,0)	44
Am0-1,20Ba - 950°C	50
Am0-1,20Ba - 950°C + LMS (pH 5,0)	42
Am0-1,30Ba - 950°C	47
Am0-1,30Ba - 950°C + LMS (pH 5,0)	40

Os valores obtidos para as amostras com excesso de bário estão muito próximas do tamanho crítico citado. Para as amostras que não foram submetidas à LMS o tamanho de cristalito apresenta-se próximo de 50 nm para as Am 0 – 1,10Ba e Am 0 – 1,20Ba; e de 47 nm para a Am 0 – 1,30Ba. Já para as amostras com LMS o valor do tamanho de cristalito reduziu e apresentou-se abaixo da faixa crítica citada. Isto demonstra que o tamanho de cristalito para as partículas sintetizadas por Pechini e calcinadas em 950°C (10 horas) apresentam-se muito próximas do tamanho crítico para formação de fase tetragonal. A modificação do tamanho de

cristalito com o tratamento evidencia o fenômeno de dissolução ocorrido. Ou seja, parte do bário lixiviado tem sua origem na superfície das partículas como proposto anteriormente.

Para o melhor entendimento buscou-se mais informações estruturais com um refinamento Rietveld utilizando o software Rietveld Analysis Program DBWS-9411. Os difratogramas com os refinamentos podem ser vistos no **Anexo V**. Nestes refinamentos foi possível quantificar tanto nas amostras contaminadas quanto nas amostras sem contaminação, a quantidade das fases presentes.

Tratando-se de Rietveld, um refinamento pode ser finalizado quando os parâmetros não variam mais e a função minimização atinge o valor mínimo. Entretanto, a convergência deve ser acompanhada através de alguns índices que são calculados ao final de cada ciclo de refinamento. Estes índices fornecem um subsídio ao usuário para tomar decisões sobre dar prosseguimento, parar ou finalizar o refinamento^[113]. Nos resultados apresentados a seguir, constam os índices que demonstram a qualidade do refinamento, estes índices podem ser vistos na equação (13):

$$\text{GOF} = R_{\text{WP}} / R_{\text{EXP}} \quad (13)$$

onde o GOF é o índice de qualidade do refinamento, R_{WP} o índice R ponderado do refinamento Rietveld e R_{EXP} o índice R estatisticamente esperado para R_{WP} .

O R_{WP} é o índice que deve ser analisado para verificar se o refinamento está convergindo ou não. Se R_{WP} está diminuindo, então o refinamento está sendo bem sucedido. No final do refinamento ele não deve estar mais variando, significando que o mínimo já foi atingido. Se R_{WP} está aumentando, então algum(s) parâmetro(s) está(ão) divergindo do valor real e o refinamento deve ser interrompido para uma análise mais detalhada, pelo usuário, dos parâmetros sendo refinados.

O GOF é chamado de “goodness of fit” ou “índice de qualidade do refinamento” e deve estar próximo de 1,0 ao final do refinamento, significando que nada mais pode ser melhorado, pois o R_{WP} já atingiu o limite que se pode esperar para aqueles dados de difração medidos. Nos resultados de refinamentos para as

amostras deste trabalho apresentaram GOF próximo de 1 ^[113], o que demonstra a boa qualidade do refinamento feito em todas as amostras.

A Tabela 14 apresenta os dados obtidos para a Am 0 – 1,10Ba sem LMS e com LMS .

Tabela 14 - Parâmetros estruturais da Am 0 – 1,10Ba sem LMS e com LMS, obtidos por refinamento Rietveld.

Am 0 – 1,10 Ba	(%)	Volume (Å³)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a	Densidade (g/cm³)
BaTiO ₃ - Tetragonal	91,5	64,303	3,9984	3,9984	4,0222	1,0060	6,020
BaTiO ₃ - Cúbica	7,8	64,356	4,0074	4,0074	4,0074		6,014
BaCO ₃	0,7	305,303	6,4160	5,2150	9,1242		4,291
Ba ₂ TiO ₄	-		-	-	-		-

R_{WP} = 19,81% e o S (GOF) = 1,26

Am 0 – 1,10 Ba LMS pH 5,0	(%)	Volume (Å³)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a	Densidade (g/cm³)
BaTiO ₃ - Tetragonal	95,3	64,209	3,9954	3,9954	4,0223	1,0067	6,029
BaTiO ₃ - Cúbica	4,7	64,212	4,0044	4,0044	4,0044		6,028
BaCO ₃	-		-	-	-		-
Ba ₂ TiO ₄	-		-	-	-		-

R_{WP} = 17,49% e o S (GOF) = 1,26

Nestes resultados é possível constatar que a fase cúbica e a tetragonal coexistem, porém a fase tetragonal é predominante tanto na Am 0 – 1,10Ba sem LMS onde o tamanho de cristalito apresentado foi de 49 nm, quanto na amostra com LMS que tem tamanho de cristalito médio de 44 nm. Considerando os resultados teóricos obtidos por Schallag e Eicke ^[20], estes dados demonstram que o pó sintetizado pelo método de Pechini apresenta característica simétrica tetragonal com tamanho de cristalito bem reduzido e o tratamento de LMS não interfere de forma substancial na composição simétrica do BaTiO₃.

Kim e colaboradores ^[24] prepararam titanatos de bário sintetizados pelo método de síntese hidrotérmica, onde os pós apresentaram tamanho de cristalito de 100 nm, sendo que os parâmetros estruturais obtidos por refinamento Rietveld foram de 82% para a fase cúbica e 18% para a fase tetragonal. No caso do método Pechini, as Am 0 de 1,10Ba; 1,20Ba e 1,30Ba com e sem LMS, apresentaram tamanho de cristalito abaixo de 50 nm e fase tetragonal como simetria predominante.

O fato do tamanho de cristalito para as amostras obtidas pelo método Pechini ser baixo prejudica um pouco a precisão do método Rietveld, pois os picos da fase cúbica e fase tetragonal são próximos e as raias de difração ficam mais alargadas com partículas muito finas. Porém todas as amostras analisadas apresentaram resultados absolutamente coerentes com as condições de tamanhos críticos teóricos apresentados. Então é válida a tendência de formação de fases descritas nas tabelas de dados estruturais deste item.

Tabela 15 - Parâmetros estruturais da Am 0 – 1,20Ba sem LMS e com LMS, obtidos por refinamento Rietveld.

Am 0 – 1,20 Ba	(%)	Volume (Å³)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a	Densidade (g/cm³)
BaTiO ₃ - Tetragonal	74,8	64,313	3,9979	3,9979	4,0238	1,0065	6,019
BaTiO ₃ - Cúbica	13,4	64,375	4,0078	4,0078	4,0078		6,013
BaCO ₃	2,0	305,0587	6,4365	5,2736	9,0028		4,287
Ba ₂ TiO ₄	9,8	1480,476	22,9727	10,5554	6,1054		5,200

R_{WP} = 20,31% e o S (GOF) = 1,28

Am 0 – 1,20 Ba LMS pH 5,0	(%)	Volume (Å³)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a	Densidade (g/cm³)
BaTiO ₃ - Tetragonal	77,0	64,256	3,9948	3,9948	4,0265	1,0079	6,024
BaTiO ₃ - Cúbica	23,0	64,380	4,0079	4,0079	4,0079		6,012
BaCO ₃	-		-	-	-		-
Ba ₂ TiO ₄	-		-	-	-		-

R_{WP} = 16,99% e o S (GOF) = 1,23

Na Tabela 15 são apresentados os dados estruturais da Am 0 – 1,20Ba. Para a amostra sem LMS a quantidade de BaCO_3 e Ba_2TiO_4 formada foi de 2,0% e 9,8% respectivamente. E quando esta amostra foi submetida ao tratamento de LMS a quantidade de fase cúbica mudou em relação à fase tetragonal, pois houve um aumento de fase cúbica.

Na Tabela 16 são apresentados os parâmetros estruturais da Am 0 – 1,30Ba. Com o aumento de excesso de bário na composição, houve aumento tanto de BaCO_3 quanto de Ba_2TiO_4 na amostra sem LMS. Quando esta foi submetida ao tratamento de LMS observou-se que a quantidade de fase cúbica em relação à fase tetragonal aumentou mais que na amostra Am 0 – 1,20 Ba.

Estes dados juntamente com os valores de tamanho de cristalito obtidos para as amostras com LMS indicam que a redução do tamanho de partícula primária gerada pelo tratamento de LMS, desestabiliza a fase tetragonal justamente por estar abaixo da faixa de tamanho crítico.

Tabela 16 - Parâmetros estruturais da Am 0 – 1,30Ba sem LMS e com LMS, obtidos por refinamento Rietveld.

Am 0 – 1,30 Ba	(%)	Volume ($\text{\AA}^3$)	a ($\text{\AA}$)	b ($\text{\AA}$)	c ($\text{\AA}$)	c/a	Densidade (g/cm^3)
BaTiO ₃ - Tetragonal	67,0	64,408	3,9998	3,9998	4,0259	1,0065	6,010
BaTiO ₃ - Cúbica	9,8	64,462	4,0096	4,0096	4,0096		6,004
BaCO ₃	4,8	305,911	6,4355	5,2657	9,0273		4,283
Ba ₂ TiO ₄	18,4	1482,414	22,9795	10,5597	6,1091		5,194

$R_{\text{WP}} = 18,52\%$ e o S (GOF) = 1,29

Am 0 – 1,30 Ba LMS pH 5,0	(%)	Volume ($\text{\AA}^3$)	a ($\text{\AA}$)	b ($\text{\AA}$)	c ($\text{\AA}$)	c/a	Densidade (g/cm^3)
BaTiO ₃ - Tetragonal	58,4	64,231	3,9947	3,9947	4,0251	1,0076	6,027
BaTiO ₃ - Cúbica	41,6	64,404	4,0084	4,0084	4,0084		6,010
BaCO ₃	-		-	-	-		-
Ba ₂ TiO ₄	-		-	-	-		-

$R_{\text{WP}} = 16,54\%$ e o S (GOF) = 1,20

A Figura 56 ilustra a alteração do pico principal do BaTiO_3 (110) e é possível observar que há um alargamento na raia de difração que é mais intensa nas amostras com 1,20Ba e 1,30Ba que na 1,10Ba. Isto confirma os dados obtidos para redução de tamanho de cristalito nas amostras com LMS, pois quanto maior o excesso de bário maior o alargamento.

O aumento da quantidade de fase cúbica em relação à fase tetragonal das amostras com LMS também está diretamente ligada a estes fatores, pois houve um alargamento mais intenso nas amostras 1,20Ba e 1,30Ba que são as amostras que apresentaram aumento na quantidade de fase cúbica em relação à fase tetragonal depois da LMS. No entanto para Am 0 – 1,10Ba o alargamento foi mais discreto e não houve alterações substanciais na estrutura do pó.

Figura 56 – Espectros de DRX das amostras com excesso de bário alargamento do principal pico de difração (110) com o tratamento de LMS.

5.3.4. Análises com Espectroscopia Raman da Am 0 preparadas com excesso de bário

Através do refinamento Rietveld nas análises de DRX foi possível observar que a fase cúbica e a tetragonal coexistem no BaTiO_3 sintetizado por Pechini estudado neste trabalho. Outra técnica utilizada para o estudo de fases e transição de fases do BaTiO_3 é a espectroscopia Raman ^[114-118], pois as estruturas normalmente têm diferentes modos de vibração.

Na Figura 57 e na Figura 58 são apresentados espectros Raman na região entre 1040 cm^{-1} e 1080 cm^{-1} para as amostras Am 0 com excesso de bário, com e sem LMS. Pode-se observar na Figura 57 que o pico entre 1054 cm^{-1} e 1069 cm^{-1} referente à vibração de um estiramento simétrico de BaCO_3 ^[117,119] está presente para as amostras sem LMS e é mais intenso nas Am 0 – 1,20Ba e Am 0 – 1,30Ba confirmando maior quantidade de carbonato formada para estas amostras.

Figura 57 – Espectros de Raman das amostras com excesso de bário sem LMS, pico referente ao BaCO_3 .

Na Figura 58 são apresentados os espectros Raman das amostras com LMS na mesma região, e não foi mais observado o pico do BaCO_3 confirmando a eficiência do tratamento feito para eliminação do carbonato residual.

Figura 58 – Espectros de Raman das amostras com excesso de bário com LMS, ausência do pico referente ao BaCO_3 .

Na literatura encontra-se trabalhos utilizando a técnica de espectroscopia Raman para caracterização complementar de fases no BaTiO_3 [114-118].

Fontana e Lambert [120] em especial, publicaram um artigo onde utilizaram a transição ferroelétrica-paraelétrica para demonstrar a alteração no espectro devido a fase do BaTiO_3 . Eles partiram de um titanato de bário de fase tetragonal com temperatura de Curie em 133°C . Aqueceram o material em 128°C (temperatura abaixo do T_C - fase tetragonal ou ferroelétrica) obtendo um espectro, na sequência elevaram a temperatura do material para 138°C (temperatura acima do T_C - fase cúbica ou paraelétrica) e tiraram outro espectro. Na Figura 59 pode-se observar o resultado obtido destas análises feitas por Fontana e Lambert.

Figura 59 – Espectros de Raman fase ferroelétrica ($T=128^{\circ}\text{C}$) e fase paraelétrica ($T=138^{\circ}\text{C}$).^[120]

O espectro apresentado por Fontana demonstra que para a fase cúbica apenas os picos em 520 cm^{-1} e 280 cm^{-1} são observados. Já para a fase tetragonal observa-se os picos em aproximadamente: 715 , 530 , 490 , 310 e 260 cm^{-1} .

Na Figura 60 é apresentado um espectro Raman entre a região de 100 cm^{-1} a 800 cm^{-1} para as amostras com excesso de bário sintetizadas neste trabalho sem LMS e com LMS. Os picos observados em 715 , 520 , 306 e 256 cm^{-1} coincidem com os observados para a amostra de fase tetragonal indicada por Fontana.

O pico de 190 cm^{-1} presente em todos os espectros não foi observado por Fontana, porém autores como Qin-yu He^[118], Woo-seok Cho^[117] e Frey^[116] observaram este pico em 190 cm^{-1} em amostra com simetria cúbica, já para amostras com simetria tetragonal este pico não foi mais observado, o que fez com que os autores concluíssem que este pico refere-se a fase cúbica.

Figura 60 – Espectros de Raman das amostras com excesso de bário.

A partir destes resultados, e em complemento com os resultados de refinamento Rietveld é possível concluir que as fases tetragonal e cúbica coexistem para as amostras sintetizadas, tanto nas submetidas à LMS quanto para as sem LMS.

5.3.5. Determinação da relação Ba:Ti por Fluorescência de Raios X

No item 5.2.5 foram feitas análises de FRX da Am 0 com LMS em pHs e tempos diferentes. Os resultados indicaram que o tratamento de LMS para amostras calcinadas em 600°C e 800°C (amostras com maior teor de carbonato residual) a dissolução de bário foi maior que na calcinada em 950°C. Porém a relação Ba/Ti é menor que 1,0 para todas, sendo a Am 0 – 950°C com a maior relação igual a 0,93.

A Tabela 17 apresenta os valores da relação Ba/Ti das amostras com excesso de bário submetidas à LMS. Verifica-se que para as amostras Am 0 - 1,20Ba e Am 0 - 1,30Ba com LMS a dissolução de bário foi maior, pois a

relação de Ba/Ti foi de 0,83. Esta queda pode ser explicada pelo fato de que estas amostras contêm maior teor de fases BaCO_3 e Ba_2TiO_4 que são dissolvidas com o tratamento de LMS ocasionando maior dissolução e, por consequência, menor teor de bário. A formação da fase Ba_2TiO_3 se mostra prejudicial tanto no processo de LMS quanto no processo de MU, pois foi constatada a dissolução desta fase em meio aquoso com precipitação de BaCO_3 . Quando este carbonato é solubilizado em meio ácido ocorre grande perda de bário.

Para a Am 0 – 1,10Ba com LMS a relação Ba/Ti foi de 0,96 e esta foi a amostra submetida à LMS que apresentou relação mais próxima da estequiometria ideal do BaTiO_3 que é Ba/Ti igual a 1,0. Além de apresentar: ausência de contaminantes, tamanho de cristalito de 44 nm e predominância de simetria tetragonal.

Tabela 17 - Variação na estequiometria da Am 0 com excesso de bário calcinada em 950°C (10h) submetida à lixiviação em pH 5,0 durante 24 horas.

	Ba (mol%)	Ti (mol%)	Ba/Ti
Am0-1,10Ba - 950°C	52,3	47,7	1,09
Am0-1,10Ba - 950°C + LMS (pH 5,0)	48,8	51,2	0,96
Am0-1,20Ba - 950°C	54,5	45,5	1,20
Am0-1,20Ba - 950°C + LMS (pH 5,0)	45,8	54,2	0,84
Am0-1,30Ba - 950°C	56,2	43,8	1,28
Am0-1,30Ba - 950°C + LMS (pH 5,0)	45,5	54,5	0,83

5.3.6. Dilatometria de pastilhas preparadas por prensagem uniaxial

A Tabela 18 apresenta as densidades aparentes iniciais das pastilhas antes do tratamento térmico para as amostras com excesso de bário calcinadas em 950°C por 10 horas. Foi constatado que os tratamentos de LMS nestas amostras,

principalmente para as 1,20Ba e 1,30Ba, promovem a descontaminação de carbonato de bário e da fase secundária Ba_2TiO_4 .

Nas curvas de dilatometria da Figura 61 é possível verificar que para as amostras sem LMS o comportamento de densificação para as amostras 1,20Ba e 1,30Ba foram diferentes da 1,10Ba. Isto provavelmente ocorreu devido à decomposição das fases BaCO_3 e Ba_2TiO_4 que é presente em maior quantidade nestas amostras. A retração total observada nestas amostras foi menor que para a 1,10Ba mesmo a 1,10Ba apresentando densidade inicial maior, isto demonstra que a presença de altos teores de carbonato ou ortotitanato prejudicam a sinterização.

Tabela 18 – Densidade Aparente Inicial das pastilhas a verde.

Am 0 - 950°C	Densidade Aparente Inicial (g/cm^3)		
	1,10Ba	1,20Ba	1,30Ba
Sem LMS	3,15	3,05	3,05
Com LMS	3,16	3,08	3,08

Figura 61 – Dilatometria da Am 0 com excesso de bário submetidas à tratamentos de LMS em pH 5,0 por 24 horas.

Com os tratamentos de LMS as amostras apresentaram densidades iniciais maiores que as sem LMS e foi possível verificar o mesmo comportamento que para a amostra com $Ba/Ti = 1$, ou seja, com o tratamento de LMS houve um aumento na temperatura de sinterização e mesmo com a densidade inicial sendo um pouco maior, a retração total foi superior para todas as amostras novamente indicando uma melhora na cinética de sinterização com o processo de LMS.

6. CONCLUSÕES

Foi possível a obtenção de pós de titanatos de bário e titanatos de bário-estrôncio pelo método dos precursores poliméricos. A preparação dos precursores tiveram a mesma metodologia independente da composição. Todas as composições preparadas se comportaram de forma muito semelhante em relação às propriedades físico-químicas, visto que a introdução de estrôncio não interferiu nestas propriedades por ser muito parecido quimicamente com o bário.

Análises de DSC, TG e DRX demonstraram que a formação do BaTiO_3 independente da adição de estrôncio ou excesso de bário na composição, se dá entre 600°C e 950°C.

Na faixa de temperatura de calcinação entre 600°C e 950°C os pós apresentaram alta aglomeração e redução média na área de superfície específica de 20 para 5 m^2/g , sendo que para tal medida estes titanatos foram apenas desaglomerados em almofariz de ágata após a calcinação. No entanto etapas de moagem e lixiviação demonstraram que esta aglomeração interfere na medida da área, pois após estes tratamentos, verificou-se um aumento significativo de área específica.

Imagens de MEV demonstraram a presença de carbonatos na forma de particulados cristalizados até tratamentos térmicos de 800°C, acima de 900°C não foi possível verificar a existência de particulados. Porém análises de FT-IR e DRX demonstraram a presença do mesmo, provavelmente na forma de contaminante de superfície. Análises eletrocinéticas mostraram indícios de dissolução do carbonato cristalizado e adsorvido na superfície em pH abaixo de 6.

Etapas de lixiviação com moagem simultânea em pH 5,0 feitas nos pós se mostraram efetivas para a eliminação do carbonato residual presente, medidas de FT-IR, DRX e Raman confirmaram a descontaminação.

Através de análises de FRX foi possível verificar que existe dissolução de bário com os tratamentos de LMS, causando um desvio estequiométrico na composição. Este efeito é mais intenso para as amostras calcinadas em 600°C pelo

fato de existir mais carbonato residual, já para as amostras calcinadas em 950°C a dissolução é menos intensa, no entanto para a amostra com relação Ba/Ti = 1,0 calcinada em 950°C quando submetida à LMS, a dissolução de bário foi relativamente grande e esta relação diminuiu para 0,93.

As composições com excesso de bário preparadas com o propósito de corrigir o desvio na estequiometria causado pela dissolução de bário demonstraram que para amostras preparadas com maior teor de bário Ba/Ti = 1,20 e 1,30, ocorre a formação de uma segunda fase ortotitanato (Ba_2TiO_4) e que esta fase é solúvel em H_2O precipitando na forma de BaCO_3 , portanto ocorre maior perda de bário com sua dissolução. Já a amostra Am 0 – 1,10Ba que tem relação Ba/Ti = 1,10 calcinada em 950°C, submetida à LMS em pH = 5,0, apresentou características muito semelhantes aos objetivos deste trabalho:

- Fase com simetria tetragonal predominante ~95% (apesar da coexistência de fase cúbica ~5%).
- Tamanho de cristalito ou partícula primária de 44 nm.
- Área de superfície específica igual a 13,4 m²/g e $D_{(\text{BET})}$ de 74 nm.
- Isento de contaminação de carbonatos ou outra fase.
- Relação estequiométrica de Ba/Ti = 0,96 $\longrightarrow$ $\text{Ba}_{0,98}\text{Ti}_{1,02}\text{O}_3$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HÉRARD, C.; FAIVRE, A.; LEMAÎTRE, J.; **Surface Decontamination Treatments of Undoped BaTiO₃ – Part I : Powder and Green Body Properties.** Journal of the European Ceramic Society, v.15, p.135-143, 1995.
- [2] MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M.; **Electroceramics: Materials – Properties - Applications.** Chapman & Hall Ltd. 1990. p.182-369.
- [3] BUCHANAN, R. C.; **Ceramic Materials for Electronics (Third Edition).** Marcel Dekker, Inc. 2004, p.141-322.
- [4] BRZOZOWSKI, E.; CASTRO, M. S.; **Conduction Mechanism of Barium Titanate Ceramics.** Ceramics International, v.26, p.265-269, 2000.
- [5] CHATTERJEE, S.; SENGUPTA, K.; MAITI, H. S.; **A Miniature PTC Thermistor Based Sensor Element Fabricated by Tape Casting Technique.** Sensors and Actuators B, v.60, p.155-160, 1999.
- [6] SUPANCIC, P.; **Mechanical Stability of BaTiO₃-based PTC Thermistor Components: Experimental Investigation and Theoretical Modelling.** Journal of the European Ceramic Society, v.20, p.2009-2024, 2000.
- [7] JEON, JAE-HO; **Effect of SrTiO₃ Concentration and Sintering Temperature on Microstructure and Dielectric Constant of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃.** Journal of the European Ceramic Society, v.24, p.1045-1048, 2004.
- [8] ZHOU, D.; CHEN, Y.; ZHANG, D.; LIU, H.; HU, Y.; GONG, S.; **Fabrication and Characterization of the Multilayered PTCR Ceramic Thermistor by Slip Casting.** Sensors and Actuators A, v.116, p.450-454, 2004.
- [9] SETTER, N.; WASER, R.; **Electroceramic Materials.** Acta Materialia, v.48, p.151-178, 2000.
- [10] DURAN, P.; MOURE, C.; **Piezoelectric Ceramics.** Materials Chemistry and Physics, v.15, p.193-211, 1986.

-
- [11] BELL, A. J.; **Ferroelectrics: The Role of Ceramic Science and Engineering.** Journal of the European Ceramic Society, v.28, p.1307-1317, 2008.
- [12] KULEK, J.; SZAFRANIAK, I.; HILCZER, B.; POLOMSKA, M.; **Dielectric and Pyroelectric Response of PVDF Loaded with BaTiO₃ Obtained by Mechano-synthesis.** Journal of Non-Crystalline Solids, v.353, p.4448-4452, 2007.
- [13] LYAHOVITSKAYA, V.; ZON, I.; FELDMAN, Y.; COHEN, S.; LUBOMIRSKY, I.; **Non-Crystalline Pyroelectric BaTiO₃ Thin Films.** Materials Science and Engineering B, v.109, p.167-169, 2004.
- [14] SAKABE, Y.; **Multilayer Ceramic Capacitor.** Solid State and Materials Science, v.2, p.584-587, 1997.
- [15] JIA, Q. X.; CHANG, L. H.; ANDERSON, W. A.; **Low Leakage Current BaTiO₃ Thin Film Capacitors Using a Multilayer Construction.** Thin Solid Films, v.259, p.264-269, 1995.
- [16] KONG, L. B.; ZHANG, T. S.; MA, J.; BOEY, F.; **Progress in Synthesis of Ferroelectric Ceramic Materials via High-Energy Mechanochemical Technique.** Progress in Materials Science, v.53, p.207-322, 2008.
- [17] Xu Y.; **Ferroelectric Materials and their Applications.** Elsevier Science Publisher, The Netherlands, 1991.
- [18] ZHONG, W.; VANDERBILT, D.; **Phase Transition in BaTiO₃ from First Principles.** Physical Review Letters, v.73, p.1861-1864, 1994.
- [19] ZHONG, W.; VANDERBILT, D.; **First-principles Theory of Ferroelectric Phase Transitions for Perovskites: The case of BaTiO₃.** Physical Review B, v.52, p.6301-6312, 1995.
- [20] SCHLAG, S.; EICKE, H.-F.; **Size Driven Phase Transition in Nanocrystalline BaTiO₃.** Solid State Communication, v.91, p.883-887, 1994.

-
- [21] WANG, Y. G.; ZHONG, W. L., ZHANG, P. L.; **Size Driven Phase Transition in Ferroelectric Particles**. Solid State Communications, v.90, p.329-332, 1994.
- [22] WANG, Y. G.; ZHONG, W. L., ZHANG, P. L.; **Size Effects on the Curie Temperature of Ferroelectric Particles**. Solid State Communications, v.92, p.519-523, 1994.
- [23] VISWANATH, R. N.; RAMASAMY, S.; **Preparation and Ferroelectric Phase Transition Studies of Nanocrystalline BaTiO₃**. Nanostructured Materials, v.8, p.155-162, 1997.
- [24] KIM, Y.; JUNG, J. K.; RYU, K.-S.; **Structural Study of Nano BaTiO₃ Powder by Rietveld Refinement**. Materials Research Bulletin, v.39, p.1045-1053, 2004.
- [25] BAETEN, F.; DERKS, B.; COPPENS, W.; KLEEF, E.. **Barium Titanate Characterization by Differential Scanning Calorimetry**. Journal of the European Ceramic Society, v.26, p.589-592, 2006.
- [26] BEAUGER, A.; MUTIN, J. C.; NIEPCE, J. C.; **Synthesis Reaction of Metatitanate BaTiO₃**. Journal Materials Science, v.18, p.3041-3046, 1983.
- [27] PHULE, P. P.; RISBUD, S. H.; **Low-Temperature Synthesis and Processing of Electronic Materials in the BaO-TiO₂ System**. Journal of Materials Science, v.25, p.1169-1183, 1990.
- [28] CHU, M. S. H.; RAE, A. M.; **Manufacturing Dielectric Powders**. American Ceramic Society Bulletin, v.74, p.69-72, 1995.
- [29] CASTRO, M. S.; BRZOZOWSKI, E. **Synthesis of Barium Titanate Improved by Modifications in the Kinetics of the Solid State Reaction**. Journal of the European Ceramic Society, v.20, p.2347-2351, 2000.
- [30] ANURADHA, T. V.; RANGANATHAN, S.; MIMANI, T.; PATIL, K. C. **Combustion Synthesis of Nanostructured Barium Titanate**. Scripta Materials, v.44, p.2237-2241, 2001.

-
- [31] LUO, S.; TANG, Z.; YAO, W.; ZHANG, Z. **Low-Temperature Combustion Synthesis and Characterization of Nanosized Tetragonal Barium Titanates Powders**. Microelectronic Engineering, v.66, p.147-152, 2003.
- [32] KAVIAN, R.; SAIDI, A.; **Sol-Gel Derived BaTiO₃ Nanopowders**. Journal of Alloys and Compounds, Impresso, Versão Corrigida, online desde 5 Março de 2008.
- [33] LEMOINE, C.; GILBERT, B.; MICHAUX, B. ; et al. **Synthesis of Barium Titanate by the Sol-Gel Process**. Journal of Non-Crystalline Solids, v.175, p.1-13, 1994.
- [34] BAORANG LI; XIAOHUI WANG; LONGTU LI. **Synthesis and sintering behavior of BaTiO₃ prepared by different chemical methods**. Materials Chemistry and Physics, v. 78, p. 292-298, 2002.
- [35] ZHU, X.; ZHU, J.; ZHOU, S.; LIU, Z.; MING, N.; HESSE, D.; **BaTiO₃ Nanocrystals: Hydrothermal Synthesis and Structural Characterization**. Journal of Crystal Growth, v.283, p.553-562, 2005.
- [36] SUN, W.; LI, C.; LI, J.; LIU, W.; **Microwave-Hydrothermal Synthesis of Tetragonal BaTiO₃ under Various Conditions**. Materials Chemistry and Physics, v.97, p. 481-487, 2006.
- [37] SUN, W.; LI, J.; **Microwave-Hydrothermal Synthesis of Tetragonal Barium Titanate**. Materials Letters, v.60, p. 1599-1602, 2006.
- [38] GUO, L.; LUO, H.; GAO, J.; GUO, L.; YANG, J.; **Microwave Hydrothermal Synthesis of Barium Titanate Powders**. Materials Letters, v.60, p.3011-3014, 2006.
- [39] MA, Y.; VILENO, E.; SUIB, S. L.; DUTTA, P. K. **Synthesis of Tetragonal BaTiO₃ by Microwave Heating and Conventional Heating**. Chemistry Materials, v.9, p.3023, 1997.

-
- [40] PECHINI, M. **Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method using the same from a Capacitor.** U. S. Patent. N° 3330697, 1967.
- [41] IANCULESCU, A.; BERGER, D.; VIVIANI, M.; CIOMAGA, C. E.; et al. **Investigation of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ Ceramics Prepared from Powders Synthesized by the Modified Pechini Route.** Journal of the European Ceramic Society, v.27, p.3655-3658, 2007.
- [42] SARAVANAN, K. V.; RAJU, K. C. J.; KRISHNA, M. G.; BHATNAGAR, A. K.; **Preparation of Barium Strontium Titanate using a Modified Polymeric Precursor Method.** Journal Materials Science, v.42, p.1149-1155, 2007.
- [43] CHO, W. S.; HAMADA E. **Synthesis of Ultrafine BaTiO_3 Particles from Polymeric Precursor: their Structure and Surface Property.** Journal of Alloys and Compounds, v.266, p.118-122, 1998.
- [44] VINOTHINI, V.; SINGH P.; BALASUBRAMANIAN, M.; **Synthesis of Barium Titanate Nanopowder using Polymeric Precursor Method.** Ceramics International, v.32, p.99-103, 2006.
- [45] RIES, A.; SIMOES A. Z.; CILENSE, M.; ZAGHETE, M. A.; VARELA, J. A.; **Barium Strontium Titanate Powder Obtained by Polymeric Precursor Method.** Materials Characterization, v.50, p.217-221, 2003.
- [46] STOJANOVIC, B. D.; MASTELARO, V. R.; PAIVA SANTOS, C. O.; VARELA, J. A. **Structure Study of Donor Doped Barium Titanate Prepared from Citrate Solutions.** Science of Sintering, v.36, p.179-188, 2004.
- [47] PASIERB, P.; KOMORNICKI, S.; RADECKA, M.; **Structural and Optical Properties of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ Thin Films Prepared by RF Sputtering.** Thin Solid Films, v.324, p.134-140, 1998.

-
- [48] KONGTAWHEELERT, S.; SINCLAIR, D. C.; PANICHPHANT, S.; **Phase and Morphology Investigation of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($x=0.6, 0.7$ and 0.8) Powders.** Current Applied Physics, v.6, p.474-477, 2006.
- [49] PARK, M.-B.; CHO, N.-H.; **Effect of Mn Coating materials of the Nano-Powders on Phase Transition of the Nano-Grained BaTiO_3 Ceramics.** Applied Surface Science, v.244, p.418-421, 2005.
- [50] WANG, X.; GU, M.; YANG, B. ZHU, S.; CAO, W.; **Haal Effect and Dielectric Properties of Mn-Doped Barium Titanate.** Microelectronic Engineering, v.66, p. 855-859, 2003.
- [51] LANGHAMMER, H. T.; MULLER, T.; FELGNER, K.-H.; ABICHT, H.-P.; **Influence of Strontium on Manganese-Doped Barium Titanate.** Ceramics. Materials Letters, v.42, p.21-24, 2000.
- [52] CALENDINI, F. M. M.; **Cubic to Tetragonal Phase Transition Effects on the Electronic Structures of Pure and Iron Doped Barium Titanate.** Solid State Communications, v.54, p.951-956, 1985.
- [53] ZHU, Y.; SUN, D.; HUANG, Q.; JIN, X.; LIU, H.; **UV-Visible Spectra of Perovskite Iron-Doped $\text{Ba}_{0.72}\text{Sr}_{0.28}\text{TiO}_3$.** Materials Letters, v.62, p.407-409, 2008.
- [54] MELO, D. M. A.; CÉSAR, A.; MARTINELLI, A. E.; SILVA, Z. R.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; PIZANNI, P.S.; **Room Temperature Photoluminescence of Amorphous $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ Doped With Chromium.** Journal of Solid State Chemistry, v.177, p.670-674, 2004.
- [55] TZING, W. H.; TUAN, W. H.; LIN, H. L.; **The Effect of Microstructure on the Electrical Properties of NiO-Doped BaTiO_3 .** Ceramics International, v.25, p.425-430, 1999.
- [56] JANA, A.; KUNDU, T. K.; **Microstructure and Dielectric Characteristics of Ni Ion Doped BaTiO_3 Nanoparticles.** Materials Letters, v.61, p.1544-1548, 2007.

-
- [57] HUANG, Y. C.; TUAN, W. H.; **Exaggerated Grain Growth in Ni-Doped BaTiO₃ Ceramics**. Materials Chemistry and Physics, v.105; p.320-324, 2007.
- [58] LANGHAMMER, H. T.; MULLER, T.; BOTTCHER, R.; MUELLER, V.; ABICHT, H.-P.; **Copper-Doped Hexagonal Barium Titanate Ceramics**. Journal of the European Ceramic Society, v.24, p.1489-1492, 2004.
- [59] LANGHAMMER, H. T.; MULLER, T.; BOTTCHER, R.; ABICHT, H.-P.; **Crystal Structure and Related Properties of Copper-Doped Barium Titanate**. Ceramics. Solid State Sciences, v.5, p.965-971, 2003.
- [60] LIN, M-H; CHOU, J-F; LU, H-Y; **The Rate Determining Mechanism in the Sintering of Undoped Nonstoichiometric Barium Titanate**. Journal of the European Ceramic Society, v.20, p.517-526, 2000.
- [61] CHOI, S-Y; KANG, S-J L.; **Sintering Kinetics by Structural Transition at Grain Boundaries in Barium Titanate**. Acta Materialia, v.52, p.2937-2943, 2004.
- [62] DURAN, P.; GUTIERREZ, D.; TARTAJ, J.; MOURE, C.; **Densification Behavior, Microstructure Development and Dielectric Properties of Pure BaTiO₃ Prepared by Thermal Decomposition of (Ba,Ti)-Citrate Polyester Resins**. Ceramics International, v.28, p.283-292, 2002.
- [63] HOTTA, Y.; DURAN, C.; SATO, K.; NAGAOKA, T.; WATARI, K.; **Densification and Grain Growth in BaTiO₃ Ceramics Fabricated from Nanopowders Synthesized by Ball-Milling Assisted Hydrothermal Reaction**. Journal of the European Ceramic Society, v.28, p.599-604, 2008.
- [64] HOTTA, Y.; TSUNEKAWA, K.; DURAN, C.; SATO, K.; NAGAOKA, T.; WATARI, K.; **Low-Temperature Sintering of BaTiO₃ Powders Prepared by a Hydrothermal Process with Ball Milling System**. Materials Science and Engineering A, v.475, p.57-61, 2008.

-
- [65] CASTRO, R. H. R.; PEREIRA, G. J.; GOUVÊA, D.; **Surface Modification of SnO₂ Nanoparticles Containing Mg or Fe: Effects on Sintering.** Applied Surface Science, v. 253, p.4581-4585, 2007.
- [66] CASTRO, R. H. R.; MARCOS, P. J. B.; SAKAMOTO, E.; GOUVÊA, D.; **Surface Reactivity and Electrophoretic Deposition of ZrO₂-MgO Mechanical Mixture.** Journal of Materials Science, v. 42, p.6946-6950, 2007.
- [67] CASTRO, R. H. R.; USHAKOV, S. V.; GENGEMBRE, L.; GOUVÊA, D.; NAVROTSKY, A.; **Surface Energy and Thermodynamic Stability of Gama-Alumina: Effect of Dopants and Water.** Chemistry of Materials, v. 18, p.1867-1872, 2006.
- [68] PEREIRA, G. J.; CASTRO, R. H. R.; FLORIO, D. Z.; MUCCILLO, E. N. S.; GOUVÊA, D.; **Densification and Electrical Conductivity of Fast Fired Manganese Doped Ceria Ceramics.** Materials Letters (General ed.), v. 59, p.1195-1199, 2005.
- [69] HIDALGO, M. D. P.; CASTRO, R. H. R.; COELHO, A. C. V.; GOUVÊA, D.; **Surface Segregation and Consequent SO₂ Sensor Response in SnO₂ - NiO.** Chemistry of Materials, v. 17, n. 16, p.4149-4153, 2005.
- [70] BADHEKA, P.; QI, L.; LEE B. I.; **Phase Transition in Barium Titanate Nanocrystals by Chemical Treatment.** Journal of the European Ceramic Society, v.26, p.1393-1400, 2006.
- [71] HÉRARD, C.; FAIVRE, A.; LEMAÎTRE, J.; **Surface Decontamination Treatments of Undoped BaTiO₃ – Part II : Influence on Sintering.** Journal of the European Ceramic Society, v.15, p.145-153, 1995.
- [72] VOLTZKE, D.; ABICHT H.-P.; WOLTERS DORF J.; PIPPEL E.; **Surface Modification of Pre-Sintered BaTiO₃ Particles.** Materials Chemistry and Physics, v.73, p.274-280, 2002.

-
- [73] LOPEZ, M. C. B.; FOURLARIS, G.; RAND, B.; RILEY, F. L.; **Characterization of Barium Titanate Powders: Barium Carbonate Identification.** Journal of American Ceramic Society, v.82, p.1777-1786, 1999.
- [74] PAIK, U.; Yeo, J-G.; LEE, M-H.; HACKLEY, V. A.; JUNG, Y-G.; **Dissolution and Reprecipitation of Barium at the Particulate BaTiO₃-Aqueous Solution Interface.** Materials Research Bulletin, v.37, p.1623-1631, 2002.
- [75] LEE, S.; PAIK, U.; HACKLEY, V. A.; JUNG, Y.-G.; YOON, K.-J.; **Microstructure and Permittivity of Sintered BaTiO₃: Influence of Particle Surface Chemistry in an Aqueous Medium.** Materials Research Bulletin, v.39, p.93-102, 2004.
- [76] CHIANG, C.-W.; JEAN, J.-H.; **Effects of Barium Dissolution on Dispersing Aqueous Barium Titanate Suspensions.** Materials Chemistry and Physics, v.80, p.647-655, 2003.
- [77] LÓPEZ, M. C. B.; RAND, B.; RILEY, F. L.; **The Isoelectric Point of BaTiO₃.** Journal of the European Ceramic Society, v.20, p.107-118, 2000.
- [78] CASTRO, R. H. R.; **Estudo da Influência de Aditivos na Transformação de Fase Gama-Alfa da Alumina.** TESE (Doutorado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, p.25, 2005.
- [79] DURÁN, P.; CAPEL, F.; TARTAJ, J.; GUTIERREZ, C.; MOURE, C.; **Heating-rate effect on the BaTiO₃ Formation by Thermal Decomposition of Metal Citrate Polymeric Precursors.** Solid State Ionics, v.141-142, p.529-539, 2001.
- [80] SPEYER, R. F. **Thermal Analysis of Materials.** New York: Marcel Dekker Inc. 1994. p.1-5.
- [81] BROWN, M. E. **Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications.** Cambridge: Chapman & Hall Ltd. 1988. p.7-62.
- [82] WEBB, P. A.; ORR, C. **Analytical Methods in Fine Particle Technology.** Micromeritics Instrument Corporation – USA. 1997, p.193-217.

-
- [83] ALLEN, T. **Particle Size Measurement Vol 2: Surface Area and Pore Size Determination**. 5th Edition. Cambridge (UK): Chapman & Hall Ltd. 1997.
- [84] GOUVÊA, D.; **Efeito da Segregação do Manganês na Morfologia dos pós e na sinterização do SnO₂**. TESE (Doutorado), Universidade Federal de São Carlos, São Paulo-Brasil, 1995.
- [85] ALINGER, N. L.; CAVA, M. P.; DE JONGH, D. C.; JOHNSON, C. R.; LEBEL, N. A.; STEVENS, C. L.; **Química Orgânica – 2.^a Edição**; Editora Guanabara-Koogan S. A.; Rio de Janeiro – Brasil; 1976, p.183-194.
- [86] LOW, M. J. D., HASEGAWA, M.; **An Infrared Method for Studying Adsorption in Situ at the Liquid-Solid Interface**; J. Coll. Int. Sci., v26, p. 95-101 1968.
- [87] HUNTER, R. J.; **Review: Recent Developments in the Eletroacoustic Characterization of Colloidal Suspensions and Emulsions**. Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, v141, p. 37-65, 1998.
- [88] BORNER, A.; HERBIG, R.; **ESA Measurement for Electrophoretic Deposition of Ceramic Materials**. Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, v159, p. 439-447, 1999.
- [89] MATEC APPLIED SCIENCES; **ESA-8000 System Operating Manual**; Matec Applied Sciences Inc, Massachusetts – USA, p.1-5, 1998.
- [90] CULLITY, B. D.; STOCK, S. R.; **Elements of X-ray Diffraction**. 3.rd Edition; New Jersey (USA): Prentice Hall Inc., 2001, p.1-28.
- [91] FERRARO, J. R.; NAKAMOTO, K.; **Introductory Raman Spectroscopy**. San Diego (CA): Academic Press Inc. 1994, 434 p.
- [92] RAMAN, C. V.; **The molecular scattering of light**, Nobel lecture - 1930, disponível em <www.nobelprize.org>, acesso em janeiro de 2009.
- [93] SMITH, E.; DENT, G.; **Modern Raman Spectroscopy**. New York: John Wiley & Sons Inc., 2005. 222p.

-
- [94] HENNINGS, D.; MAYR, W.; **Thermal Decomposition of (BaTi) Citrates into Barium Titanate**. Journal of Solid State Chemistry, v.26, p.329-338, 1978.
- [95] ENGINEERED MATERIALS HANDBOOK - Volume 4, **Ceramics and Glasses**, Samuel J. Schneider, technical chairman, 1991.
- [96] LÓPEZ, M. del C. B.; FOURLARIS, G.; RAND, B. ; RILEY, F.; **Characterization of Barium Titanate Powders: Barium Carbonate Identification**. Journal of the American Society, v.82, p.1777-1786, 1999.
- [97] LERCHER, J. A.; COLOMBIER, C.; NOLLER, H.; **Acid-Base Properties of Alumina-Magnesia Mixed Oxides. Part 4. Infrared Study of Absorption of Carbon Dioxide**. Journal of Chemical Society, v.80, p.949-959, 1984.
- [98] MARCOS, P. J. B.; **Efeitos de superfície na síntese e estabilização de materiais cerâmicos à base de ZrO_2 sintetizados pelo método Pechini**. TESE (Doutorado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006.
- [99] BRITO, S. L. M.; **Estudo de Suspensões Obtidas a Partir da Composição de um Sistema Varistor à base de ZnO para Viabilizar Técnicas de Conformação por Eletroforese (EPD)**. DISSERTAÇÃO (Mestrado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2003.
- [100] BERGSTRÖM, L. **Surface Chemical Characterization of Ceramic Powders – Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing** (Edited by R. J. Pugh and L. Bergström). New York (USA): Marcel Dekker Inc. 1994, p.71-120.
- [101] BRITO, S. L. M.; MARCOS, P. J. B.; HENRIQUE, M. M.; GOUVÊA, D.; **Avaliação do Comportamento Eletrocínético de Suspensões Cerâmicas Não-aquosas contendo PVB como Aditivo**. Cerâmica, v.53, p.104-110, 2007.
- [102] CHEN, J.; HE, T.; WU, W.; CAO, D.; YUN, J. TAN, C. K.; **Adsorption of Sodium Salt of Poly(acrylic) acid (PAANa) on Nano-sized $CaCO_3$ and Dispersion of Nano-sized $CaCO_3$ in water**. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, v.232, p. 163-168, 2004.

-
- [103] ALLOUNI, Z. E.; CIMPAN, M. R.; HOL, P. P.J. SKODVIN, T.; GJERDET, N. R.; **Agglomeration and Sedimentation of TiO₂ Nanoparticles in Cell Culture Medium.** Colloids and Surface B: Biointerfaces, v.68, p.83-87, 2009.
- [104] CHANG, H.; JWO, C.S.; LO, C. H.; KAO, M. J.; PAI, S. H.; **A Study of Process Optimization using the Combined Arc Nanoparticle Synthesis System for Preparing TiO₂ Nanoparticle Suspension.** J. of Alloys and Compounds, v.434-435, p.668-671, 2007.
- [105] HATTON, B. D.; SAKKA, Y.; **Influence of Washing on Zirconia Powder for Electrophoretic Deposition.** Journal of the American Society, v.84 (3), p.666-668, 2001.
- [106] MARCOS, P. J. B.; GOUVEA, D.; **Evaluation of a process for surface cleaning of zirconia powders.** Cerâmica, v.48 (308) p.187-191, 2002.
- [107] PEREIRA, G. J.; **Avaliação do Excesso de Superfície em Pós Nanométricos de SnO₂ obtidos pelo Método Pechini.** TESE (Doutorado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, p.36, 2008.
- [108] REED, J. S.; **Principles of Ceramic Processing.** 2nd Edition; John Wiley and Sons, New York, 1995. p.152.
- [109] JEAN, J. H.; WANG, H. R.; **Dispersion of Aqueous Barium Titanate Suspensions with Ammonium Salt of Poly(methacrylic acid).** Journal of the American Society, v.81, p.1589-1599, 1998.
- [110] GHERARDI, P.; MATIJEVIC, E.; **Homogeneous Precipitation of Spherical Colloidal Barium Titanate Particles.** Colloids and Surfaces, v. 32, p.257-274, 1988.
- [111] DE LAAT, A. W. N.; DERKS, W. P. T.; **Colloidal Stabilization of BaTiO₃ with Polyvinyl alcohol in Water.** Colloids and Surfaces, v.71(2), p.147-153, 1993.
- [112] DE LAAT, A. W. N.; VAN DEN HEUVEL, G. L. T.; **Competitive and Displacement Adsorption of Polyvinyl alcohol and the Ammonium Salt of a Polyacrylic Acid on BaTiO₃.** Colloids and Surfaces, v.70(2), p.179-187, 1993.

-
- [113] PAIVA SANTOS, C. O.; Silva, M.T.; **Aplicações do Método Rietveld**. 2º Curso Ibero-americano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes, 2001, São Carlos - SP. v.1. p.142-169. 2001 e livro eletrônico do Instituto de Química, UNESP, p.26-29, 2005.
- [114] PERRY, C. H.; HALL, D. B.; **Temperature Dependence of the Raman Spectrum of BaTiO₃**. Physical Review Letters, v.15(17), p.700-702, 1965.
- [115] ROBINS, L. H.; KAISER, D. L.; ROTTER, L. D.; SCHENCK, P. K; **Investigation of the Structure of Barium Titanate Thin Films by Raman Spectroscopy**. J. Appl. Phys., v.11, p.7487-7498, 1994.
- [116] FREY, M. H.; PAYNE, D. A.; **Grain-size Effect on Structure and Phase Transformations for Barium Titanate**. Physical Review B, v.54(5), p.3158-3168, 1996.
- [117] CHO WOO-SEOK; **Structure Evolution and Characterization of BaTiO₃ Nanoparticles Synthesized from Polymeric Precursor**. J. Phys. Chem. Solids, v.59(5), p.659-666, 1998.
- [118] HE, QIN-YU; TANG, XIN-GUI; ZHANG, J. X.; WU, MING-MEI; **Raman Study for BaTiO₃ System Doped with Various Concentrations and Treated at Different Temperatures**. Nanostructured Materials, v.11(2), p.287-293, 1999.
- [119] PASIERB, P.; KOMORNICKI, S.; ROKITA, M.; REKAS, M.; **Structural Properties of LiCO₃-BaCO₃ System derived from IR and Raman Spectroscopy**. Journal of Molecular Structure, v.596 p.151-156, 2001.
- [120] FONTANA, M.P.; LAMBERT, M.; **Linear Disorder and Temperature Dependence of Raman Scattering in BaTiO₃**. Solid State Communications, v.10, p.1-4, 1972.

Anexo I

31-0174				Wavelength= 1.5405981				*
BaTiO3				2 θ	Int	h	k	l
Barium Titanium Oxide				21.984*	14	1	0	0
				31.362*	100	1	1	0
				38.645*	30	1	1	1
				44.927*	35	2	0	0
Rad.: CuK α	λ : 1.5418	Filter: Ni Beta.M	d-sp:	50.584*	10	2	1	0
Cut off:	Int.: Diffract.	I/Icor.:		55.862*	25	2	1	1
Ref: Naka, S. et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 47, 1168 (1974)				65.444*	15	2	2	0
				69.939*	5	3	0	0
				74.405*	15	3	1	0
				78.613*	5	3	1	1
Sys.: Cubic				82.922*	4	2	2	2
				S.G.:				
a: 4.031	b:	c:	A:	C:				
α :	β :	γ :	Z:	mp:				
Ref: Naka, S., Private Communication, (1976)								
Dx: Dm: SS/FOM: F ₁₁ =40(.025, 11)								
Sample was prepared by hydrolysis of titanium tetraisopropoxide in aqueous solution of barium hydroxide and has submicron size of particles. Absorbs about 6% of OH and alcoholic radicals. Metastable form. It changes to stable tetragonal form above 800 C. Mwt: 233.23. Volume[CD]: 65.50.								

©1995 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

Anexo II

05-0626					Wavelength= 1.5405					*
BaTiO3					2 θ	Int	h	k	l	
Barium Titanium Oxide					22.037*	12	0	0	1	
					22.261*	25	1	0	0	
					31.496*	100	1	0	1	
					31.645*	100	1	1	0	
					38.886*	46	1	1	1	
Rad.: CuK α 1 λ : 1.5405 Filter: Ni Beta.M d-sp:					44.853*	12	0	0	2	
Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.: 8.343					45.375*	37	2	0	0	
Ref: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 3, 45 (1954)					50.611*	6	1	0	2	
					50.974*	8	2	0	1	
					51.097*	7	2	1	0	
					55.951*	15	1	1	2	
Sys.: Tetragonal S.G.: P4mm (99)					58.249*	35	2	1	1	
a: 3.994 b: c: 4.038 A: C: 1.0110					65.751*	12	2	0	2	
α : β : γ : Z: 1 mp:					66.118*	10	2	2	0	
Ref: Ibid.					70.354*	5	2	1	2	
					70.857*	2	3	0	0	
					74.331*	5	1	0	3	
					75.089*	7	3	0	1	
Dx: 6.012 Dm: SS/FOM: F ₃₀ =19(.049, 32)					75.158*	9	3	1	0	
					78.782*	3	1	1	3	
					79.486*	5	3	1	1	
Color: Colorless					83.486*	7	2	2	2	
X-ray pattern at 26 C. Sample from National Lead Company.					86.959*	1	2	0	3	
CAS #: 12047-27-7. Annealed at 1480 C in MgO. Spectroscopic					87.280*	1	3	0	2	
analysis: <0.1% Bi, Sr; <0.01% Al, Ca, Fe, Mg, Pb, Si; <0.001% Mn,					88.062*	1	3	2	0	
Sn. Inverts to cubic form at 120 C. Merck Index, 8th Ed., p. 122.					91.578*	7	2	1	3	
PSC: tP5. Plus 10 additional reflections. Mwt: 233.23.					92.053*	12	3	1	2	
Volume[CD]: 64.41.										

©1995 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

Anexo III

41-0373										Wavelength= 1.5405981										C
BaCO ₃										2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l	
Barium Carbonate										19.723*	11	0	1	1	54.346*	1	0	2	4	
										20.085*	6	0	0	2	54.801*	1	0	1	5	
										24.093*	100	1	1	1	55.582*	10	1	3	1	
										24.393*	48	1	0	2	56.328*	10	1	2	4	
										27.599*	15	2	0	0	56.772*	9	1	1	5	
Rad.: CuK α λ : 1.5405 Filter: d-sp: Calculated										29.424*	5	2	0	1	56.984*	2	4	0	0	
Cut off: Int.: Calculated I/Icor.:										32.567*	2	2	1	0	59.380*	5	3	2	2	
Ref: Bell, A. Daresbury Laboratory, Daresbury, Warrington, UK.										33.414*	2	1	0	3	59.953*	2	3	0	4	
Private Communication, (1990)										34.152*	21	2	1	1	60.908*	4	4	1	1	
										34.293*	14	0	2	0	61.050*	2	4	0	2	
Sys.: Orthorhombic S.G.: Pnma (62)										34.371*	10	2	0	2	61.322*	3	2	3	1	
a: 6.459 b: 5.2256 c: 8.8345 A: 1.2360 C: 1.6906										34.945*	26	0	1	3	61.835*	5	0	3	3	
α : β : γ : Z: mp:										38.509*	2	1	2	1	62.024*	3	2	2	4	
Ref: Bell, A., Supercond. Sci. Technol., 3, 55 (1990)										40.063*	7	0	2	2	62.442*	3	2	1	5	
										40.824*	3	0	0	4	63.087*	2	0	0	6	
										42.532*	34	1	2	2	68.221*	4	4	2	0	
										43.258*	16	1	0	4	68.619*	8	4	1	3	
										44.571*	15	2	2	0	69.008*	8	2	3	3	
Dx: 4.311 Dm: SS/FOM: F ₃₀ =1000.(0003, 46)										45.097*	29	2	1	3						
										46.739*	23	3	1	1						
										46.908*	11	3	0	2						
Integrated intensities. K N O ₃ type. C.D. Cell: a=6.459,										49.340*	4	2	2	2						
b=8.835, c=5.226, a/b=0.7311, c/b=0.5915, S.G.=Pnam(62).										49.988*	2	2	0	4						
PSC: oP?. Mwt: 197.34. Volume[CD]: 298.18.										53.583*	2	0	3	1						

©1995 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

Anexo IV

38-1481										Wavelength= 1.5405981										*
Ba ₂ TiO ₄										2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l	
Barium Titanium Oxide										16.760*	5	0	1	1	49.418*	7	1	2	3	
										20.420*	11	1	2	0	49.827*	4	4	0	1	
										24.738*	8	2	1	0	50.729*	16	4	2	0	
										25.152*	31	1	2	1	51.560*	12	2	1	3	
Rad.: CuK α λ : 1.5405 Filter: Graph Mono. d-sp: Diffractometer										27.489*	21	2	0	1	51.856*	18	0	3	3	
Cut off: 17.7 Int.: Diffract. I/Icor.:										27.904*	12	1	3	0	52.031*	23	3	4	1	
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 2, 44 (1987)										28.791*	52	2	1	1	53.047*	3	4	2	1	
										29.289*	100	0	3	1	53.528*	1	3	3	2	
										31.570*	28	1	3	1	53.846*	2	2	2	3	
										32.386*	7	2	2	1	54.134*	9	1	5	2	
Sys.: Orthorhombic S.G.: Pnam (62)										33.963*	1	0	4	0	54.573*	4	4	3	0	
a: 7.8514(8) b: 10.5502(7) c: 6.1069(5) A: 0.7252 C: 0.5788										34.624*	16	2	3	0	55.666*	6	1	6	1	
α : β : γ : Z: 4 mp:										35.980*	17	1	4	0	56.757*	2	4	0	2	
Ref: Ibid.										36.208*	20	3	1	0	57.453*	2	4	1	2	
										37.684*	3	2	0	2	57.831*	3	2	8	0	
										38.648*	7	2	1	2	58.320*	3	2	5	2	
										38.989*	16	1	4	1	58.470*	3	1	4	3	
										39.195*	7	3	1	1	58.640*	1	3	1	3	
Dx: 5.208 Dm: SS/FOM: F ₃₀ =103.(0063, 46)										40.849*	11	1	3	2	58.700*	<1	3	4	2	
Color: Colorless										41.505*	25	2	2	2	59.611*	5	4	2	2	
Peak height intensity. The mean temperature of data										43.807*	3	3	3	0	59.779*	6	2	8	1	
collection was 25.7 C. CAS #: 12009-63-1. The sample was										44.250*	3	2	4	1	60.597*	5	0	0	4	
prepared by heating stoichiometric amounts of BaO and Ti O ₂										44.520*	9	1	5	0	60.737*	5	0	6	2	
at 800 C according to Ritter et al. (1). This compound when										45.347*	7	0	1	3	61.751*	<1	4	4	1	
cooled from high temperatures goes through a martensitic										45.405*	9	0	4	2	63.091*	6	4	3	2	
phase transition. $c(l_{obs}) = \pm 2$. A monoclinic polymorphic form										45.932*	12	2	3	2	63.201*	7	5	1	1	
of Ba ₂ Ti O ₄ has been reported by Bland (2) and by Morris et										48.949*	4	1	1	3	63.538*	3	0	7	1	
al. (3). Ritter et al. (1) reported that this form of Ba ₂ Ti O ₄ has										47.000*	5	1	4	2	64.299*	<1	3	8	0	
th β -K ₂ S O ₄ structure. Also called: barium orthotitanate.										47.195*	11	3	1	2	65.920*	8	2	6	2	
Tungsten, fluorophlogopite used as an internal stands. PSC:										47.495*	2	4	0	0	66.301*	2	3	6	1	
oP28. Mwt: 386.56. Volume[CD]: 492.97.										48.327*	3	4	1	0	67.096*	1	4	0	3	
										49.284*	6	2	5	0	67.746*	2	4	1	3	

2 θ Int h k l

67.985* 2 1 3 4

©1995 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

Anexo V

Tratamento Rietveld da Am 0 – 1,10Ba calcinada em 950°C (10 horas).

Tratamento Rietveld da Am 0 – 1,10Ba calcinada em 950°C (10 horas), submetida a um tratamento químico com moagem simultânea (LMS) em pH 5,0 (24 horas).

Tratamento Rietveld da Am 0 – 1,20Ba calcinada em 950°C (10 horas).

Tratamento Rietveld da Am 0 – 1,20Ba calcinada em 950°C (10 horas), submetida a um tratamento químico com moagem simultânea (LMS) em pH 5,0 (24 horas).

Tratamento Rietveld da Am 0 – 1,30Ba calcinada em 950°C (10 horas).

Tratamento Rietveld da Am 0 – 1,30Ba calcinada em 950°C (10 horas), submetida a um tratamento químico com moagem simultânea (LMS) em pH 5,0 (24 horas).