UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPT° DE QUÍMICA ANALÍTICA E FISICO-QUÍMICA

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE TITANATO DE BÁRIO ($BaTiO_3$) COM O USO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO (NaOH) E CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E REFINAMENTO DE ESTRUTURA PELO MÉTODO RIETVELD

Erandir Brasil da Silva
GRADUANDO EM QUÍMICA INDUTRIAL

Junho de 2008
Fortaleza-Ceará

Esta monografia foi submetida como parte dos requisitos exigidos para aprovação da disciplina de estágio supervisionado do curso de Química Industrial da Universidade Federal do Ceará.

Local de Estágio:
Laboratório de Raios-X (Departamento de Física - UFC)

ESTAGIÁRIO:
Erandir Brasil da Silva

ORIENTADOR DIDÁTICO-PEDAGÓGICO E PROFISSIONAL:
Dr° José Marcos Sasaki

BANCA EXAMINADORA (Professores):
Drº José Marcos Sasaki (Departamento de Física)
Antoninho Valentini (Departamento de Química Analítica e Físico-Química)
Cícero Pessoa de Moura (Departamento de Química Orgânica e Inorgânica)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, aos meus pais, ao meu irmão, a todos os meus amigos com quem convivi durante a graduação, em especial à Eulivana, Josiane, Joelma, Zilma, Girão, Núbia, Cristiano, Juliana, Tiago, Regileuda, Daniel, ao professor Wladimir Hernandez Flores, pelo apoio e algumas conversas de grande entusiasmo.

Ao professor José Marcos Sasaki, por toda sua orientação, compreensão e por ser o melhor exemplo de pessoa ética que conheço.

A todos os professores que contribuíram com minha formação.

Ao IC/CNPq, pelo apoio financeiro à pesquisa que participei.

Um agradecimento especial à Angela.

Obrigado a todos.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS 03

RESUMO 06

OBJETIVOS 07

LISTA DE FIGURAS 06

LISTA DE TABELAS E QUADROS 07

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO 10

1.1. TITANATO DE BÁRIO ($BaTiO_3$) 10

1.2. CERÂMICAS AVANÇADAS 12

1.2.1. Campos de Aplicação das Cerâmicas Especiais 13

1.2.2. Processos e Tecnologias de Fabricação 13

1.3. PIEZOELETRICIDADE 14

CAPÍTULO 2 – PRINCIPAIS MÉTODOS DE SÍNTESE 16

2.1. Método Pechini 16

2.2. Método Sol-gel 17

2.3. Método de Soluções Aquosas 17

2.4. Método de Síntese Hidrotérmica 18

2.5. Método de Síntese por Vapor Químico 18

CAPÍTULO 3 – Difração de raios-X 19

3.1. A produção de raios-X 19

3.2. A lei de Bragg 21

3.3. Fator de estrutura cristalino 22

3.4. Largura do pico de difração 23

CAPÍTULO 4

O MÉTODO RIETVELD DE REFINAMENTO DE ESTRUTURA 25

4.1. Cálculo da Intensidade de Cada Pico de Difração 26

4.1.1. Largura a Meia Altura (FWHM) 27

4.1.2. Fator de Estrutura 27

4.1.3. Critérios de Ajuste dos Padrões 28
4.2. Funções Perfis 29
4.3. Tamanho da Partícula – Equação de Scherrer 30
4.4. O gráfico Williamson-Hall 31

CAPÍTULO 5 – Metodologia Experimental 32
5.1. Os Reagentes 32
5.2. O Método 33
5.3. Preperação das Séries 35
5.3.1. Série 1 35
5.3.2. Série 2 35
5.3.3. Série 3 35
5.3.4. Série 4 35
5.4. O forno 36
5.5. Medidas de Difração de raios-X (DRX) 36
5.5.1. Condições experimentais das medidas de DRX 37

CAPÍTULO 6 – Resultados e discussões 39
6.1. Análise Termogravimétrica (TG) 39
6.2. Análise Térmica Diferencial (DTA) 41
6.3. Séries de estudo 43
6.3.1. série 1 43
6.3.2. Série 2 46
6.3.3. Série 3 49
6.3.4. Série 4 54
6.4. Fluorescência de raios-X 54
6.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) 55
CONCLUSÕES 56
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 57
PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS E ENCONTROS 61
PARECER DO ORIENTADOR **62**
ASSINATURAS **63**

RESUMO

Este trabalho trata da síntese de um material cerâmico policristalino e nanoparticulado, por uma metodologia simplificada, com uma seqüência de procedimentos que contribuem para obtenção de um material com pureza elevada, livre de contaminações e com propriedades melhoradas em relação ao composto produzido na forma mais conhecida.

Fora sintetizado um composto cerâmico de fórmula química $BaTiO_3$ conhecido como BTO, a partir de duas fontes de reagentes de titânio diferentes: O nitreto de titânio (TiN) e dióxido de titânio (TiO_2). Faz parte do trabalho, a caracterização do material obtido, por diversas técnicas, como análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA), difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X e refinamento de estrutura por método Rietveld.

OBJETIVOS

Esta pesquisa se desenvolveu visando a síntese de material cerâmico com alta pureza e que apresentasse tamanho de partícula da ordem de dezenas de nanômetros, bem como o desenvolvimento de um processo de obtenção desse material que otimize o uso de reagentes químicos e energia. É também objetivo desta pesquisa a utilização da técnica de difração de raios-X na determinação microestrutural das tensões e tamanho de partícula.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Célula unitária $BaTiO_3$ 11

Figura 3.1.– *Brehmsstrahlung* e radiação característica de um alvo de cobre 20

Figura 3.2. Produção de raios-X a nível atômico 20

Figura 3.3. Os níveis atômicos e as emissões referentes a cada transição 21

Figura 3.4. Difração dos feixes de raios-X por planos 22

Figura 3.5. Pico de um padrão de difração e sua largura a meia altura 24

Figura 5.1. Diagrama esquemático de preparação das amostras das séries 1 (TiN/3h) e 2 (TiN/tempo/700°C) 34

Figura 5.2. Diagrama esquemático de preparação das amostras das séries 3 (TiO_2/3h) e 4 (TiO_2/tempo/650°C) 34

Figura 5.3 – Difratômetro de raios-X a pó da marca Rigaku 37

Figura 5.4 – Geometria do difratômetro de raios-X 37

Figura 6.1. Análise Termogravimétrica 40

Figura 6.2. Análise Térmica Diferencial 42

Figura 6.3. Padrão de difração de $BaTiO_3$ calcinada a 700°C/3h 45

Figura 6.4. Gráfico de Williamson Hall para a amostra de 700°C/3h 46

Figura 6.5. Gráfico comparativo dos padrões de difração da série 2 48

Figura 6.6. Padrão de difração (calculado e experimental) da amostra monofásica cúbica de $BaTiO_3$ calcinada a 650°C/3h 50

Figura 6.7. Padrão de difração (calculado e experimental) da amostra calcinada a 900°C/3h 51

Figura 6.8. Detalhes ampliados da duplicação dos picos finais do padrão de difração do $BatiO_3$ das amostras das figuras 6.6 e 6.7 respectivamente 52

Figura 6.9. Pastilhas de $BaTiO_3$ sinterizadas 1100°C 53

Figura 6.10. série TiO_2 temperaturas: 600 °C, 650 °C, 700 °C, 750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C, respectivamente 53

Figura 6.11. Gráficos de Fluorescência de raios-X 55

Figura 6.12. MET 56

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1.1. Parâmetros estruturais da célula unitária do $BaTiO_3$ (PM3M) 11

Tabela 1.2. Parâmetros estruturais da célula unitária do $BaTiO_3$ (P4MM) 12

Tabela 6.1. Tamanho de partícula e concentração para a série TiN/3h 43

Tabela 6.2. Tamanho de partícula e concentração série TiN/tempo/700°C 47

Tabela 6.3. Tamanho de partícula / Concentração série TiO_2/3h 49

Tabela 6.5. Tamanho de partícula e concentração série TiO_2/tempo/650°C 54

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A síntese de materiais cerâmicos com propriedades ferroelétricas tem sido intensamente estudada por diversos fatores, desde sua aplicabilidade como componente na indústria da microeletrônica, na produção de transistores e principalmente de capacitores por possuir alta constante dielétrica, até na produção de peças para equipamentos sofisticados como de instrumentação científica (suporte para agulhas de microscópios eletrônicos de varredura) ou da indústria aeroespacial.

Para a obtenção de uma cerâmica de propriedades Piezelétrica e Ferroelétrica, entre outras, o composto é formado por uma associação entre os óxidos de um metal alcalino terroso e de um metal de transição interna, sendo por isto denominado um óxido misto ou composto ($BaTiO_3$).

1.1. TITANATO DE BÁRIO

Titanato de bário ($BaTiO_3$) é até o presente momento o material ferroelétrico mais extensivamente investigado. Ele é extremamente interessante do ponto de vista dos cientistas do estado sólido, pelo fato de sua estrutura ser tão simples quanto à de qualquer outro ferroelétrico conhecido. Oferecendo ótima promessa para um melhor entendimento do fenômeno ferroelétrico. Ele também é interessante do ponto de vista de aplicações práticas, porque é muito estável química e mecanicamente. O BTO exibe propriedades ferroelétricas na temperatura ambiente e acima desta e finalmente pode ser facilmente preparado e usado na forma de cerâmica policristalina.

As propriedades dielétricas anômalas do titanato de bário foram, de fato, descobertas em espécimes cerâmicas através de estudos realizados independentes, por volta de 1943, por Wainer e Salomon nos EUA., Ogawa no Japão, e Wul e Goldman na Rússia. A atividade ferroelétrica do $BaTiO_3$ foi reportada em 1945-1946 por Von Hippel et al. [VON HIPPEL et al., 1946] e independentemente por Wul e Goldman [WUL e GOLDMAN, 1946]. Desde então, uma porção muito considerável de extensiva literatura concernente à ferroeletricidade do titanato de bário tem envolvido investigações de espécimes policristalinos.

A temperatura de Curie do $BaTiO_3$ é cerca de 120°C. A simetria da fase não-polar é cúbica (grupo espacial PM3M) [, sendo centrosimétrica e não piezelétrica. Esta fase tem uma estrutura do tipo da perovskita JONA e SHIRANE, 1992]. Esta estrutura é comum para uma larga família de compostos com a fórmula geral ABO_3, que é representada na natureza pelo mineral $CaTiO_3$, chamado Perovskita suas características cristalográficas são mostradas na tabela 1.1. Na figura 1.1 [Encyclopdia Britannica, 1997] é mostrada a célula unitária do $BaTiO_3$:

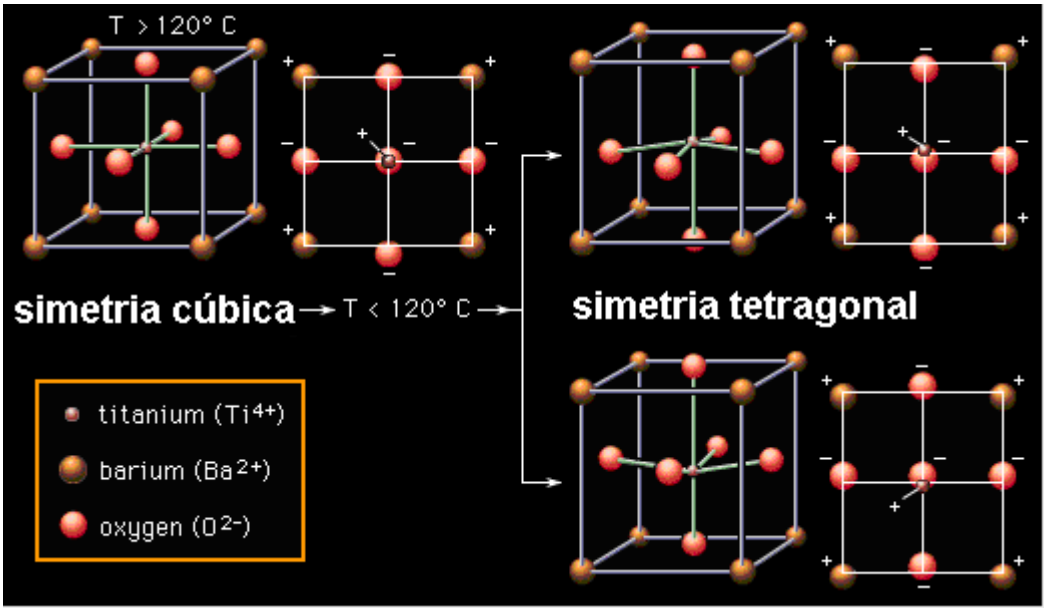


Figura 1.1. Célula unitária $BaTiO_3$

Tabela 1.1. Parâmetros estruturais da célula unitária do $BaTiO_3$ (PM3M)

a = 4.0177(3) Å , α=90.0° , Z = 1 , V = 63.8 $Å^3$

	X	y	z
Ba	0.0	0.0	0.0
Ti	0.5	0.5	0.5
O	0.5	0.5	0.0

A simetria da fase polar, isto é, a fase abaixo 120°C, é tetragonal, com grupo espacial P4MM. A rotação do eixo exibe a direção polar identificada com o eixo tetragonal c. Este eixo permanece paralelo à direção de uma das direções do cubo original (100). A célula unitária tetragonal resulta da seguinte distorção da célula cúbica original: uma das

extremidades do cubo é alongada para se tornar o eixo c e as duas outras são comprimidas para se tornar o eixo a.

Tabela 1.2. Parâmetros estruturais da célula unitária do $BaTiO_3$ (P4MM)

a = b = 3.9910 (3) Å c = 4.0352 (3) Å , α=90.0° , Z = 1 , V = 64.27 $Å^3$

	X	y	z
Ba	0.0	0.0	0.0
Ti	0.5	0.5	0.5203
O	0.5	0.5	- 0.2580
O	0.5	0.0	0.4877

A fase tetragonal do titanato de bário tem sido principal objeto das investigações pertinentes a este cristal, por ser esta fase estruturalmente simples e também estável a temperatura ambiente os valores de seus parâmetros cristalográficos são mostrados na tabela1.2 [JONA e SHIRANE, 1992].

1.2. CERÂMICAS AVANÇADAS

Dentre os elementos que compõem a moderna Ciência e Engenharia dos Materiais - Composição e Estrutura, Síntese e Processamento, Propriedades e Desempenho -, a Síntese e Processamento é o elemento básico para a produção de novos materiais com novas propriedades e desempenho, bem como de produtos de alta qualidade e baixo custo, sendo, portanto, um determinante crucial de produtividade industrial e, conseqüentemente, da competitividade internacional.

Guardadas as devidas proporções quando comparado com os países desenvolvidos, o Brasil possui uma razoável base científica e tecnológica no campo da Ciência e Engenharia de Materiais e em áreas correlatas.

O sinergismo entre o desenvolvimento tecnológico, necessidades econômicas e fatores ambientais vem causando uma grande mudança na utilização de materiais. Esta mudança é no sentido de se substituir materiais tradicionais da indústria, principalmente os metais, por outros que tenham um desempenho melhor a um custo menor. Os materiais candidatos para

esta substituição são plásticos, cerâmicos, e os seus compósitos. Dentre os materiais estruturais, os cerâmicos especiais (Si_3N_4, SiC, Al_2O_3, ZrO_2, $BaTiO_3$) são o maior dos desafios, pois sua estatística de comportamento introduz uma alta complexidade nos projetos e no desenvolvimento destes materiais.

1.2.1. Campos de Aplicação das Cerâmicas Especiais

Embora, em geral, os produtos cerâmicos especiais sejam de dimensões reduzidas, constituem-se, na maioria das vezes, em componentes fundamentais para a viabilização de produtos e equipamentos de alta tecnologia.

Em função das características intrínsecas dos materiais cerâmicos, como reduzida densidade, baixa condutividade térmica, alta resistência à corrosão e à abrasão e a capacidade de suportarem altas temperaturas sem se deformarem, além de outras características específicas presentes em alguns desses materiais (supercondutividade, condutividade iônica, propriedades nucleares, etc.), a utilização desses materiais tem crescido de forma surpreendente em uma infinidade de aplicações nas mais diversas áreas do conhecimento humano. Este crescimento é fruto dos avanços do conhecimento científico e tecnológico no campo da ciência e engenharia dos materiais ocorridos nas últimas décadas.

Merecem destaque especial as aplicações no campo da energia, como os combustíveis para reatores nucleares, os elementos moderadores e os materiais para reatores a fusão, os componentes de motores automotivos, que aumentam o rendimento e propiciam a utilização de combustíveis menos nobres, palhetas de turbinas, componentes de foguetes, ferramentas para corte de alta velocidade, implantes ósseos e dentários, brackets dentários, materiais de alta resistência à abrasão, como os guia-fios na indústria de tecelagem, refratários especiais, componentes eletro-eletrônicos e, ainda, em produtos de consumo popular como facas, tesouras e equipamentos esportivos.

1.2.2. Processos e Tecnologias de Fabricação

As propriedades das cerâmicas especiais, bem como dos demais materiais, são fundamentalmente influenciadas pela qualidade das matérias primas a partir das quais as mesmas são fabricadas e pela microestrutura final. Assim sendo, qualquer tentativa de controle das propriedades de um produto deve passar pelo entendimento das propriedades

básicas dos materiais, bem como pelo processo de fabricação durante o qual a microestrutura final se desenvolve.

Os produtos classificados como sendo cerâmicas especiais são elaborados, em sua grande maioria, a partir de insumos que necessitam de um rigoroso controle, tanto no processo de obtenção do pó, para garantir características importantes (pureza e granulometria), quanto durante a conformação e tratamento térmico destes insumos em peças e produtos finais (sinterização). Os materiais são elaborados visando a obtenção de propriedades que atendam a usos específicos.

O sucesso e a comercialização das cerâmicas especiais de alto desempenho dependem basicamente de dois fatores: a qualidade e baixo custo dos insumos (pós, aditivos, etc.) e o aperfeiçoamento dos métodos de processamento. A capacidade de se encontrar formas eficientes de produção de materiais resistentes, especialmente de formas complexas e com seções espessas, é essencial para atender à demanda do mercado e a diversidade de produtos demandados [TECMAT, disponível em: http://www.techmat.com.br/materiais.htm, acesso em: 14:00hs de 04/04/2007].

1.3. PIEZOELETRICIDADE

O fenômeno conhecido como "piezeletricidade" foi descoberto há mais de cem anos pelos irmãos Pierre e Jaques Curie. O primeiro trabalho sobre esse assunto foi apresentado em 1880 [CURIE AND CURIE, 1880a] e [CURIE AND CURIE, 1880b] e tratava do efeito piezelétrico direto. Logo após em 1881, o efeito piezelétrico inverso foi reportado [LIPPMAN, 1881]. O centenário do descobrimento deste efeito foi comemorado com uma edição especial da revista Ferroelectrics [FERROELECTRICS, 1982]. Esta edição traz 68 papers [sobre piezeletricidade]. Atualmente, pesquisas básicas e aplicações tecnológicas relacionadas à piezeletricidade continuam atraindo a atenção de muitos pesquisadores [LANG, 1990], [LANG, 1993], e aplicações práticas do efeito podem ser encontradas em diversas áreas, fazendo uso tanto do efeito direto como do inverso. O efeito inverso é utilizado em todos os dispositivos que empregam osciladores ou ressonadores piezelétricos. Quando um cristal piezelétrico é cortado em convenientes formas e tamanho, ele apresenta certas freqüências naturais de vibração.

Quando um campo elétrico alternado, tendo a mesma freqüência de vibração do material, for então aplicado, a expansão e contração causada pelo campo irá colocar o cristal em ressonância com uma freqüência bem definida. O cristal de quartzo é um material que

exibe esse comportamento, sendo por isso comumente utilizado como controlador de freqüência em rádio-transmissão. Controladores de freqüência são muito utilizados em telefonia. Essa é apenas uma das aplicações tecnológicas do efeito piezelétrico, dentre as muitas que existem.

Piezeletricidade é uma das propriedades básicas de grande parte dos cristais, cerâmicas, polímeros e cristais líquidos. Existem várias maneiras de se descrever o efeito, a definição mais comum é a de que "um material é considerado piezelétrico se a aplicação de uma tensão mecânica causa o desenvolvimento de um deslocamento elétrico interno". Este deslocamento se manifesta como uma polarização elétrica interna ou através do aparecimento de cargas elétricas na superfície do material. O efeito piezelétrico está intimamente relacionado à simetria dos cristais, e é condição primordial para o seu aparecimento, que o material não apresente centro de simetria. De todas as classes cristalinas, apenas os representantes centrossimétricos não podem apresentar o efeito [NYE, 1957]. Praticamente todas as outras classes exibem algum efeito piezelétrico diferente de zero, embora às vezes este efeito seja muito pequeno. Assim, quando um cristal está sob a influência de um efeito externo, como uma tensão, tração uniforme, um campo elétrico estático ou de baixa freqüência, deformações são produzidas nesse cristal. Essas deformações dependem da simetria do cristal e da direção na qual o efeito é aplicado, enquanto que a magnitude dessas deformações depende do valor da constante piezelétrica correspondente. No caso da aplicação de um campo elétrico, o efeito é bastante conhecido e recebe o nome de Efeito Piezelétrico Inverso.

CAPÍTULO 2

PRINCIPAIS MÉTODOS DE SÍNTESE

A obtenção de nanopartículas de $BaTiO_3$ tem sido muito estudada por diversos métodos, a seguir faz-se um breve resumo desses métodos:

2.1. Método Pechini

A técnica do complexo polimérico, conhecida originalmente como método Pechini, consiste em uma síntese que possibilita a obtenção de óxidos muito puros. Este processo originado por Pechini [PECHINI, Patent N° 3.330697, 1967] nos anos 60, envolve a propriedade de certos ácidos fracos (ácidos carboxílicos) para formar ácidos polibásicos quelantes com vários cátions de elementos como Ti, Zr, Cr, Mn, Pb etc. Estes quelatos passam por um processo de poliesterificação quando aquecidos em álcool polihidróxi, com a formação de uma resina de poliéster. Como os íons são imobilizados nessa resina, evita-se que haja segregação de metal durante o processo. O mais relevante, nesse processo, é a obtenção de um precursor polimérico homogêneo composto de moléculas poliméricas ramificadas, em que os cátions estão uniformemente distribuídos [KAKIHANA, 1996], com a mesma estequiometria de metais dos óxidos finais [LESSING, 1989]. [OLIVEIRA, 2003] Preparou e caracterizou, aplicando método Pechini, nanopartículas de titanato de lítio e zinco dopado com níquel. Este método apresenta vantagens interessantes em relação a outros métodos de síntese por ser de simples preparação e permitir a obtenção de óxidos mistos de pureza muito elevada. Embora este método possibilite a obtenção de partículas muito pequenas ele tem algumas desvantagens, como o uso de substâncias tóxicas, que pode provocar a evolução de vapores danosos à saúde, sendo passíveis de inalação pelo manipulador, essa desvantagem dos compostos de alcóxidos, encarece demasiado o método.

2.2. Método Sol-gel

O interesse pelo método sol-gel para produção de materiais cerâmicos teve início na metade do século 19 com os estudos dos pesquisadores [EBELMEN, 1846] e [GRAHAM, 1864], sobre géis a base de sílica, entretanto longos períodos de secagem dos géis eram necessários, o que desmotivou o interesse tecnológico. Apenas em 1939 a indústria alemã Schott Glaswerke [GEFFEKEN e BERGER, German Patent 736411 (May 6, 1939)] reconheceu que os alcóxidos metálicos poderiam ser usados em escala industrial na formação de camadas delgadas de óxidos com propriedades ópticas capazes de alterar a refletância e absorção dos substratos sobre os quais os óxidos são formados.

Nos anos 50 e 60, [ROY, 1969], uso-se o método sol-gel para sintetizar um grande número de cerâmicas a base de óxidos envolvendo os elementos químicos Al, Si, Ti e Zr, que não podiam ser obtidas pelos métodos tradicionais de produção de cerâmicas, reconhecendo assim o potencial do processo sol-gel para o alcance de altos níveis de homogeneidade em géis coloidais. Na década de 70 foi grande o aumento nas aplicações do processo sol-gel nas mais diversas áreas da tecnologia, [DISLICH, 1971] e [LEVENE e THOMAS, U.S. Paternt 3,640,093, 1972] provaram a viabilidade de preparar vidros multicomponentes usando esse método. No final da década, após demonstração de [YOLDAS, 1975] e [YAMANE et al., 1979] que monocristais podiam ser produzidos através da secagem cuidadosa de géis, vários grupos de pesquisas aplicaram o processo sol-gel na produção de corpos monocristalinos de sílica usados como pré-fôrmas na fabricação de fibras ópticas.

Na década de 70, [MACKENZIE, 1988] enfatiza que cerâmicas e vidros deixaram de ser materiais convencionais e passaram a ser considerados “materiais da era espacial”. Atualmente aspectos gerais do processo sol-gel já são conhecidos e muitas pesquisas aplicam com sucesso o método.

2.3. Método de Soluções Aquosas

Esse método se baseia na síntese de partículas por meio de banhos resfriados, contendo substâncias como o peróxido de hidrogênio, amônia e um composto óxido de titânio, e conseguinte adição de nitrato de Bário, findando com uma calcinação, obtendo tamanhos de partícula próximos de 15nm. [PENG e CHEN, 2003].

2.4. Método de Síntese Hidrotérmica

Este método se baseia na síntese em uma solução colocada em um reator hidrotérmico e posteriormente filtrada em um filtro especial, com poros de cerca de aproximadamente 500 nm, depois essas partículas são concentradas e deixadas no reservatório do filtro onde foram recolhidas a 60°C por um dia, e deste modo obtém-se partículas com tamanhos da ordem de 20-100 nm, com um rendimento de 90 % em peso de $BaTiO_3$ [ABDULAGATOV et al., 2005].

2.5. Método de Síntese por Vapor Químico

Nesse método é utilizado isopropóxido de titânio ($Ti(OiPr)_4$,>95 % pureza) e uma fonte de bário ($Ba(DPM)_2$, 98 % pureza) para preparação do $BaTiO_3$ na forma de filme fino por uma deposição de vapor químico de metal. $Ti(OiPr)_4$ é aquecido a 293 K, e na forma de vapor sob pressão de cerca 3.6 Pa, é colocado a reagir com $Ba(DPM)_2$ aquecido a cerca de 493 K, e o vapor resultante sob pressão de 4.8 Pa é pulverizado em um substrato especial para formação das partículas de $BaTiO_3$ com tamanhos estimados por microscopia de Transmissão de 15 nm [SUZUKI e KIJIMA, 2004].

CAPÍTULO 3

3.1. Produção de raios-X

Os raios-X são emissões eletromagnéticas de alta energia. Seu comprimento de onda varia de 0,05 Å(angtröns) até centenas de angströns. A energia dos fótons é de ordem de keV (kilo elétron-volt). Como toda energia eletromagnética de natureza ondulatória, os raios-X sofrem interferência, polarização, refração, difração, reflexão, entre outros efeitos. Embora de comprimento de onda muito maior, sua natureza eletromagnética é idêntica à da luz visível. Os raios-X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão W.C.Röntgen, isto ocorreu quando Röntgen estudava o fenômeno da luminescência produzida por raios catódicos num tubo de Crookes [CULLITY, 1978].

O dispositivo que gera raios-X é chamado de tubo de Coolidge. Onde ocorre a produção de raios-X com o aquecimento de um cátodo que gera um fluxo de elétrons de alta energia, que são acelerados por uma grande diferença de potencial. Ao serem acelerados, os elétrons ganham energia e são direcionados contra um alvo, ao atingi-lo são bruscamente freados. A brusca desaceleração de uma carga eletrônica gera a emissão de um pulso de radiação eletromagnética. Num difratômetro convencional, como o que foi utilizado neste trabalho, são produzidos raios-X com vários comprimentos de onda, sendo que dois comprimentos de onda, Kα (1 e 2) e Kβ são os mais intensos (Figura 3.1). Na Figura 3.1 é mostrado um gráfico da intensidade relativa versus comprimento de onda da radiação emitida por um difratômetro de raios-X que utiliza um alvo de cobre, como o que foi utilizado neste trabalho. Observam-se dois picos mais intensos: o da radiação Kα e o da radiação Kβ ($\lambda = 1{,}39221$ Å).

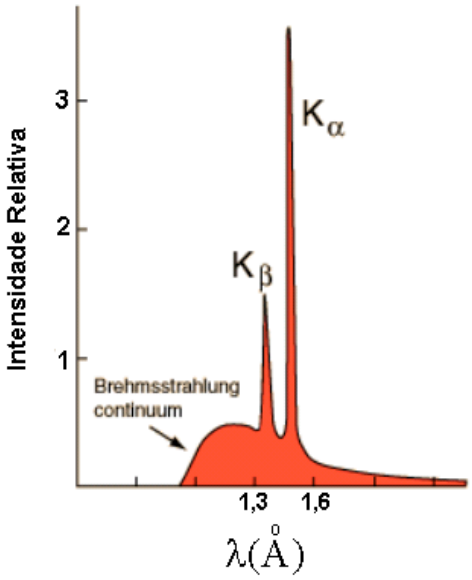


Figura 3.1. – *Brehmsstrahlung* e radiação característica de um alvo de cobre

As formas de colisão do feixe eletrônico no alvo se dão em diferentes níveis energéticos devido às variações das colisões ocorridas. Como existem várias formas possíveis de colisão, devida angulação de trajetória, o elétron não chega a perder a totalidade da energia adquirida num único choque. A energia dessa colisão (cerca de 10^4 eV) é capaz de arrancar um elétron da camada mais interna gerando uma vacância que será ocupada por outro elétron de um nível superior (Figura 3.2). [MICHETTE E BUCKLEY, 1993].

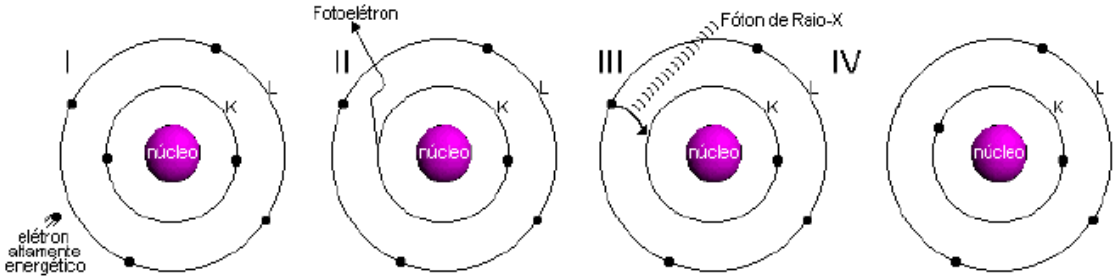


Figura 3.2. Produção de raios-X a nível atômico

Diferentes transições eletrônicas geram espectros característicos, ou seja, dependendo da camada onde é extraído o elétron tem-se linhas de emissão de raios-X diferentes K_α, K_β, K_γ, ... Os raios-X são resultantes da radiação eletromagnética proveniente dessa transição. Na Figura 3.3 são mostrados os níveis atômicos de energia e as emissões de radiação referentes a cada transição.

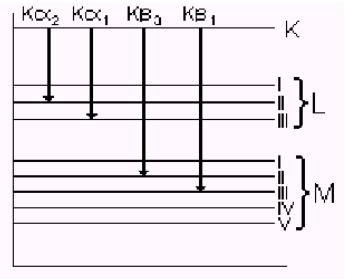


Figura 3.3. Os níveis atômicos e as emissões referentes a cada transição

Outra forma de obtenção dos raios-X é através de um acelerador síncroton, equipamento grande que usa campos magnéticos para acelerar elétrons em velocidades próximas à da luz, quando são desacelerados os elétrons produzem raios-X em diversos comprimentos de onda.

3.2. A Lei de Bragg

Os raios-X são ondas electromagnéticas de comprimento de onda da mesma ordem de grandeza do espaçamento dos átomos em uma rede cristalina. Este é um aspecto muito importante, pois torna possível a observação do fenômeno da difração e a obtenção de informação sobre o material que difrata a radiação. No caso de um cristal, a difração é feita pelos átomos da rede cristalina. A radiação difratada é, no entanto, mais intensa segundo determinadas direções. A lei de Bragg estabelece essas direções utilizando simplesmente o princípio de interferência construtiva. Bragg estabeleceu uma relação entre o ângulo, no qual os raios-X são refletidos, e o comprimento de onda desses raios-X.

Um feixe monocromático de determinado comprimento de onda (λ) que incide sobre um cristal constituído por planos paralelos de átomos arranjados periodicamente no espaço, a um ângulo θ, conhecido como ângulo de Bragg, faz com que os elétrons do átomo desse cristal sejam excitados e vibrem na mesma freqüência dos raios-X incidentes. Ocorre que o feixe difratado também formará com os planos do cristal um ângulo θ, conseqüentemente todos os feixes difratados irão sair paralelos entre si (figura 3.4). Para que os feixes difratados sofram interferência construtiva, é preciso que a diferença entre os caminhos percorridos pelos feixes de raios-X seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda.

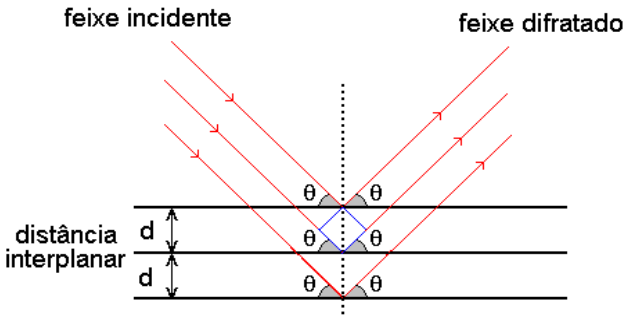


Figura 3.4. Difração dos feixes de raios-X por planos

Surge dessa condição de interferência construtiva uma equação que é chamada de lei de Bragg:

$$n\lambda = 2dsen\theta, \qquad (3.1)$$

onde θ corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal, **d** é a distância entre os planos de átomos e **n** a ordem de difração (deve ter um valor inteiro para interferência ser construtiva).

3.3. Fator de Estrutura Cristalino

Quando as três equações de Laue são satisfeitas [AZÁROFF e BUERGUER, 1958], o vetor $\frac{\vec{S}-\vec{S}_o}{\lambda}$ coincide com o vetor da rede recíproca $\vec{H}_{hkl}$. Logo poderemos escrever o fator de estrutura como:

$$F = \sum_n f_n \exp\left[2\pi i \frac{\left(\vec{S}-\vec{S}_o\right)}{\lambda}\cdot\vec{r}_n\right] = \sum_n f_n \exp\left[2\pi i \vec{H}_{hkl}\cdot\vec{r}_n\right], \qquad (3.2)$$

onde f_n é o fator de espalhamento atômico

O vetor $\vec{r}_n$ do n-ésimo átomo dentro da célula unitária pode ser definido:

$$\vec{r}_n = x_n\vec{a} + y_n\vec{b} + z_n\vec{c}, \qquad (3.3)$$

onde x_n, y_n e z_n são as coordenadas fracionárias da célula unitária e $\vec{a}$, $\vec{b}$ e $\vec{c}$ são os eixos cristalinos. Sabendo que o vetor da rede recíproca é definido por:

$$\vec{H}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad . \tag{3.4}$$

Substituindo essas duas expressões (3.3) e (3.4) em (3.2), obtém-se:

$$F_{hkl} = \sum_n^N f_n \exp[2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)]. \tag{3.5}$$

Esta expressão mostra que a magnitude depende somente da disposição relativa dos N átomos na célula unitária e de seus respectivos fatores de espalhamento atômico f_n.

Pode-se notar que o fator de estrutura é normalmente uma quantidade complexa tendo uma magnitude e um ângulo de fase. Como a intensidade difratada é proporcional a $F^2 = F.F^*$, experimentalmente, é possível determinar a amplitude F do fator de estrutura, mas não é possível determinar a fase.

3.4. Largura do Pico de Difração

A intensidade de um pico de difração é dada por:

$$I_p \approx I_e F^2 m^2 \exp\left[-\frac{\pi}{\lambda}(\varepsilon D \cos\theta)^2\right], \tag{3.6}$$

onde ε é um pequeno desvio angular, $D = \sqrt{m_1^2 a^2 + m_2^2 b^2 + m_3^2 c^2}$ é o diâmetro de um determinado monocristal, $m = m_1 \times m_2 \times m_3$ é o número total de células unitárias e m_1, m_2 e m_3 é tal que $m_1\vec{a} + m_2\vec{b} + m_3\vec{c}$ define o vetor com origem em um dos vértices do monocristal.

Observa-se que a intensidade do pico na expressão (3.6) será máxima quando ε = 0, sendo ε a largura do pico a meia altura do pico, ou seja,

$$I_{p_{máx}} = I_{p_{\varepsilon=0}} \approx I_e F^2 M^2 \quad . \tag{3.7}$$

A medida da largura de um pico de difração, no ponto onde a intensidade cai para a metade de seu valor máximo, é chamada de *"full width at half-maximum"* (FWHM*)* ou simplesmente de largura a meia altura ("*half width"* - $\varepsilon_{½}$). Determinando a intensidade nos pontos onde $\varepsilon = \varepsilon_{½}$ e $\varepsilon = 0$, podemos obter uma relação entre a largura a meia altura e o tamanho de partícula D.

$$\frac{I_{p_{\varepsilon_{½}}}}{I_{p_{\varepsilon=0}}} \approx \exp\left[-\frac{\pi}{\lambda^2}\varepsilon_{½}^{2}D^2\cos^2\theta\right] \approx \frac{1}{2} \quad . \tag{3.8}$$

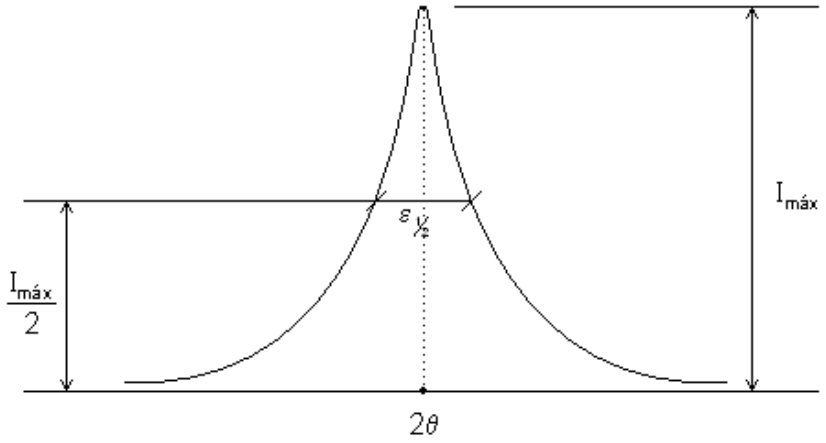


Figura 3.5. Pico de um padrão de difração e sua largura a meia altura

Logo a largura a meia altura será dada por:

$$\varepsilon_{1/2} \cong \left(\frac{\ln 2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{\lambda}{D\cos\theta} \cong \frac{1}{2}\frac{\lambda}{D\cos\theta} \quad . \tag{3.9}$$

Essa equação fornece o valor da largura à meia altura do pico de difração em função do diâmetro D da partícula, uma relação inversa, para uma determinada reflexão, picos largos são indícios de pequenos diâmetros de partícula. Segundo Azároff e Buerger [AZÁROFF e BUERGUER, 1958], a largura a meia altura FWHM é dada por:

$$2\varepsilon_{1/2} = \frac{k\lambda}{D\cos\theta} \quad , \tag{3.10}$$

onde k é uma constante de proporcionalidade que irá depender do tipo de reflexão utilizada para, por exemplo, o cálculo do tamanho da partícula D.

CAPÍTULO 4

O MÉTODO RIETVELD DE REFINAMENTO DE ESTRUTURA

O método Rietveld, é o método de resolução de estrutura utilizado nesta pesquisa para caracterização. É um método muito conceituado e de grande confiabilidade. Inicialmente o método foi aplicado por Rietveld [RIETVELD, 1967], daí o nome método Rietveld, na difração de nêutrons para determinar e refinar estruturas cristalinas. O próprio Rietveld sugeriu que o método poderia ser usado com dados de difração de raios-X, essa adaptação foi feita anos depois pelos pesquisadores Mackie e Young [MACKIE E YOUNG, 1975]. Em 1977 foram publicadas as primeiras aplicações usando dados de difração de raios-X [MALMROS e THOMAS, 1977], [YOUNG et. al. 1977], [KHATTAK e COX, 1977].

Com o método podem-se refinar parâmetros de estruturas cristalinas, usando para isso, dados de difração de raios-X ou de nêutrons. O refinamento de forma simplificada consiste no ajuste dos parâmetros estruturais de um determinado material cristalino a partir de um padrão de difração da amostra. O padrão de difração observado deve ser obtido num processo de varredura passo-a-passo com incremento 2θ constante.

Segundo Young [YOUNG, 1993], o modelo estrutural adotado por Rietveld trabalha com parâmetros estruturais e instrumentais. Parâmetros estruturais são aqueles que compõem a estrutura cristalina: coordenadas atômicas (x,y,z) na célula unitária, vibração térmica, densidade ocupacional das posições atômicas, dimensões (a,b,c) da célula unitária e ângulos (α,ß,γ) entre os vetores. Os parâmetros instrumentais são parâmetros do perfil das reflexões (largura das reflexões, assimetria e forma), parâmetros globais que engloba o comprimento de onda (α1, α2) e o zero da escala 2θ,parâmetros de background, parâmetros da intensidade (fator de escala responsável pelo ajuste da intensidade de todas as reflexões do padrão de difração calculado com o observado) e parâmetro de correção da orientação preferencial dos cristalitos da amostra. Esses parâmetros permitem calcular através de um algoritmo um padrão de difração modelo adequado à fase que pretendemos estudar, isso é feito variando os parâmetros de forma que a soma das diferenças entre a intensidade observada e a calculada, elevada ao quadrado atinja um valor mínimo. O método matemático utilizado é o método dos mínimos quadrados. Este método precisa previamente dos dados da estrutura cristalina para toda a fase envolvida na mistura. Esse processo só tornou-se viável na década de 60 com o

desenvolvimento de sistemas computadorizados mais confiáveis, mas nos últimos anos ocorreram avanços bastante significativos.

Através do método Rietveld podem-se extrair informações estruturais da fase cristalina, importantes como: parâmetros de rede, fator de ocupação, concentração e a largura de pico a meia altura (FWHM) entre outros.

Existem vários programas que aplicam o método Rietveld, nesse trabalho usamos o software DBWS-9807a [YOUNG et al., 2000]**,** elaborado na linguagem de programação Fortran IV. Este programa é utilizado para fazer a análise Rietveld a partir de dados coletados com um difratômetro de raios-x com fendas fixas na geometria "Bragg-Brentano" operando em modo "step-scan" ou continuo com um ou dois comprimentos de onda fixos ($K\alpha_1$ e $K\alpha_2$).

4.1. Cálculo da Intensidade de Cada Pico de Difração

A intensidade considerando a contribuição de apenas um pico de Bragg(K) dentro de um intervalo 2θ é dada pela seguinte expressão:

$$I_{i(caLc)} = s \cdot A \cdot E \cdot L_k \left|F_k\right|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k + I_{i(back)} . \qquad (4.1)$$

Mas como pode ocorrer superposição de picos devemos considerar todos os pontos nessas regiões, para isso a intensidade deve ser:

$$I_{i(caLc)} = s \cdot A \cdot S_r \cdot E \cdot \sum_k L_k \left|F_k\right|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k + I_{i(back)} , \qquad (4.2)$$

Na qual:

s – é o fator de escala;

k – representa os índices de Miller (h k l) para cada reflexão Bragg;

L_K – contém os fatores de Lorentz's: polarização e multiplicidade;

F_K – é o fator de estrutura para a K-ésima reflexão Bragg;

$\Phi(2\theta_i - 2\theta_K)$ – é a função perfil da reflexão;

P_K – é a função orientação preferencial;

$I_{i(back)}$ – é a intensidade do "background" para o i-ésimo ponto.

Entretanto, para os nossos propósitos, os fatores A, S_r e E não foram aplicados.

4.1.1. Largura a Meia Altura (FWHM)

Segundo Caglioti et al. [CAGLIOTI et al., 1958], a largura do pico a meia altura (FWHM ou H_k) varia de acordo com 2θ devido tanto às condições experimentais quanto às características físicas das amostras (tamanho de cristalito, microdeformação da rede e falhas de empilhamento). A função que se ajusta melhor é:

$$H_k^{\,2} = U \cdot \tan^2\theta + V \cdot \tan\theta + W, \qquad (4.3)$$

onde U, V e W são parâmetros refináveis.

Os valores dos parâmetros U, V e W foram obtidos do refinamento da amostra padrão de hexa-borato de lantânio (LaB_6), esse material foi escolhido como padrão porque apresenta partículas grandes (cerca de 9 μm), uniformes e livres de deformações. Pela equação de Scherrer(3.22) partículas com tamanho muito grande resultarão numa largura muito pequena para os picos de difração, no caso da amostra de LaB_6, a largura do pico de difração terá a contribuição somente da divergência do feixe incidente.

4.1.2. Fator de Estrutura

O fator de estrutura é a função de onda dos raios-X "refletidos" pelo plano (hkl) de uma cela unitária do cristal. O seu módulo fornece a razão da amplitude da radiação espalhada pelo plano (hkl) de uma cela unitária, pela radiação espalhada por um único elétron nas mesmas condições. Sua expressão pode ser escrita da seguinte forma:

$$F_K = F_{hkl} = \sum_{n=1}^{N} N_n . f_n . \exp\left[-\frac{B \cdot \sin^2\theta}{\lambda^2}\right] . \exp\left[2\pi i\left(h.x_n + k.y_n + l.z_n\right)\right], \qquad (4.4)$$

sendo:

N_n é o fator de ocupação para o n-ésimo sítio atômico;

x_n, y_n e z_n são coordenadas fracionárias com relação a origem da célula unitária;

f_n são fatores de espalhamento atômicos;

λ é o comprimento de onda da radiação de raios-x;

B é o parâmetro térmico (isotrópico ou anisotrópico) refinável que compõe o fator de Debye-Waller.

4.1.3. Critérios de Ajuste dos Padrões

Alguns critérios são usados para avaliar o refinamento, a escolha de um critério depende do fator mais representativo de sua amostra. Podem-se citar os seguintes critérios:

$$\text{R – fator de Estrutura = R-F} = \frac{\sum_k \left| (F_{k(obs)})^{1/2} - (F_{k(calc)})^{1/2} \right|}{\sum_k (F_{k(obs)})^{1/2}}, \qquad (4.5)$$

$$\text{R – fator de Bragg = R-B} = \frac{\sum_k \left| (I_{k(obs)}) - (I_{k(calc)}) \right|}{\sum_k I_{k(obs)}}, \qquad (4.6)$$

$$\text{R – padrão = R-P} = \frac{\sum_k \left| I_{i(obs)} - I_{i(calc)} \right|}{\sum_k I_{i(obs)}} \quad , \qquad (4.7)$$

$$\text{R – peso-padrão} = R-WP = \sqrt{\frac{\sum_i w_i \left(I_{i(obs)} - I_{i(calc)} \right)^2}{\sum_i w_i \left(I_{i(obs)} \right)^2}} \quad , \qquad (4.8)$$

$$\text{R – esperado = R-E} = \sqrt{\frac{N-P}{\sum_i w_i \left(I_{i(obs)} \right)^2}} \quad , \qquad (4.9)$$

, onde: I_k é a intensidade da k-ésima reflexão de Bragg, N é o número de pontos experimentais e P é o número de parâmetros ajustados, $I_{i(obs)}$ é a intensidade observada, $I_{i(calc)}$ é a intensidade calculada, w_i - é o peso para cada ponto medido.

Como a expressão do fator R-WP envolve a minimização da soma em todo o padrão de difração dos quadrados da diferença das intensidades observados e calculados, ele é o fator de

confiança que iremos acompanhar durante o refinamento, isso na prática é visto com a redução do valor do R-WP, quando esse valor se estabiliza significa que a convergência foi alcançada.

4.2. Funções Perfis

O método Rietveld usa uma função distribuição para ajustar a forma ou o perfil dos picos de difração, ou seja, a intensidade dos picos é distribuída sobre essa "função perfil de distribuição", essa função é conhecida como função de perfil. Existem várias funções de perfil e a escolha da função depende das características do equipamento e da fonte de radiação.

Segundo Voight [VOIGHT, 1912], a forma de um pico de difração pode ser descrita por uma convolução de uma função de Gauss com uma função de Lorentz, ou seja, pode ser descrita por uma função de Voight, mas essa função serve adequadamente para ajustar um pico de Bragg quando não existe uma distribuição bimodal de tamanho de cristalito ou microdeformação, entretanto os cristalitos geralmente se apresentam distribuídos em uma faixa de tamanhos de forma que uma única função (Voight) não pode descrever totalmente a forma do perfil de difração. Uma excelente solução para o ajuste do perfil foi dada por Stephens [STEPHENS, 1999], quando existe anisotropia devido a microdeformação. A função de perfil é a de Voight (na verdade uma pseudo-Voight), e as correções na forma do pico devido a microdeformação foram adicionadas para cada sistema cristalino. Entretanto, esse método também não determina a distribuição de microdeformação.

A seguir apresenta-se a função pseudo-Voight, que tem sido usada com sucesso em muitos refinamentos, inclusive os dessa pesquisa.

A função pseudo-Voight (p-V), é definida por:

$$pV(x) = \eta L(X) + (1-\eta)G(X). \qquad (4.10)$$

Onde:

η é um parâmetro que define o valor percentual da contribuição de cada função;

L e G são respectivamente a função de Lorentz e a função de Gauss;

O parâmetro η é assim definido:

$$\eta = NA + 2\theta \cdot NB \qquad (4.11)$$

onde NA e NB são parâmetros refináveis.

A linha de base ou "background": é corrigida a partir de dados coletados no próprio padrão de difração e da interpolação entre estes pontos. É importante conhecer o comportamento da linha de base, já que esta fornece informações a respeito da presença de fases amorfas na amostra e pode ser incluída em uma rotina de quantificação das fases envolvidas. Segundo Wiles e Young [WILES e YOUNG, 1981], o "background" pode ser calculado por uma função polinomial:

$$I_{i(b)} = \sum_{n=0}^{5} B_n \left(2\theta_i\right)^n . \qquad (4.12)$$

4.3. Tamanho da Partícula – Equação de Scherrer

Sabemos que partículas menores proporcionam picos mais largos, fato que pode ser confirmado diretamente da equação de Scherrer. Em Azároff [AZÁROFF e BUERGUER, 1958] encontra-se a dedução da equação (4.13) e com ela pode-se determinar o tamanho da partícula (D):

$$D = \frac{k.\lambda}{\beta.\cos\theta} \quad , \qquad (4.13)$$

onde: *k* é uma constante que irá depender da reflexão adotada, que pode variar de 0,9 a 1,0, no nosso caso usaremos o valor (k=1). Com uma boa aproximação β é a largura do pico a meia altura da função gaussiana corrigida pela largura instrumental (divergência do feixe incidente),

$$\beta = \sqrt{\beta_{\exp}^2 - \beta_{inst}^2}, \qquad (4.14)$$

Onde β_{exp} é a largura experimental da amostra (determinada pelo programa de refinamento) e β_{inst} é a largura do pico de difração da amostra padrão (LaB_6)

4.4. Gráfico Williamson-Hall

O gráfico Williamson-Hall [WILLIAMSON e HALL, 1953] é uma ferramenta que possibilita extrair o índice de microdeformação e do tamanho da partícula a partir das posições e das larguras dos picos nos padrões de difração. Explorando a linearidade do gráfico Williamson-Hall pode-se calcular valores médios da microdeformação e do tamanho de partícula, esse último pode ser comparado com o valor obtido na equação de Scherrer (4.13).

$$\frac{\beta.\cos\theta}{\lambda} = \frac{k}{D} + \frac{4 \in}{\lambda}\sin\theta\,, \qquad (4.15)$$

Onde: θ é a posição angular dos picos de difração; β é a largura a meia altura (FWHM); ε é a microdeformação.

Observando a equação 4.15 pode-se reescrevê-la numa forma mais geral como:

$$Y = a + bx\,, \qquad (4.16)$$

Onde, a e b são os coeficientes linear e angular, respectivamente, logo comparando com a equação 4.15 pode-se determinar através do coeficiente linear o tamanho da partícula e com o coeficiente angular determinar a microdeformação.

A microdeformação (*strain*) foi calculada pela equação:

$$\varepsilon = \frac{\Delta d}{d}\,. \qquad (4.17)$$

Dispondo de dois métodos para o cálculo do tamanho de partícula (por scherrer e por Williamson-Hall) considera-se como o real tamanho de partícula um valor entre os dois resultados, caso estes tenham grandes divergências entre si.

Pelo método Rietveld se calcula a fração de massa para cada fase refinada, e assumindo que as fases foram refinadas como 100% de pureza, pela relação:

$$W_p = \frac{S_p\,(ZMV)_p}{\sum_{i=1}^{N} S_i\,(ZMV)_i} \qquad (4.18)$$

Onde p é o valor de I para uma fase particular entre N fases presentes, Si é o fator de escala refinado, ZM é a massa da célula unitária atômica em unidades de massa e V é o volume da célula unitária. Para este cálculo, o programa usa uma tabela atomica interna de massas e refina os parametros cristalinos, fator de escala, sítios ocupados , frações molares e frações em massa serão reportadas para cada ciclo suprido pelo Z.

CAPÍTULO 5

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

5.1. Os Reagentes

Fora adotado como vias de obtenção das amostras de material cerâmico, duas rotas baseadas em duas diferentes fontes (reagentes) de Titânio, essas rotas são:

- Rota a partir do reagente Nitreto de Titânio (TiN);

Esse reagente foi escolhido pela sua composição, já que se constitui basicamente de uma fonte de titânio para formação do óxido de Titânio, e de uma fonte de Nitrogênio que pode ser eliminado durante o processo de síntese. O TiN é um material pouco explorado em vias de síntese de novos materiais, e geralmente está associado como resíduo da produção siderúrgica de aço o que o qualifica como produto de baixo custo, já que é produzido invariavelmente na obtenção do aço industrial, usado principalmente pela sua propriedade de deixar o aço muito duro e resistente a corrosão por produtos químicos, devido a uma ligação forte entre o átomo de Nitrogênio e de Titânio. Este composto é muito resistente e precisa ser ativado para que ocorra a reação desejada. Nesta pesquisa isso foi conseguido utilizando-se um composto que facilita a quebra da ligação Ti-N, este composto é o Hidróxido de sódio (NaOH), segue a equação de reação da síntese para melhor visualização:

$$2TiN_{(s)} + 2BaCl_2.\,2H_2O_{(s)} + 4NaOH_{(s)} + 2O_{2(g)} \rightarrow 2BaTiO_{3(s)} + 4NaCl_{(s)} + N_{2(g)} + 6H_2O_{(g)} \quad (5.1)$$

Após a dissolução do sal de bário na água destilada e acrescentado o nitreto de titânio, é colocado o hidróxido de sódio que serve como receptor de cloreto, formando cloreto de sódio no momento da adição do hidróxido de sódio.

- Rota a partir do reagente Dióxido de Titânio (TiO_2);

O Dióxido de Titânio foi utilizado por se constituir de um produto já de grande difusão no mercado e por fornecer uma fonte de Titânio já oxidada para a formação do material cerâmico pretendido, facilitando a obtenção do Titanato de Bário pelo fato de que a energia a ser fornecida para formação do composto será utilizada apenas para formar a ligação entre os óxidos de Titânio e Bário, diferentemente do reagente de Nitreto de Titânio o qual precisa do fornecimento de uma energia para desfazer as ligações Ti-N e depois formar o óxido de

Titânio, o que constitui uma diminuição da energia despendida, na obtenção do material em pesquisa. Segue a equação da reação de síntese:

$$TiO_{2(s)} + BaCl_2.\ 2H_2O_{(s)} + 2NaOH_{(s)} \rightarrow BaTiO_{3(s)} + 2NaCl_{(s)} + 3H_2O_{(g)} \qquad (5.2)$$

5.2. O Método

O método de síntese se constituiu de uma etapa de cálculo para determinação das quantidades estequiométricas dos reagentes que seriam utilizados, numa etapa seguinte as amostras foram preparadas pelo seguinte procedimento:

- Dissolução de um sal, cloreto de Bário dihidratado ($BaCl_2\ .\ 2H_2O$) em 20 mL de água destilada, sob agitação e leve aquecimento a 30°C, em seguida foi adicionado a fonte de Titânio (TiN ou TiO_2) dependendo da série em estudo, por último foi adicionado uma quantidade, o mais próxima possível da estequiométrica, de Hidróxido de Sódio (NaOH) para catalisar a oxidação da fonte de Titânio e de Bário. Imediatamente após a adição do composto Hidróxido de Sódio observava-se com facilidade, que a mistura se aderia em qualquer superfície, mesmo a de materiais resistentes e pouco aderentes, como o reservatório de TEFLON utilizado para preparar essa mistura. A seguir, a mistura em recipiente de TEFLON era seca em estufa a 85°C por um período de 24 horas como consta na Figura 5.1 para amostras em que foram utilizadas o TiN e Figura 5.2 para amostras em que foram utilizadas o TiO_2.

Após essa etapa de preparação, a mistura seca foi triturada em almofariz de ágata, e no estado de pó, estava pronta para a etapa de calcinação, em um cadinho de alumina, em forno mufla nas condições das séries de estudo.

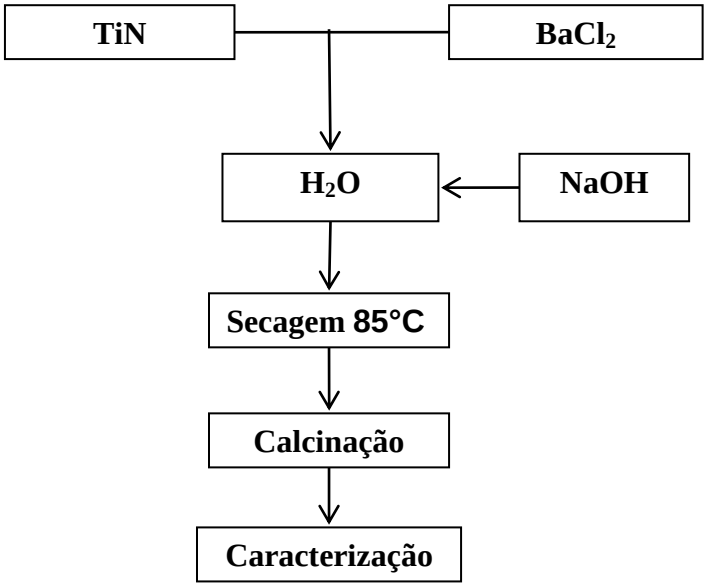


Figura 5.1. Diagrama esquemático de preparação das amostras das séries **1**. (TiN/3h) e **2** (TiN/tempo/700°C)

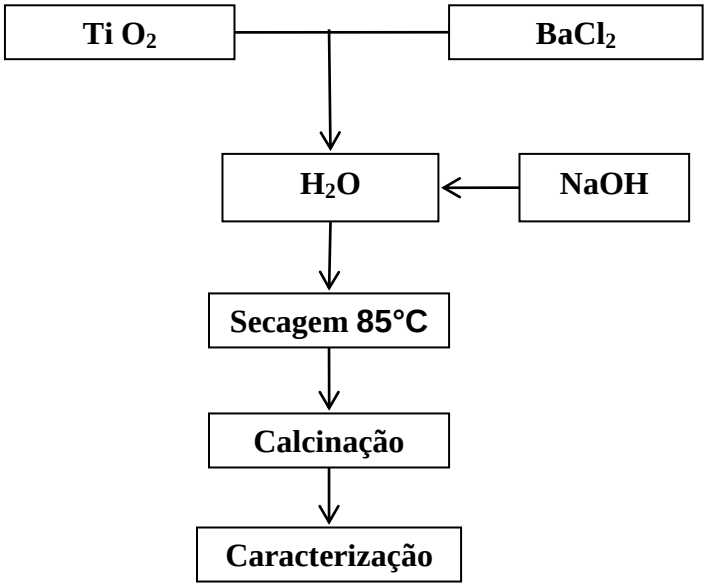


Figura 5.2. Diagrama esquemático de preparação das amostras das séries **3** (TiO_2/3h) e **4** (TiO_2/tempo/650°C)

5.3. Preparação das Séries

5.3.1. Série 1

Foram preparadas 10 amostras com TiN, submetidas à calcinação por 3 horas nas temperaturas: 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 750 °C, 800 °C, 850 °C e 900 °C. A variação de 50 °C a cada amostra entre 700 °C e 900 °C se deve ao fato de ser necessário um estudo mais detalhado da formação do composto neste intervalo de temperaturas.

5.3.2. Série 2

Com a mesma composição da série 1, fez-se a síntese, na temperatura de 700°C. Variando-se apenas o tempo de calcinação, com um total de 5 amostras, utilizando os seguintes tempos: 10 min, 30 min, 1 h, 2 h e 3 h.

5.3.3. Série 3

Após o procedimento comum de dissolução do sal de bário em água destilada, adiciona-se o dióxido de titânio que forma uma suspensão que precipita com o tempo, acrescenta-se em seguida o hidróxido de sódio e segue-se a síntese.

$$TiO_{2(s)} + BaCl_2.\ 2H_2O_{(s)} + 2NaOH_{(s)} \rightarrow BaTiO_{3(s)} + 2NaCl_{(s)} + 3H_2O_{(g)}$$

Nesta série preparou-se um total de 11 amostras calcinadas por 3h, nas temperaturas: 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C, 650 °C, 700 °C, 750 °C, 800 °C, 850 °C e 900 °C.

5.3.4. Série 4

Com a mesma composição da série 3, foram preparadas 5 amostras, à temperatura e 650°C nos seguintes tempos: 10 min, 30 min, 1 h, 2 h e 3 h.

Após a síntese, o material calcinado foi submetido a uma lavagem e depois a uma filtração simples em papel de filtro para remoção da porção salina da mistura visando a

completa retirada do NaCl formado, e novamente seco em estufa para retirada da umidade; em seguida o material na forma de pó finíssimo, foi triturado levemente para ser analisado e caracterizado.

5.4. O forno

O forno utilizado na preparação das amostras foi um forno resistivo da marca EDG Equipamentos, modelo 3000, cujas dimensões externas são (30 x 40 x 47cm), dimensões internas (15 x 10 x 20cm) equivalendo a um volume de 3 litros, potência máxima de 1700 W, tensão 110/220V e uma faixa de temperatura de 100-1200ºC. Já o controlador de temperatura é um modelo EDG3P-S com até 3 patamares, com taxa de aquecimento (rampa) constante (uma para cada transição de patamar) e com um cronômetro para cada patamar.

5.5. Medidas de difração de raios-X (DRX)

As amostras foram analisadas através de medidas de DRX num difratômetro a pó da marca Rigaku (Figura 5.3) controlado por um computador. Em um outro computador foram feitos o processamento de dados e as análises qualitativas e quantitativas. Este difratômetro está configurado numa geometria de espalhamento *Bragg-Brentano* [AZÁROFF E BUERGUER, 1958], também conhecida como geometria focalizante, mostrado na Figura 5.4, onde o plano da amostra é colocado no centro do círculo focalizante do difratômetro, ou seja, a fonte de raios-X, a amostra e o foco estarão sempre tocando o círculo focalizante durante a medida. Numa varredura normal, o ângulo entre o feixe incidente e o plano da amostra é θ, enquanto que o ângulo entre o feixe transmitido e o feixe difratado forma um ângulo 2θ. A relação da rotação dos dois eixos, entre o detector e a amostra deve sempre ser mantida de 2:1. Um monocromador curvo de grafite é posicionado entre a amostra e o detector com o objetivo de focalizar e monocromatizar os feixes difratados, provenientes da amostra.

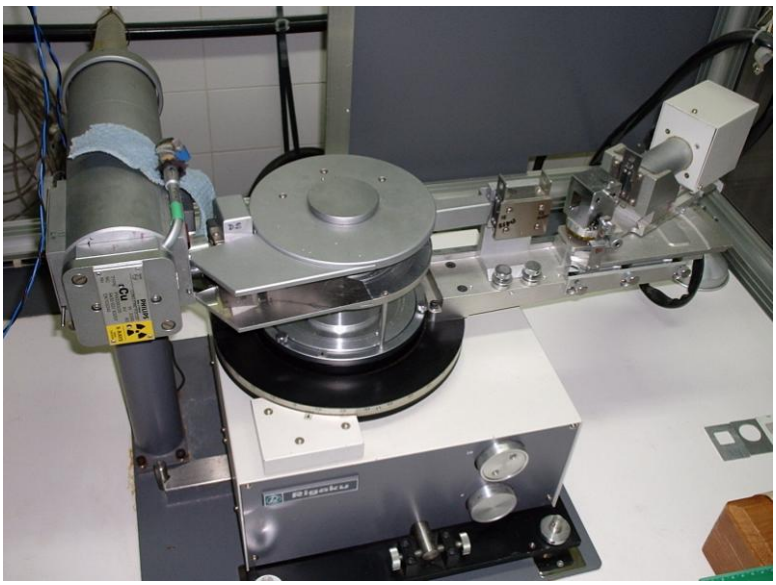


Figura 5.3 – Difratômetro de raios-X a pó da marca Rigaku

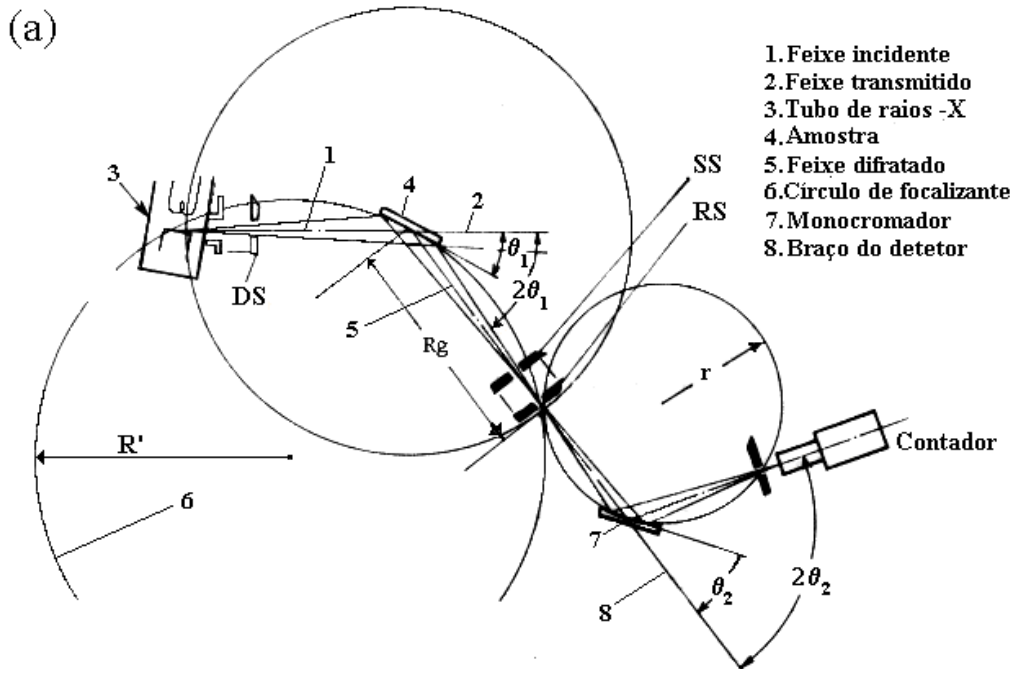


Figura 5.4 – Geometria do difratômetro de raios-X

5.5.1. Condições experimentais das medidas de DRX

As medidas de DRX foram realizadas à temperatura ambiente (~ 22°C) sendo que a voltagem de aceleração e a corrente no filamento foi de 40 kV e 25 mA respectivamente. O

passo foi de 0,02°, a velocidade angular do eixo 2θ foi de 0,25°/min no modo contínuo e o intervalo angular (2θ) em que foram feitas todas as medidas foi de 15°–85°, escolhido convenientemente após uma pesquisa na literatura sobre a posição dos picos do cristal de $BaTiO_3$. A radiação utilizada foi o da linha Kα1 e Kα2 do cobre que possuem comprimentos de onda igual a 1,54056 Å e 1,54439 Å, respectivamente.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. Análise Termogravimétrica (TG)

A medida termogravimétrica se baseia no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física ou química em função da temperatura em atmosfera de ar sintético. Este tipo de medida é feito inicialmente à síntese do material para que se tenha uma grosseira indicação do comportamento da amostra com o aquecimento e uma provável informação de quais as melhores temperaturas para que seja realizada a síntese do composto.

A amostra utilizada para esta medida tem composição idêntica as amostras da série 1 e não sofreu processo de calcinação antes de ser realizada a análise termogravimétrica.

Pelo gráfico da medida de TG (Fig. 6.1) são visíveis algumas perdas de massa que vão desde a temperatura ambiente até aproximadamente 130 °C devido essencialmente à eliminação de água não estrutural da amostra, já que esta fica úmida em temperatura ambiente, nota-se como se mantém constante a massa da amostra após o estágio de eliminação.

A massa da amostra se mantém quase que inalterada com o progresso do aumento da temperatura até 350 °C, onde começa a diminuir e permanece constante até 600 °C, possivelmente é o reflexo da perda de nitrogênio do composto Nitreto de Titânio. Verifica-se ainda um pronunciado aumento de massa (cerca de 1 %) em torno da temperatura de 700 °C, possivelmente devido à absorção de Oxigênio ao material, na oxidação do elemento Titânio e conseqüente formação do composto $BaTiO_3$ [HOSHINA *et al* 2006.]. Na seqüência do aquecimento entre 800 °C e 1000 °C verifica-se uma perda 15 % em massa da amostra e a formação de óxido de Bário e conseqüente eliminação de CO_2 da amostra da fase de $BaCO_3$ que normalmente se forma com o excesso de Bário do composto. Na amostra existe uma perda total de 19,27 % de massa submetida à calcinação na faixa de temperatura de 25 °C até 1000 °C, isso mostra que o material que se utiliza para síntese do $BaTiO_3$ é muito estável sofrendo poucas alterações e perdas, o que poderá resultar em um bom rendimento de síntese.

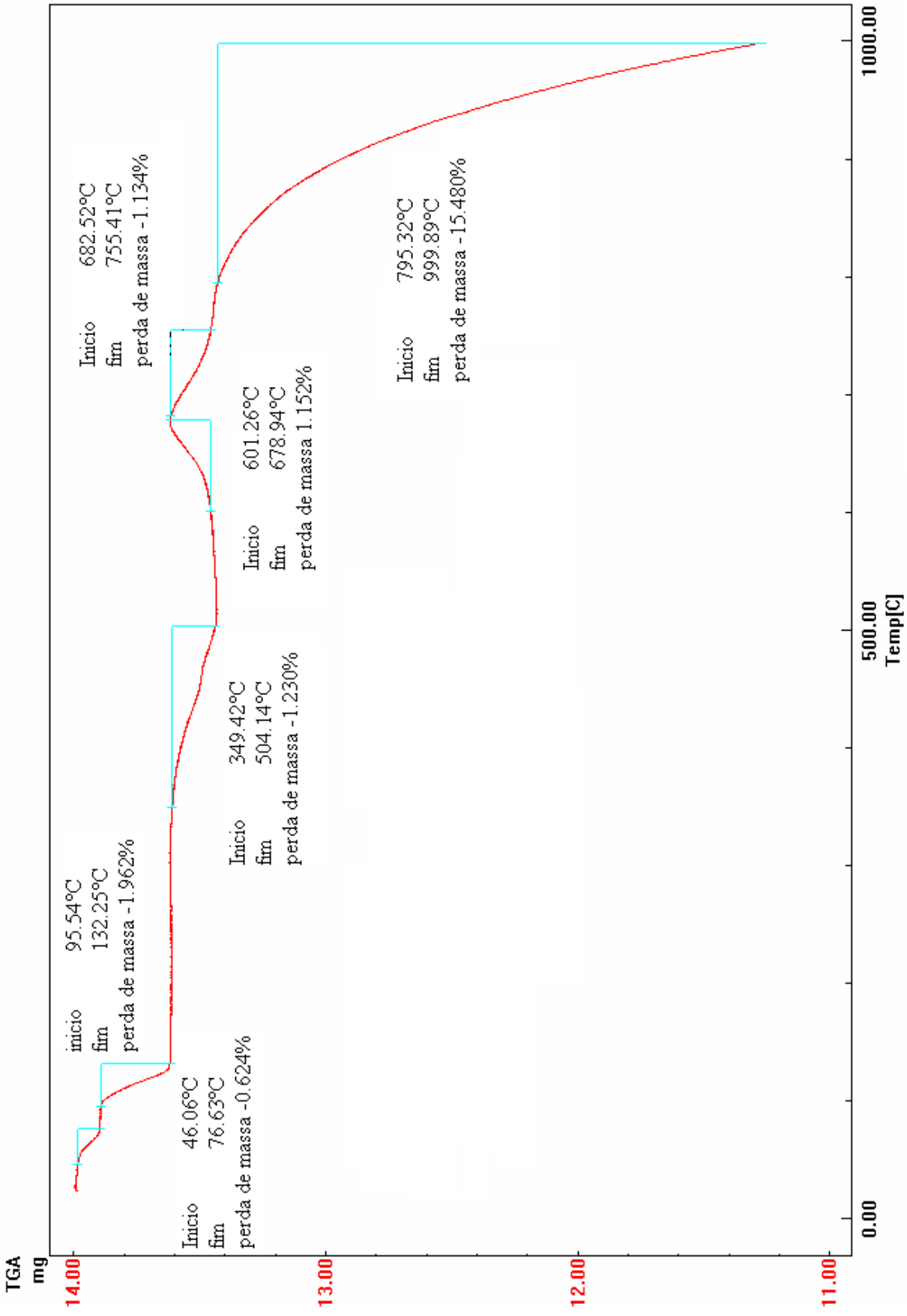


Figura 6.1. Análise Termogravimétrica

6.2. Análise Térmica Diferencial (DTA)

A análise térmica diferencial é uma técnica em que se mede a diferença de temperatura entre a amostra e uma substância inerte (referência), quando ambas são submetidas ao aquecimento. Geralmente nesse tipo de análise transições de fase cristalina, desidratações, reduções e algumas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalizações, oxidação e outras reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos.

Na Figura 6.2 a análise para uma amostra produzida com TiO2, nela podem ser observado alguns picos endotérmicos devido à desidratação da amostra de BTO abaixo de 100ºC, e mais significativamente um pico endotérmico em torno de 700 ºC próximo à temperatura de formação do BTO, verificado por análise de formação das fases pelo método Rietveld, em comparação com outras rotas de síntese que utilizam temperaturas de até 1100 °C [KWANG e CHAN 2005]. Um pico endotérmico muito intenso é visualizado entre 750 ºC e 811 ºC causado possivelmente pela fusão ou transição da fusão do sal de NaCl presente na amostra, pois o mesmo funde em torno de 801 ºC [PATNAIK 2003]. Um pico endotérmico é observado em torno de 930 ºC, em concordância com uma possível mudança de fase cristalina que ocorre para o BTO, que transitaria entre as fases cúbica e tetragonal [HAKUTA e HAYASHI 2005], mas possivelmente neste pico contam contribuições de decomposição das demais fases presentes na amostra como do próprio NaCl [MOTHÉ e AZEVEDO 2002].

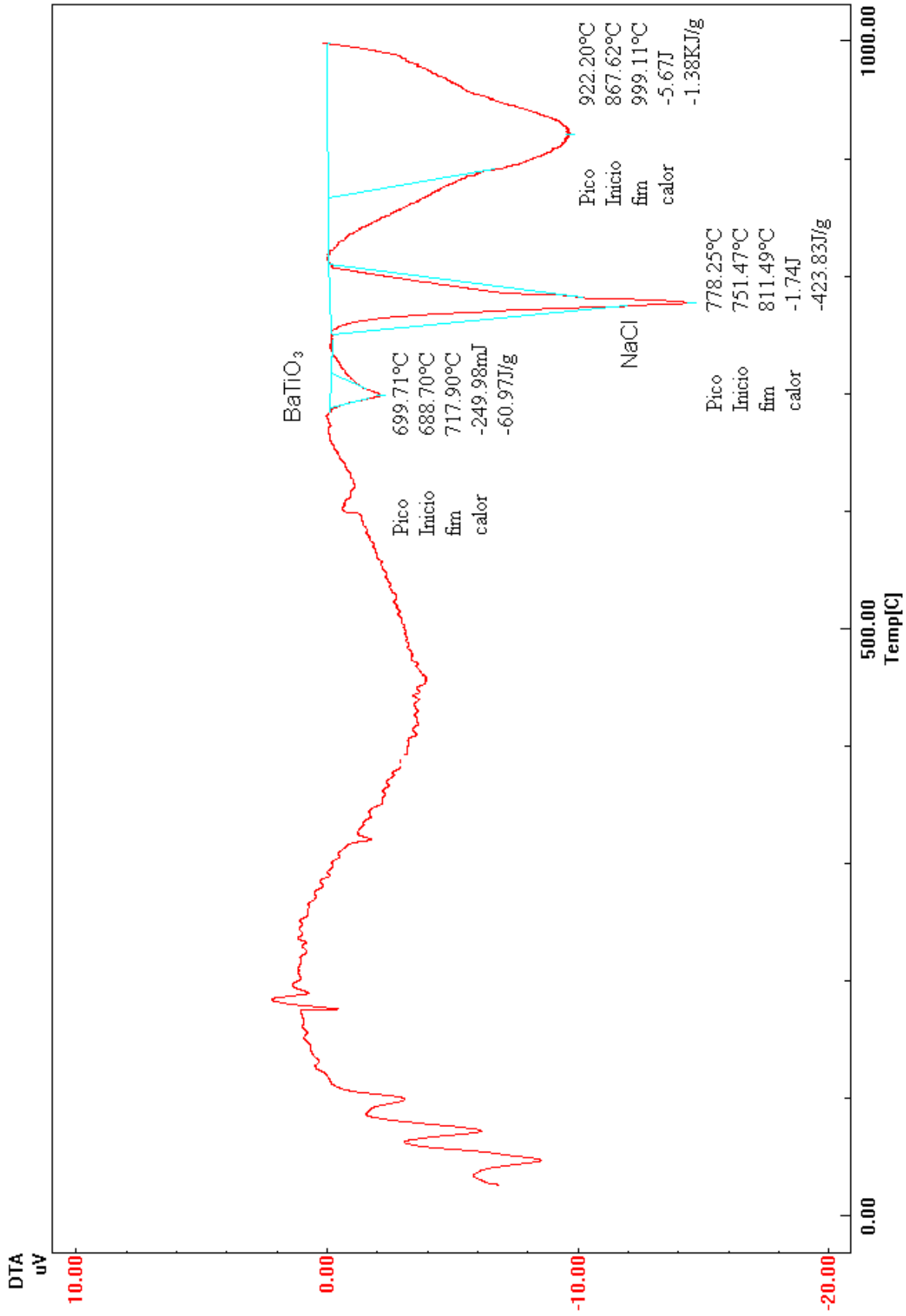


Figura 6.2. Análise Térmica Diferencial

6.3. Séries de estudo

6.3.1. série 1

Das amostras calcinadas nesta série foi feito o estudo para determinar primeiramente o tamanho médio de partículas para cada fase presente na amostra, utilizando a equação de Scherrer (4.13), e os mesmos são apresentados na Tabela 6.1 juntamente com as concentrações das fases que foram identificadas por difração de raios-X.

Tabela 6.1. Tamanho de partícula e concentração para a série TiN/3h

Temperatura	Tamanho médio (nm) / Concentração (% massa)		
(°C)	$BaTiO_3$ (PM3M)	$BaCO_3$	TiN
200	23(7)/ 11,19	18(6)/ 62,33	49(5)/ 26,48
300	30(5)/ 11,85	18(6)/ 65,85	45(5)/ 22,30
400	18(5)/ 34,45	49(4)/ 42,88	35(6)/ 22,67
500	19(7)/ 69,31	47(4)/ 24,28	50(9)/ 6,41
600	20(5)/ 67,55	60(6)/ 31,12	60(5)/ 1,33
700	24(7)/ 99,99	-	-
750	26(8)/ 93,46	20(4)/ 6,54	-
800	25(9)/ 95,49	17(3)/ 4,51	-
850	28(9)/ 89,60	20(4)/ 10,40	-
900	29(9)/ 88,92	21(1)/ 11,08	-

Da tabela, verifica-se um conjunto de informações de grande importância sobre a temperatura de formação das fases cristalinas, temperatura de conversão e tamanho de partículas da amostra e por se tratar de um material policristalino, isso é ainda mais significativo, visto que se tem uma caracterização estrutural das diferentes fases presentes na amostra e que está diretamente relacionada com o processo de síntese. A temperatura de síntese tem fundamental importância, por ser um parâmetro que influencia diretamente na estrutura cristalina e conseqüentemente no tamanho da partícula.

Vê-se que com o progressivo aumento de temperatura tem-se a permanência da fase TiN como resíduo do reagente fonte de titânio, e que esta fase varia com um tamanho da ordem de 35 nm a 60 nm (nanômetros) no intervalo de temperatura de 200 °C a 600 °C.

A fase de maior interesse, $BaTiO_3$, simetria PM3M, o tamanho de partícula varia numa faixa de 18nm a 30nm, nas temperaturas estudadas, apresentando seu menor valor médio de tamanho de partícula na temperatura de 400 °C. Verificou-se que na temperatura de 700 °C houve a formação de $BaTiO_3$ com alta pureza, sendo esta temperatura considerada o ponto ótimo de síntese quanto ao critério da temperatura que deve ser fornecida na mistura reacional para formação do $BaTiO_3$ como uma fase pura, verificado pela medida de TG (Fig. 6.1).

A terceira fase que pode ser observada na tabela é de carbonato de bário ($BaCO_3$), que apresenta uma variação maior de tamanhos de partícula variando de 17 nm até 60 nm.

Verifica-se que ocorreu uma gradativa diminuição da concentração da fase TiN com o aumento da temperatura, e formação da fase $BaTiO_3$. Vê-se que a fase de $BaCO_3$ também é consumida até a temperatura de 700 °C, mas retorna a surgir a 750 ^{o}C. Uma explicação plausível é devido ao excesso de energia fornecida para a formação do titanato, o bário da estrutura estando livre durante o resfriamento combina-se com o gás carbônico (CO_2) da atmosfera e forma o carbonato de bário ($BaCO_3$). Esta fase pode ser eliminada da amostra por uma simples dissolução em ácido clorídrico (HCl) e a seguir por uma lavagem e filtração como no procedimento normal de purificação da amostra.

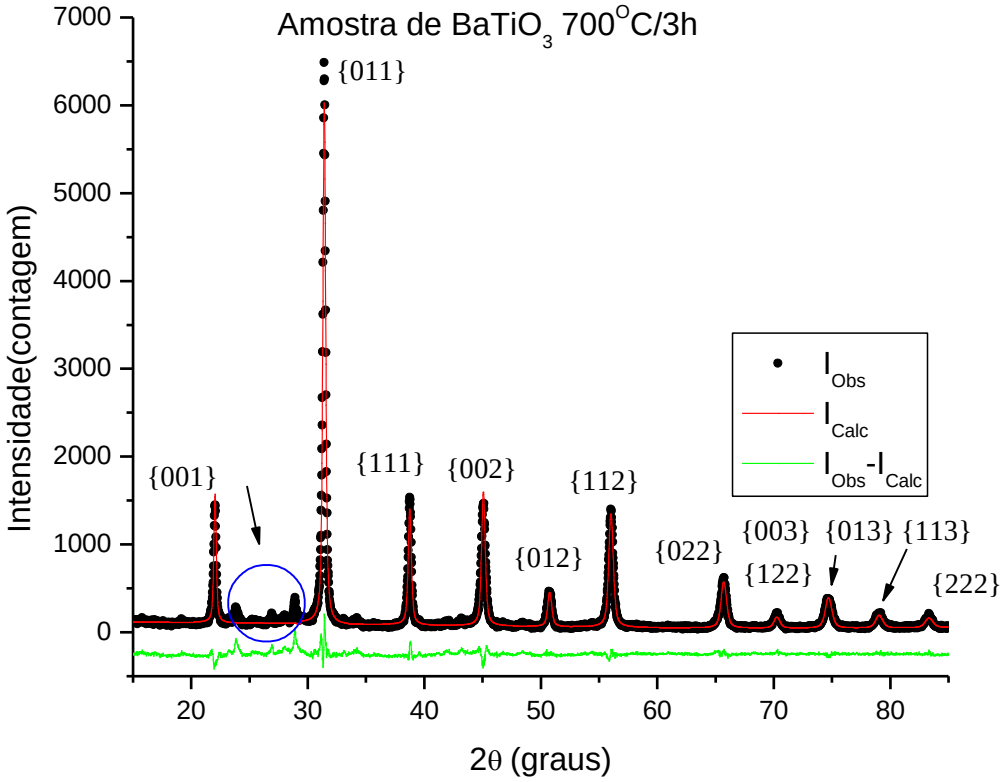


Figura 6.3. Padrão de difração de $BaTiO_3$ calcinada a 700°C/3h

A Figura 6.3, observa-se com bastante clareza o padrão de difração (calculado, em vermelho e experimental em pontos) do titanato de bário da amostra calcinada na temperatura de 700°C (ponto ótimo). A pequena diferença entre os valores das intensidades calculada e observada, o valor para essa diferença que é adotada como um parâmetro de confiança é de: RWP = 15,58%. Os picos que se encontram no intervalo angular de 20-30º (em circulo azul) correspondem aos picos pertencentes à fase residual de $BaCO_3$ e demais impurezas que representa menos de 1% em massa da amostra.

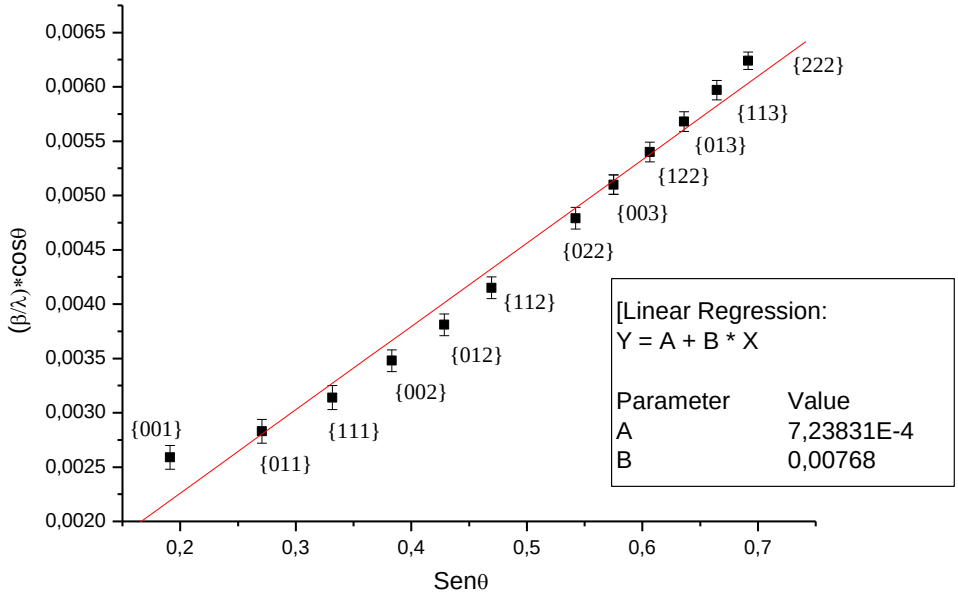


Figura 6.4. Gráfico de Williamson-Hall para a amostra de 700 °C / 3 h / TiN

O gráfico de Williamson-Hall mostrado na Figura 6.4 evidencia uma razoável homogeneidade nos tamanhos das partículas da amostra, demonstrado pela reta média. Pelos valores obtidos da regressão linear, obtiveram-se os valores aproximados de 138 nm e 0,003%, para o tamanho de partícula, obtido pelo coeficiente linear e microdeformação, obtido pelo coeficiente angular, respectivamente.

O tamanho de partícula calculado por Williamson-Hall difere daquele calculado por Scherrer, devido a uma pequena dispersão dos pontos. É observável também no gráfico 6.4. uma inclinação positiva para a reta, indicando que ocorreu uma expansão na rede cristalina do material.

6.3.2. Série 2

Os valores para os tamanho de partícula e concentração (% massa) de fases para amostras da série TiN /tempo /700 °C se encontram na Tabela 6.2.

Tabela 6.2. Tamanho de partícula e concentração série TiN/tempo/700 °C

Tempo (h)	Tamanho médio (nm) / Concentração (% massa)		
	$BaTiO_3$ (PM3M)	$BaCO_3$	TiN
3 h	24(7)/ 100	-	-
2 h	30(9)/ 91,70	43(16)/ 8,30	-
1 h	30(9)/ 82,50	72(3)/ 17,50	-
30 min	29(9)/ 93,41	50(5)/ 6,59	-
10 min	31(10)/ 93,47	167(28)/ 6,53	-

Para esse estudo, foi escolhida uma temperatura fixa de 700 ^{o}C,em conseqüência dos resultados obtidos da tabela 6.1 na qual não houve a presença da fase não convertida de TiN, Foi empregada uma variação nos tempos de calcinação (3 h até 10 min) com o objetivo de se verificar se para tempos menores poderíamos obter partículas de tamanho reduzido. Nessa série, foram observadas apenas as fases de $BaTiO_3$ e $BaCO_3$. Pode-se constatar que o tempo de calcinação influenciou pouco no tamanho de partícula do $BaTiO_3$, no entanto, para a fase de $BaCO_3$, podemos observar na tabela que existem partículas muito grandes com um pequeno tempo de calcinação na temperatura de 700 °C.

Observa-se na tabela acima que as concentrações de $BaTiO_3$ permanecem sempre altas em relação à fase de $BaCO_3$, mas a concentração de $BaCO_3$ passa por um máximo em 1 h. O tempo de 3 h e temperatura de 700 ºC se pode considerar como a condição ótima de formação do titanato de bário de acordo com o método utilizado. Para o tempo de dez minutos de calcinação obteve-se uma concentração de $BaTiO_3$ acima de 90 % em massa, podendo ser considerado apropriado para aplicação em escala industrial, já que todo o resíduo de $BaCO_3$ pode ser eliminado da amostra com uma simples lavagem com HCl. Os picos da fase de $BaCO_3$ estão destacados com setas na figura 6.5.

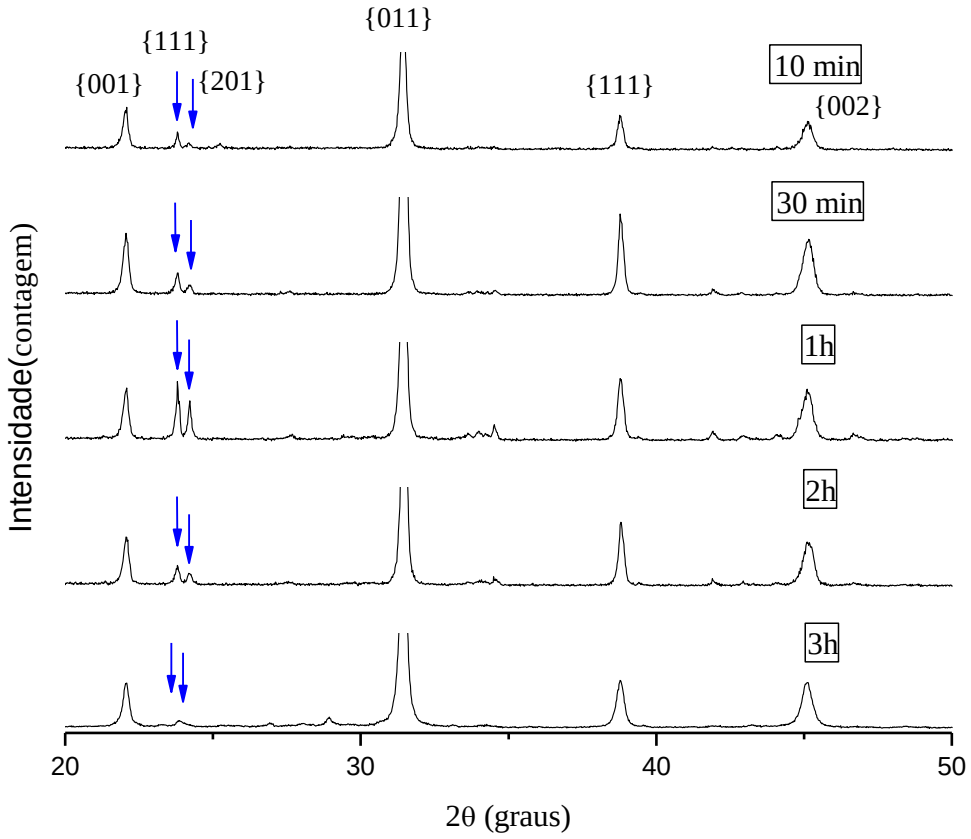


Figura 6.5. Gráfico comparativo dos padrões de difração da série 2

Os padrões de difração da Figura 6.5 mostram a evolução da formação de titanato de bário com o aumento do tempo de calcinação, verifica-se o desaparecimento da fase secundária de $BaCO_3$ cujas famílias de planos cristalográficos mais intensos são {111} e {201}, com o respectivo aumento do tempo.

6.3.3. Série 3

Nesta série de amostras foi substituído o reagente fonte de titânio (TiN) das séries 1 e 2 por TiO_2. Ocorreu um comportamento diferente daquele da série **1**. Ao se determinar a melhor temperatura de calcinação para obtenção da fase pura de $BaTiO_3$, foram encontradas duas fases cristalinas distintas como produto final da calcinação: uma monofásica cúbica (grupo espacial PM3M) na temperatura de 650 ^oC e uma outra monofásica tetragonal (grupo espacial P4MM) na temperatura de 900 ^oC. Esta última reportada na literatura com propriedades piezoelétricas [Jona e Shirane, 1992] e de maior aplicação tecnológica. O tamanho de partícula e concentrações de ambas as fases se encontram na Tabela 6.3.

Tabela 6.3. Tamanho de partícula / Concentração série TiO_2/3h

Temperatura (°C)	Tamanho médio (nm) / Concentração (% massa)			
	$BaTiO_3$ (P M 3 M)	$BaTiO_3$ (P 4 M M)	$BaCO_3$	TiO_2
200	30(10) / 22,88	-	19(6) / 40,39	194(29) / 36,73
300	29(9) / 23,68	-	21(6) / 36,70	608(1792) / 39,70
400	30(8) / 26,69	-	57(4) / 39,83	49(3) / 33,48
500	29(8) / 36,90	-	83(4) / 37,69	111(33) / 25,41
600	33(8) / 58,59	-	86(8) / 34,12	62(13) / 7,29
650	33(10) / 100	-	-	-
700	34(11) / 27,86	40(6) / 72,14	-	-
750	60(26) / 18,67	40(4) / 81,33	-	-
800	57(30) / 11,74	50(4) / 88,26	-	-
850	52(19) / 29,98	47(3) / 70,02	-	-
900	-	64(2) / 100	-	-

Os tamanhos de partícula para a fase de $BaTiO_3$ cúbica variam entre 30nm e 60nm e a fase de $BaTiO_3$ tetragonal varia entre 40 nm a 65 nm. Embora as amostras de $BaTiO_3$ tenham apresentado tamanhos maiores do que aquelas sintetizadas na série **1**, ocorreu a formação do composto como fase pura numa temperatura menor do que o observado na série **1**. Comparativamente, pode-se dizer que, não há necessidade de fornecer mais calor na reação,

pois o elemento titânio já está oxidado, presente na forma de TiO_2, diferente do que ocorre na série 1, onde é necessário primeiro fornecer energia para se eliminar o nitrogênio e oxidar o titânio, isso resulta em uma diferença de 50°C na temperatura ótima de síntese entre as duas rotas.

É percebido que, nessa nova rota, a concentração de $BaTiO_3$ cúbica aumenta até a temperatura de 650°C e torna a decrescer, essa concentração varia de 12% a 30%. Já a concentração da fase de $BaTiO_3$ tetragonal varia de 70% até os 100% em 900°C.

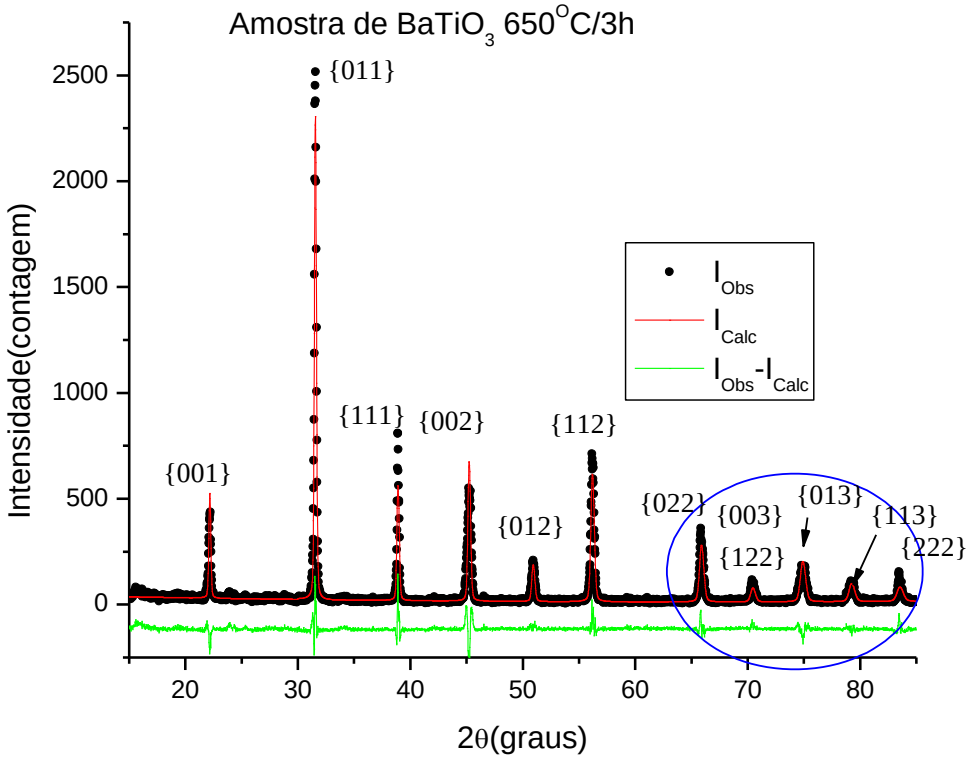


Figura 6.6. Padrão de difração (calculado e experimental) da amostra monofásica cúbica de $BaTiO_3$ calcinada a 650 °C/3 h

No padrão de difração mostrado na Figura 6.6, para amostra calcinada em 650 °C, não se observa pico proveniente de fases minoritárias ou residuais, inexistentes quando comparada com o padrão da amostra calcinada a 700 °C da série **1**.

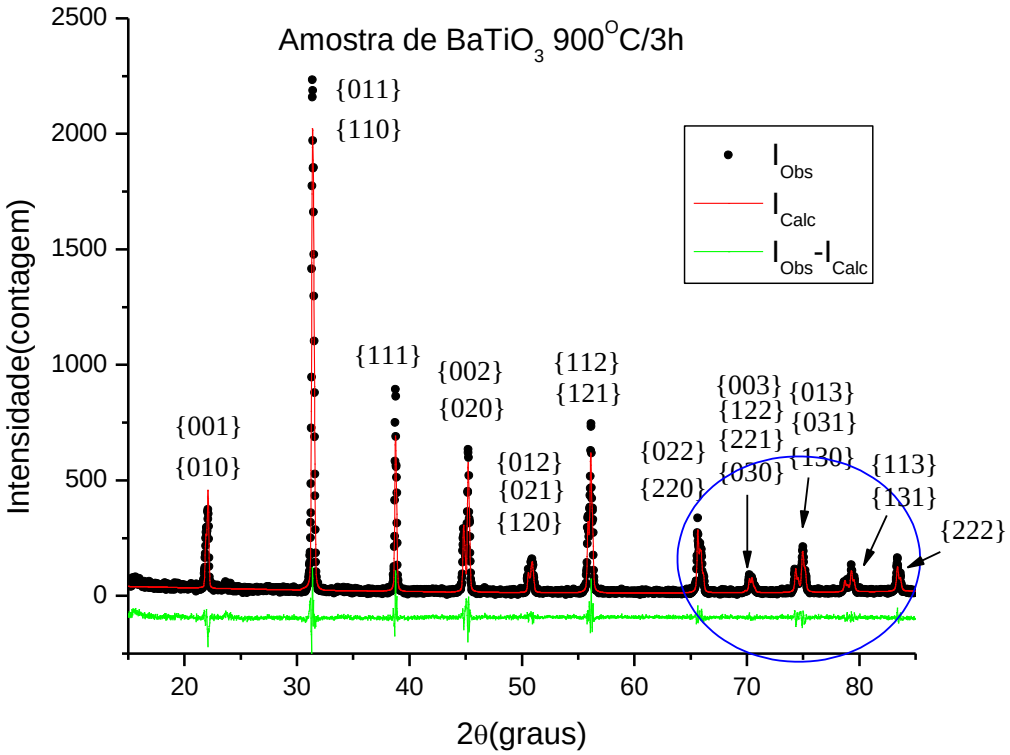


Figura 6.7. Padrão de difração (calculado e experimental) da amostra calcinada a 900°C/3 h

O padrão de difração da Figura 6.7 apresenta uma diferença em relação ao padrão da amostra de 650 °C, da mesma série, pois, é perceptível que nos últimos picos (em detalhe) e explanados na Figura 6.8, observa-se uma duplicação dos picos o que reflete a conversão da fase cúbica para tetragonal, e valor do fator de confiança para esse refinamento de estrutura foi de RWP = 19,71 %, mas a duplicação ocorre para muitos outros planos, é fato comum essa separação ser mais visível em grandes valores de ângulo de difração. As amostras desta séria foram fotografadas e estão na Figura 6.10, sendo perceptível, o aspecto pulverulento das amostras, que apresentavam uma variação nos padrões de difração de uma para outra, mas crescente na série, desde a temperatura de 600 ºC até a de 900 ºC. Das amostras de 650 ºC e 900 ºC foram produzidas peças cerâmicas (Pastilhas) a fim de se fazerem outras análises experimentais como porosidade. Verificou-se que o material é passível de ser transformado em peças cerâmicas policristalinas Figura 6.9.

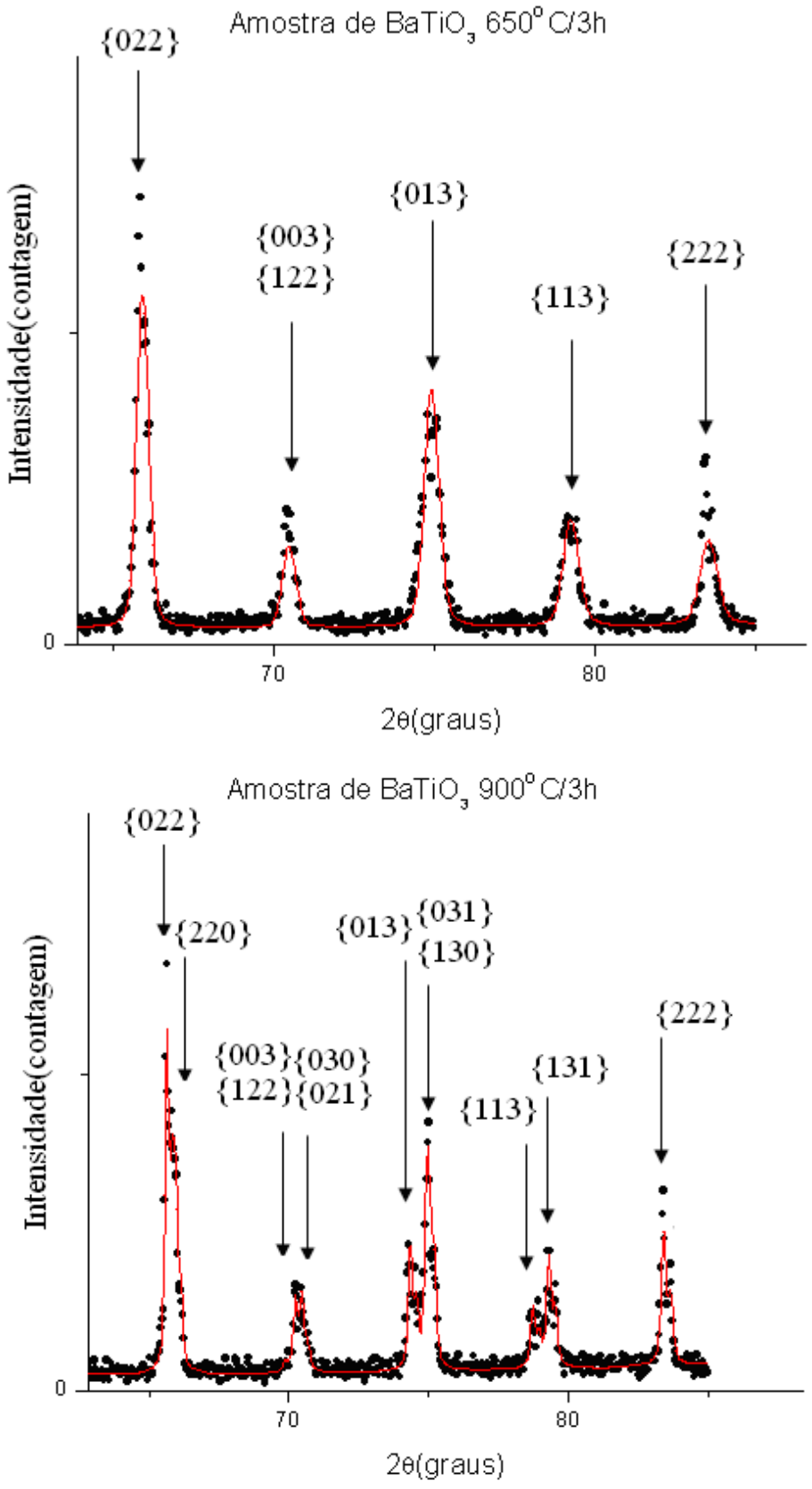


Figura 6.8. Detalhes ampliados da duplicação dos picos finais do padrão de difração do $BaTiO_3$ das amostras das figuras 6.6 e 6.7 respectivamente

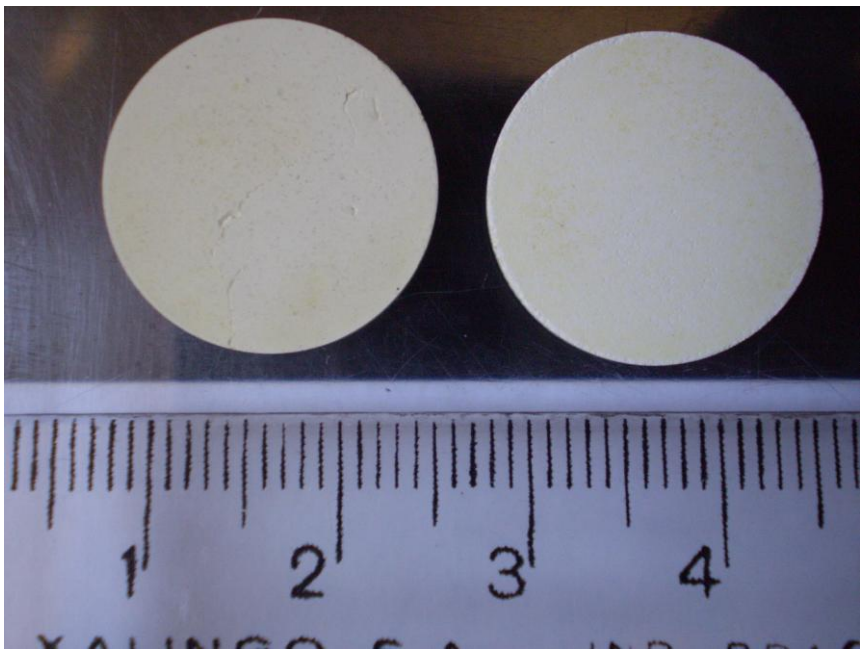


Figura 6.9. Pastilhas de $BaTiO_3$ sinterizadas 1100°C

Figura 6.10. Série TiO_2 temperaturas:

600 °C, 650 °C, 700 °C, 750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C, respectivamente

6.3.4. Série 4

Na série 4, observam-se poucas variações no tamanho de partícula das amostras de $BaTiO_3$, isto é significante do ponto de vista de se ter um método de síntese que apresenta pouca variação nas propriedades que o material exibe durante a síntese e similarmente à série 2 verifica-se o aparecimento de resíduos de reagentes em tempos menores de calcinação.

Fazendo-se o estudo das concentrações das fases da série 4, verifica-se um decréscimo esperado nas concentrações da fase de $BaTiO_3$ e um acréscimo da fase de $BaCO_3$ e da fase de TiO_2 que exibe apenas pequena variação de suas concentrações visto na tabela 6.5.

Tabela 6.5. Tamanho de partícula e concentração série TiO_2/tempo/650 °C

Tempo (h)	Tamanho médio (nm) / Concentração (% massa)		
	$BaTiO_3$ (PM3M)	$BaCO_3$	TiO_2
3 h	33(10)/ 100	-	-
2 h	33(5)/ 85	53(11)/ 7,79	48(15)/ 7,21
1 h	35(7)/ 87,09	71(17)/ 10,8	49(11)/ 2,11
30 min	39(7)/ 78,14	88(6)/ 16,75	42(2)/ 5,1
10 min	38(7)/ 69,35	82(13)/ 22,48	57(8)/ 8,17

6.4. Fluorescência de raios-X

A realização de uma medida de Fluorescência de raios-X pode mostrar a relação em massa de Bário e titânio de uma forma melhor que pela difração de raios-X, além dos elementos contaminantes, existentes nas amostras produzidas. A medida realizada com a amostra calcinada a 700 ºC por 3 h, apresentou que os teores de Ti e Ba são, respectivamente, 27,206 e 72,794 %. Esses resultados são concordantes com aqueles obtidos por DRX. A Figura 6.11, mostra os gráficos dos espectros de FRX da amostra. Com esses valores de percentagem em massa através da relação com a massa molar de cada átomo, pode-se extrair a relação entre eles e esta relação é de aproximadamente 1:1 (Ba:Ti). Essa análise aplicada em outras amostras apresentou percentual de massa quase inalterado. Na fluorescência, também é possível determinar a concentração de impurezas numa medida semiquantitativa, na qual se verificou a existência de quantidades mínimas (%massa) de: Si (0,4140), Cl (0,4445), Ca (0,2678) e Sr (0,0932). Essas quantidades representam menos de 1,5% em massa da amostra

analisada, o restante é completado com Bário e Titânio, mesmo assim essas impurezas que são admitidas constantes e presentes em todas as amostras tornam o material único, pois influenciam suas propriedades.

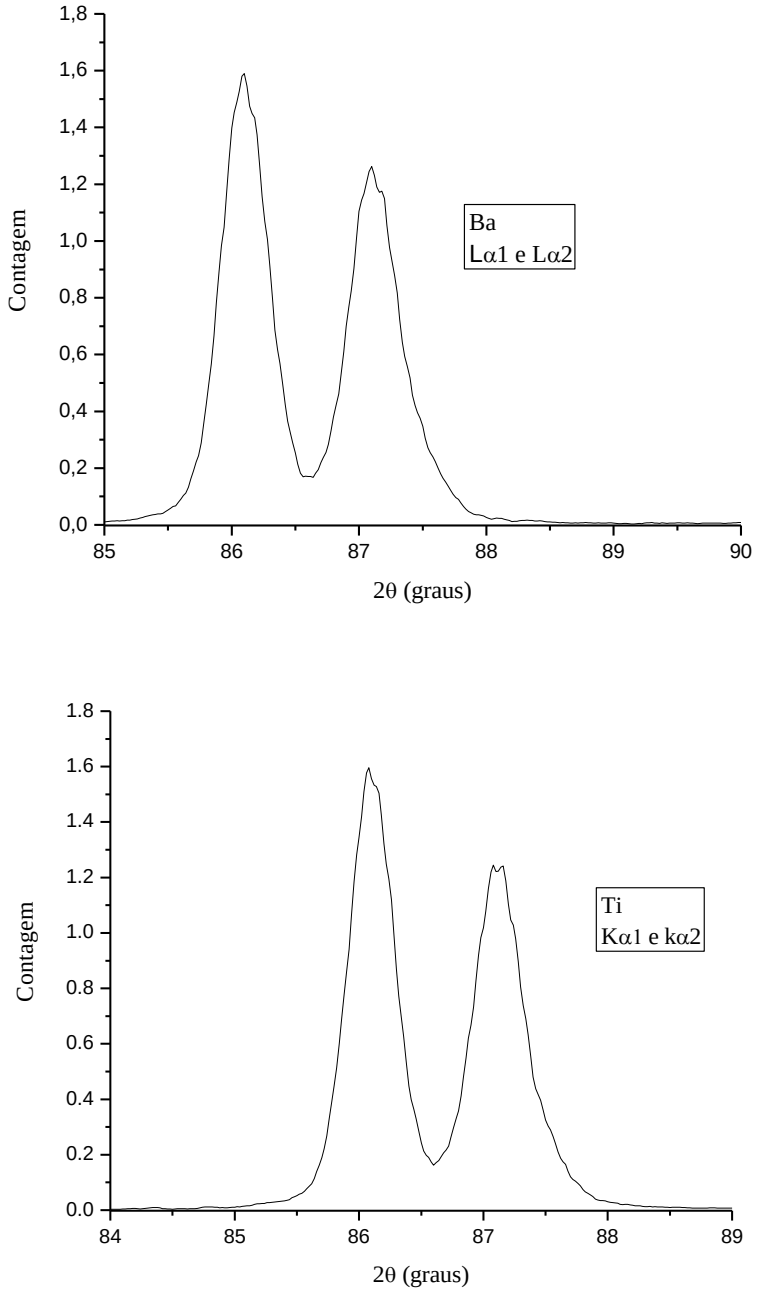
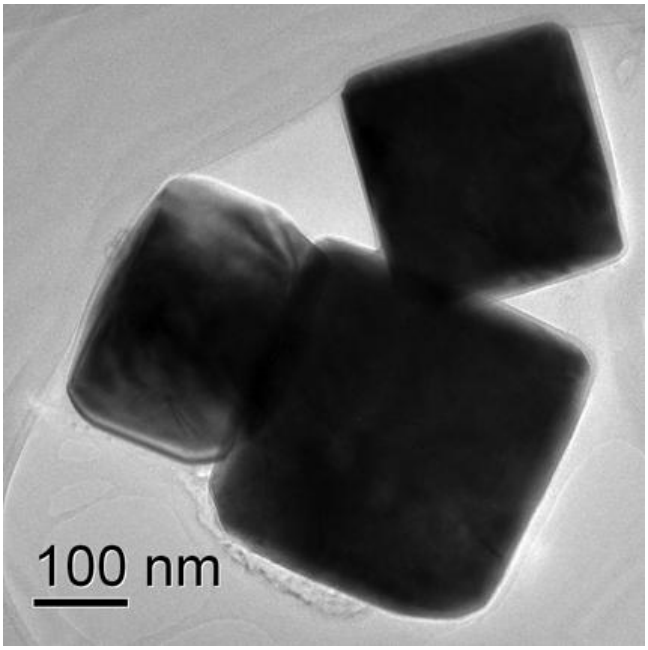


Figura 6.11. Gráficos dos espectros de Fluorescência de raios-X para a amostra calcinada a 700ºC por 3h

6.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)



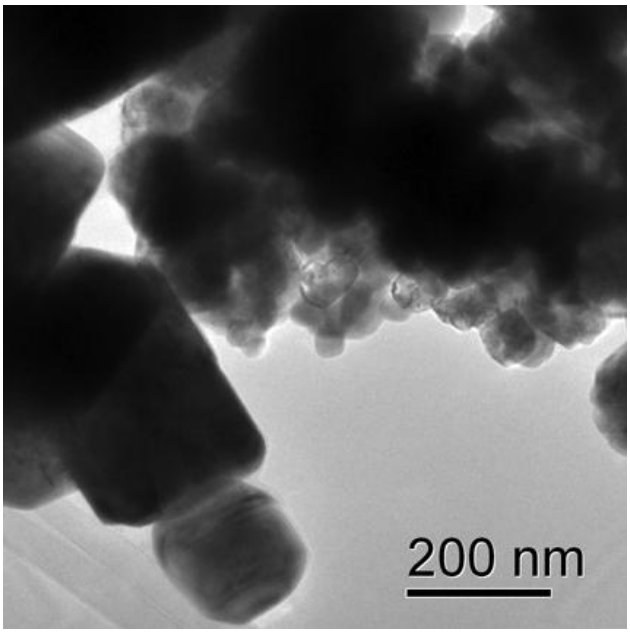


Figura 6.12. MET

Nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão é possível visualizar o aspectos dos cristais de BTO, para a amostra de TiN 700 ºC/ 3 h. os mesmos apresentam uma certa variação de tamanho de algumas dezenas de nanômetros até cerca de 200 nm.

CONCLUSÕES

- Foram obtidas amostras com as seguintes fases: $BaTiO_3$, $BaCO_3$, sendo a fase de interesse a de $BaTiO_3$, que fora obtida nos sistemas cristalinos PM3M (cúbica) e P4MM (tetragonal), constituindo as principais geometrias da fase.

- O uso de Hidróxido de Sódio favoreceu a formação da fase de interesse, bem como das nanopartículas, atuando como fundente, diminuindo as temperaturas de formação do composto [HAKUTA e HAYASHI 2005].

- É possível obter Titanato de Bário utilizando Nitreto de Titânio ou Dióxido de Titânio como reagentes, que são fontes comerciais de menor custo e toxidez, do que os sais orgânicos de Titânio.

- A fase obtida com Nitreto de Titânio constitui uma alternativa interessante, além de viável para a obtenção de $BaTiO_3$ em temperaturas acima de 700 °C, como são as temperaturas de trabalho dos fornos de grandes indústrias, e a fase residual de Carbonato de Bário pode ser retirada com relativa facilidade.

- As amostras obtidas se prestaram com boa qualidade e facilidade para a sinterização, já que na indústria é comum o uso de peças sinterizadas de amostras policristalinas.

- O dois métodos de síntese são bastante simples, portanto, não exigindo grandes investimentos ou equipamentos sofisticados.

- A proposta da pesquisa foi alcançada, é um fato plausível a obtenção de nanopartículas de $BaTiO_3$ pelo método apresentado anteriormente, sendo estas nanopartículas com tamanhos médios da ordem de 3 a 7 dezenas de nanômetros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULAGATOV, I.M., BAZAEV, A.R., MAGEE, J.W., KISELEV, S.B. AND ELY, J.F., PVTx Measurements and Crossover Equation of State of Purê n-Hexane and Dilute Aqueous n-Hexane Solutions in the Critical and Supercritical Regions, **Ind. Eng. Chem. Res.**, Vol. 44, No. 4, (2005).

AZÁROFF, L.V.; BUERGUER, M.J. **The Powder Method in X-Ray Crystallography**. McGraw-Hill, (1958).

CAGLIOTI, G.; PAOLETTI, A.; RICCI, F.P. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. **Nuclear Instruments & Methods**, v. 3, n. 4, p.223-228, (1958).

CULLITY, B. D., Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley, 2nd Ed, (1978).

CURIE, P. AND CURIE, J. (1880a). *Bulletin no 4 de la Société Minéralogique de France*, tome 3:90.

CURIE, P. AND CURIE, J. (1880b). *C.R. Acad. Sc. Paris*, tome 91:294.6768.

DISLICH, H. New routes to multicomponent oxide glasses. **Angewandte Chemie-International Edition** v.10, n. 6, p. 363, (1971).

EBELMEN, M. **Ann. Chemie Phys.** v .16**,** p. 129, (1846).

ENCYCLOPEDIA BRITANNICA, inc (1997)

FERROELECTRICS (1982). Ferroelectrics, Special Issue on piezoelectricity, 40 (3-4) até 43 (1-2).

GEFFEKEN, W.; BERGER, E. **German Patent** 736411 (May 6, 1939).

GRAHAM, T. On the Properties of Silicic Acid and Other Analogous Colloidal Substances**,** **Journal Chem. Soc. London,** v.17, p. 318-27,(1864).

HAKUTA, Y., URA, H.,HAYASHI, H., et al, ***Industry Engineer Chemistry Research,*** *44,* 840-846, (2005).

HOSHINA *et al.* **Journal of Applied Physics**, **99**, 054311, 2006.

JONA, F., SHIRANE, G., *Ferroeletric crystals*, Dover publications, INC, New York, 254 (1992).

KAKIHANA, M. "Sol-gel" preparation of high temperature superconducting oxides. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 6, n. 1, p. 7-55, (1996).

KHATTAK, C.P.; COX, D.E., Profile analysis of x-ray powder diffractometer data-structural refinement of $La_{0.75}Sr_{0.25}CrO_3$., **Journal of Applied Crystallography**, v.10, p. 405-411, (1977).

KWANG, K.L., CHAN, Y.K., et al, ***Journal of Alloys and Compounds***, 395 280–285,(2005)

LANG, S. B. (1990). *Bibliographies on Piezoelectricity and Pyroeletec-tricity of Polymers*, *Ferroelectrics*, 103:219.

LANG, S. B. (1993). *Guide to the literature of Piezoelectricity and Py-roeletectricity. 8, Ferroelectrics,* 146(1-4):153-369.

LESSING, P.A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. **American Ceramic Society Bulletin,** v. 68, n. 5, p. 1002-1007, (1989).

LEVENE, L.; THOMAS, I.M. **U.S. Paternt** 3,640,093, (1972).

LIPPMAN, G. (1881). *Guide to the literature of Piezoelectricity and Pyroeletectricity. 8, Ferroelectrics*, 92:1049.

MACKENZIE, J.D. Applications of the sol-gel process. **Journal of Non-Crystalline Solids.** v.100, n.1-3, p. 162-168, (1988).

MACKIE, P.E.; YOUNG, R.A**.,** Profile-fitting-structure-refinement applied with X-ray powder data**. Acta Crystallographica,** v. 31, p. S198-S198, (1975).

MALMROS, G.; THOMAS, J.O., Least-squares structure refinement based on profile analysis of powder film intensity data measured on an automatic microdensitometer., **Journal of Applied Crystallography**, v. 10, p. 7-11, (1977).

MICHETTE, A. G. AND BUCKLEY, C. J., X-Ray Science and Technology, IOP, (1993).

MOTHÉ, CHEILA G., AZEVEDO, ALINE D., **Análise Térmica de Materiais**, edições inteligentes, São Paulo, (2002).

NYE, J. F. (1957). *Physical Properties of Crystals*. Oxford Science Publications (Clarendon Press, Oxford, 1957 -Reimpressão de 1995, páginas 123-124).

OLIVEIRA, V.G. **Preparação, caracterização e propriedades luminescentes do titanato de lítio e zinco dopado com níquel.** Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia Química da UFRN, Natal, (2003).

PATNAIK, P., **Handbook of inorganic chemicals**, MGH, 856, (2003).

PECHINI, M. P., U.S. Patent, N° 3.330697(1967).

PENG, Z., CHEN, Y, **Microelectronic Engineering,** 66 102–106, (2003).

RIETVELD, H.M., Line profile of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement**., Acta Crystallographica,** v. 22, p.151-152, (1967).

ROY, D.M. Gel Route to Homogeneous Glass Preparation, **Journal of American Ceram. Soc**. v. 52, p. 344, (1969).

STEPHENS, P.W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. **Journal of Applied Crystallography,** v. 32, p. 281-289, (1999).

SUZUKI, K., KIJIMA, K., **Materials Letters**, 58,1650–1654, (2004).

TECMAT, *cerâmicas avançadas*, disponível em: http://www.techmat.com.br/materiais.htm, acesso em: 14hs de (04/042007).

VOIGHT, W. ; SITZUNGSBER. K. Bayer, ***Akad. Wiss.***, v. 42, p. 603-620, (1912).

VON HIPPEL, A. Breckenridge, R. G. Chesley, F. G. and Tisza, L., Ind. Eng. Chem. 38, 1097(1946).

WILES, D. B.; YOUNG, R. A., A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns, ***Journal of Applied Crystallography***, v. 14, p. 149-151, (1981).

WILLIAMSON, G.K.; HALL, W.H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. Acta Metallurgica, v. 1, p. 22-31, (1953).

WUL, B. AND GOLDMAN, I. M., Compt. Rend. Acad. Sci. URSS. 46, 139 (1945); 49, 177 (1945); 51, 21 (1946).

YAMANE, M.; ASO, S.; OKANO, S.; SAKAINO, T. Low temperature synthesis of a monolithic silica glass by the pyrolysis of a silica gel. **Journal of Materials Science,** v.14, p. 607-611, (1979).

YOLDAS, B.E. Alumina sol preparation from alkoxides. **American Ceramic Society Bulletin,** v. 54, n. 3, p. 289-290, (1975).

YOUNG, R.A. **The Rietveld Method.** Oxford science publications, (1993).

YOUNG, R.A.; LARSON, A.C.; PAIVA-SANTOS, C.O. **Program DBWS-9807A – Rietveld analysis of X-ray and neutrons powder diffraction patterns**, User's Guide, (2000).

PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS E ENCONTROS

SILVA, E.B., SASAKI, J.M., *XXIV Encontro Universitário de Iniciação à pesquisa*, UFC, **Síntese e Caracterização Por Difração de Raios-X de Nanopartículas de Batio$_3$** , pôster, (2005a).

SILVA, E.B., SASAKI, J.M, *XLV Congresso Brasileiro de Química*, **Síntese Hidrotérmica e caracterização por Difração de raios-X de Nanopartículas de BaTiO3**, Belém (PA), (2005b).

SILVA, E.B., SASAKI, J.M., *XXV Encontro Universitário de Iniciação à pesquisa*, UFC, **Síntese Hidrotérmica de Nanopartículas de $BaTiO_3$ e Sua caracterização por Difração de raios-X**, apresentação oral, (2006).

SILVA, E.B., SASAKI, J.M., *XXVI Encontro Universitário de Iniciação à pesquisa*, UFC, **Obtenção de Nanopartículas de Cerâmica (Batio$_3$) Por Uma Nova Rota Química e Sua Caracterização Por DRX**, pôster, (2007).

PARECER DO ORIENTADOR

Durante a vigência desse estágio de pesquisa, o aluno **Erandir Brasil da Silva** se mostrou altamente capacitado, principalmente no trabalho de pesquisa que foi proposto, síntese de um cristal de BTO e sua caracterização por difração de raios-X no laboratório de Raios-X. Sua extrema dedicação no laboratório resultou em três trabalhos que foram apresentados na forma de pôster (2) e oral (1), em três encontros de Iniciação Científica da UFC e um trabalho apresentado no Congresso de Química em Belém/PA organizado pela Associação Brasileira de Química-ABQ. Durante sua presença no laboratório o aluno Erandir acabou aprendendo com maestria a utilização do programa de refinamento de estrutura cristalina, método Rietveld, e freqüentou as aulas de difração de raios-X que quase todo semestre é ministrado por mim para os alunos de pós-graduação de Engenharia de Materiais da UFC. Considero-o, portanto, um aluno excepcional e um exemplo de dedicação no trabalho que lhe foi proposto.