

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“DESENVOLVIMENTO DE CÉLULA HIDROTÉRMICA PARA  
OBTENÇÃO DE COMPOSTOS NANOCRISTALINOS DE  
ALTA PUREZA”**

**Cristiano Morita Barrado**

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

**Orientador: Prof. Dr. Edson Roberto Leite**

**Bolsista: Capes**

**São Carlos - SP  
2008**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

B268dc

Barrado, Cristiano Morita.

Desenvolvimento de célula hidrotérmica para obtenção de compostos nanocristalinos de alta pureza / Cristiano Morita Barrado. -- São Carlos : UFSCar, 2009.

91 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

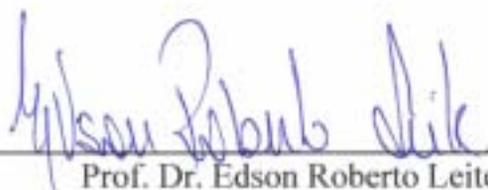
1. Físico-química. 2. Síntese hidrotérmica. 3. Óxido de titânio. 4. Titanato de chumbo. 5. Titanato zirconato de chumbo (PZT). I. Título.

CDD: 541.3 (20<sup>a</sup>)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Departamento de Química  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
Curso de Doutorado

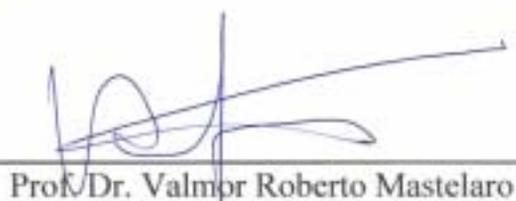
---

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado do candidato **Cristiano Morita Barrado** realizado em 31 de janeiro de 2008:*



---

Prof. Dr. Edson Roberto Leite



---

Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro



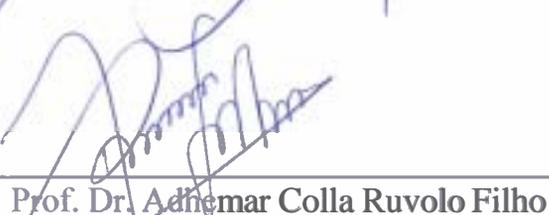
---

Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo



---

Profa. Dra. Silvania Lanfredi



---

Prof. Dr. Adhemar Colla Ruvolo Filho

***“Dedico esse trabalho aos meus pais, aos meus irmãos, a minha esposa e aos meus filhos*”**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Edson Roberto Leite pela orientação segura e pela amizade adquirida nestes anos.

Ao Prof. Dr. Elson Longo pelos vários anos de incentivo.

Ao grande amigo Prof. Dr. Emerson Camargo pelas idéias iniciais, pelas várias conversas que não cessaram mesmo quando a distância física era imensa, e pelo constante incentivo.

Ao companheiro de desafios Prof. Dr. Cauê Ribeiro que sempre se mostrou disposto a cooperar em toda extensão desse trabalho, inclusive nas suas derivações como no caso do PIPE.

A amiga Inês que me acompanha desde a iniciação científica e nesta etapa contribuiu e muito com a realização e ajuda nas interpretações da análise de ICP.

Ao pessoal da secretaria, Dani e Ismael, imprescindíveis no apoio diário.

Ao pessoal de apoio técnico, Joãzinho, Rori, Madalena, Ademir, Oscar, Tiago e Erik que sempre com boa vontade e competência muito facilitaram a realização desse trabalho.

Aos amigos do laboratório: Lemão, Serjão, Salgado, Zampa, Libanori, Pasta, Vila, Fran e Elaine, que contribuíram das mais variadas formas.

As secretárias da pós, Cris, Ariane e Lú, pela paciência, disposição e sorriso sempre presentes.

Em especial aos meus pais Desa e Eva, eternos incentivadores e responsáveis pela minha formação pessoal. Aos meus irmãos Acácio e Lucas, sempre preocupados e presentes. Aos meus sogros Abel e Ilza sempre prontos a apoiar e colaborar.

A minha esposa Juliana, fundamental em todo momento, que mesmo não sendo da área de exatas se tornou uma especialista em hidrotermal

na ânsia de me ajudar, pessoa ímpar que consegue trazer harmonia e alegria de forma meiga mesmo nos dias mais difíceis.

Ao meu sensacional filho Gabriel que me acompanha desde a graduação trazendo uma alegria diária. Ao fruto paralelo desse trabalho, meu caçula Daniel que trouxe mais felicidades ao nosso lar.

Ao departamento de química da UFSCar e ao laboratório CMDMC pelo suporte técnico necessário.

A CAPES pelo suporte Financeiro.

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 – Propriedades das fases de $\text{TiO}_2$ .....	8
TABELA 1.2 – Impurezas presentes nos pós de $\text{TiO}_2$ obtidos por diferentes técnicas <sup>37</sup> .....	11
TABELA 3.1 – Reagentes Químicos Utilizados .....	21
TABELA 3.2 – Comprimentos de onda adotados como padrões para os elementos Pb, Ti e Zr em nm. ....	22
TABELA 4.1: Propriedades mecânicas de aços inox austeníticos comuns (fonte:ASME Boiler and Pressure Vessel Code, Section VIII, Pressure Vessels, American Society of Mechanical Engineers, New York).....	24
TABELA 4.2 - Parâmetros experimentais A, B e C de Antoine para água, etanol e isopropanol; T em K, P em kPa.....	46
TABELA 4.3 – Parâmetros de síntese do $\text{TiO}_2$ . ....	51
TABELA 4.4 - Freqüências das bandas de Raman para a $\text{TiO}_2$ <sup>23, 67</sup> .....	56
TABELA 4.5 – Parâmetros para a síntese do $\text{PbTiO}_3$ . ....	62
TABELA 4.6 - Variação da concentração de excesso de chumbo. ....	66
TABELA 4.7 – Resultado da análise elementar (C,H e N) para o $\text{PbTiO}_3$ . ....	73
TABELA 4.8 – Relação molar entre Pb e Ti .....	74
TABELA 4.9 – Impurezas encontradas no material cristalizado. ....	74
TABELA 4.10 – Impurezas encontradas na solução mãe antes e após o tratamento hidrotérmico. ....	75
TABELA 4.11 – Parâmetros das sínteses de $\text{Pb}(\text{Zr}_{50}\text{Ti}_{50})\text{O}_3$ realizadas.....	76
TABELA 4.12 – Freqüências das bandas de Raman para $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ <sup>75</sup> .....	78
TABELA 4.13 – Resultado da análise elementar (C,H e N) do $\text{Pb}(\text{Zr}_{50}\text{Ti}_{50})\text{O}_3$ . ....	82
TABELA 4.14 – Relação molar entre Zr e Ti.....	83

TABELA 4.15 – Impurezas encontrada no material cristalizado..... 83

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – a) Cristais de quartzo obtido por Walker (1950), b) Obtidos pelo laboratório AT&T Bell (1970) e c) Maior autoclave do mundo em Tóquio com produção de 4.500 kg de quartzo (1980).....	6
FIGURA 1.2 – (a) Número de artigos científicos sobre síntese hidrotérmica na área de ciência dos materiais publicados entre 1988 e 1999, (b) Divisão das publicações por países de origem.....	7
FIGURA 1.3 – Ilustração das estruturas cristalinas do $TiO_2$ <sup>3</sup> .....	9
FIGURA 1.4 – Estrutura perovskita cúbica <sup>2</sup> .....	12
FIGURA 1.5 – Representação de uma cela unitária da estrutura do tipo perovskita <sup>2</sup> .....	15
FIGURA 3.1 – Fluxograma da síntese do $TiO_2$ .....	18
FIGURA 3.2 – Fluxograma da síntese do $PbTiO_3$ .....	20
FIGURA 4.1 - Projeto utilizado para usinagem do corpo principal (corpo e tampa) do sistema hidrotérmico proposto.....	26
FIGURA 4.2 - Variação da temperatura externa ao longo do tempo para sistema em temperatura externa constante de 108 e 207°C. ....	28
FIGURA 4.3 - Detalhes do primeiro protótipo, aberto.....	30
FIGURA 4.4 - Cápsulas de teflon e vidro borossilicato, em visão frontal e superior, utilizadas internamente à célula hidrotérmica para proteção das soluções de interesse. Lateralmente, bainha em teflon para termopar.....	31
FIGURA 4.5 - Segundo protótipo construído. Abaixo, foto do equipamento com cápsula interna de teflon.....	32
FIGURA 4.6 - Fotos dos manômetros utilizados na construção dos protótipos, manômetro convencional de latão e manômetro inox de caldeira. Note-se o residual de leitura no primeiro manômetro (seta). ....	33
FIGURA 4.7 - Detalhes do segundo protótipo aberto. ....	34
FIGURA 4.8 - Modelo esquemático do terceiro protótipo construído.....	35

- FIGURA 4.9 - Sistemas trocadores de calor desenhados para proteção do transmissor de pressão acoplado à tampa . As setas brancas indicam o sentido de entrada e saída de água no trocador. .... 36
- FIGURA 4.10 - Válvulas agulha de latão e esfera (globo) de inox 316 microfundido, utilizadas na construção dos protótipos montados. .... 37
- FIGURA 4.11 - Foto do terceiro protótipo construído, já com trocador de calor otimizado e válvula esfera de inox microfundido. .... 37
- FIGURA 4.12 - Modelo do controlador PID utilizado para aquecimento do sistema. A imagem inferior mostra a posição dos instrumentos dentro da caixa plástica. .... 39
- FIGURA 4.13 - Modelo do sistema utilizado para aquecimento do sistema com sistema interligado do leitor (indicador) de pressão e controlador PID. A imagem inferior mostra a posição dos instrumentos dentro da caixa plástica. .... 40
- FIGURA 4.14 - Forno de aquecimento acoplado a sistema PID construído. .... 41
- FIGURA 4.15 - Sistemas de resistência coleira com isolamento em cerâmica (temperaturas de até 750°C) e com isolamento mineral embutida em aço inox (temperaturas de até 350°C) em visão lateral e superior. .... 42
- FIGURA 4.16 - Sistema de resistência coleira em aço inox montado sobre placa de agitação (disposição para uso com célula hidrotérmica). .... 42
- FIGURA 4.17 - Visão da tela de abertura do programa supervisorio. .... 43
- FIGURA 4.18 - Visão da tela do programa supervisorio em funcionamento. A linha em azul corresponde à leitura de pressão e a linha vermelha à de temperatura e a escala é em amplitude (0 – 250°C e 0 – 40 bar). Em funcionamento o programa bloqueia algumas funções, deixando apenas a função “Exportar” e “Limpar”, para manipulação dos dados. .... 44
- FIGURA 4.19 - Visão da tela do programa supervisorio em final de curso. Uma vez encerrado o programa mantém a tela final até que os dados sejam exportados (formato .txt). .... 45
- FIGURA 4.20 - Visão da tela com os dados exportados (formato .txt) prontos para tratamento em programas acessórios (planilhas de cálculo, gráficos, etc.). .... 45
- FIGURA 4.21 - Curva de pressão de vapor obtida com sistema interfaciado para a água. A linha cheia representa os dados da equação de Antoine para a água. .... 47

FIGURA 4.22 - Curva de pressão de vapor obtida com sistema interfaciado para o etanol. A linha cheia representa os dados da equação de Antoine para o solvente.....	48
FIGURA 4.23 - Esquema de prioridades para a construção do concept design.	49
FIGURA 4.24 - Concept design da célula hidrotérmica.....	50
FIGURA 4.25 – Difração de raios X das amostras de TiO <sub>2</sub> .....	52
FIGURA 4.26 - Difração de raios X das amostras Ti-0, Ti-10 e Ti-12.....	53
FIGURA 4.27 - Espectroscopia de Raman das amostras de TiO <sub>2</sub> .....	55
FIGURA 4.28 - Espectroscopia de Raman em detalhe das amostras Ti-0, Ti-10 e Ti-12. ....	57
FIGURA 4.29 - Morfologia das amostras obtidas: (a) e (b) TI-0; (c) TI-2; (d) TI-4; (e) TI-6; (f) TI-8; (g) e (h) TI-10; (i) e (j) TI-12; e (k) TI-14.....	58
FIGURA 4.30 - Fotomicrografias da amostra Ti-10 usadas pelo software Image J. ....	59
FIGURA 4.31 - Média do comprimento e espessura dos bastões de anatase da amostra Ti-10. ....	59
FIGURA 4.32 - Difratoograma de raios X do PbTiO <sub>3</sub> calcinado a 500°C por 1 hora.....	60
FIGURA 4.33 – Foto dos precipitados: a) amorfo, b) após calcinação a 500°C por 2 h, c) 150°C, d) 200°C e e) 200°C (com 10% etanol). ....	61
FIGURA 4.34 - Difratoograma de raios X das amostras precipitadas após tratamento hidrotérmico, somente fases de PbO <sub>2</sub> foram obtidas. ....	62
FIGURA 4.35 – Difratoograma de raios X das amostras de PbTiO <sub>3</sub> após tratamento hidrotérmico. ....	63
FIGURA 4.36 – Morfologia das amostras cristalizadas pela rota híbrida OPM-Hidrotermal, sendo: a) PT5, b) PT7 e c) PT6. ....	65
FIGURA 4.37 – Variação do excesso de chumbo, quantidade (a) 1; (b) 2; (c) 3; (d) 4, em relação a quantidade de titânio presente no precipitado amorfo na temperatura de 150°C.....	68

FIGURA 4.38 - Variação do excesso de chumbo, quantidade (a) 0,5; (b) 1; (c) 2; (d) 3 e (e) 4, em relação a quantidade de titânio presente no precipitado amorfo na temperatura de 175°C. ....	69
FIGURA 4.39 - Variação do excesso de chumbo, quantidade (a) 0; (b) 0,5; (c) 1; (d) 2; (e) 3 e (f) 4, em relação a quantidade de titânio presente no precipitado amorfo na temperatura de 200°C.....	70
FIGURA 4.40 - Espectro de Raman das amostras cristalizadas pela síntese OPM-Hidrotermal, sendo: (a) PT5, (b) PT6, (c) PT7, (d) PT18 e (e)PT19.....	72
FIGURA 4.41 – Diagrama indicativo das fases obtidas na síntese OPM-Hidrotermal. ....	73
FIGURA 4.42 – Difratoograma de raios X das amostras de $\text{Pb}(\text{Zr}_{50}\text{Ti}_{50})\text{O}_3$ .....	77
FIGURA 4.43 - Espectroscopia de Raman em detalhe das amostras de PZT....	79
FIGURA 4.44 – Morfologia da amostra PZT-3, cristalizada pela rota híbrida OPM-Hidrotermal. ....	80
FIGURA 4.45 – Morfologia da amostra PZT-4, cristalizada pela rota híbrida OPM-Hidrotermal. ....	81
FIGURA 4.46 – Esquema do processo de síntese dos cristais de $\text{Pb}(\text{Zr}_{50}\text{Ti}_{50})\text{O}_3$ .....	82

## RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE CÉLULA HIDROTÉRMICA PARA OBTENÇÃO DE COMPOSTOS NANOCRISTALINOS DE ALTA PUREZA. Em função dos grandes e crescentes avanços obtidos nas ciências de nanomateriais, praticamente todos os setores de atividade do mercado atual tem investido em nanotecnologia. Espera-se ganhos tecnológicos nos mais variados produtos, dos mais convencionais aos materiais nanoestruturados, nanocompósitos e nanoeletrônicos. Diversas técnicas são propostas em literatura e visibilizam a busca pela obtenção desses materiais com alta pureza. Contudo persistem empecilhos ao avanço e utilização das mesmas como o uso de reagentes de partida de difícil eliminação e a dificuldade muitas vezes encontrada nos processos de cristalização e no controle de crescimento de partículas. A Síntese hidrotérmica apresenta grande vantagem por necessitar de menos etapas durante a síntese e utilizar baixas temperaturas de produção. O custo atual dos equipamentos próximos, porém não adequados, encontrados no mercado internacional chegam a custar de US\$ 10,000.00 a 20,000.00 valor que inviabiliza sua aquisição em muitos casos somados à ausência de um equipamento nacional com capacidade de controle e manuseio dificultam a disseminação da técnica de processamento. Essas considerações contextuais forjam o ponto motivador e basal deste projeto que é a construção de um sistema hidrotérmico para uso laboratorial utilizando material nacional e sua aplicação na síntese híbrida “OPM-Hidrotermal” para obtenção de materiais de grande interesse tecnológico. A aplicação da associação OPM-Hidrotermal proporcionou a união das principais qualidades apresentadas por cada uma individualmente derivando na obtenção de um produto altamente puro e cristalino em condições “soft solution processing” nas quais o precipitado amorfo obtido pela rota quimicamente mais “limpa” (OPM) é cristalizado por um processo mais brando (hidrotérmica) que não necessitou de tratamentos térmicos de calcinação. Obteve-se com êxito as fases cristalinas de  $\text{TiO}_2$  com tratamentos hidrotérmicos a  $200^\circ\text{C}$  por 2 horas, sendo rutilo com morfologia de nanobastões (pH=0) e anatase com morfologias indo de nanopartículas (pH de 2 a 8) para nanobastões (pH=10) até nanoagulhas (pH=12). As fases cristalinas puras de  $\text{PbTiO}_3$  e  $\text{Pb}(\text{Zr}_{50}\text{Ti}_{50})\text{O}_3$  foram obtidas com morfologias cúbicas entre  $150$  e  $200^\circ\text{C}$  por 2 horas, dependendo da quantidade de excesso de chumbo utilizado na solução.

## ABSTRACT

DEVELOPMENT OF A HYDROTHERMAL CELL TO OBTAIN HIGH PURITY NANOCRYSTALLINE COMPOUNDS. Due to the growing advances obtained in nanomaterials science, almost all technological sectors have invested in nanotechnology. It is expected technological improvements in a wide range of products, from the most conventional to nanostructured, as nanocomposites and nanoelectronics materials. Several techniques have been proposed in the literature aiming the search of these materials in a high purity grade. However, some problems to this goal persist, as the use of reactants with impurities of hard elimination and difficulties in the crystallization process, implying in a poor particle growth control. The hydrothermal synthesis has a great advantage for using few steps during the synthesis process and lower temperatures of production. Despite the advantages in the process, the cost of commercial equipments not adequate to this synthesis is around US\$ 10,000.00 to 20,000.00, expensive values to Brazilian conditions. Also, there is not a brazilian equipment with adequate control and manipulability so far. These facts impair the dissemination of the processing technique. In this way, the main goal of this project is the construction of a hydrothermal system using brazilian materials and its application to the OPM-Hydrothermal hybrid synthesis to obtain technological materials. The association of the techniques enabled the union of the main features of each method leading to a high purity and high crystalline product, in soft solution condition in which the amorphous precipitate obtained by the chemically clean route OPM was crystallized in a soft process (hydrothermal), avoiding calcination. Crystalline phases of  $\text{TiO}_2$  were obtained at  $200^\circ\text{C}$  / 2 hours as rutile nanorods (pH = 0) and anatase from nanoparticles (pH = 2 to 8) to nanorods (pH = 10) and nanoneedles (pH = 12). Pure crystalline  $\text{PbTiO}_3$  and  $\text{Pb}(\text{Zr}_{50}\text{Ti}_{50})\text{O}_3$  were obtained with cubic structure at 150 and  $200^\circ\text{C}$  / 2 hours, depending on the Pb stoichiometry adopted.

# SUMÁRIO

<b>1 - INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1 - Materiais Cerâmicos.....	1
1.2 - Tipos de Síntese .....	2
1.3 - Síntese Hidrotérmica .....	5
1.4 - Dióxido de Titânio - $TiO_2$ .....	8
1.5 - Titanato de Chumbo - $PbTiO_3$ .....	12
1.6 - Titanato Zirconato de Chumbo - $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ .....	14
<b>2 – OBJETIVOS DO TRABALHO</b> .....	17
<b>3 - MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	17
<b>4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	22
4.1 – Construção da Célula Hidrotérmica .....	22
4.1.1 - Projeto Mecânico .....	22
4.1.2 – Usinagem.....	28
4.1.3 - Sistemas de aquecimento .....	38
4.1.4 - Sistema Supervisório .....	43
4.1.5 - Ensaios de Estanqueidade .....	46
4.1.6 – Projeto Inicial de Desenho do Equipamento (Concept Design). .....	49
4.2 – Síntese Híbrida OPM-Hidrotermal .....	51
4.2.1 – Óxido de Titânio - $TiO_2$ .....	51
4.2.2 – Titanato de Chumbo - $PbTiO_3$ .....	60
4.2.3 - Titanato Zirconato de Chumbo - PZT.....	76
<b>5 – CONCLUSÕES</b> .....	84
<b>6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	85

# 1 - INTRODUÇÃO

## 1.1 - Materiais Cerâmicos

Os materiais cerâmicos são materiais inorgânicos não metálicos. Os elementos de sua composição são metálicos e não metálicos, ligados entre si fundamentalmente por ligações iônicas e/ou covalentes<sup>1</sup>. O termo cerâmico vem da palavra grega *keramikos*, que significa "material queimado", devido ao tratamento térmico de alta temperatura, geralmente utilizados para sua obtenção<sup>2</sup>. Esse termo é muito associado a peças tipicamente artesanais, que hoje são denominadas "cerâmicas tradicionais", nas quais as matérias primas básicas são a argila, a sílica e o feldspato.

Contudo, os materiais cerâmicos abrangem uma grande variedade de substâncias naturais e sintéticas, que têm utilizações bastante significativas nos ramos da eletrônica, informática, comunicação, aeroespacial e em grande número de outras indústrias que se apóiam no seu uso. Esse grupo é denominado de "cerâmicas avançadas".

Em geral, a estrutura cristalina dos materiais cerâmicos é mais complexa que a dos metais, uma vez que eles são compostos pelo menos por dois elementos, em que cada tipo de átomo ocupa posições específicas no reticulado cristalino. Além disso, as diversas combinações possíveis dos átomos metálicos e não metálicos, promovem a formação de diferentes arranjos estruturais (fases cerâmicas) para a mesma composição<sup>1,3</sup>.

Quando se tem um sólido iônico há uma tendência para que ocorra o empacotamento mais denso possível de seus átomos, como forma de manter o equilíbrio global da energia no sólido. Todavia, o tamanho dos íons envolvido e a necessidade de manter o equilíbrio eletrostático nos sólidos iônicos, são limitações para o empacotamento totalmente denso<sup>4</sup>. Normalmente os cátions

são menores, devido a perda de elétrons, que os ânions que ganharam elétrons. Assim, usualmente a estrutura é analisada levando em consideração o cátion no centro com os ânions ao seu redor, podendo ser representada como formas geométricas sólidas.

Nos materiais cristalinos há um arranjo regular desses íons formando a rede estrutural do cristal, porém entre os íons existem espaços vazios que são chamados de interstícios. Nesses locais ainda há chance de colocar íons diferentes daqueles que constituem a rede principal. Essa adição de outros íons pode ser usada como forma de modificar as propriedades iniciais do composto ou até mesmo gerar propriedades diferentes. O material titanato de chumbo é uma cerâmica com propriedades ferroelétricas, mas com alta deformação no seu volume durante a transição de fase cúbica para tetragonal, que ocorre durante o resfriamento (Tetragonal  $a = 3,904 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,152 \text{ \AA}$ ; cúbico  $c = 4,152 \text{ \AA}$ ), resultando em cerâmicas frágeis. A substituição dos íons  $\text{Ti}^{4+}$  ( $r = 0,64 \text{ \AA}$ ) pelo  $\text{Zr}^{4+}$  ( $r = 0,87 \text{ \AA}$ ) estabiliza essa estrutura, inibindo a deformação durante o resfriamento.

## 1.2 - Tipos de Síntese

O Desempenho das cerâmicas eletrônicas é determinado pela sua microestrutura após o tratamento térmico de sinterização e este depende, quase em sua totalidade, da natureza e características do pó sintetizado. Vários métodos de obtenção são descritos na literatura, dentre eles, destacam-se mistura convencional de óxido, a coprecipitação, sol-gel e síntese hidrotérmica.

O método de reação no estado sólido ou mistura de óxidos, consiste na mistura estequiométrica dos reagentes de partida com homogeneização em um moinho de bolas. Entretanto, essa homogeneização a nível atômico é dificilmente alcançada, o que acarreta a formação de subprodutos ou fases

indesejadas. Outro problema, é que a mistura necessita de tratamento térmico a altas temperaturas, na maioria das vezes superiores a  $850^{\circ}\text{C}$ , para que ocorra a difusão dos íons. Isso pode causar alterações na estequiometria do produto desejado por volatilização dos reagentes de partida<sup>5</sup>.

O método de coprecipitação baseia-se na formação de íons em solução a partir da solubilização dos sais de partidas e assim, sob condições controladas de pH e temperatura, precipitar simultaneamente o composto de interesse<sup>6</sup>. Desta forma, para que o produto desejado obtenha a estequiometria correta, os reagentes de partida necessitam ter os valores da constante de solubilidade muito próximos.

O problema de homogeneidade a nível atômico é minimizado pelo método sol-gel<sup>7</sup>. Este método visa à obtenção de uma resina polimérica a partir de precursores orgânicos. A denominação sol-gel vem da transição que ocorre durante a síntese, onde o meio líquido (solução ou suspensão coloidal) é aquecido, transformando-se em uma solução com alta viscosidade (gel). No método dos precursores poliméricos ou Pechini<sup>8</sup> também há a formação de um gel, pela quelação ou complexação de cátions em ácido cítrico e etilenoglicol, utilizando água como solvente. A polimerização ocorre geralmente entre  $80$  a  $100^{\circ}\text{C}$ . Entretanto, o gel obtido por essas duas técnicas necessita de dois estágios de tratamento térmico, sendo o primeiro para eliminar a fase orgânica contida no gel, em torno de  $300^{\circ}\text{C}$  e o segundo para obter a cristalização do pó a uma temperatura mais elevada, em torno de  $700^{\circ}\text{C}$ . Esses tratamentos térmicos podem causar perda de estequiometria por evaporação de chumbo e em geral promovem a formação de aglomerados entre as partículas, o que prejudica na sinterização e conseqüentemente nas propriedades ferroelétricas desejadas.

Por meio das sínteses citadas anteriormente, obtêm-se pós com a fase desejada, cristalino em escala nanométrica. Todavia, os precursores utilizados proporcionam alguns inconvenientes como o uso de haletos, alcóxidos e carbono, que são grupos de difícil eliminação e que influenciam na etapa de

sinterização das peças cerâmicas. Camargo<sup>9</sup> propôs uma nova rota de síntese de perovskitas à base de chumbo, denominada de “método do peróxido oxidante” (OPM). Esta rota química baseia-se na reação fundamental de óxi-redução entre  $Pb^{2+}$  e peroxo-titanato, obtendo um precipitado amorfo livre de espécies contaminantes (carbono e haletos). Esse precipitado amorfo é totalmente convertido na fase peroviskita tetragonal em temperaturas acima de 500°C. Esse método abaixa a temperatura de obtenção do produto, mas ainda necessita de tratamentos térmicos para cristalizar os material.

Comparada com as outras rotas, o método hidrotérmico apresenta uma grande vantagem por necessitar de menos etapas durante a síntese e utilizar baixas temperaturas de produção<sup>10</sup>. Os pós cristalinos são obtidos em solução sem a necessidade de tratamentos térmicos de calcinação e resultam em pós desaglomerados e com alto grau de homogeneidade química, em escala molecular. Subseqüentemente, resultam em pós cerâmicos com alta pureza, controle de tamanho de partícula e em alguns casos controle morfológico<sup>11-15</sup>.

A síntese hidrotérmica é um processo que utiliza reações de fases simples ou heterogêneas em soluções aquosas, para temperaturas brandas (25-250°C) e médias pressões (1-40 bar) em um autoclave<sup>16</sup>. Em geral, os reagentes usados são chamados de precursores e são administrados na forma de soluções, géis e suspensões. Os mineralizadores são aditivos orgânicos ou inorgânicos, que são utilizados para controle de pH e também para promover a solubilidade dos precursores. Outros aditivos, também podem ser usados para controlar a dispersão e morfologia das partículas.

### 1.3 - Síntese Hidrotérmica

O termo hidrotérmico tem origem na geologia e foi primeiramente utilizado no século 19 por Sir Roderick Murchison, um geólogo inglês, para descrever a ação da água em elevadas pressões e temperaturas, que produz mudanças na crosta terrestre, levando a formação de várias rochas e minérios<sup>16</sup>.

Os cristais obtidos pelos pesquisadores nessa época eram muito pequenos e não possuíam pureza satisfatória. Os experimentos eram feitos em tubos de vidros, o que dificultava chegar a pressões e temperaturas mais altas<sup>17</sup>.

Com a introdução de reatores de aço os pesquisadores conseguiram atingir pressões superiores a 10 bar. A primeira aplicação comercial da tecnologia hidrotérmica foi na extração mineral, utilizando hidróxido de sódio para lixiviar bauxita em 1892. Nesse processo é obtido o hidróxido de alumínio que pode ser convertido em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puro, adequado para a obtenção do metal. Mais de 90 milhões de toneladas de minério de bauxita são tratados anualmente por esse processo<sup>18</sup>.

Entretanto, foi a após a segunda guerra mundial (1944-1949) que foram estimulados, tanto o desenvolvimento, quanto o aprimoramento da técnica. A repentina demanda de cristais de quartzo com alta pureza, que era utilizado como material estratégico em telecomunicações, juntamente com o embargo criado pelo único país com fontes naturais de quartzo com grau eletrônico, o Brasil forçou muitos laboratórios europeus e norte americanos a dar mais ênfase no crescimento de cristais, migrando assim para a síntese hidrotérmica, como pode ser observado na Figura 1.1.

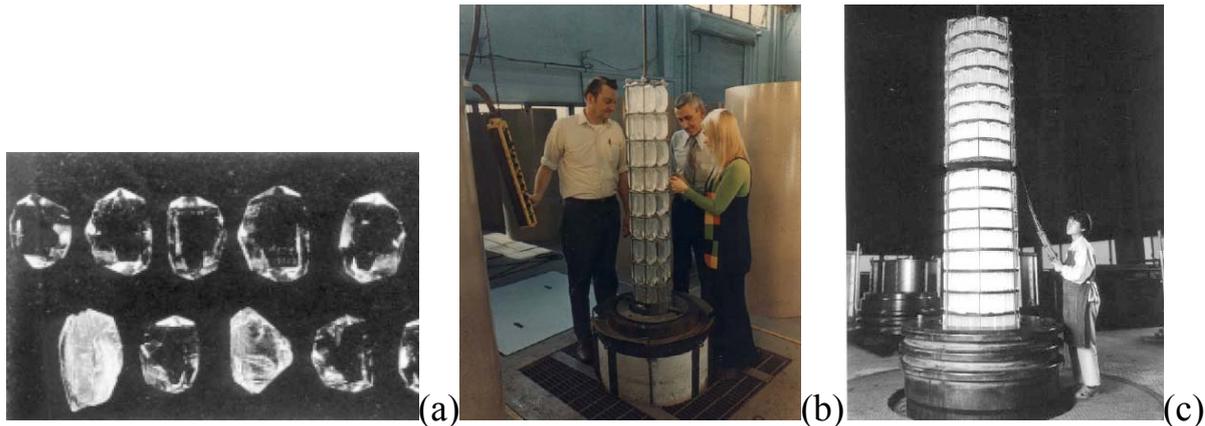


FIGURA 1.1 – a) Cristais de quartzo obtido por Walker (1950), b) Obtidos pelo laboratório AT&T Bell (1970) e c) Maior autoclave do mundo em Tóquio com produção de 4.500 kg de quartzo (1980).

No final de 1970 o interesse pela síntese hidrotérmica teve um declínio devido a saturação e conseqüente esgotamento nos trabalhos de crescimento de cristais de quartzo e, principalmente pelas tentativas não bem realizadas de obtenção de outros compostos.

Novas perspectivas somente se destacaram após o simpósio “The Chemistry and Geochemistry of Solution at High Temperature and Pressures” em 1979, organizado pela academia sueca de ciências. Nesse encontro estavam presentes pioneiros da área hidrotérmica, químicos de soluções e de crescimento de cristais. Deste então, várias conquistas ocorreram no uso de diferentes mineralizadores, possibilitando sínteses de materiais complexos com temperaturas e pressões mais baixas, além de enormes avanços no desenho dos vasos de pressão. A partir de então, vários ramos da síntese hidrotérmica se destacam como:

- Sínteses de novas fases ou estabilização de novos complexos;
- Crescimento de cristais de diversos compostos inorgânicos;
- Preparação de materiais finamente divididos e cristalinos com tamanho e morfologia bem definida para fins específicos;
- Preparação de filmes;
- Lixiviação de minerais na extração de metais;
- Decomposição de materiais radioativos, etc.

As pesquisas sobre síntese hidrotérmica na área de ciência dos materiais têm crescido ano a ano, como pode ser observado no significativo aumento no número de publicações sobre o tema, Figura 1.2(a). Contudo mais da metade dessas pesquisas foram desenvolvidas no Japão, Estados Unidos e China como ilustrada na Figura 1.2(b).

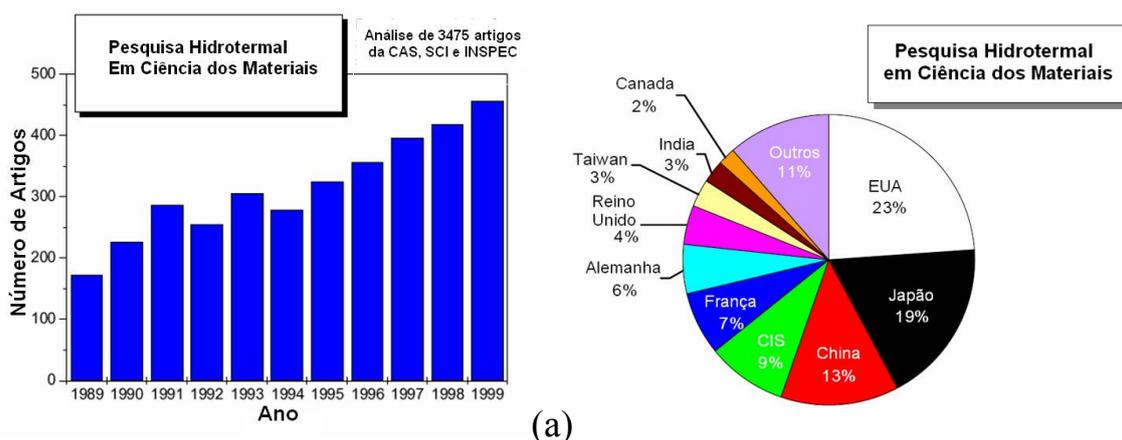


FIGURA 1.2 – (a) Número de artigos científicos sobre síntese hidrotérmica na área de ciência dos materiais publicados entre 1988 e 1999, (b) Divisão das publicações por países de origem.

No Brasil, a ausência de um equipamento nacional para tratamentos hidrotérmicos com capacidade de controle e manuseio é um grande empecilho para a disseminação da técnica de processamento; e também, o custo atual dos equipamentos encontrados no mercado internacional, que chegam a custar de US\$ 10,000.00 a 20,000.00, o que inviabiliza sua aquisição para a grande maioria dos grupos de pesquisa e laboratórios de empresas do país. A produção de um equipamento nacional é importante pelo fato de dar autonomia aos seus pesquisadores e assim difundir ainda mais a síntese.

## 1.4– Dióxido de Titânio - TiO<sub>2</sub>

O dióxido de titânio ou titânia (TiO<sub>2</sub>) é um material estável e extremamente insolúvel. Possui um caráter anfótero, mas com uma leve tendência ácida. O TiO<sub>2</sub> apresenta-se sob três formas alotrópicas: brookita (Ortorrômbica), anatase (Tetragonal) e rutilo (Tetragonal). As principais características estão expostas na Tabela-1.1<sup>19</sup>

TABELA 1.1 – Propriedades das fases de TiO<sub>2</sub>.

Forma	Estrutura	Grupo Espacial	Dimensão da Célula Unitária (Å)	Densidade (g cm <sup>-3</sup> )
Brookita	Ortorrômbica	Pcab	a = 9,18 b = 5,45 c = 5,14	4,126
Anatase	Tetragonal	I4 <sub>1</sub> /amd	a = 3,78 c = 9,51	3,892
Rutilo	Tetragonal	P4 <sub>2</sub> mm	a = 4,59 c = 2,96	4,249

Todas essas fases são encontradas naturalmente e sua síntese é amplamente estudada na literatura, com exceção da fase brookita que é extremamente difícil de sintetizar. A fase rutilo é a fase termodinamicamente mais estável, sendo a anatase e a brookita transformadas em rutilo de forma irreversível em temperaturas da ordem de 800-1200°C, dependendo da síntese utilizada e da quantidade de impurezas presentes<sup>20</sup>.

Em todas essas estruturas, cada íon de titânio é rodeado por seis átomos de oxigênio, Figura 1.3, formando octaedros distorcidos. Na anatase e no rutilo as ligações O-Ti dos extremos são sensivelmente maiores. O rutilo apresenta uma estrutura bem mais compacta que a anatase, acarretando em valores superiores no índice de refração, densidade e estabilidade.

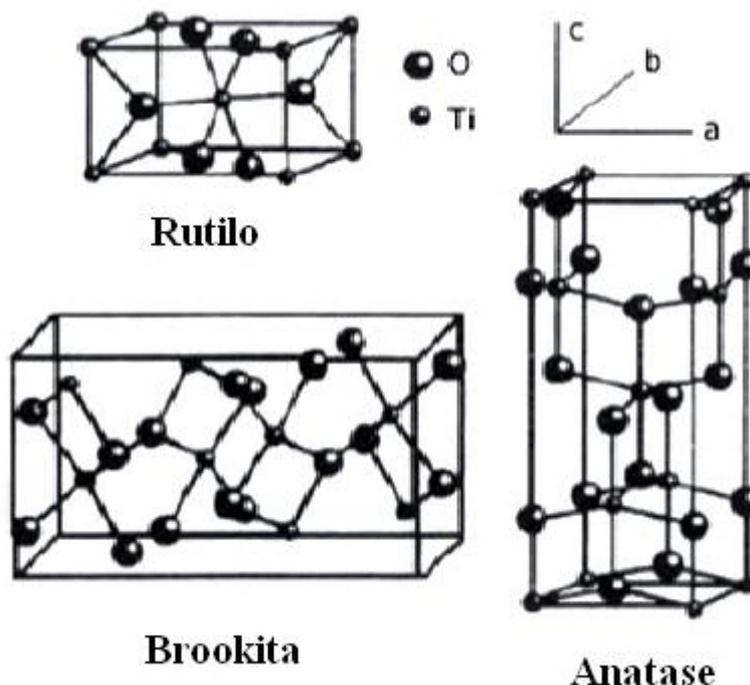


FIGURA 1.3 – Ilustração das estruturas cristalinas do  $\text{TiO}_2$ <sup>3</sup>.

O óxido de titânio possui muitas aplicações nas áreas de catalise, célula solares, sensores, pigmentos, cosméticos e eletrônica<sup>21, 22</sup>. As propriedades físicas dos  $\text{TiO}_2$  são sensíveis às suas estruturas cristalinas, tendo dessa forma interesses distintos de acordo com a aplicação desejada.

A grande maioria dos trabalhos encontrados na literatura sobre síntese hidrotérmica de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , utiliza  $\text{TiCl}_4$  com reagente de partida.

Cheng *et al.*<sup>23</sup> obtiveram nanopartículas de anatase e rutilo utilizando  $\text{TiCl}_4$  como reagente de partida e  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaCl}$  e  $\text{SnCl}_4$  como mineralizadores, demonstrando que esses mineralizadores diminuem o crescimento da partícula e, associado ao pH ácido, favorecem a formação da fase rutilo. Seu melhor resultado foi partículas de rutilo com 20 nm utilizando como mineralizador  $\text{NaCl}$  ou  $\text{SnCl}_4$  a  $220^\circ\text{C}/2\text{h}$ .

Yanagisawa e Ovenstone<sup>24, 25</sup> prepararam um precipitado amorfo obtido por três rotas diferentes utilizando  $\text{TiCl}_4$  e  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  como fonte de titânio. Esse precipitado foi tratado hidrotérmicamente a  $250^\circ\text{C}$  por 24 horas.

Conclui que a mínima presença de água na síntese inicia a nucleação e, que o resto do processo de cristalização ocorre por dissolução e precipitação. No ensaio de análise térmica diferencial até 1.000°C, verificou que a presença da fase brookita, mesmo em pequenas quantidades, acelera a formação da fase rutilo. Para sínteses com temperaturas e tempos mais elevados (350°C por 48 horas) a anatase formada apresentava maior tamanho de cristalito e nenhum traço de brookita, mostrando assim maior estabilidade quando tratada termicamente, derivando em temperaturas mais altas de transição de anatase-rutilo.

A síntese com meio alcoólico ou solvotermal também foi proposta por Wang *et al.*<sup>26</sup> como uma alternativa na obtenção de nanopartículas de titânia. A reação entre o TiCl<sub>4</sub> e diversos álcoois (metanol, etanol, propanol, n-butil e n-octil) foram realizadas em atmosfera controlada, onde observou-se a eficiência do álcool no controle do tamanho e morfologia das nanoestruturas sintetizadas. Foi observado também que a concentração do íon cloro tem um importante papel na formação de anatase ou rutilo, sendo que em grande concentrações há a formação da fase rutilo.

Na tentativa de trabalhar com reagentes menos agressivos, alguns autores propõem uma síntese sol-hidrotérmica, hidrolisando fontes de titânio como tetra etóxido<sup>27</sup>, isopropóxido<sup>28, 29</sup> e butóxido<sup>30, 31</sup> e tratando hidrotermicamente, porém com grandes dificuldades para obter produtos monofásicos.

Tomita *et al.*<sup>32</sup> focaram seu trabalho na síntese de um complexo de titânio (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>[Ti<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>)].4H<sub>2</sub>O solúvel em água que pode ser utilizada como “templete” para sínteses. Conseguiu obter a metáfase brookita em pH básico e rutilo em pH ácido, com tratamentos hidrotérmicos desse templete a 200°C por 24 horas.

Outros autores<sup>33-35</sup> utilizam nanoestruturas comerciais ou sintetizadas como Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, que tem morfologias em formas de tubos e fios,

como reagentes de partida para obtenção de nanofitas e nano bastões de anatase. Procedimentos assim são usualmente chamados de estratégias “top-down”. Entretanto, a preparação desses precursores é também obtida por síntese hidrotérmica, mas em condições mais drásticas, utilizando soluções extremamente básicas (10M NaOH) e tempos de reações superiores a vários dias.

O uso de titânio metálico como reagente de partida para síntese hidrotérmica, é pouco explorado na literatura<sup>36, 37</sup>, com resultados de pouca expressão. Todavia, é uma rota quimicamente mais limpa, com grande potencialidade e produz como resultado pós com menos impurezas, como podemos ver na Tabela 1.2.

TABELA 1.2 – Impurezas presentes nos pós de TiO<sub>2</sub> obtidos por diferentes técnicas<sup>37</sup>

Impurezas	Reagentes de Partida		
	Alcóxido	TiCl <sub>4</sub>	Ti <sup>0</sup>
	(% em peso)		
<b>C</b>	0,04	não detectado	não detectado
<b>Cl</b>	não detectado	0,05	não detectado
<b>Mg</b>	<0,002	<0,003	<0,002
<b>Fe</b>	<0,002	0,002	<0,002
<b>Mn</b>	não detectado	<0,02	não detectado
<b>Sn</b>	0,003	0,002	<0,002
<b>Ni</b>	não detectado	<0,003	<0,002
<b>V</b>	não detectado	<0,002	não detectado
<b>Si</b>	0,05	0,06	0,02

## 1.5– Titanato de Chumbo - $\text{PbTiO}_3$

O titanato de chumbo (PT) cristaliza-se na estrutura do tipo perovskita, com fórmula geral  $\text{ABO}_3$ . A família das perovskitas inclui muitos titanatos, dentre eles,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$  e  $\text{SrTiO}_3$ , além de zirconatos como  $\text{PbZrO}_3$  e  $\text{BaZrO}_3$  e uma série de outros compostos. São conhecidas também, perovskitas que possuem ânions diferentes do oxigênio, sendo formadas por fluoretos, cloretos, carbeto, nitreto, hidreto e sulfeto<sup>38, 39</sup>. Essa estrutura está ilustrada na Figura 1.4 e pode ser descrita como uma célula unitária cúbica simples, na fase paraelétrica, com um grande cátion A nas arestas, um pequeno cátion no centro e oxigênios O no centro das faces, resultando em uma rede de octaédros de oxigênio ligados pelo vértice.

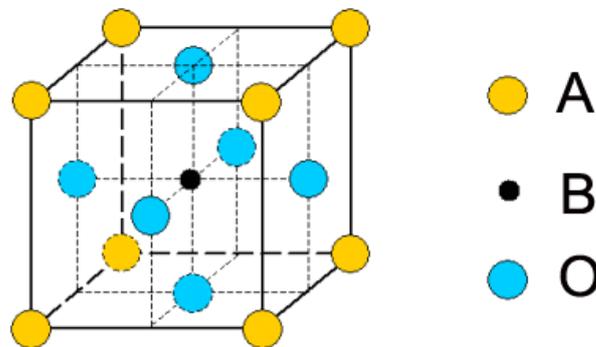


FIGURA 1.4 – Estrutura perovskita cúbica<sup>2</sup>.

O material ferroelétrico titanato de chumbo ( $\text{PbTiO}_3$ ), apresenta propriedades dielétricas e piezoelétricas<sup>40, 41</sup>, com ponto de Curie  $T_c = 490^\circ\text{C}$  e constante dielétrica relativa  $\epsilon'/\epsilon_0 = 200$ , o que sugere um material apropriado para dispositivos eletrônicos que operam a altas temperaturas e altas frequências<sup>42</sup>.

Rossetti *et al.*<sup>43</sup> sintetizaram a fase perovskita (PE)  $\text{PbTiO}_3$  após um tratamento térmico a  $250^\circ\text{C}$  com 7h de patamar, utilizando acetato de chumbo com isopropóxido de titânio ( $\text{Pb}/\text{Ti} = 1$ ) e obtiveram pós com formas de agulhas.

Realizou um estudo da cinética de reação e propôs que o mecanismo de formação do  $\text{PbTiO}_3$ , em condições hidrotérmica, é possível por meio de mecanismos de dissolução e recristalização.

Cheng *et al.*<sup>11, 44</sup> utilizaram aditivos como poliacrilamida (PAA) e polivinilalcool (PVA), para sintetizar o  $\text{PbTiO}_3$ , obtendo este material com simetria tetragonal de corpo centrado, denominada por ele como PX, em formas de agulhas. O mineralizador utilizado foi o KOH em solução de tetra-n-butiltitanato e acetato de chumbo, com a razão de  $\text{Pb/Ti} > 1,3$  a  $220^\circ\text{C}$  por 1h. Esse material (PX) é totalmente convertido para fase perovskita (PE) a  $605^\circ\text{C}$ , mantendo a morfologia inicial.

Essa mesma fase PX foi sintetizada por Ohara *et al.*<sup>12</sup>, que mudaram os precursores para titanato de potássio e hidróxido de chumbo a  $150^\circ\text{C}$  por 72h e obteve fibras com diâmetros menores que  $2\ \mu\text{m}$  e comprimentos próximos a  $50\ \mu\text{m}$ , com temperatura de conversão para fase PE bem inferior ( $150^\circ\text{C}$ ).

Utilizando cloreto de titânio e nitrato de chumbo como precursores, Sato *et al.*<sup>45</sup> analisaram o efeito do mineralizador e temperatura. Verificou, que a síntese não é possível na ausência de álcalis ou com álcalis como  $\text{NH}_4\text{OH}$  e  $\text{LiOH.H}_2\text{O}$  em temperaturas inferiores a  $150^\circ\text{C}$ . Obteve fase pura PE, com soluções altamente alcalinas ( $>4\text{M}$ ) de KOH ou NaOH, submetidas à temperatura de  $200^\circ\text{C}$  por 2h. Verificou ainda, que aumentando o tempo de reação e a concentração do mineralizador, há um aumento no tamanho das partículas, o que reforça o mecanismo de dissolução e recristalização para a formação do  $\text{PbTiO}_3$ .

Nos trabalhos de Moon *et al.*<sup>10, 14</sup> é proposta a adição de um agente químico modificante (acetilacetona) no isopropóxido de titânio, anteriormente diluído em etanol, modificando assim de  $\text{Ti}^{4+}$  para  $\text{Ti}^{5+}$ . Esse complexo é misturado com acetato de chumbo (razão  $\text{Pb/Ti}$  entre 1 e 2) e coprecipitado com solução de KOH. O precursor é então lavado e re-dispersado em KOH e etanol para o tratamento hidrotérmico. Consegue-se obter a fase PE a  $150^\circ\text{C}/18\text{h}$ , mas

para pH altos (14) e com formas cúbicas, chatas e placas, de acordo com a variação da concentração da solução de partida. Justifica-se o excesso de chumbo, para aumentar o nível de supersaturação e assim, compensar a perda de espécies de chumbo que são solubilizadas pela alta alcalinidade, podendo desta forma precipitar o  $\text{PbTiO}_3$ .

Lencka e Riman<sup>16, 46, 47</sup> construíram diagramas de formação da fase perovskita em função do pH, temperatura e concentração do mineralizador, com auxílio de um software, que possui um banco de dados com reações de equilíbrio, estabilidades termodinâmicas e várias outras propriedades físico química dos precursores. Apresentaram resultados próximos aos resultados experimentais.

Alguns estudos relatam a troca do meio reacional (água) por álcool (metanol, etanol, butanodiol)<sup>14, 48</sup>, passando a chamar a síntese como solvotermal. A fase perovskita tetragonal foi sintetizada, contudo, as condições de reação são muito mais adversas, com temperaturas maiores que  $200^\circ\text{C}$  e patamares em torno de 40h. Isso se deve a menor permissividade do álcool em relação à água e a maior viscosidade do butanodiol, que dificultariam a difusão dos íons, nos mecanismos de dissolução e precipitação.

### 1.6- Titanato Zirconato de Chumbo - $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$

O titanato zirconato de chumbo,  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ , ou simplesmente PZT, é conhecido pelas suas excelentes propriedades piezoelétricas, dielétricas e ferroelétricas<sup>49, 50</sup>. Como o titanato de bário e titanato de chumbo, o PZT possui estrutura do tipo perovskita, com formula geral  $\text{ABO}_3$ , Figura 1.5.

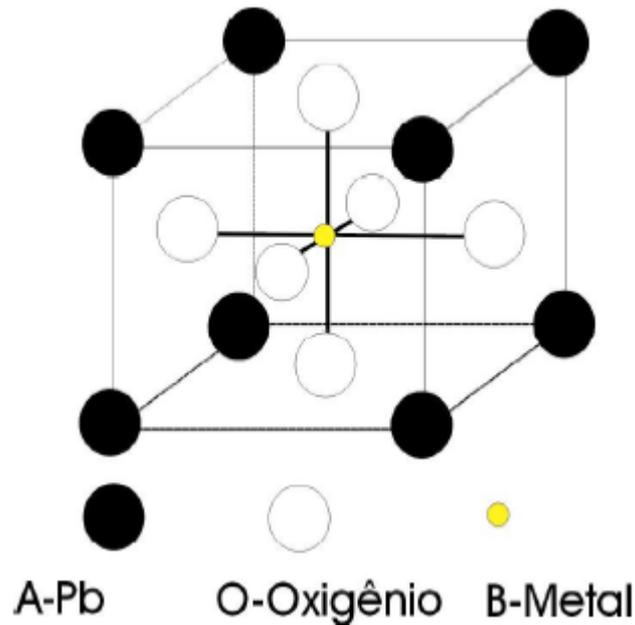


FIGURA 1.5 – Representação de uma célula unitária da estrutura do tipo perovskita<sup>2</sup>.

Quando o íon  $Zr^{4+}$  se apresenta na posição (B), tem-se a fase ortorrômbica  $PbZrO_3$ . Já quando o  $Ti^{4+}$  ocupa o sítio (B) dessa estrutura, tem-se a fase tetragonal  $PbTiO_3$ . Quando a solubilidade da fase  $PbZrO_3$  na fase  $PbTiO_3$  atinge uma dada concentração, tem-se uma mudança na estrutura cristalina do PZT. Essa mudança independe da temperatura e ocorre em função apenas da estequiometria, sendo chamada de limite morfotrópico de fase (LMF)<sup>51</sup>. Nessa região coexistem as estruturas tetragonal (rica em  $PbTiO_3$ ) e ortorrômbica (rica em  $PbZrO_3$ ). As flutuações da composição e a presença de fases secundárias estão muito relacionadas com o método de processamento utilizado.

Cheng *et al.*<sup>52</sup> conseguiram obter, por síntese hidrotérmica, partículas com morfologia cúbica de PZT com temperatura de 220°C usando KOH como mineralizador na concentração de 5M. Notaram que com o aumento da concentração do mineralizador há uma aceleração do processo de cristalização e uma melhora na homogeneização da composição. Enquanto Ohba *et al.*<sup>53, 54</sup> estudando também o efeito do mineralizador, verificaram que com o aumento da concentração há uma diminuição no tamanho das partículas formadas.

Alguns trabalhos demonstram o efeito da temperatura na síntese hidrotérmica de  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ . Aumentando a temperatura para  $300^\circ\text{C}$  Su *et al.*<sup>55</sup> conseguiram obter partículas da fase pura de perovskita de PZT com tamanho aproximado de 200 nm com concentrações bem baixas de KOH (0,4M). Um resultado diverso foi obtido por Wang *et al.*<sup>56</sup> que aumentando a temperatura da síntese hidrotérmica ocasionou uma diminuição no tamanho das partículas formadas de  $1,56\ \mu\text{m}$  ( $150^\circ\text{C}$ ) para  $0,50\ \mu\text{m}$  ( $220^\circ\text{C}$ ).

Nos estudos de Traianidis *et al.*<sup>57, 58</sup> é analisado o efeito do excesso de chumbo utilizado nas síntese hidrotérmica com a posterior sinterização do material, sendo que quanto maior o excesso utilizado, menor foi a temperatura necessária para a sinterização e melhor a sua densificação. Conseguiu também dopar a estrutura perovskita obtida com lantânio (PLZT) com a adição de uma segunda etapa de tratamento hidrotérmico. Primeiramente a  $265^\circ\text{C}$  com KOH 5M com os reagentes de partida, menos o chumbo e em seguida um novo tratamento na mesma temperatura com KOH 1M e um excesso de 100% de chumbo. O excesso de chumbo é essencial para a síntese de  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ , tendo sido relatado poucos trabalhos<sup>59, 60</sup>, em que foi possível a síntese sem esse artifício, porém se faz necessário todo um tratamento nos reagentes de partida para formar complexos solúveis e assim precipitar a fase desejada.

O uso de surfactantes como hidróxido de tetrametilamonio pentahidratado (TMAH)<sup>61</sup>, poliacrilato (PAA) e polivinilalcool (PVA)<sup>62</sup> proporcionam um alto controle morfológico, sintetizando nanofios, nanofita, cubos e agulhas de PZT.

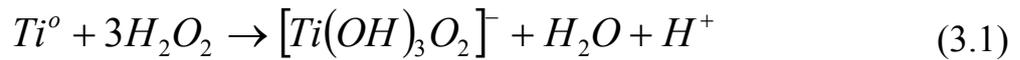
Como na síntese de  $\text{PbTiO}_3$ , a utilização de titânio metálico como reagente de partida é pouco comum na literatura<sup>63</sup>. Seu uso em síntese hidrotérmica para obtenção de titanato zirconato de chumbo não tem sido relatado.

## 2 – OBJETIVOS DO TRABALHO

Este trabalho objetiva a construção de um equipamento totalmente nacional, para reações hidrotérmicas com controle acurado das variáveis de processo e flexibilidade de atuação. Podendo assim, ser aplicado à síntese e processamento de óxidos nanométricos, com alto controle de qualidade. De posse dessa célula hidrotérmica, será verificado a viabilidade de uma síntese híbrida “OPM-Hidrotermal” para obter desde óxidos mais simples, como  $\text{TiO}_2$  e também estruturas mais complexas, como  $\text{PbTiO}_3$  e  $\text{Pb}(\text{Zr}_{50}\text{Ti}_{50})\text{O}_3$ . Essa associação tenta unir as principais qualidades apresentadas por esses métodos para obtenção de um produto altamente puro e cristalino, em condições “soft solution processing”, ou seja, cristalizar o precipitado amorfo da rota quimicamente mais “limpa” (OPM) por um processo mais brando (hidrotérmico).

## 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

O precipitado amorfo, precursor da síntese hidrotérmica para a obtenção do  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{PbTiO}_3$  e  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ , foi obtido pelo método do peróxido oxidante (OPM)<sup>9</sup>. Essa rota utiliza como fonte de íons  $\text{Ti}^{4+}$  o titânio metálico ( $\text{Ti}^0$ ). Para isso, 0,5g de Ti metálico foram dissolvidos em uma solução contendo 40mL de peróxido de hidrogênio (28%) e 10mL de amônia (34%) em banho de gelo. O tempo necessário para a completa dissolução foi de 5h, resultando na formação do complexo peroxo-titanato  $[\text{Ti}(\text{OH})_3\text{O}_2]^-$  de acordo com a Equação 3.1.



Depois de formado o complexo, a solução torna-se levemente amarelada.

Para a síntese do  $\text{TiO}_2$ , ilustrada na Figura 3.1, o complexo peroxo-titanato foi levemente aquecido a  $50^\circ\text{C}$  por 20 minutos para a total degradação do peróxido e em seguida, utilizando  $\text{HNO}_3$  ou  $\text{KOH}$ , o valor do pH da solução foi ajustado em um pHmetro, para a obtenção dos diferentes valores desejados (0, 2, 4, 6, 8, 10, 12 e 14). Essas soluções foram tratadas hidrotérmicamente no reator a  $200^\circ\text{C}/2\text{h}$ .

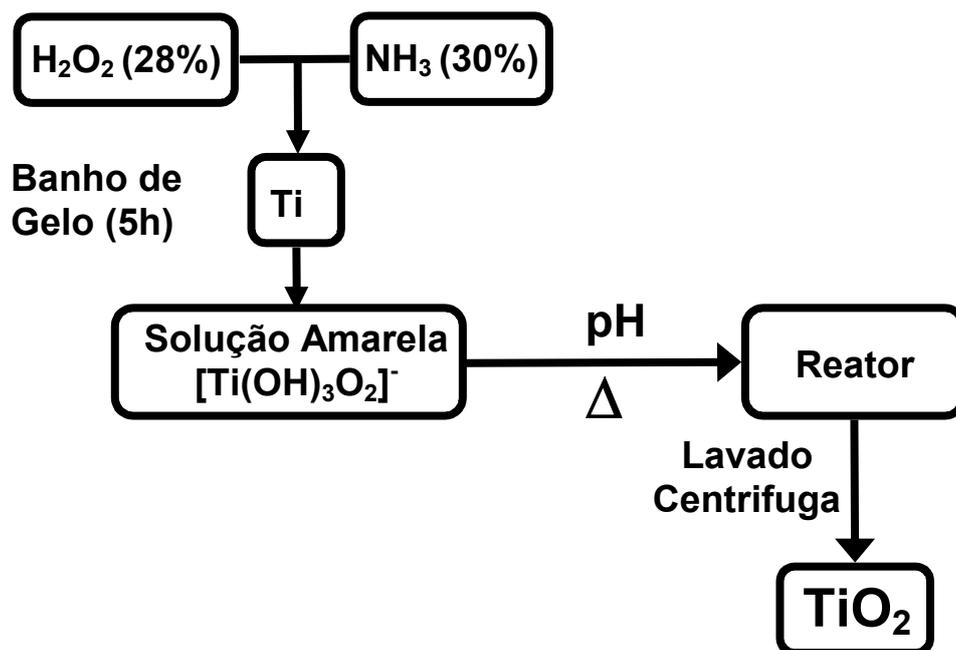


FIGURA 3.1 – Fluxograma da síntese do  $\text{TiO}_2$ .

Na síntese do  $\text{PbTiO}_3$  (Figura 3.2) adicionou nitrato de chumbo (relação  $\text{Pb}/\text{Ti} = 1$ , previamente solubilizado em água destilada) na solução amarelada contendo o peroxo-titanato. Devido à reação de óxi-redução entre  $\text{Pb}^{2+}$  e o peroxotitanato ser muito exotérmica, a adição foi realizada lentamente na forma de gotejamento, além disso utilizou-se também banho de gelo e

agitação magnética. A precipitação de um sólido amorfo alaranjado ocorre instantaneamente com o gotejamento, Equação 3.2 e 3.3. Esse precipitado foi filtrado, lavado com água destilada e seco em estufa a 50°C por cinco horas. A quantidade de 0,5g do precipitado seco foi então adicionado na solução básica de KOH com concentração de 2 molar, esta base atua como agente mineralizante durante a reação hidrotérmica. O volume da solução utilizada no reator foi de 60% do volume interno total do reator para que ocorresse e equilíbrio das fases líquido-vapor, neste caso o valor correspondia a 160 mL. Em alguns casos adicionou-se excesso de chumbo na solução mineralizadora via solubilização de uma quantidade pré-calculada de  $Pb(NO_3)_2$ . Esse excesso variou na razão Pb/Ti de 0,5; 1; 2; 3 e 4. Os tratamentos hidrotérmicos realizados tiveram a temperatura variada de 125 a 200°C por um patamar de duas horas.



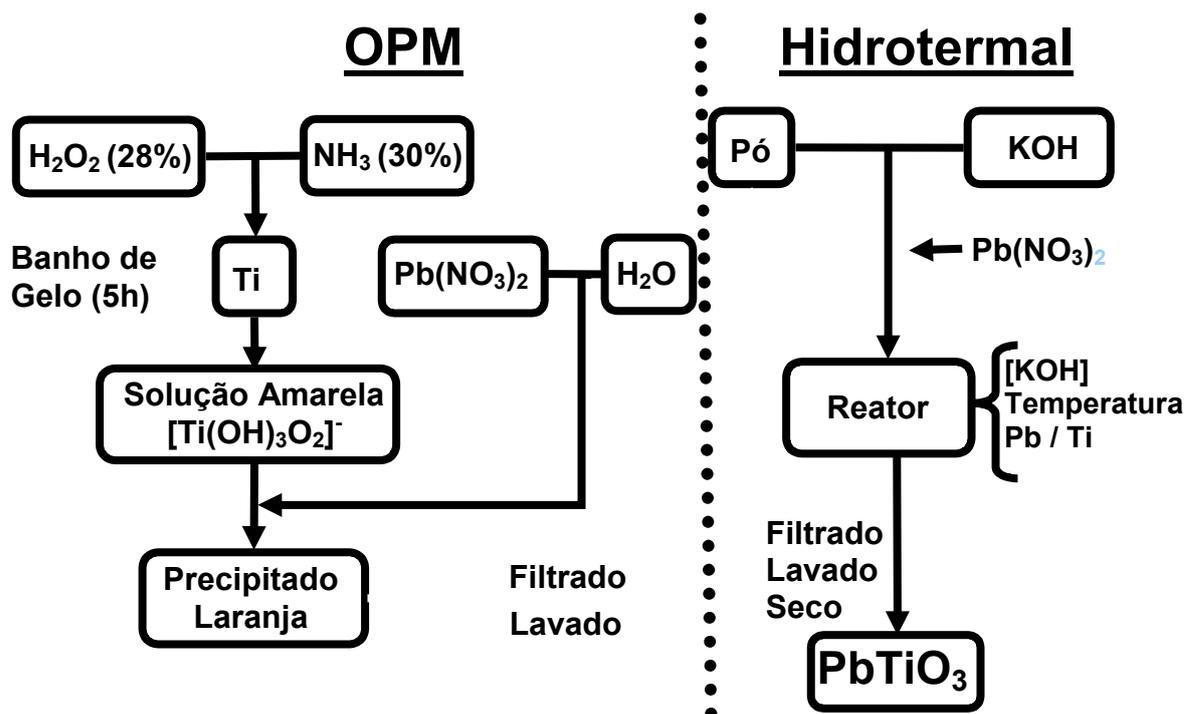


FIGURA 3.2 – Fluxograma da síntese do  $\text{PbTiO}_3$ .

A síntese do  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  foi muito parecida com a do  $\text{PbTiO}_3$ , acrescentando somente  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  na solução de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , que foi gotejada na solução contendo o peroxo-titanato na etapa da síntese OPM. A seguinte relação molar 2:1:1 de Pb:Zr:Ti foi utilizada, correspondendo a  $x=50$ . O precipitado obtido também possuía coloração alaranjada e foi filtrado, lavado com água destilada e seco em estufa por  $50^\circ\text{C}$  por cinco horas. O pó seco também foi tratado hidrotermicamente utilizando  $\text{KOH}$  com concentração de 2 molar como agente mineralizante, com excesso de chumbo (razão Pb/Ti de 3) em algumas sínteses. A temperatura do tratamento hidrotérmico foi fixada em  $200^\circ\text{C}$  e o tempo de patamar foi variado de 2 e 24 horas.

Os pós das sínteses de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{PbTiO}_3$  e  $\text{Pb}(\text{Zr}_{50}\text{Ti}_{50})\text{O}_3$ , obtidos após o tratamento hidrotérmico, foram filtrados, lavados com água destilada e secos em estufa a  $50^\circ\text{C}$  por 5h.

A pureza dos reagentes utilizados nas sínteses está ilustrada na Tabela 3.1.

TABELA 3.1 – Reagentes Químicos Utilizados

Reagente	Procedência	Pureza
Ti <sup>0</sup>	Aldrich	99,98%
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Aldrich	99,99%
ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Wako Pure Chemical	99,9%
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (28%)	Synth	
NH <sub>3</sub> (30%)	Synth	

Para verificar se os materiais obtidos estavam cristalinos nas fases puras desejadas ou se também tivesse cristalizado alguma outra fase secundária utilizou-se a técnica de difração de raios X (DRX), em um difratômetro Rigaku, modelo DMax 2500 PC, com radiação de Cu K $\alpha$ , monocromador de grafite, anodo rotatório e potência de 6000 W. Sendo a variação de 2 $\theta$  de 0 a 75° com passos de 0.02°.

Por ter uma maior sensibilidade para a detecção de fases secundárias que a difração de raios X, utilizou-se a espectroscopia Raman, em um espectrofotômetro FT-Raman Bruker RFS 100/S, usando laser YAG na faixa de frequência entre 100 e 1.000 cm<sup>-1</sup>. O comprimento de onda de excitação foi de 1.063 nm. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

A caracterização morfológica foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um equipamento ZEISS modelo DSM 940-A, depositando os pós sobre substratos de vidro e posteriormente recobertos com ouro. Utilizou-se também, a técnica de microscopia eletrônica de canhão de emissão de campo (FEG), no equipamento ZEISS modelo Supra 35, que possibilitou a obtenção de imagens com mais detalhes, da ordem de nanômetros.

Algumas amostras que tiveram êxito na síntese OPM-Hidrotermal, cristalinas nas fases desejadas, foram caracterizadas também por análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) em um equipamento Fisons modelo EA1108.

Por ser capaz de identificar e quantificar os íons presentes em concentrações de  $10^{-1}$  até  $10^{-4}$  mg/L, foi utilizado para analisar quantitativamente a composição real e a pureza dos titanatos obtidos, a técnica de espectroscopia de emissão atômica com plasma aclopado indutivamente (ICP-AES). O equipamento usado foi um ICP-AES-Simultaneo CCD-Vista-MPX (Varian, Mulgrave, Austrália) com configuração radial. As amostras analisadas foram digeridas em solução ácida ( $\text{HNO}_3$  grau analítico), sendo 200  $\mu\text{g}$  de amostra para 50 mL de ácido. Os comprimentos de onda adotados como padrões para a análise dos elementos presentes nas amostras de  $\text{PbTiO}_3$ , e  $\text{Pb}(\text{Zr}_{50}\text{Ti}_{50})\text{O}_3$  estão listados na Tabela 3.2.

TABELA 3.2 – Comprimentos de onda adotados como padrões para os elementos Pb, Ti e Zr em nm.

<b>Pb</b>	<b>Ti</b>	<b>Zr</b>
283,305		
	336,120	349,619
280,197		
	334,188	272,262
220,353		

## 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 – Construção da Célula Hidrotérmica

#### 4.1.1 - Projeto Mecânico

O equipamento hidrotérmico constitui-se primariamente em um vaso de pressão vedado, trabalhando a pressões intermediárias e em

temperaturas brandas. A escolha do melhor material e das condições de trabalho foi feita levando em consideração o critério “*leak before crack*”, isto é, o vaso deve apresentar vazamento antes que ocorra uma fratura catastrófica. Este critério pode ser definido através da teoria da fratura frágil de Griffith<sup>64</sup>:

$$K_{IC} = \frac{\sqrt{\pi \cdot C}}{\sigma_{rup}} \quad (4.1)$$

Onde  $K_{IC}$  é a Tenacidade à fratura, o critério pelo qual o material apresentará comportamento mais ou menos dúctil, onde  $\sigma_{rup}$  é a tensão de fratura típica do material e  $c$  é o tamanho de trinca crítica no qual o material apresentará fratura frágil. Desta forma, se conhecermos o valor de  $c$  para um dado material, um jarro de pressão, cuja parede seja menor que este valor, não apresentará fratura frágil, vazando antes e aliviando conseqüentemente a pressão interna. Este é um critério de segurança comum no projeto de vasos de pressão.

A Tabela 4.1 mostra dados de resistência mecânica para alguns aços inox comuns,  $\sigma_{rup}$  e  $\sigma_{esc}$  (tensão de escoamento). Valores de  $K_{IC}$  para aços são menos comuns, mas em geral são assumidos como da ordem de 100 MPa.m<sup>1/2</sup> para aços carbono até 200 MPa.m<sup>1/2</sup> para aços ferramenta. Calculando o valor de trinca crítica para os dois casos extremos de tensão de ruptura reportados (485 e 1240 MPa), adotando o primeiro valor de  $K_{IC}$ , obtemos que o valor de trinca crítica está entre 144 e 90 mm, que são espessuras consideráveis de parede. Podemos assim manter a escolha do material para o jarro de pressão entre os aços inox 304 e 316, que são de fácil usinabilidade e bastante comuns para aquisição. A escolha de aços inox é conveniente principalmente pela durabilidade química e estabilidade térmica na faixa de 0 a 300°C, que é a faixa na qual se deseja trabalhar.

TABELA 4.1: Propriedades mecânicas de aços inox austeníticos comuns (fonte: ASME Boiler and Pressure Vessel Code, Section VIII, Pressure Vessels, American Society of Mechanical Engineers, New York).

Liga	Dureza Rockwell	$\sigma_{rup}$ (MPa)	$\sigma_{esc}$ (MPa)
304	70-90 RC	485-620	170-345
304 (recozido)	10-35 RC	700-1240	345-1035
316	70-85 RC	500-620	210-415)
316 (recozido)	10-30 RC	700-1035	345-860

O problema na definição acima é que, utilizar o valor de trinca crítica para dimensionamento da parede do vaso, pode incorrer em baixa eficiência do projeto neste caso: para obter a máxima pressão de trabalho, deveria-se utilizar um valor próximo de  $c$ , por exemplo,  $0,9 \cdot c = 80$  mm; para um dimensionamento mais correto, um cálculo mais objetivo das pressões suportadas, por um desenho de jarro cilíndrico, é obtido pelas equações de correlação de pressão máxima de trabalho  $P$  em vasos soldados recomendadas pela ASME. Para vasos cilíndricos de parede fina, ou seja, onde o raio interno  $R_i$  dividido pelo raio externo  $R_o$  é  $R_o/R_i \leq 1,1$ , correlaciona-se  $P$  pela equação

$$P = \frac{\sigma_{rup} Et}{S_F R_i} \quad (4.2)$$

Onde  $E$  é o fator de eficiência de juntas soldadas (geralmente 0,8 para solda a arco),  $t$  é a espessura de parede do vaso e  $S_F$  é o fator de segurança definido pelo projeto. Vasos de parede média ( $1,1 < R_o/R_i \leq 1,5$ ) são correlacionados pela equação

$$P = \frac{\sigma_{rup} Et}{S_F (R_i + 0,6t)} \quad (4.3)$$

E para paredes espessas ( $1,5 < R_o/R_i \leq 2,0$ )

$$P = \frac{\sigma_{rup}(R_o^2 - R_i^2)}{S_F(R_o^2 + R_i^2)} \quad (4.4)$$

Podemos dimensionar a parede externa do jarro como igual a uma bitola comum de compra dos aços inox candidatos. Escolhendo o valor de 2 3/4" (69,85 mm) como diâmetro externo e 2" (50,8 mm) como interno, para facilidade do processo de usinagem, temos para o aço inox 304 ( $R_o/R_i=1,375$ , portanto, utilizando a equação 4.3):

$$P = \frac{\sigma_{rup}Et}{S_F(R_i + 0,6t)} = \frac{485.0,8.0,0095}{3(0,0508 + 0,6.0,0095)} = 21,75MPa = 217,5bar \quad (4.5)$$

O valor obtido considera  $E=0,8$  e fator de segurança 3 (ou seja, pressão de trabalho igual a um terço da máxima teórica suportada). Os valores mostram que um dimensionamento desta ordem é seguro para pressões da ordem de 200 bar, que portanto deve limitar a temperatura e o solvente a ser utilizado.

Propôs-se assim um projeto que pudesse ser facilmente executado e que respeitasse as condições definidas acima. A Figura 4.1 mostra o projeto proposto e executado para o corpo e tampa. A medida de altura foi arbitrária, apenas ajustada para que o sistema pudesse comportar até 150 mL de solução, uma quantidade considerada comum nos processos de síntese em geral. A tampa do sistema necessita ser parafusada em uma flange rosqueada, o que a torna o ponto crítico do processo de vedação, como de fato observou-se nos ensaios de estanqueidade.

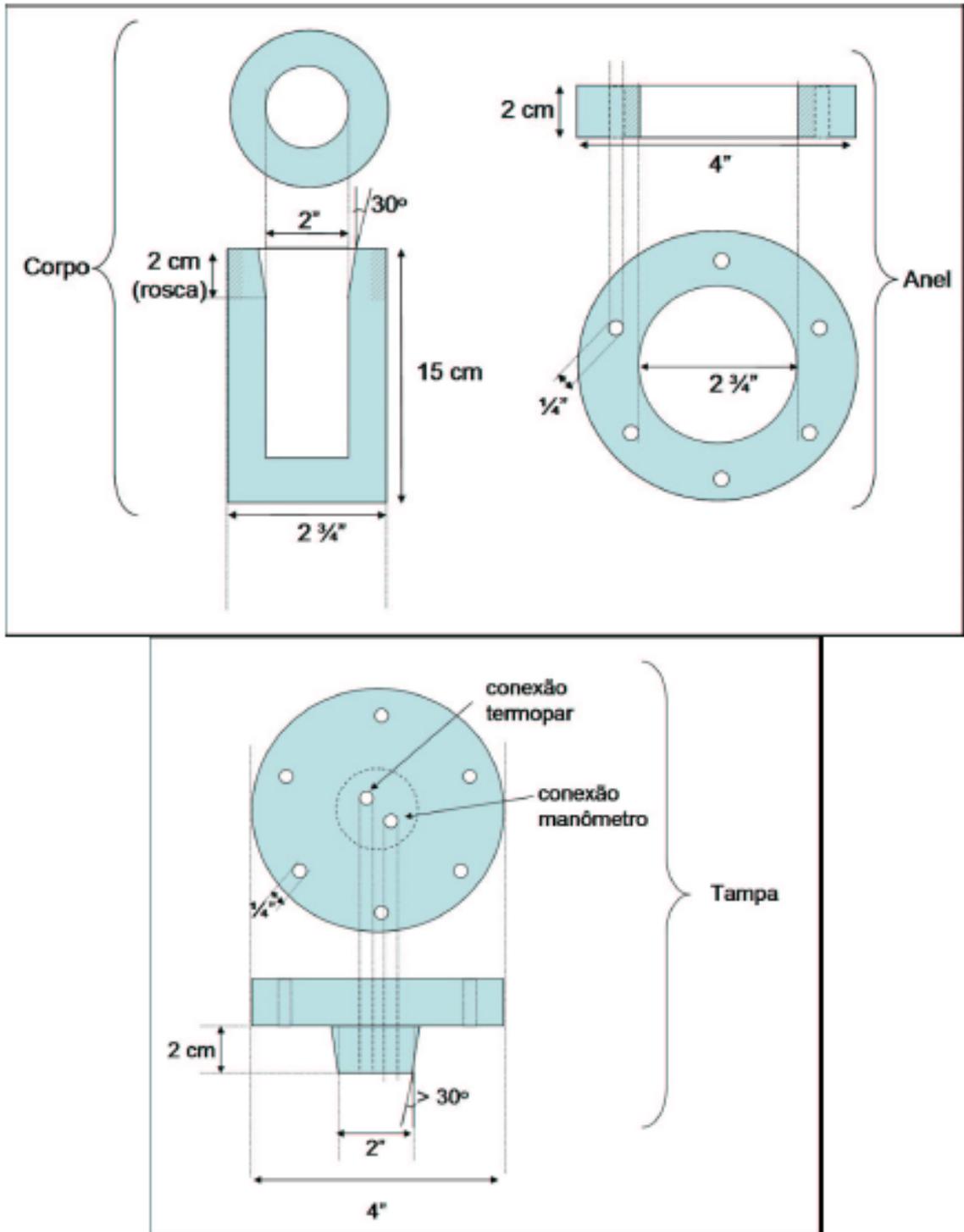


FIGURA 4.1 - Projeto utilizado para usinagem do corpo principal (corpo e tampa) do sistema hidrotérmico proposto.

A efetividade da junção tampa - vaso pode ser estimada a partir da resistência mecânica dos parafusos. Utilizando-se aço inox 304 para a construção dos mesmos, com diâmetro 1/4" (6,35 mm) temos que a efetividade da vedação será dada pelo valor da tensão de escoamento ( $\sigma_{esc}$ , a partir do qual a

deformação é permanente) – igual a 170 MPa, na situação mais crítica – e pela área  $A_{parafuso}$  dos parafusos, pela equação:

$$P_{tampa} = \frac{\sigma_{esc} \cdot A_{parafuso} \cdot n}{A_{tampa}} = \frac{\sigma_{esc} \cdot \pi \cdot R_{parafuso}^2 \cdot n}{\pi \cdot R_{tampa}^2} \quad (4.6)$$

Considerando  $n=6$  (seis parafusos) e o raio interno da tampa igual a 1” (25,4 mm), obtém-se tensão máxima suportada pela tampa igual a 63,7 MPa = 637 bar, o que mostra que neste desenho a tampa não é limitante, exceto quanto ao contato com o copo. Pode-se corrigir a mesma expressão considerando-se a área efetiva de ligações parafusadas<sup>65</sup> como:

$$A_{ef} \approx \frac{h}{p} \cdot 2\pi \cdot R_{parafuso} \cdot k \quad (4.7)$$

Onde  $h$  é a altura da rosca, e  $p$  o passo da rosca e  $k$  é um índice de correção da profundidade da rosca (0,9743 para roscas ASTM). Considerando-se 6 mm de altura da rosca e passo de 1 mm, a área total de rosca é de 120 mm<sup>2</sup>, ou seja, valor bastante próximo de  $A_{parafuso}$  (127 mm<sup>2</sup>). Assim, podemos considerar o número obtido para  $P_{tampa}$  adequado.

Ainda, decidiu-se pela vedação das partes com um cone de 30°, para aumentar a área de contato entre as peças. Também, este desenho minimiza problemas de vazamento por dilatação térmica e facilita o trabalho de junção. Experimentalmente, observou-se que este desenho elimina na maior parte dos casos a necessidade de elementos de vedação típicos (o’rings de borracha ou cobre), que necessariamente devem ser trocados com frequência.

Neste caso, podemos afirmar que o limitante de segurança e operação do sistema são as conexões propostas na tampa (termopar, manômetro, válvulas), que serão discutidas mais à frente.

#### 4.1.2 – Usinagem

Foram construídos protótipos sucessivos, a fim de identificar os problemas construtivos da execução do projeto. O primeiro protótipo constituiu-se em um jarro sem saídas de controle, com um copo de teflon interno para proteção e com a temperatura controlada indiretamente pela temperatura do forno externo de aquecimento. O sistema (visto esquematicamente na Figura 4.1) não foi bem sucedido: uma comparação rápida das temperaturas externa (de controle) e interna (por meio de um termopar soldado no interior) demonstrou a necessidade de utilizar a temperatura interna como referência. Esta comparação é feita na Figura 4.2, onde o sistema foi colocado em um forno com temperatura estável a 108 e 207°C, registrando-se a variação da temperatura interna. Nota-se que a temperatura somente se manteve estável após 10 horas, nos dois casos, o que inviabiliza qualquer tipo de controle acurado por esta estratégia.

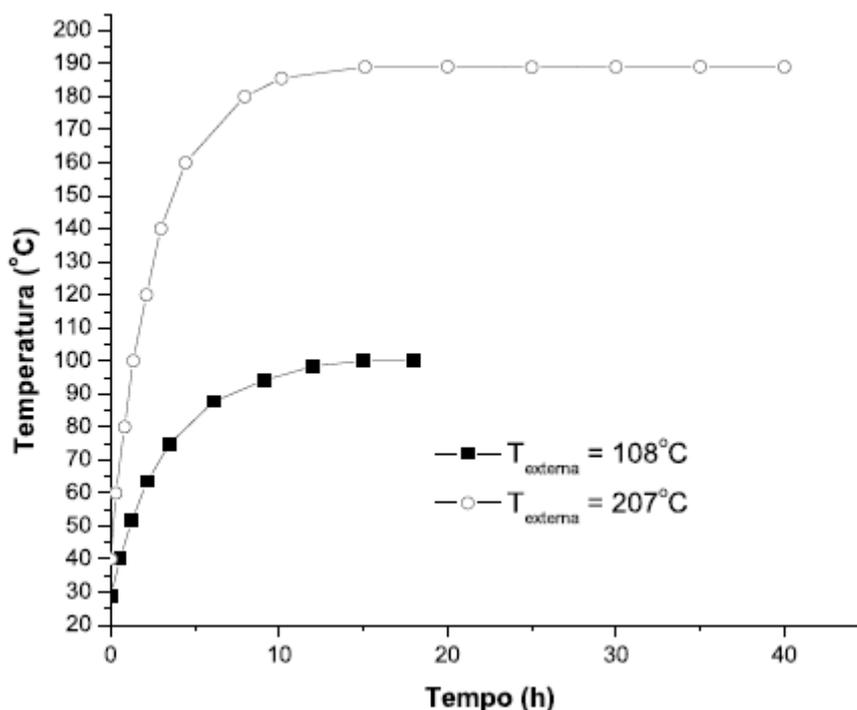


FIGURA 4.2 - Variação da temperatura externa ao longo do tempo para sistema em temperatura externa constante de 108 e 207°C.

O mesmo protótipo foi alterado para inclusão de uma válvula de alívio. Nesta alteração, vista na foto na Figura 4.3, passou-se a utilizar o termopar interno para o controle do sistema (ou seja, ligado diretamente ao controlador de temperatura), o que mostrou-se alternativa efetiva.

A Figura 4.3 mostra os detalhes da vedação do sistema: observa-se o cone de vedação na tampa e a flange rosqueada no corpo principal do jarro, onde é parafusada a tampa. Este detalhe facilita a limpeza do sistema entre processos de síntese. Note-se também a bainha em *teflon* que recobre o termopar, evitando o contato direto da bainha em inox com a solução sob hidrotermalização. Na Figura 4.4 são vistas duas alternativas de cápsulas internas de proteção da solução, em *teflon* e em vidro borossilicato. Em geral as cápsulas de *teflon* são mais resistentes, principalmente a soluções muito básicas – como as utilizadas na síntese de PT e PZT, as cápsulas de vidro demonstraram-se mais versáteis para a limpeza, e puderam ser utilizadas em ensaios em meio neutro.



FIGURA 4.3 - Detalhes do primeiro protótipo, aberto.



FIGURA 4.4 - Cápsulas de teflon e vidro borossilicato, em visão frontal e superior, utilizadas internamente à célula hidrotérmica para proteção das soluções de interesse. Lateralmente, bainha em teflon para termopar.

O segundo protótipo contemplou a construção de uma entrada fixa para termopar e uma entrada para manômetro. A Figura 4.5 abaixo mostra o desenho esquemático deste protótipo, com foto abaixo. O manômetro mostrou-se efetivo para controle indireto, porém não acurado – como mais adiante será discutido nos ensaios de estanqueidade do sistema.

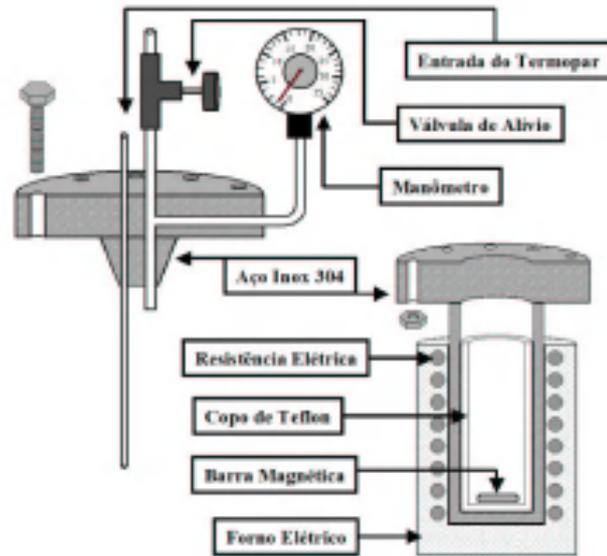


FIGURA 4.5 - Segundo protótipo construído. Abaixo, foto do equipamento com cápsula interna de teflon.

Foram escolhidos manômetros de escala 0 – 100 bar, para segurança do operador (visto que a faixa de trabalho desejada é de até 40 bar, ou seja, abaixo da metade da escala do manômetro escolhido). Dos manômetros

comerciais observou-se que após dois ou três ciclos de uso, manômetros de latão apresentaram um residual de leitura (“memória”), provavelmente por relaxação do anel interno de medida com a temperatura, como visto na Figura 4.6. A alternativa encontrada para eliminar o problema foi à substituição dos manômetros por elementos de inox para alta temperatura (manômetros de caldeira), de maior custo. Nestes não foi observado residual de leitura, porém, a rigidez do sistema diminui a precisão de leitura – o manômetro apresenta-se mais instável em baixas pressões, tendo leituras confiáveis apenas acima de 10 bar. Na Figura 4.7 são vistos os detalhes do sistema aberto, com as mesmas características já consideradas satisfatórias no primeiro protótipo.

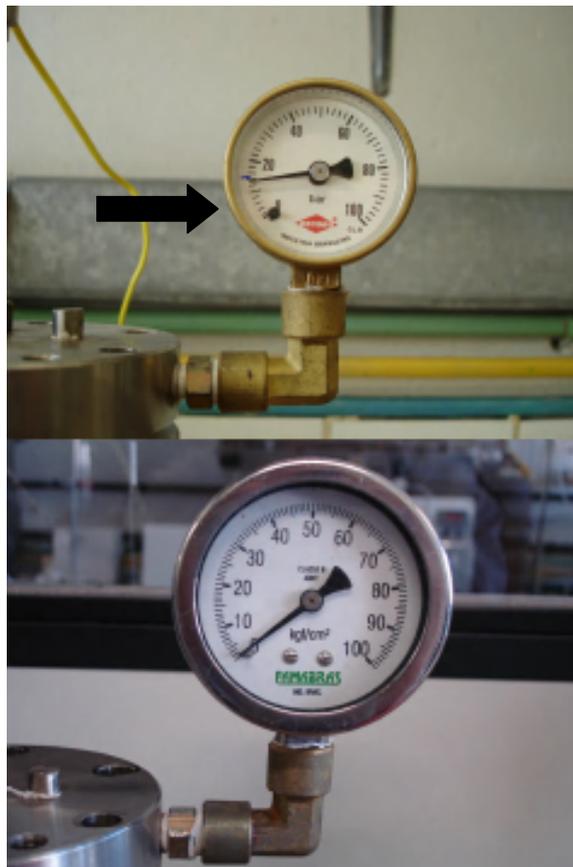


FIGURA 4.6 - Fotos dos manômetros utilizados na construção dos protótipos, manômetro convencional de latão e manômetro inox de caldeira. Note-se o residual de leitura no primeiro manômetro (seta).



FIGURA 4.7 - Detalhes do segundo protótipo aberto.

O terceiro protótipo construído eliminou o manômetro, substituindo-o finalmente por um sistema transmissor de pressão (transdutor de pressão + eletrônica embarcada para codificação) – Figura 4.8. Foi escolhido um transmissor 0 – 100 bar, para segurança do operador, com leitura de 1 casa decimal. Neste sistema foi necessária a construção de um sistema trocador de calor para proteção do transmissor. No primeiro modelo construído, apesar de efetivamente este evitar o aquecimento do sistema transdutor, observou-se que a convecção do ar quente na tampa era suficiente para o aquecimento crítico do transmissor. O sistema foi substituído então por um sistema maior, que refrigera toda a tampa e não somente o sistema transmissor. Os dois modelos confeccionados são vistos na Figura 4.9. À esquerda, o modelo anterior com as setas brancas indicando a entrada e saída de água (corrente) no sistema. Nota-se

que neste primeiro ainda manteve-se uma saída para leitura analógica, abandonada no segundo sistema trocador de calor (à direita).

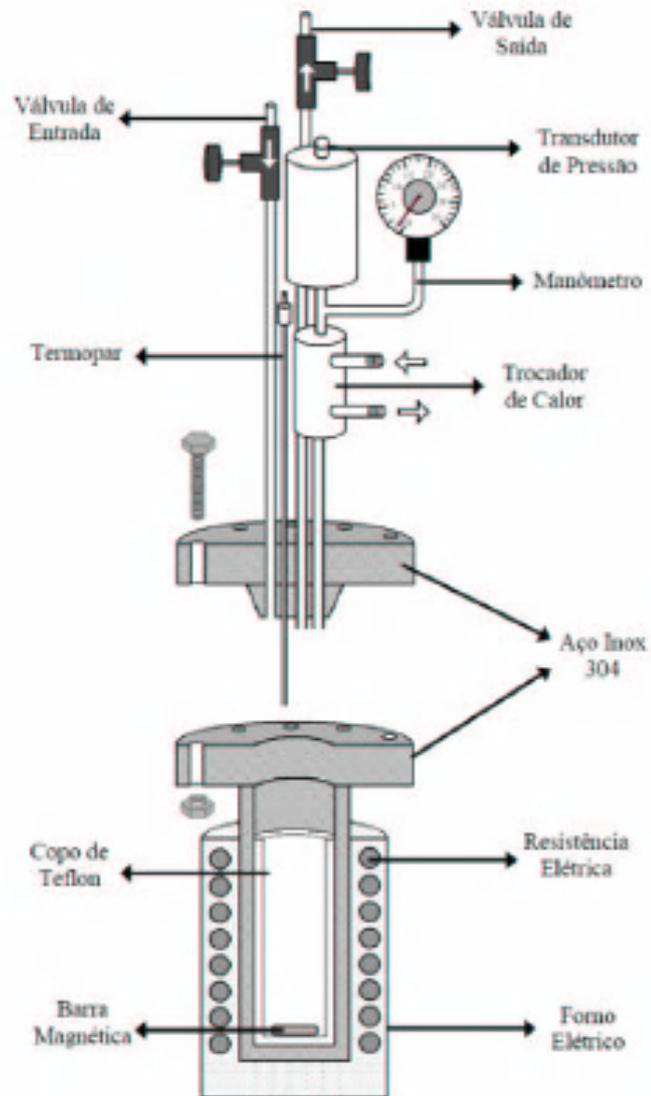


FIGURA 4.8 - Modelo esquemático do terceiro protótipo construído.

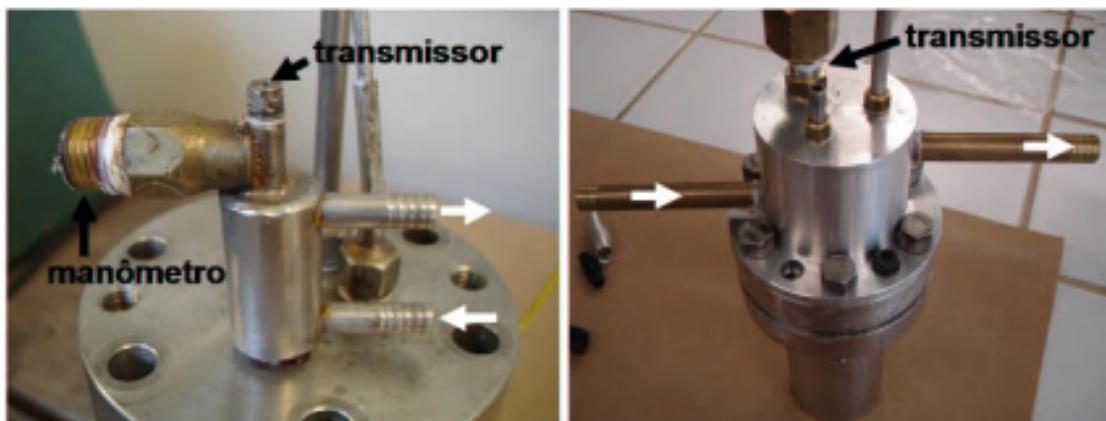


FIGURA 4.9 - Sistemas trocadores de calor desenhados para proteção do transmissor de pressão acoplado à tampa . As setas brancas indicam o sentido de entrada e saída de água no trocador.

O primeiro e o segundo protótipos utilizaram válvulas comerciais de latão tipo agulha para alívio dos gases. Observou-se que estas válvulas suportam adequadamente a faixa de pressão (40 bar), porém não demonstraram desempenho satisfatório em testes com soluções alcalinas (utilizadas na mineralização de compostos de PT e PZT, mostrando corrosão acelerada da agulha de vedação e conseqüente vazamento. Optou-se pela substituição destas válvulas por válvulas tipo esfera (globo), de aço inox 316 microfundido, que demonstraram excelente desempenho – com a vantagem adicional de que válvulas esfera apresentam caminho livre quando abertas, podendo ser utilizadas indistintamente para alívio dos gases ou para injeção de reagentes na célula já fechada. Uma possibilidade neste caso é acoplar duas válvulas esfera na tampa, de forma a permitir a troca de gases ou de solução na cápsula. A Figura 4.10 compara as duas válvulas utilizadas nos protótipos.

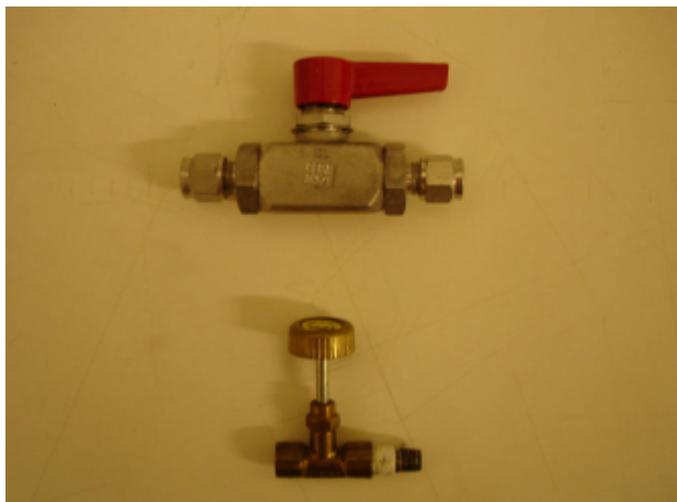


FIGURA 4.10 - Válvulas agulha de latão e esfera (globo) de inox 316 microfundido, utilizadas na construção dos protótipos montados.

A Figura 4.11 mostra imagem do protótipo final construído, com trocador de calor e válvula em inox. Este sistema permitiu a montagem de um sistema interfaciado, para controle em tempo real das variáveis de processo, como será discutido mais adiante.

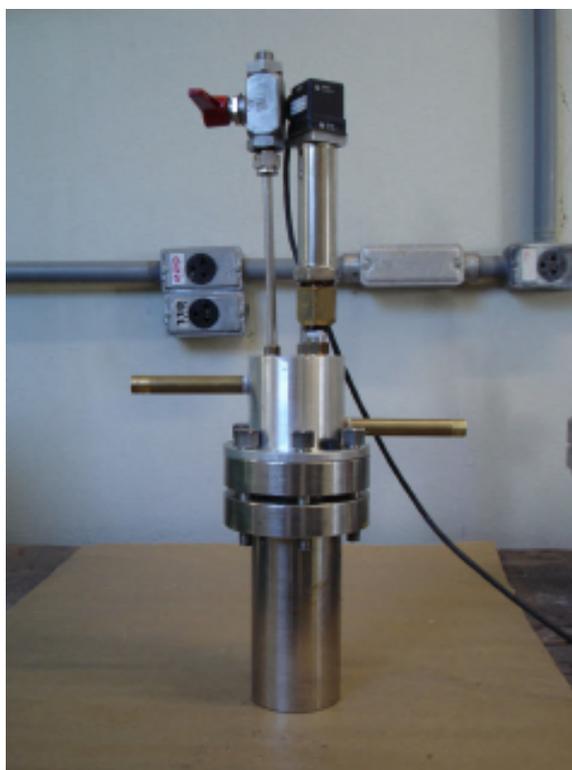


FIGURA 4.11 - Foto do terceiro protótipo construído, já com trocador de calor otimizado e válvula esfera de inox microfundido.

### 4.1.3 - Sistemas de aquecimento

Para um sistema com 150 mL de solução, pode-se calcular a potência necessária para o aquecimento do mesmo a uma dada taxa pela equação

$$W = (m_s \cdot c_s + m_c \cdot c_c) T^* \quad (4.8)$$

onde  $W$  é a potência sugerida para o sistema (cal/min);  $m_s$  e  $m_c$  são respectivamente as massas (em gramas) da solução na célula hidrotérmica e a massa das partes da célula aquecidas no processo (o jarro de aço), com seus respectivos calores específicos  $c_s$  e  $c_c$  (em cal/g.°C); e  $T^*$  é a taxa de aquecimento desejada (em °C/min). Para converter o valor de potência sugerida para o mais usual watts (W), divide-se o valor obtido por 14,42. Tomando-se 150 g de água (calor específico = 1 cal/g.°C) e 5.000 g de aço (o sistema hidrotérmica, também submetido a aquecimento – calor específico do aço = 0,12 cal/g.°C) podemos calcular a potência sugerida tomando-se como base a taxa de  $T^*=5^\circ\text{C}/\text{min}$ , bastante usual, obtendo  $W = 3750 \text{ cal}/\text{min} \approx 260 \text{ W}$ . Este valor é um indicativo seguro de potência do sistema, considerando-se que o mesmo operará em baixas temperaturas e que a água já é um solvente de alto calor específico. Sistemas com margem de segurança excessiva porém obtidos comercialmente com facilidade são conjuntos de resistência de 1.000 W, acoplados a sistemas de controle de temperatura (sistemas microcontrolados ou *On-Off*), de forma que essa foi a escolha para os protótipos.

Como já notado, o controle de temperatura somente se mostrou efetivo quando feito diretamente pela temperatura da solução hidrotermalizada. Optou-se por um controlador proporcional - diferencial - integral (PID) acoplado a um relé de estado sólido 0 - 40 A em rede 220 V acoplado a um sistema de aquecimento, como descrito na Figura 4.12.

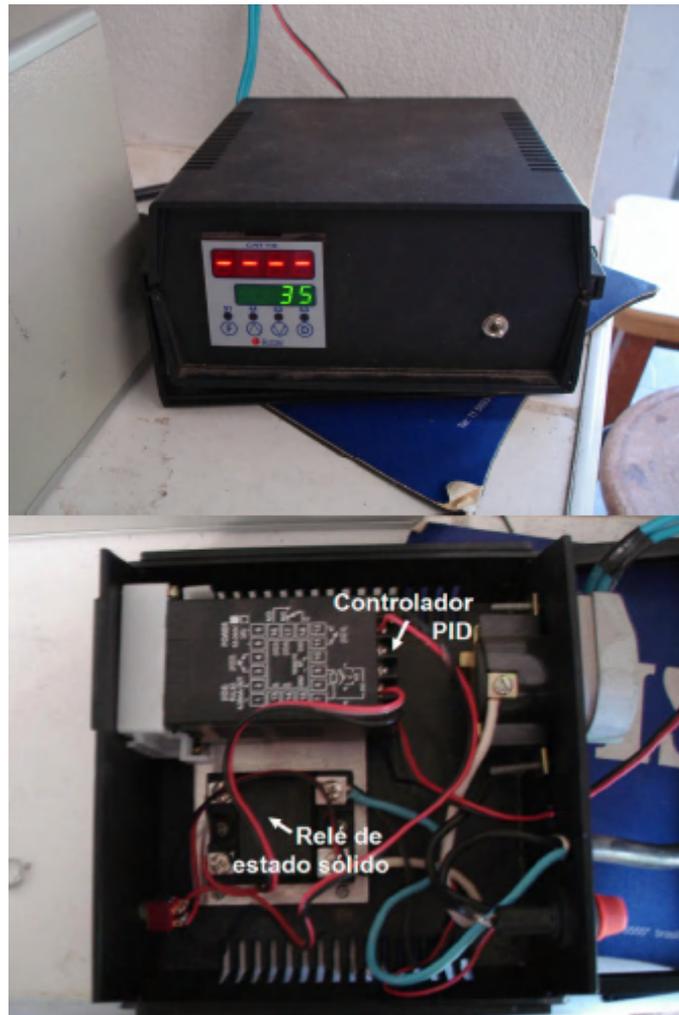


FIGURA 4.12 - Modelo do controlador PID utilizado para aquecimento do sistema. A imagem inferior mostra a posição dos instrumentos dentro da caixa plástica.

O sistema foi alterado para inclusão de um indicador universal para leitura da saída do transmissor de pressão, e de um sistema conversor RS232-485 para envio do sinal para o programa de controle. Neste sistema foi feita uma implementação de segurança de operação do sistema: como o indicador universal dispõe de duas saídas de alarme, de máxima e mínima, a saída máxima foi ligada à chave magnética de operação geral do sistema, desarmando o controlador caso a pressão atinja um valor considerado como crítico. Este sistema evita desta forma que a pressão dispare para valores indesejáveis e também, por estar ligado a uma chave magnética, impede o rearme do sistema

quando a pressão retorne a valores baixos, impedindo danos ao equipamento. Estas características podem ser vistas na Figura 4.13 abaixo.



FIGURA 4.13 - Modelo do sistema utilizado para aquecimento do sistema com sistema interligado do leitor (indicador) de pressão e controlador PID. A imagem inferior mostra a posição dos instrumentos dentro da caixa plástica.

Foram testadas três alternativas de elementos de aquecimento para o sistema. Inicialmente, propôs-se a construção de um forno com resistência de fio (Kanthal D, para uso em equipamentos eletrodomésticos) enrolada a um tubo de alumina e isolado por manta de alumina. O sistema foi construído utilizando-se de uma caixa cilíndrica de inox. Na Figura 4.14 o sistema é visto sobre uma placa magnética, para agitação da solução no interior da célula. Apesar de o

aquecimento da célula ter sido uniforme, com boa reprodutibilidade, o sistema foi abandonado pela alta inércia térmica apresentada. Este fato dificultou o ajuste das variáveis PID do sistema controlador, tornando o conjunto muito propenso a pulsos de temperatura e principalmente, dificultando o resfriamento quando anormalmente a temperatura corria além da programada.



FIGURA 4.14 - Forno de aquecimento acoplado a sistema PID construído.

Optou-se desta forma por sistemas de menor inércia térmica, dos quais os sistemas de resistência coleira mostraram-se mais adequados. Estes sistemas, vistos na Figura 4.15 abaixo nas duas variantes testadas – coleira com isolamento mineral em aço inox e com revestimento em cerâmica – são interessantes do ponto da versatilidade de substituição e faixas de trabalho. O produto é fornecido usualmente em potência 1.000 W, e o limitante de uso é a temperatura máxima pretendida – 750°C para a coleira em cerâmica e 350°C para a em aço inox, portanto, acima nos dois casos da faixa pretendida (250°C).



FIGURA 4.15 - Sistemas de resistência coleira com isolamento em cerâmica (temperaturas de até 750°C) e com isolamento mineral embutida em aço inox (temperaturas de até 350°C) em visão lateral e superior.

Não foram observadas diferenças significativas de performance entre os dois tipos de resistência coleira. Genericamente, pode-se afirmar que a resistência com isolamento cerâmica tem inércia térmica ligeiramente superior à coleira em aço inox; o que enfatiza o uso da segunda opção, que inclusive é de menor custo. A Figura 4.16 mostra a resistência montada sobre uma placa magnética, pronta para o uso com o reator.



FIGURA 4.16 - Sistema de resistência coleira em aço inox montado sobre placa de agitação (disposição para uso com célula hidrotérmica).

#### 4.1.4 - Sistema Supervisório

Foi desenvolvido com o auxílio da Incon Eletrônica Ltda., um programa supervisorio simplificado, apenas para coleta direta dos pontos obtidos no sistema hidrotérmico com transmissor de pressão. O programa, batizado de SisPT v. 1.0, foi feito numa base do sistema LabView para uso em sistema operacional Windows XP. A Figura 4.17 mostra uma visão geral do programa supervisorio.

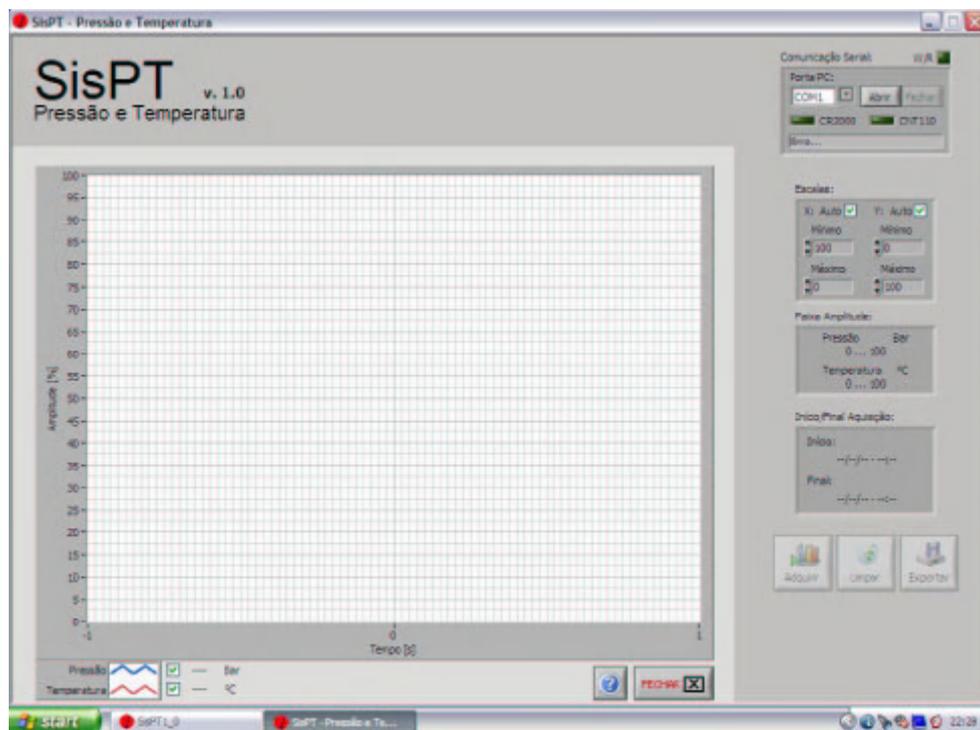


FIGURA 4.17 - Visão da tela de abertura do programa supervisorio.

No programa é definida na entrada a porta de comunicação na qual os dados serão obtidos (COM1); o programa é então habilitado e pode adquirir os dados em tempo real. Utilizou-se para facilidade de visualização uma escala arbitrária, dada em amplitude (%) de valores pré-determinados de pressão e temperatura máximos (40 bar e 250 °C), como visto na Figura 4.18.

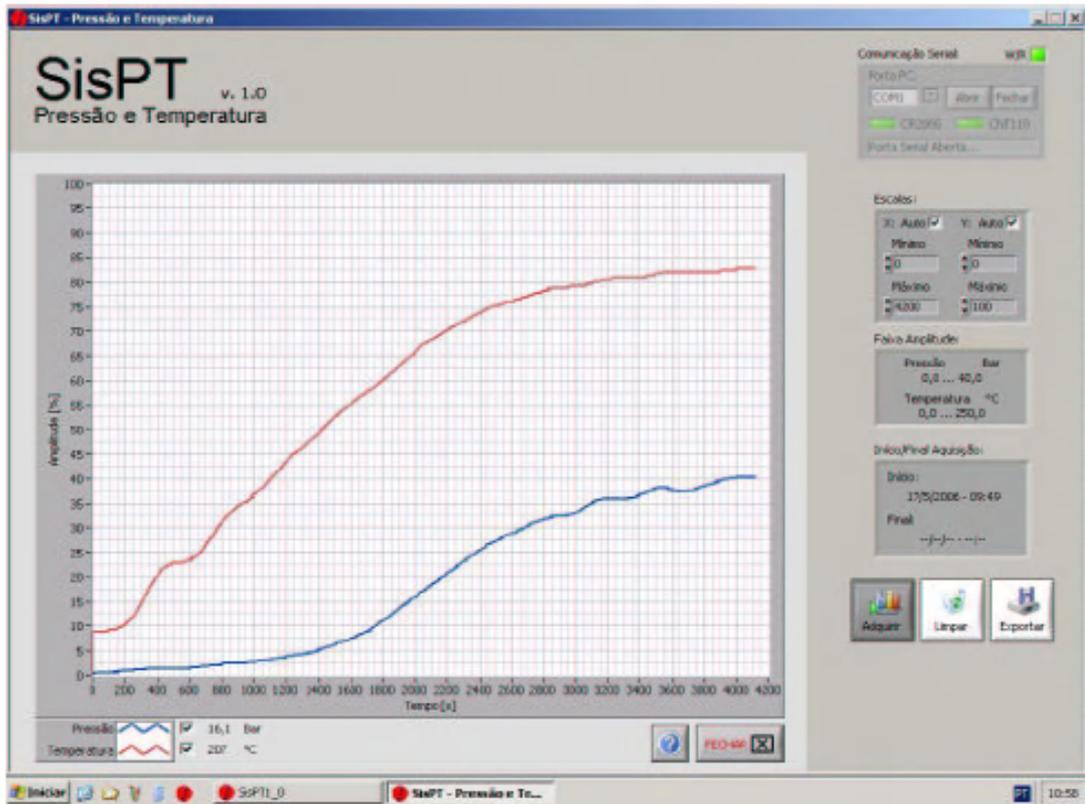


FIGURA 4.18 - Visão da tela do programa supervisorio em funcionamento. A linha em azul corresponde à leitura de pressão e a linha vermelha à de temperatura e a escala é em amplitude (0 – 250°C e 0 – 40 bar). Em funcionamento o programa bloqueia algumas funções, deixando apenas a função “Exportar” e “Limpar”, para manipulação dos dados.

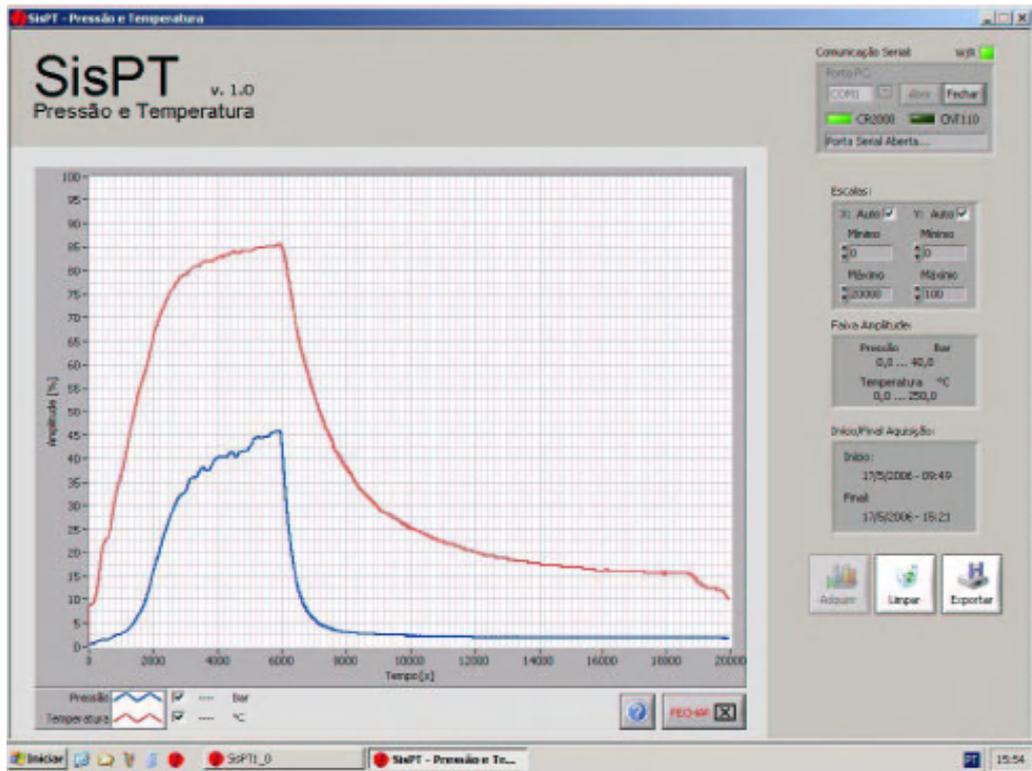


FIGURA 4.19 - Visão da tela do programa supervisorio em final de curso. Uma vez encerrado o programa mantém a tela final até que os dados sejam exportados (formato .txt).

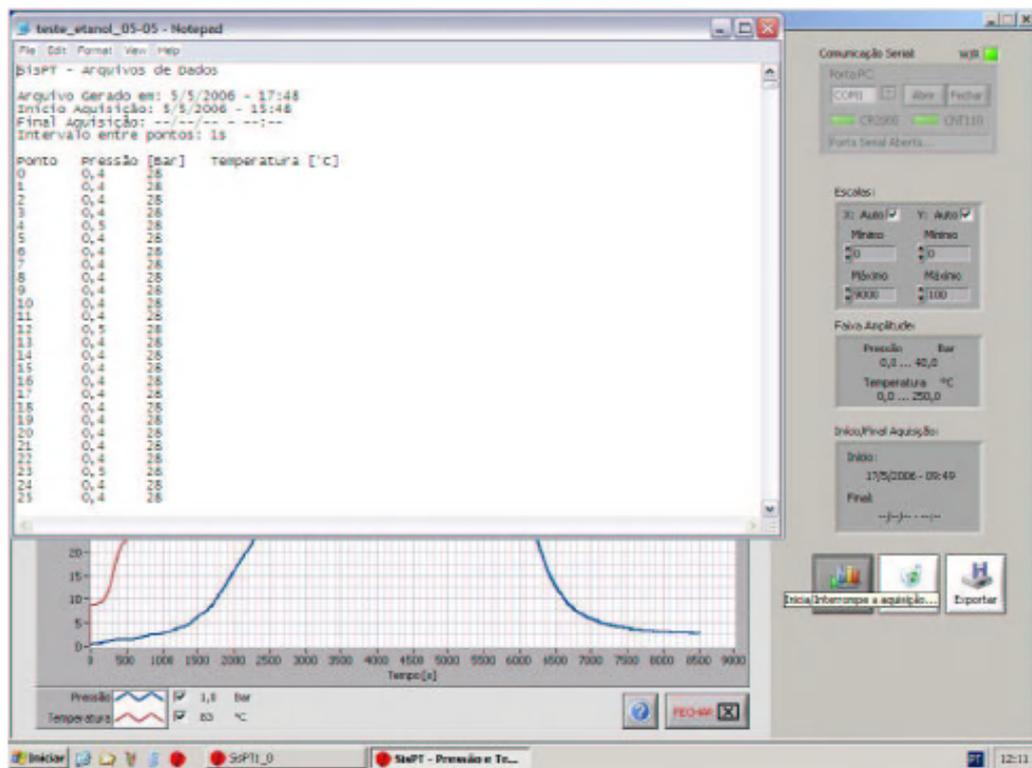


FIGURA 4.20 - Visão da tela com os dados exportados (formato .txt) prontos para tratamento em programas acessórios (planilhas de cálculo, gráficos, etc.).

#### 4.1.5 - Ensaio de Estanqueidade

Uma avaliação consistente da estanqueidade do sistema é obtida comparando-se os valores previstos em equações empíricas de pressão de vapor de solventes (como a equação de Antoine) com medidas experimentais. A equação de Antoine –  $\ln P = A - B/(T + C)$  – não é um bom guia, visto que é definida para faixas próximas da ebulição do solvente; porém permite uma avaliação da célula, conjuntamente a medidas de perda de volume em longos tempos de tratamento ( $\approx 24$  horas). A Tabela 4.2 mostra os valores utilizados da equação de Antoine neste trabalho<sup>66</sup>

TABELA 4.2 - Parâmetros experimentais A, B e C de Antoine para água, etanol e isopropanol; T em K, P em kPa.

Solvente	A	B	C
Água	16,5362	3985,44	38,9974
Etanol	16,1952	3423,53	55,7152
Isopropanol	15,6491	3109,34	73,5459

As medidas de pressão de vapor de solventes permitem também definir a faixa de trabalho do sistema hidrotérmica. Os ensaios foram feitos com 150 mL de solvente, aquecidos em baixa taxa ( $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), com patamar final de 24 horas. A Figura 4.21 mostra a curva de pressão de vapor obtida com o sistema hidrotérmica interfaciado para a água, comparada à curva prevista pela equação de Antoine para o mesmo solvente. Observa-se boa concordância dos dados para temperaturas de até  $150^{\circ}\text{C}$ , acima das quais a dispersão dos dados é mais significativa. Estes desvios são esperados para o distanciamento das temperaturas de ebulição padrão do solvente. A diferença observada entre aquecimento e resfriamento do sistema mostra as variações pertinentes ao equilíbrio das fases gasosa e líquida, como esperado. Não houve variação

mensurável do volume final de solvente após 24 horas, o que indica a estanqueidade do sistema.

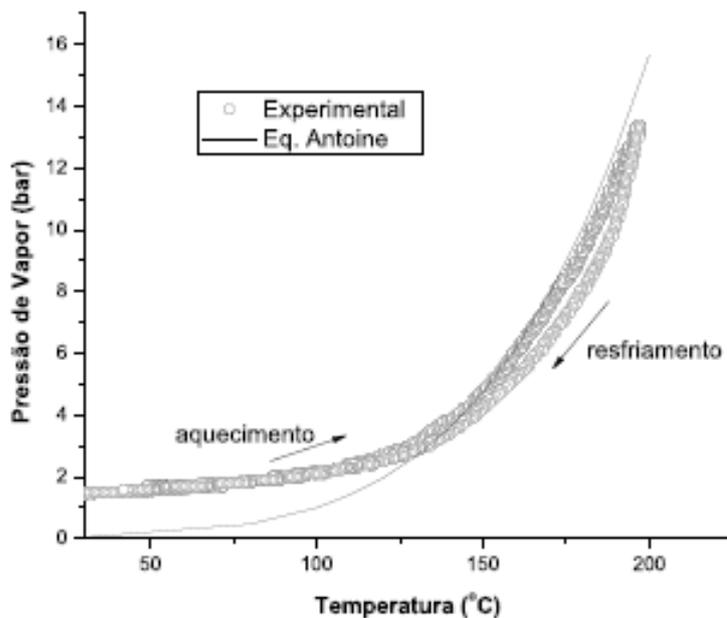


FIGURA 4.21 - Curva de pressão de vapor obtida com sistema interfaciado para a água. A linha cheia representa os dados da equação de Antoine para a água.

A mesma comparação pode ser feita para o etanol (Figura 4.22), outro solvente de grande interesse em vários processos de síntese. No caso deste, a menor temperatura de ebulição padrão e o maior calor de vaporização implicam na maior oscilação dos pontos. Claramente o equilíbrio de fases somente foi atingido no resfriamento do sistema após 24 horas, principalmente pelo fato deste solvente também entrar em equilíbrio com a umidade do ar. Os desvios significativos da equação de Antoine também se devem provavelmente ao distanciamento da temperatura de ebulição padrão. Novamente não houve perda de solvente após 24 horas de ensaio.

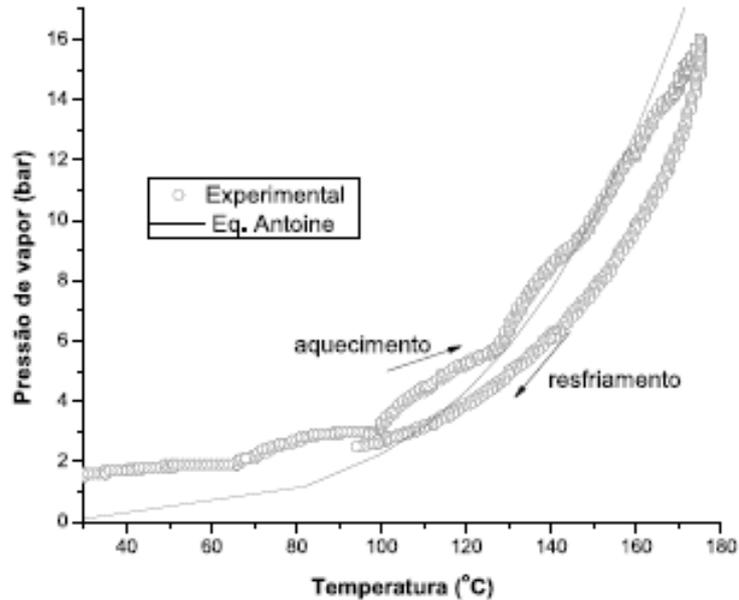


FIGURA 4.22 - Curva de pressão de vapor obtida com sistema interfaciado para o etanol. A linha cheia representa os dados da equação de Antoine para o solvente.

Um ponto a se discutir é a possível interferência do sistema trocador de calor nos valores medidos. Não foi possível avaliar consistentemente esta interferência, mas como a presença do trocador implica naturalmente em um gradiente de temperatura, é esperada uma variação na pressão de vapor (uma pressão efetiva). Este problema somente pode ser sanado substituindo-se o sistema transmissor de pressão por um sistema transdutor simples, com a parte eletrônica dissociada da tampa. Estas dificuldades, somadas aos pontos já identificados internamente, motivaram a busca de um *concept design*.

#### 4.1.6 – Projeto Inicial de Desenho do Equipamento (Concept Design).

O Concept design, ou seja, um projeto inicial de *design* do equipamento, que contemple algumas soluções para as fases futuras deste projeto, executado em parceria com a equipe do Núcleo Design (ParqTec - São Carlos) e a DI Design. Neste projeto enfatizou-se formas de eliminar trocadores de calor, fixar a forma de ajuste da tampa ao copo e isolar o sistema em operação, de forma a evitar riscos para o usuário (vazamentos). A Figura 4.23 mostra um esquema inicial utilizado para definição das premissas existentes; e a Figura 4.24 mostra o *concept design* na o qual pretende-se chegar.

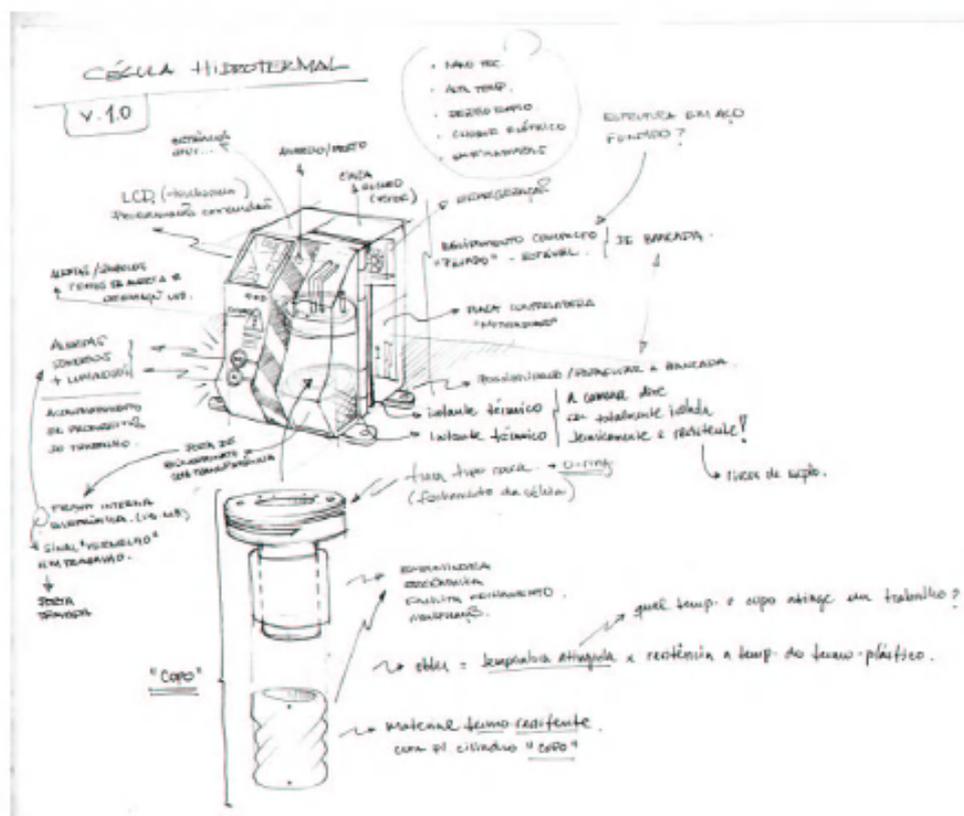


FIGURA 4.23 - Esquema de prioridades para a construção do concept design.

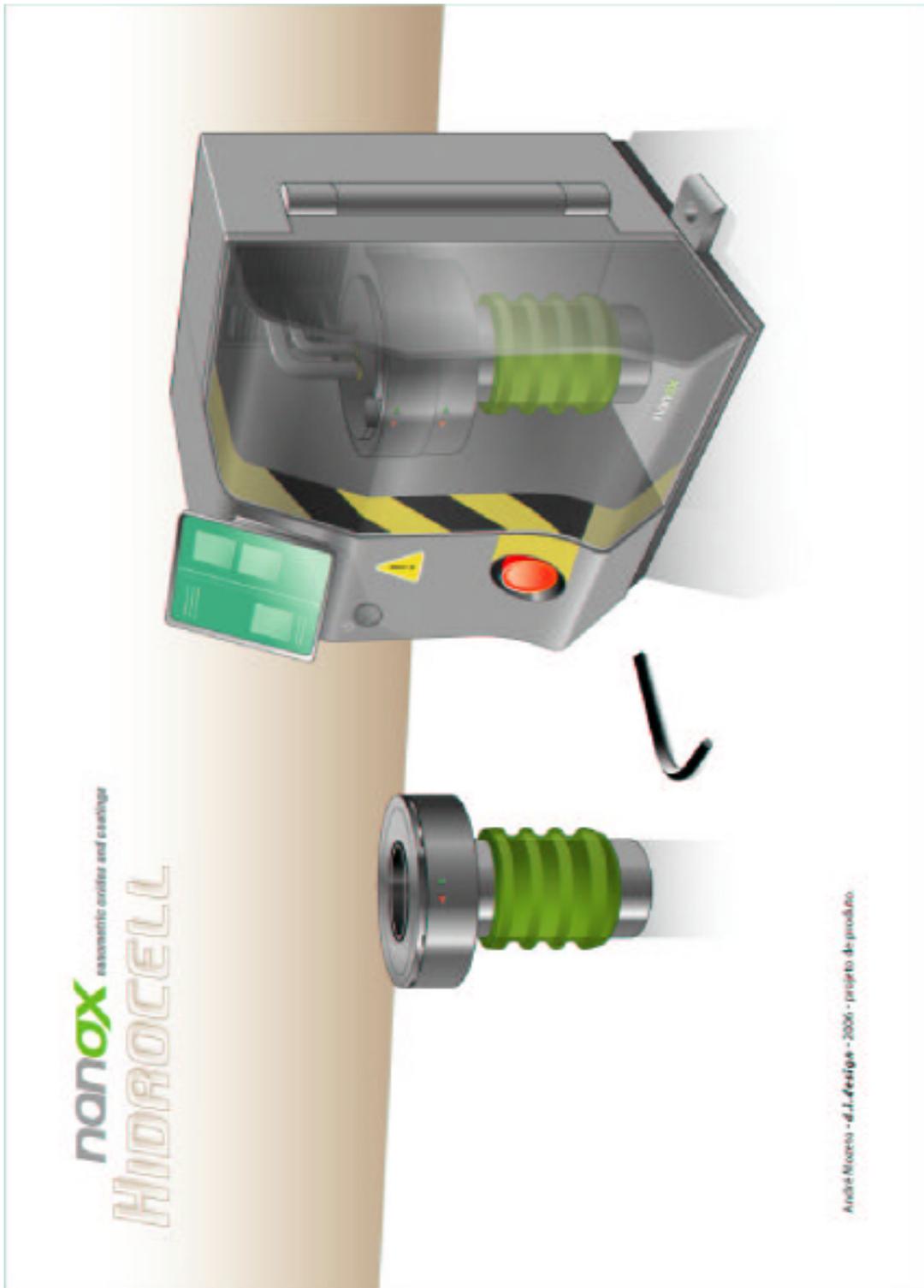


FIGURA 4.24 - Concept design da célula hidrotérmica.

## 4.2 – Síntese Híbrida OPM-Hidrotermal

### 4.2.1 – Óxido de Titânio - TiO<sub>2</sub>

A solução contendo o precipitado amorfo alaranjado foi levemente aquecida para total degradação do peróxido e em seguida ajustado o pH da solução com hidróxido de potássio ou ácido nítrico. O tratamento no reator hidrotérmico foi conduzido igualmente para todos os sistemas a 200°C por 2h. Os parâmetros de síntese estão expostos na Tabela 4.3 abaixo:

TABELA 4.3 – Parâmetros de síntese do TiO<sub>2</sub>.

<b>Código da Amostra</b>	<b>Condições de Síntese</b>	<b>pH da solução precursora</b>	<b>Fase obtida</b>	<b>Morfologia</b>
<b>TI-0</b>	200°C/2h	0	Rutilo	Bastões
<b>TI-2</b>	200°C/2h	2	Anatase	Não definida
<b>TI-4</b>	200°C/2h	4	Anatase	Não definida
<b>TI-6</b>	200°C/2h	6	Anatase	Não definida
<b>TI-8</b>	200°C/2h	8	Anatase	Não definida
<b>TI-10</b>	200°C/2h	10	Anatase	Bastões
<b>TI-12</b>	200°C/2h	12	Anatase	Agulhas
<b>TI-14</b>	200°C/2h	14	Amorfo	Não definida

O padrão de difração das diferentes sínteses de titânia é mostrado na Figura 4.25.

Com o pH extremamente ácido (pH =0) a fase obtida foi o rutilo. Isso condiz com resultados obtidos na literatura<sup>21, 23</sup>, nos quais pH ácido favorece a formação da fase rutilo. Contudo nessa síntese não há a presença de íons Cl<sup>-</sup>, que é aceito na literatura como o agente de nucleação no meio reacional.

No intervalo de pH de 2 a 12 a única fase cristalizada é a anatase. Isso demonstra que a misturas de fases rutilo-anatase freqüentemente relatadas

em  $\text{pH} < 4$  está diretamente relacionada a presença de compostos orgânicos ou haletos.

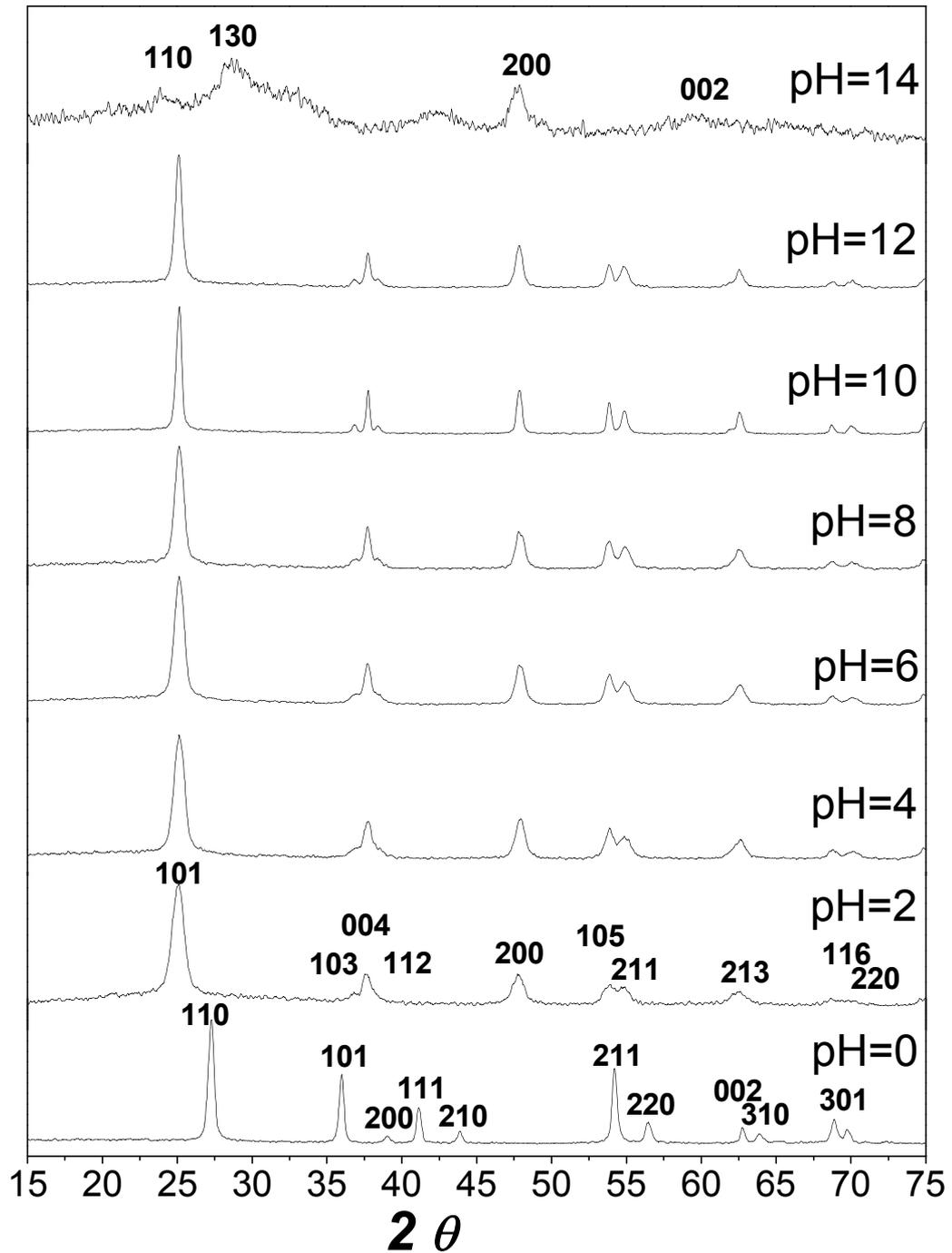


FIGURA 4.25 – Difração de raios X das amostras de  $\text{TiO}_2$ .

Os resultados obtidos com  $\text{pH} = 14$  são muito similares com difratogramas de nanotubos de titanato de hidrogênio, relatados comumente na literatura como nanotubos de titânio<sup>35</sup>. Entretanto esses nanotubos só são obtidos em condições elevadas de  $\text{pH}$  (solução de  $\text{NaOH} > 5\text{molar}$ ). A síntese dessa fase em concentrações baixas e utilizando  $\text{KOH}$  como mineralizador não foram reportadas ainda na literatura. Esse resultado inédito pode ser atribuído a diferença de tamanho dos íons  $\text{K}^+$ , que são bem maiores que o  $\text{Na}^+$ , não sofrendo o processo de intercalação entre os planos do titanato.

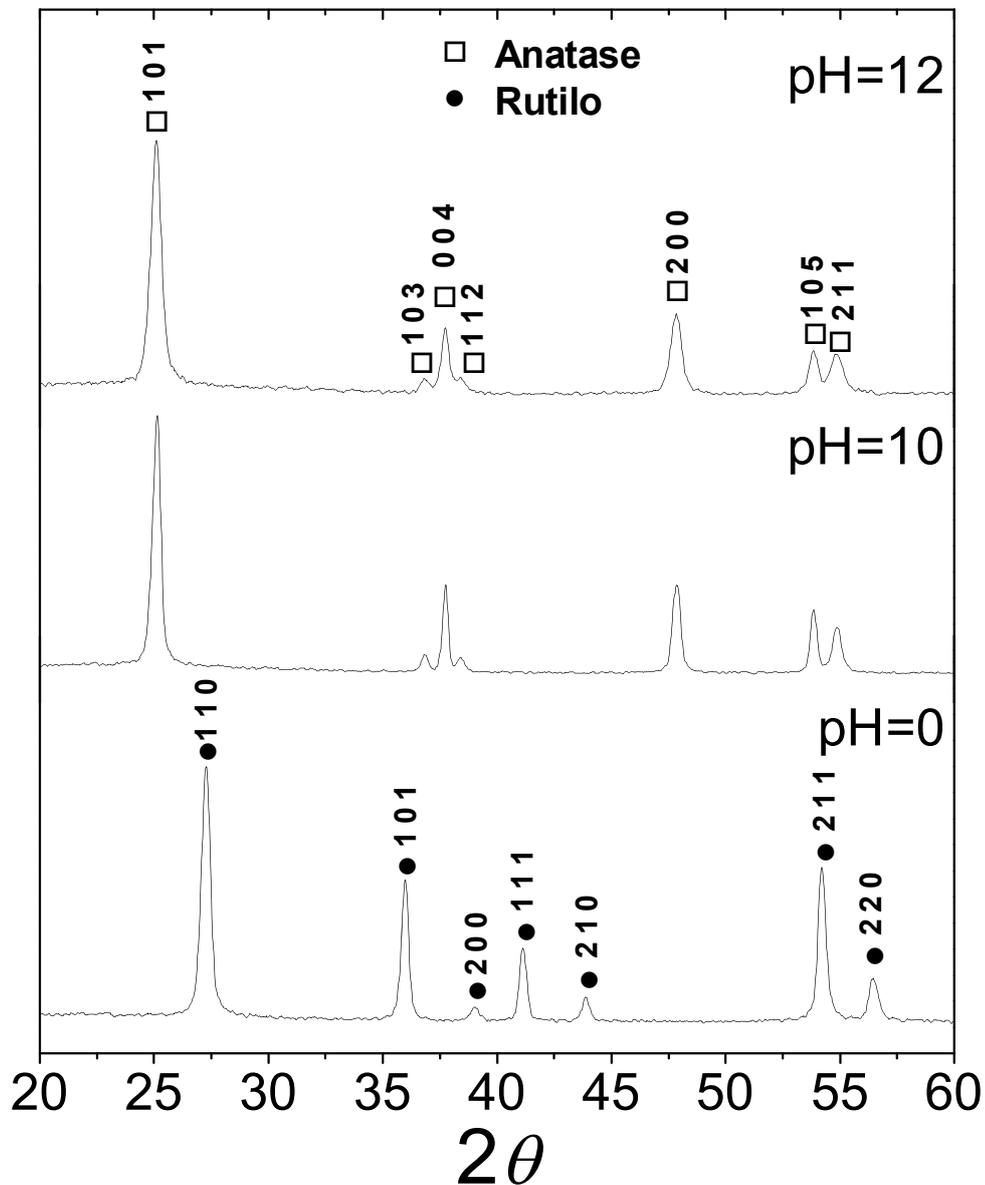


FIGURA 4.26 - Difração de raios X das amostras Ti-0, Ti-10 e Ti-

Na Figura 4.26 pode-se observar com mais detalhes a cristalização que ocorreu nas amostras obtidas com os valores de pH ajustados para 0, 10 e 12. Fato curioso que nessas condições básicas não se encontra trabalhos com síntese de nanopartículas de titânia. Sínteses essas que ocorrem em reatores hidrotérmicos com condições de elevada alcalinidade e sempre utilizando como mineralizador o hidróxido de sódio<sup>34</sup>.

Em nenhuma condição de síntese ocorreu a formação de mais que uma fase. Geralmente ocorre misturas de fases de anatase e rutilo em alguma faixa de pH. Outra fase que não se mostrou presente foi a brookita, fase de difícil síntese, porém muito presente em pequenas quantidades nas sínteses de rutilo e anatase.

Utilizou-se a espectroscopia Raman para avaliar a ocorrência de fases secundárias indesejáveis e também para verificar qual estrutura foi cristalizada, já que essa técnica é mais sensível que a técnica de difração de raios X. Os resultados podem ser observados nas Figuras 4.27 e 4.28.

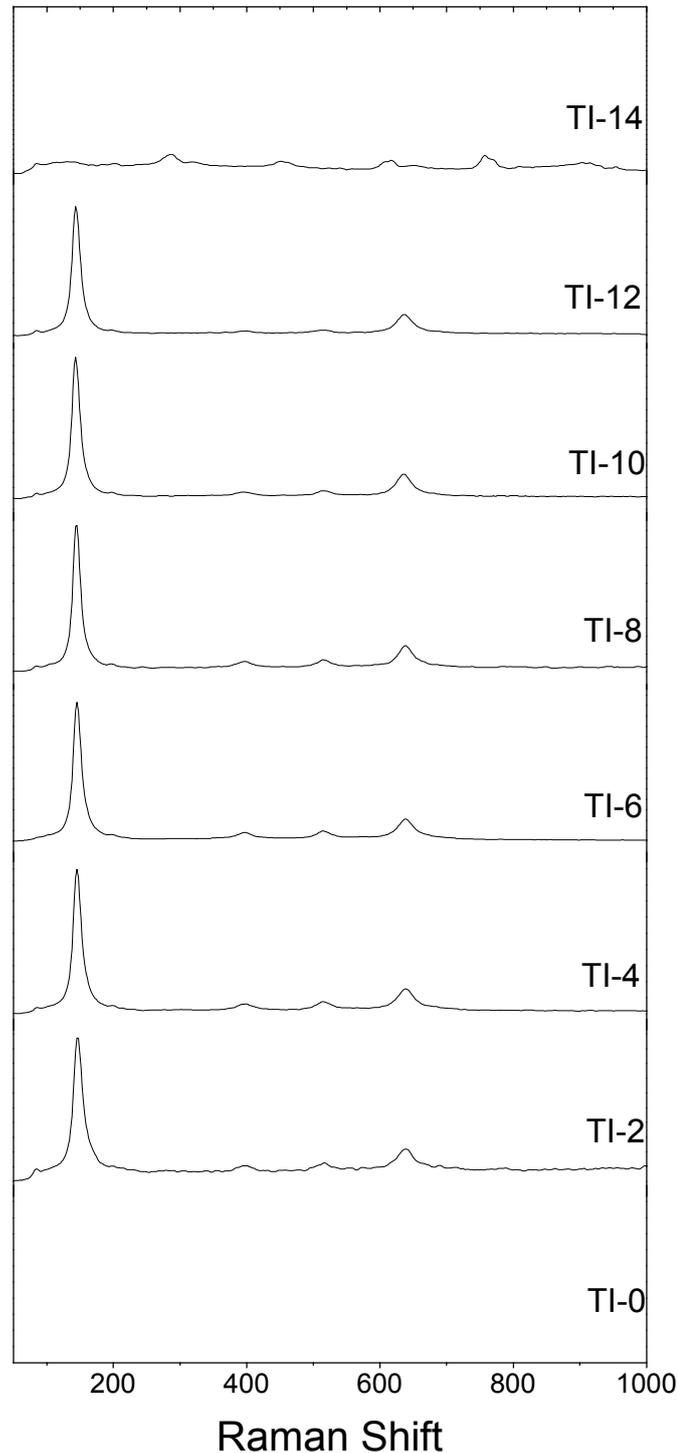


FIGURA 4.27 - Espectroscopia de Raman das amostras de TiO<sub>2</sub>.

A fase anatase apresenta 15 modos ópticos com as seguintes representações das vibrações normais:  $1A_{1g} + 1A_{2u} + 2B_{1g} + 1B_{2u} + 3E_g + 2E_u$ . Sendo os modos  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  e  $E_g$  ativos no espectro Raman e os modos  $A_{2u}$  e  $E_u$  ativos no infravermelho. O modo  $B_{2u}$  é um modo silencioso inativo tanto no espalhamento Raman como na absorção no infravermelho<sup>67</sup>. Na Tabela 4.4 são demonstradas as bandas e suas atribuições vibracionais para a fase anatase e rutilo.

TABELA 4.4 - Frequências das bandas de Raman para a  $TiO_2$ <sup>23, 67</sup>.

<b>Modos</b>	<b>Anatase</b>	<b>Rutilo</b>
$E_g$	$639\text{ cm}^{-1}$	
$B_{1g}$	$513\text{ cm}^{-1}$	
$A_{1g}$	$513\text{ cm}^{-1}$	$608\text{ cm}^{-1}$
$B_{1g}$	$396\text{ cm}^{-1}$	$142\text{ cm}^{-1}$
$E_g$	$197\text{ cm}^{-1}$	$446\text{ cm}^{-1}$
$E_g$	$143\text{ cm}^{-1}$	$240\text{ cm}^{-1}$

Como as assinaturas espectrais das fases rutilo e anatase são distintas, a técnica Raman possibilita detectar se as fases estão realmente monofásicas.

Comparando os dados da Tabela 4.4 com os resultados experimentais em destaque na Figura 4.28, pode se observar uma alta concordância, demonstrando assim a pureza das amostras sintetizadas pela técnica OPM-Hidrotermal. Os materiais estão monofásicos e cristalinos.

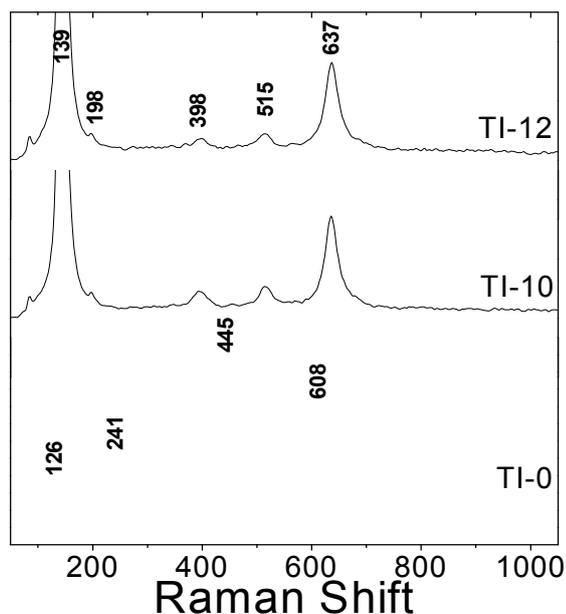


FIGURA 4.28 - Espectroscopia de Raman em detalhe das amostras Ti-0, Ti-10 e Ti-12.

Pelas micrografias, Figura 4.29, obtidas por microscopia eletrônica nota-se a variação na morfologia dos sistemas com a variação do pH utilizado na síntese hidrotérmica.

As mudanças mais significativas ocorreram nas sínteses Ti-0, Ti-10 e Ti-12, que apresentam a morfologia de nanobastões e nanoagulhas. Na faixa de pH de 2 a 8, as partículas de anatase ficaram extremamente pequenas, para o limite do equipamento, não possibilitando a detecção das suas morfologias. Contudo levando em consideração as fases anatase, certa tendência de crescimento em relação ao aumento do pH pode ser notada, principalmente acima de 8 (amostra Ti-8).

O tamanho das partículas da síntese Ti-8 estão extremamente pequenas impossibilitando a visualização de sua morfologia, com o aumento do pH para 10 as partículas formadas estão maiores e com formato de bastões. O crescimento das partículas que ocorrem na amostra Ti-12 parece estar muito relacionado com mecanismos de crescimento por “attachment”, onde as partículas colidem e se alinham na mesma direção cristalográfica resultando em uma partícula única de tamanho maior, constituída de vários bastões. Com o

aumento do pH para 14 as partículas apresentam tamanho muito pequeno, não sendo possível observar sua morfologia pelo limite da técnica utilizada.

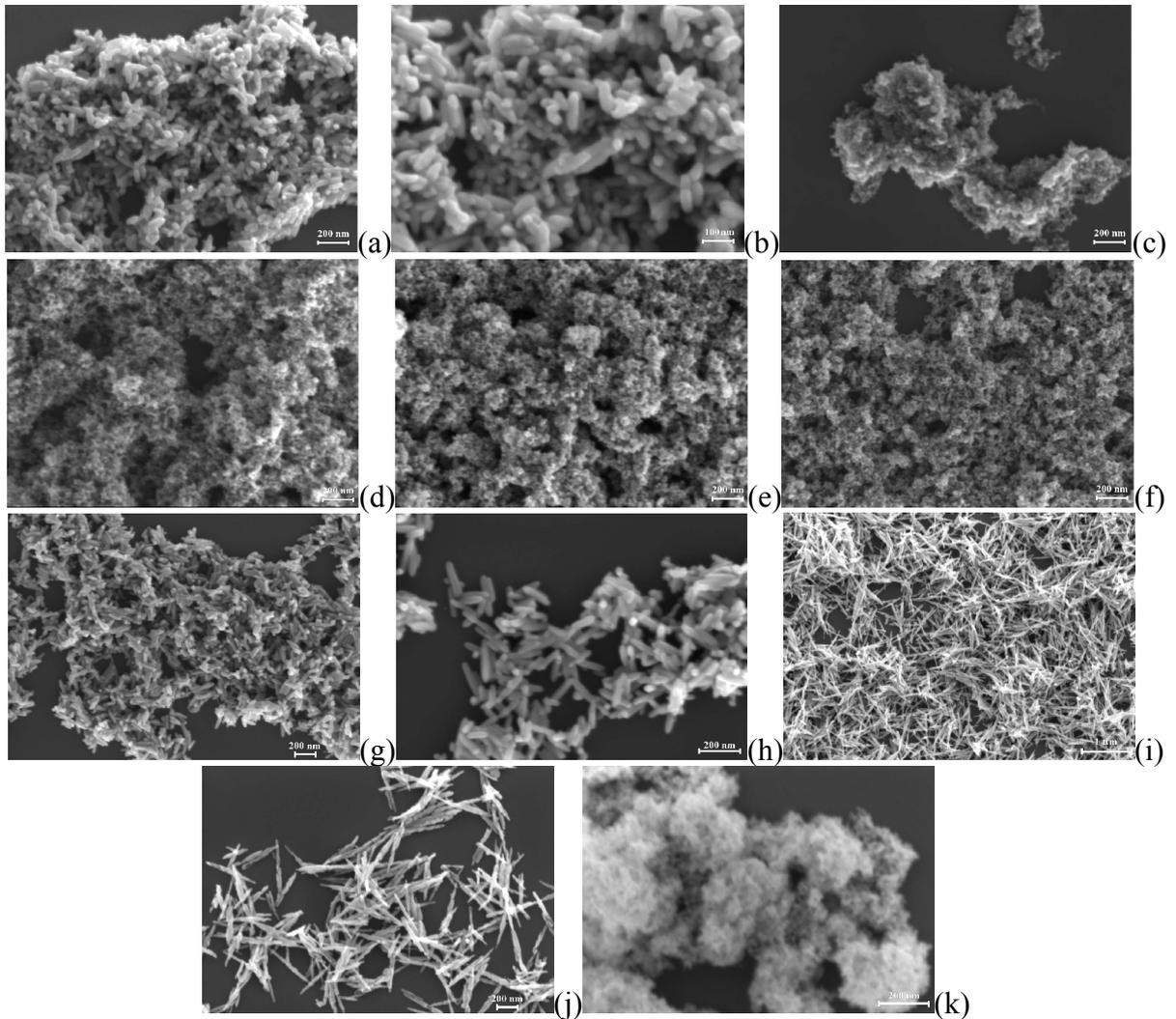


FIGURA 4.29 - Morfologia das amostras obtidas: (a) e (b) TI-0; (c) TI-2; (d) TI-4; (e) TI-6; (f) TI-8; (g) e (h) TI-10; (i) e (j) TI-12; e (k) TI-14.

Um ensaio estatístico foi realizado para poder estimar o tamanho médio dos bastões de anatase da amostra Ti-10 com ajuda do software Image J 1.38X. De posse de algumas imagens da amostra, Figura 4.30, foi calculado a média e o desvio padrão das partículas, Figura 4.31.

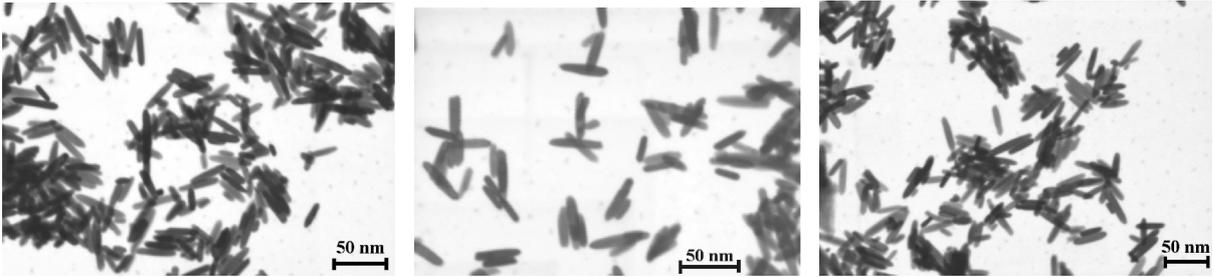


FIGURA 4.30 - Fotomicrografias da amostra Ti-10 usadas pelo software Image J.

O tamanho médio encontrado foi de aproximadamente  $28 \times 123 \text{ nm}^2$ . Esse tamanho e com essa morfologia não foi relatado até o momento na literatura. Alguns trabalhos descrevem resultados próximos, mas com utilizando a metodologia “top-down”, como nos trabalhos de Nian *et al.*<sup>33</sup> com nanobastões de anatase de  $20 \times 120 \text{ nm}^2$  e os de Rabatic *et al.*<sup>68</sup> com as maiores dimensões  $50 \times 300 \text{ nm}^2$ . Nas sínteses tradicionais os tamanhos são bem mais discretos,  $3 \times 10 \text{ nm}^2$  no trabalho de Quian *et al.*<sup>37</sup> e  $14 \times 53 \text{ nm}^2$  no trabalho de Ribeiro *et al.*<sup>29</sup>.

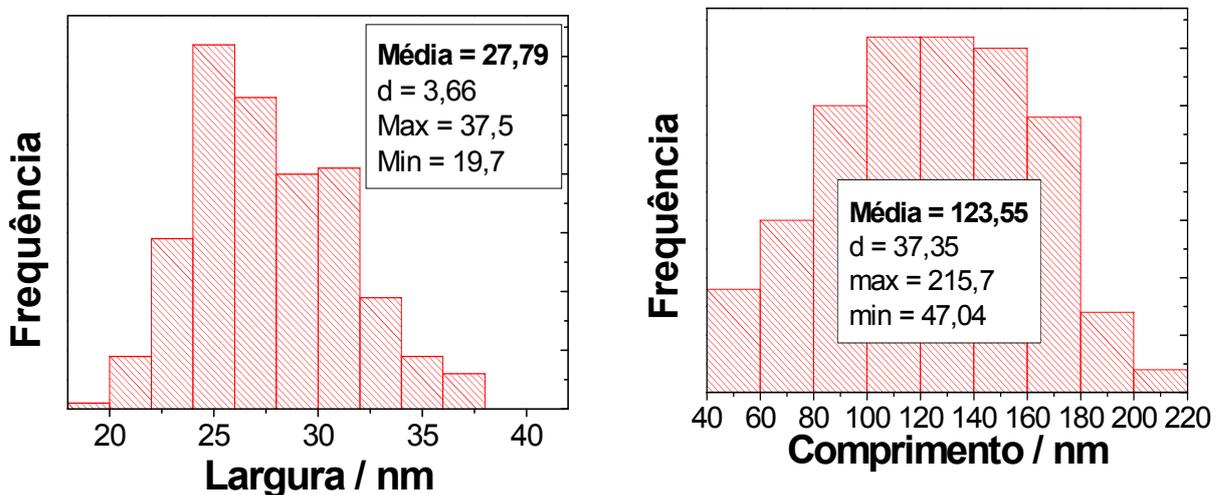


FIGURA 4.31 - Média do comprimento e espessura dos bastões de anatase da amostra Ti-10.

#### 4.2.2 – Titanato de Chumbo - $\text{PbTiO}_3$

O primeiro passo para verificar se a síntese OPM foi bem sucedida, foi calcinar o precipitado amorfo obtido pelo método convencional ( $500^\circ\text{C}/1\text{h}$ ). O difratograma de raios X, Figura 4.32, demonstra que a amostra calcinada cristalizou na fase perovskita tetragonal desejada.

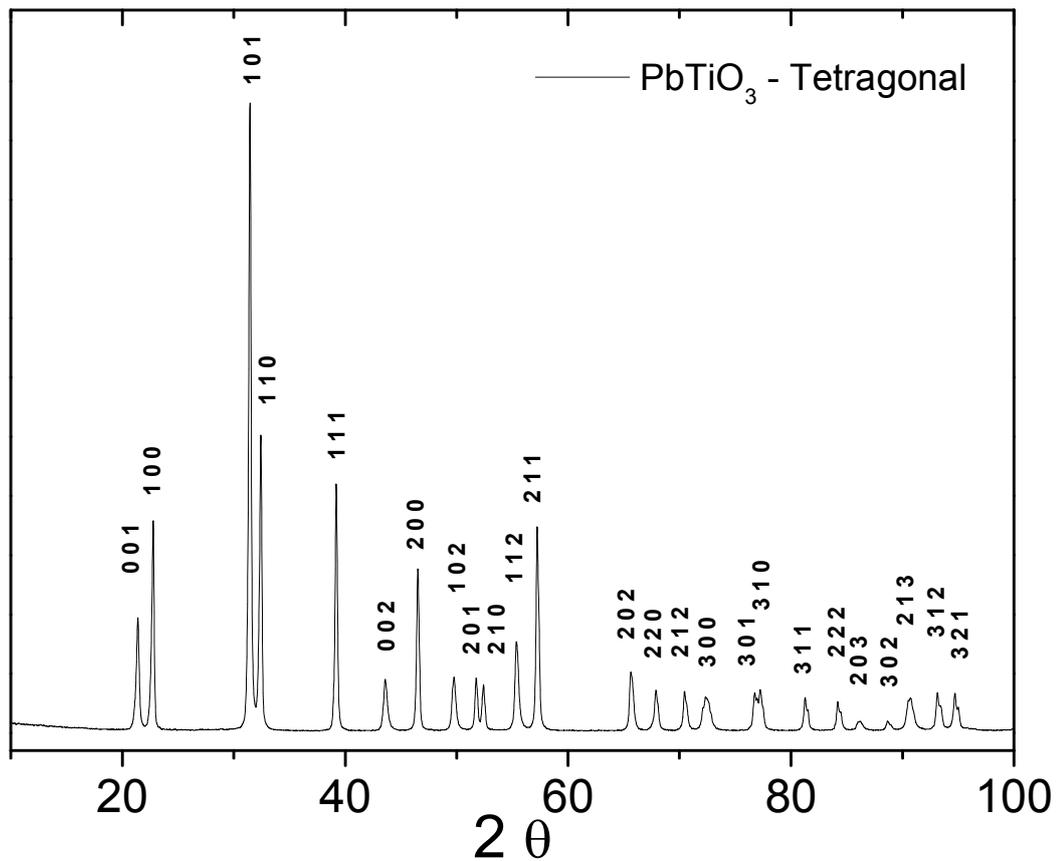


FIGURA 4.32 - Difratograma de raios X do  $\text{PbTiO}_3$  calcinado a  $500^\circ\text{C}$  por 1 hora.

Realizou-se duas tentativas de cristalização por tratamento hidrotérmico, sendo ambas em solução de  $\text{KOH}$  2M, volume final de 160 ml, com temperatura de  $150^\circ\text{C}$  e  $200^\circ\text{C}$  com 2 horas de patamar, e uma terceira tentativa a  $200^\circ\text{C}$  por 2 horas, com uma leve adição de etanol no volume da solução (10% de etanol).

No final de cada experimento, notou-se alteração na coloração do precipitado como pode ser observado na Figura 4.33.

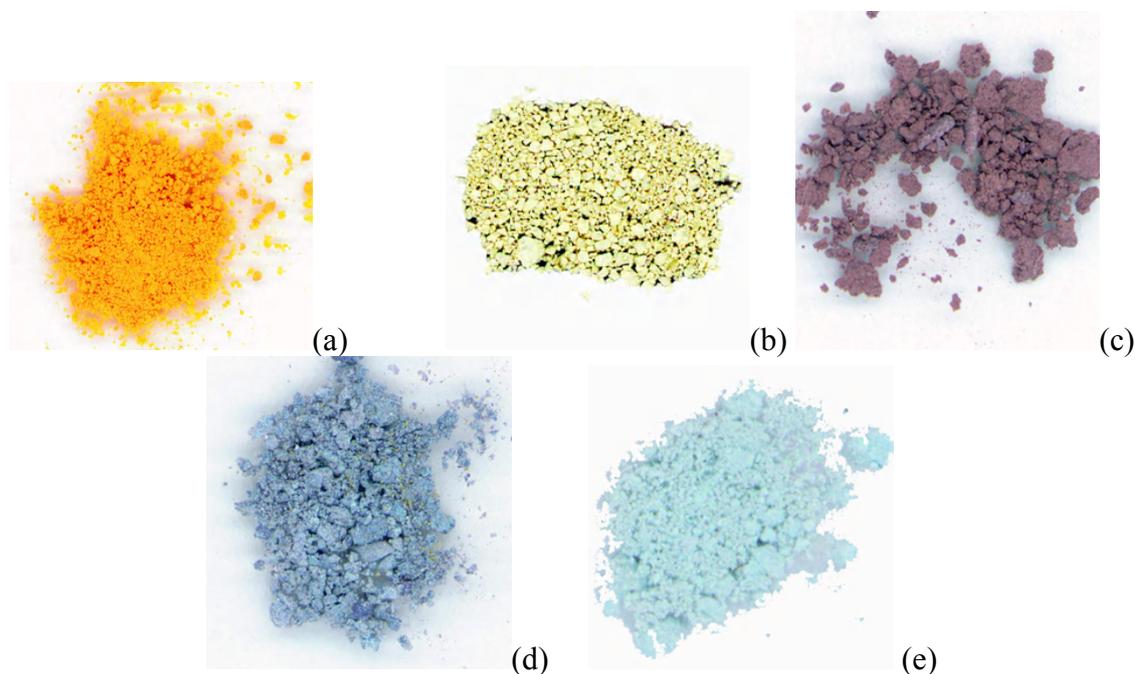


FIGURA 4.33 – Foto dos precipitados: a) amorfo, b) após calcinação a 500°C por 2 h, c) 150°C, d) 200°C e e) 200°C (com 10% etanol).

Como se pode observar na Figura 4.33, apesar da mudança de coloração, o precipitado amorfo de  $\text{PbTiO}_3$  não foi cristalizado pelo tratamento hidrotérmico, cristalizando somente uma fase indesejada de  $\text{PbO}_2$ , como demonstrada na Figura 4.34.

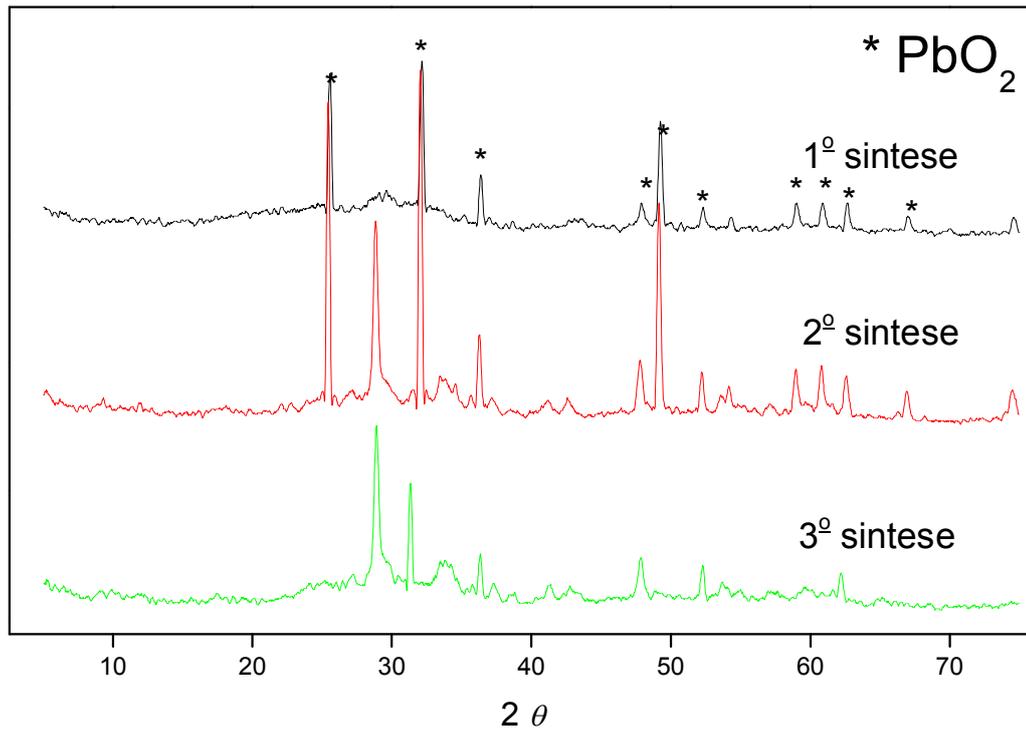


FIGURA 4.34 - Difratoograma de raios X das amostras precipitadas após tratamento hidrotérmico, somente fases de  $\text{PbO}_2$  foram obtidas.

Nos novos ensaios, foi mantido o mesmo mineralizador (KOH 2M) e variou-se alguns parâmetros tanto na etapa inicial da síntese OPM, quanto na solução com o precipitado amorfo no reator Hidrotérmico. A relação dos códigos utilizados e essas variações de parâmetros podem ser verificadas na Tabela 4.5.

TABELA 4.5 – Parâmetros para a síntese do  $\text{PbTiO}_3$ .

<b>Código</b>	<b>OPM Razão Pb/Ti</b>	<b>Hidrotérmico Excesso Pb/Ti</b>	<b>Dispersão no Ultrason (min)</b>	<b>Temperatura (°C) / 2h</b>
PP	1	0	-	-
PT1	1	0	-	200
PT2	2	0	-	200
PT3	1	3	-	110
PT4	1	3	-	125
PT5	1	3	-	150
PT6	1	3	5	200
PT7	1	3	-	200

As fases cristalinas das amostras podem ser observadas pelos difratogramas de raios X e podem ser observados na Figura 4.35.

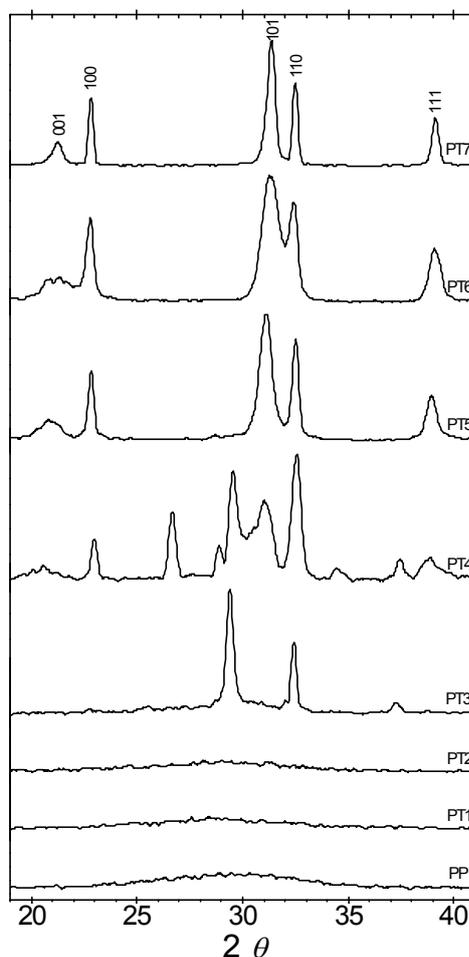


FIGURA 4.35 – Difratograma de raios X das amostras de  $\text{PbTiO}_3$  após tratamento hidrotérmico.

Pela Figura 4.35 pode-se observar que o precipitado amorfo (PP) está totalmente amorfo.

Realizando o tratamento hidrotérmico a  $200^\circ\text{C}/2\text{h}$ , amostra PT1, do precipitado amorfo (PP), pode-se observar que não ocorre formação de nenhuma fase cristalina. Em alguns trabalhos de síntese hidrotérmica de  $\text{PbTiO}_3$ <sup>10, 11, 69</sup> usam-se um excesso de íons de chumbo na solução. Justifica-se o excesso de chumbo, para aumentar o nível de supersaturação e assim, compensar a perda de espécies de chumbo que são solubilizadas pela alta alcalinidade, podendo desta forma precipitar o  $\text{PbTiO}_3$ .

Dessa forma, realizou-se na etapa inicial da síntese OPM (PT2) com excesso de chumbo,  $Pb/Ti=2$  e esse precipitado foi levado ao reator para o mesmo tratamento hidrotérmico que a amostra  $Pb/Ti=1$  (PT1). Essa amostra também não apresentou nenhum indício da formação de alguma fase cristalina, como pode ser visto pelo difratograma da Figura 4.35. Isso demonstra que na reação OPM, ou o sólido amorfo obtido não altera sua estequiometria quando precipita, permanecendo em 1:1,  $PbO_2 : TiO_2$ , ou esse excesso somente no precipitado não é suficiente para manter o equilíbrio na reação hidrotérmica.

Como alternativa para contornar essa situação, adicionou-se o excesso de íons chumbo na solução mineradora de KOH (2M) e etanol, em que o precipitado é disperso. Essa mistura foi conduzida para o reator para passar pelo tratamento hidrotérmico, amostra PT7. O produto final condiz com a expectativa, resultando em um pó monofásico da fase tetragonal  $PbTiO_3$  cristalino.

Isso demonstra que é possível obter  $PbTiO_3$  cristalino pelo híbrido OPM-Hidrotermal, sem uso de reagentes de difícil eliminação (carbono e cloretos) e em temperaturas relativamente baixas.

Outras temperaturas foram testadas, mantendo o excesso de íons chumbo e o mesmo tempo de reação (2h). Em temperaturas mais baixas como  $110^\circ C$  e conseqüentemente pressões menores, amostra PT3, somente fases de chumbo começam a cristalizar.

Aumentando a temperatura para  $125^\circ C$ , amostra PT4, as fases de chumbo continuam existindo. Entretanto nota-se a formação da fase pirocloro  $Pb_2Ti_2O_6$ , essa fase é considerada antecessora<sup>15</sup> da fase  $PbTiO_3$ . Observa-se que a  $150^\circ C$ , amostra PT5, toda fase de chumbo é dissolvida e toda fase pirocloro é convertida na fase cristalina perovskita  $PbTiO_3$ .

Na temperatura de  $200^\circ C$ , amostras PT6 e PT7, somente a fase  $PbTiO_3$  é observada e os picos ficam melhor definidos. O uso do ultrassom, para favorecer uma melhor dispersão do precipitado amorfo na solução que vai para o

reator (PT6) promove o alargamento dos picos dessa amostra, este fato geralmente está relacionado com a diminuição do tamanho de partícula da amostra.

A morfologia dos produtos cristalinos pode ser constatada por intermédio da técnica de microscopia eletrônica e está ilustrada na Figura 4.36.

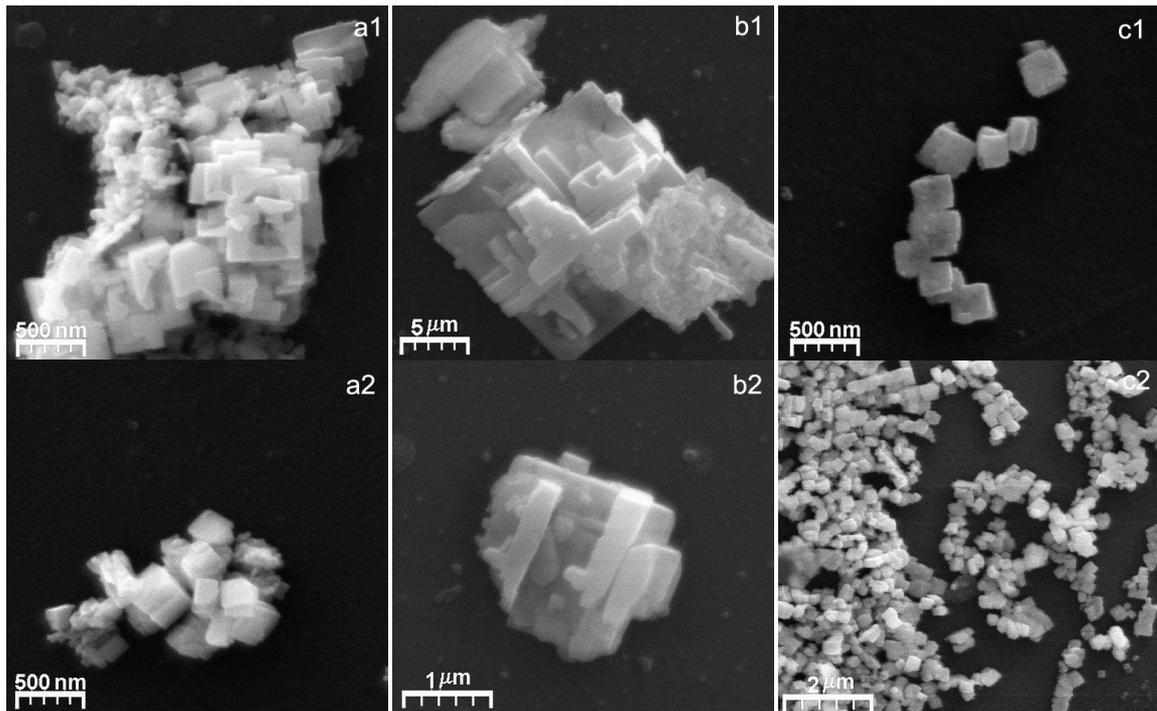


FIGURA 4.36 – Morfologia das amostras cristalizadas pela rota híbrida OPM-Hidrotermal, sendo: a) PT5, b) PT7 e c) PT6.

A amostra tratada a 150°C possui uma morfologia pouco definida. Contudo, nota-se uma tendência cúbica, como observado para temperaturas superiores, Figura 4.36b. Essa morfologia cúbica foi também observada em outros trabalhos<sup>14-16, 70</sup>, e está associada com a texturização observada no plano (0 0 1) vista nos difratogramas da Figura 4.35.

Melhorando a dispersão das partículas, com o uso do ultrassom antes de tratá-las hidrotérmicamente no reator, ocorre uma melhoria na definição da morfologia da amostra. Isso contribuiu também para uma diminuição no tamanho da partícula, além de deixar mais homogênea a distribuição de tamanho

entre as partículas de  $\text{PbTiO}_3$  formadas. Este fato está de acordo com o alargamento dos picos dessa amostra no difratograma de raios X da Figura 4.35.

Para analisar o efeito do excesso da concentração de chumbo na síntese hidrotérmica novos ensaios foram realizados. A massa do precipitado amorfo foi mantida constante em 0,5g em solução de KOH 2M e variou-se o excesso de chumbo em relação a quantidade de titânio existente no precipitado amorfo nas seguintes proporções 0; 0,5; 1; 2; 3 e 4. As temperaturas de tratamento hidrotérmico para as cristalizações foram 150, 175 e 200°C por 2 horas. Os parâmetros estão expostos na Tabela 4.6.

TABELA 4.6 - Variação da concentração de excesso de chumbo.

<b>Código</b>	<b>Razão (Excesso) Pb/Ti</b>	<b>Temperatura (°C) / 2h</b>
PT8	1	150
PT9	2	
PT5	3	
PT10	4	
PT11	0,5	175
PT12	1	
PT13	2	
PT14	3	
PT15	4	
PT1	0	200
PT16	0,5	
PT17	1	
PT18	2	
PT7	3	
PT19	4	

A formação das fases cristalinas nas amostras pode ser observada pelos difratogramas de raios X mostrados nas Figuras de 4.37 a 4.39.

Essa pequena variação de 50°C na temperatura do tratamento térmico tem uma grande influência nos resultados da cristalização do precipitado amorfo, principalmente em condições de excesso de chumbo abaixo de três

vezes. Na temperatura de 150°C a única situação favorável é com excesso de chumbo de três vezes, antes disso só cristaliza fases de chumbo e acima a quantidade de chumbo deve estar tão grande que precipita óxidos de chumbo juntamente com a fase tetragonal. Aumentando para 175°C já é possível cristalizar a fase tetragonal com um excesso de chumbo de duas vezes, Figura 4.38b. A melhor temperatura para obtenção do  $\text{PbTiO}_3$  cristalino demonstra ser de 200°C, onde a influência do excesso de chumbo provoca menores variações, principalmente com quantidades superiores a duas vezes.

Entretanto, o excesso de chumbo demonstra ter um valor máximo de 4 e 3 para as respectivas temperaturas 150°C e 175°C, como ilustrados nas Figuras 4.37d e 4.38c. Como se trata de um equilíbrio, era de se esperar um valor mínimo e máximo para as reações de cristalização que ocorrem na solução dentro do reator.

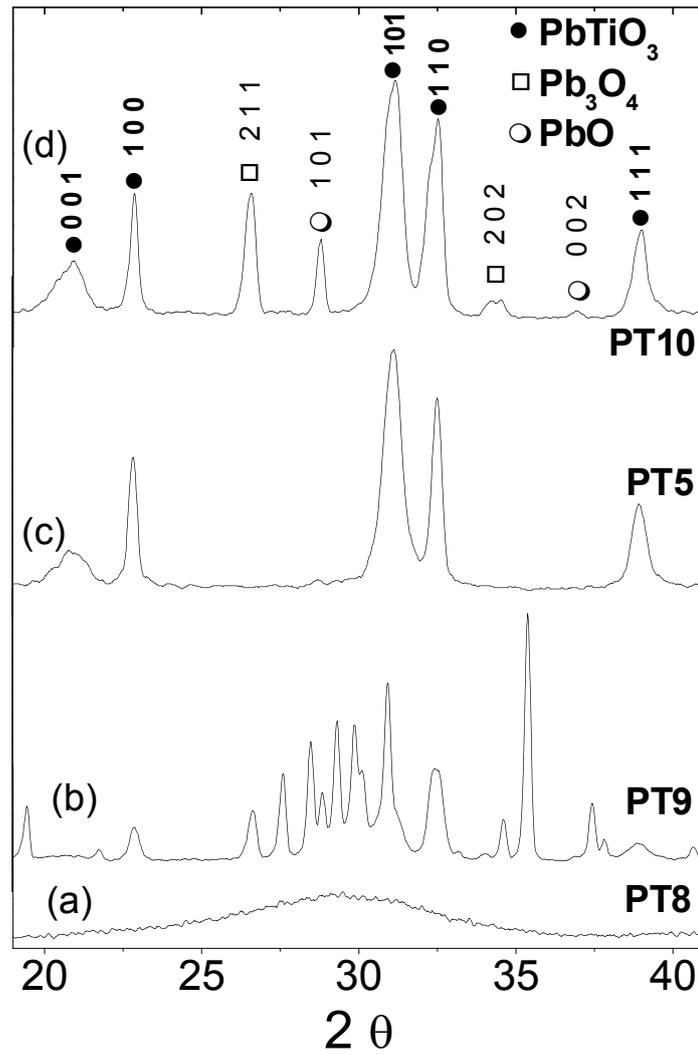


FIGURA 4.37 – Variação do excesso de chumbo, quantidade (a) 1; (b) 2; (c) 3; (d) 4, em relação a quantidade de titânio presente no precipitado amorfo na temperatura de 150°C.

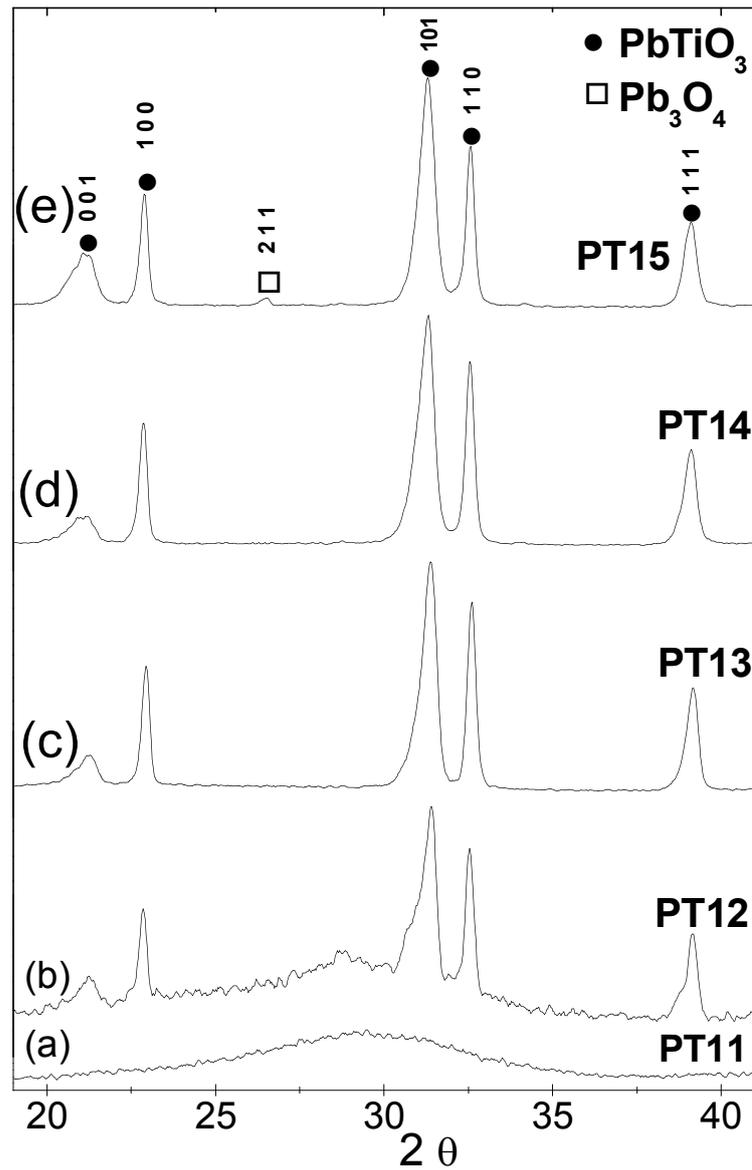


FIGURA 4.38 - Variação do excesso de chumbo, quantidade (a) 0,5; (b) 1; (c) 2; (d) 3 e (e) 4, em relação a quantidade de titânio presente no precipitado amorfo na temperatura de  $175^\circ\text{C}$ .

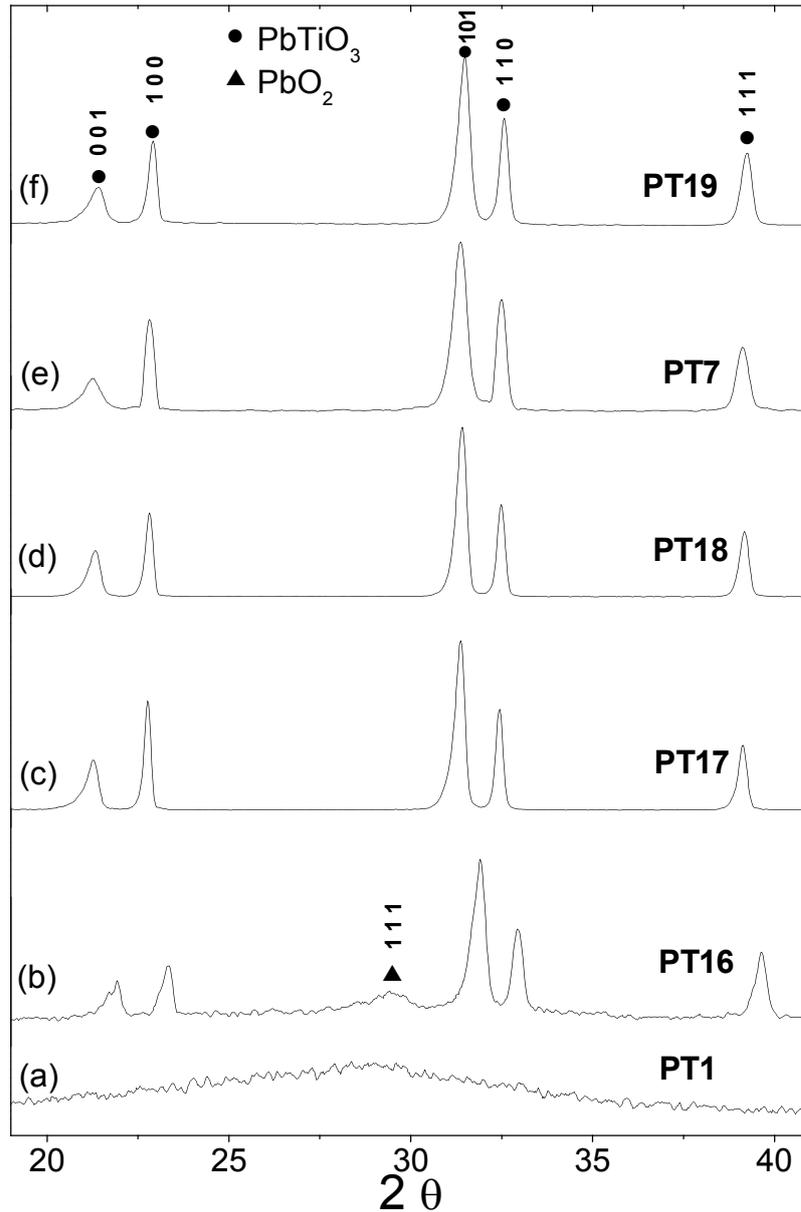


FIGURA 4.39 - Variação do excesso de chumbo, quantidade (a) 0; (b) 0,5; (c) 1; (d) 2; (e) 3 e (f) 4, em relação a quantidade de titânio presente no precipitado amorfo na temperatura de 200°C.

Os espectros de Raman na faixa de 100 a 1000  $\text{cm}^{-1}$  das amostras que já foram caracterizadas por difração de raios X como  $\text{PbTiO}_3$  tetragonal são mostradas na Figura 4.40. Seu comportamento geral é similar aos reportados para a perovskita  $\text{PbTiO}_3$  tetragonal obtida por tratamentos térmicos de cristalização, geralmente 700°C, apresentando pequenas diferenças, que pode estar relacionada com a diferente morfologia obtida pela síntese OPM-Hidrotermal.

O pico mais intenso localizado em  $288\text{ cm}^{-1}$  (em todos os espectros) é chamado de modo silencioso<sup>71</sup>, enquanto que o pico menos intenso em  $161\text{ cm}^{-1}$  (algumas vezes reportado na posição  $150\text{ cm}^{-1}$ ) é creditado ao modo phonon de segunda ordem, que provavelmente aparece no espectro de Raman do pó<sup>72</sup>. Outros modos phonons são observados e são característicos da fase tetragonal do  $\text{PbTiO}_3$ <sup>9, 71</sup>. Os espectros de Raman das fases de óxido de chumbo são facilmente obtidos na literatura<sup>44</sup> e a fase cúbica pirocloro ( $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$ ) foi recentemente reportado por Camargo *et al.*<sup>73</sup>. O espectro de Raman das fases  $\text{PbO}$  e  $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$  são caracterizados pelo pico intenso em aproximadamente  $145\text{ cm}^{-1}$  (exatamente em  $143\text{ cm}^{-1}$  para a estrutura massicote  $\text{PbO}$ ,  $48\text{ cm}^{-1}$  para  $\text{PbO}$  litarge<sup>44</sup>, e em  $149\text{ cm}^{-1}$  para a fase cúbica pirocloro<sup>44, 73</sup>) e está evidentemente ausente nos espectros das amostras cristalinas obtidas nesse trabalho, podendo assim afirmar que essas fases secundárias não estão presentes na fase perovskitas  $\text{PbTiO}_3$ .

No espectro (a) da Figura 4.40 um modo Raman extra para baixa frequência em  $122\text{ cm}^{-1}$  (marcado por uma seta) pode ser atribuído a uma relaxação de Debye derivada do processo de ordem e desordem do processo<sup>74</sup>. Entretanto, como pela difração de raios X não foi identificada a presença de óxido de chumbo e nem de pirocloro, podemos concluir que este modo extra não indica a presença dessas fases secundárias.

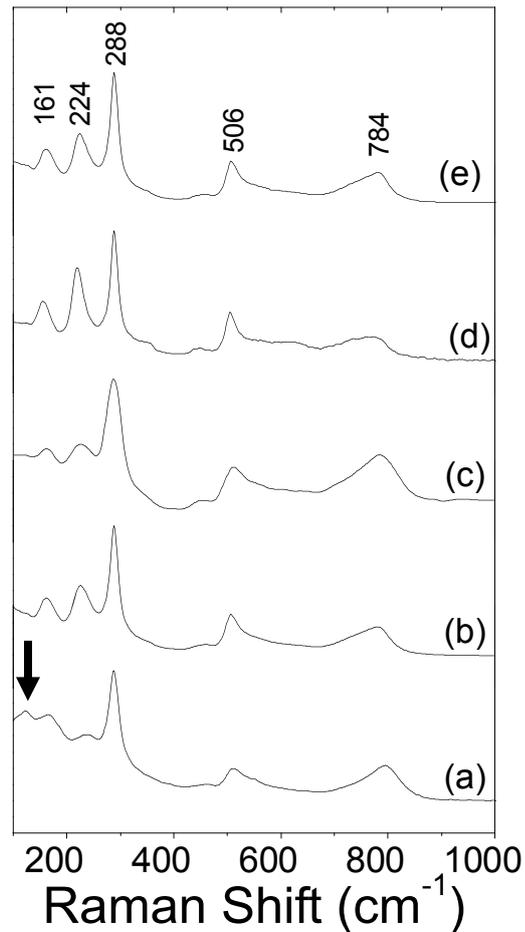


FIGURA 4.40 - Espectro de Raman das amostras cristalizadas pela síntese OPM-Hidrotermal, sendo: (a) PT5, (b) PT6, (c) PT7, (d) PT18 e (e)PT19.

Com os resultados obtidos, podemos sugerir um diagrama indicativo da formação da fase  $\text{PbTiO}_3$  perovskita para a síntese OPM-Hidrotermal, como exposto na Figura 4.41.

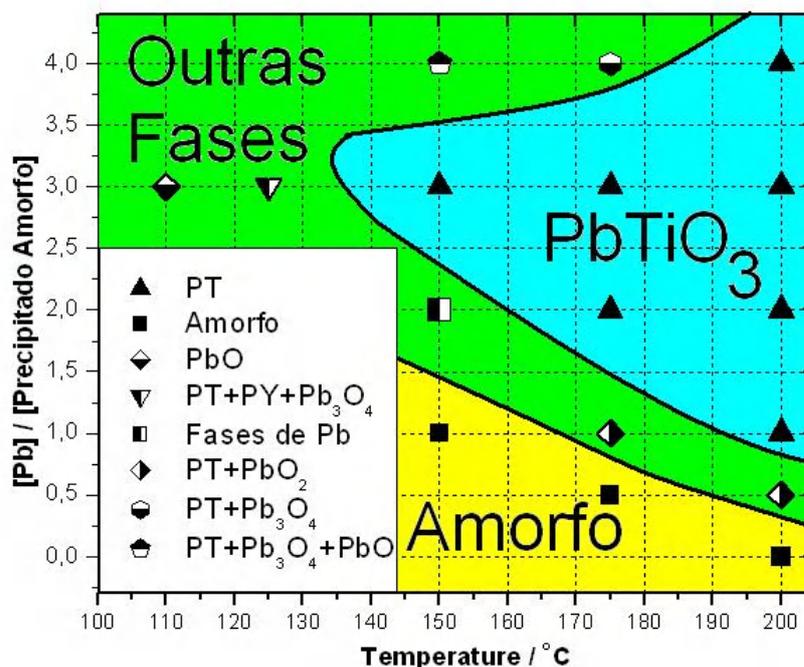


FIGURA 4.41 – Diagrama indicativo das fases obtidas na síntese OPM-Hidrotermal.

Com esse diagrama é possível notar que há uma região favorável à formação da fase  $\text{PbTiO}_3$ , com quantidades mínimas e máximas de excesso de chumbo na solução em relação à temperatura utilizada.

O resultado da análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) é apresentado na Tabela 4.7.

TABELA 4.7 – Resultado da análise elementar (C,H e N) para o  $\text{PbTiO}_3$ .

Elemento	% em Massa
Hidrogênio	-
Carbono	0,1668
Nitrogênio	0,1052

A pequena quantidade de carbono e nitrogênio encontrada provavelmente está relacionada com adsorção de gases  $\text{N}_2$  e  $\text{CO}_2$  presentes na atmosfera.

O resultado da análise quantitativa de espectroscopia de emissão atômica com plasma acoplado, usado para detectar a composição real e a pureza das fases cristalinas de  $\text{PbTiO}_3$ , está ilustrado nas Tabela 4.8 e 4.9.

TABELA 4.8 – Relação molar entre Pb e Ti

<b>Amostra</b>	<b>Pb em mol</b>	<b>Ti em mol</b>	<b>Desvio Padrão</b>
<b>PT6</b>	1	1,0204	0,31
<b>PT7</b>	1	1,0063	1,04
<b>P18</b>	1	1,0075	0,09
<b>P19</b>	1	1,0060	0,08

TABELA 4.9 – Impurezas encontradas no material cristalizado.

<b>Elemento</b>	<b>% em Peso</b>
B	0,0040
Ca	0,0267
Mg	0,0011
Na	0,0186
Nd	0,0242

A relação estequiométrica entre o chumbo e o titânio se mostrou extremamente precisa, 1:1, demonstrando um produto muito bem sintetizado na fase  $\text{PbTiO}_3$  tetragonal. Isso demonstra a validade e eficiência da síntese híbrida OPM-Hidrotermal. A quantidade de impurezas detectada foi muito pequena, entretanto alguns elementos encontrados chamaram a atenção por terem características semelhantes ao potássio presente na solução mineralizadora. Assim, realizou-se como um “branco” uma análise de ICP-AES da solução mãe antes de ser utilizada no reator, que consiste de KOH 2M, Etanol e  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  dissolvido e também dessa solução (filtrada) após o tratamento do precipitado

amorfo a 200°C por 2h com excesso de chumbo de 3 vezes. O resultado está ilustrado na Tabela 4.10.

TABELA 4.10 – Impurezas encontradas na solução mãe antes e após o tratamento hidrotérmico.

<b>Elemento</b>	<b>Antes (% em Peso)</b>	<b>Após (% em Peso)</b>
B	0,0627	0,0048
Ca	0,0002	-
Na	0,4065	0,2870
K	634,67	403,95
Pb	26,039	15,325

Os elementos B, Ca e Na encontrados na análise dos  $\text{PbTiO}_3$  cristalinos são provenientes da solução mãe, sendo possivelmente eliminados trocando ou purificando a solução de KOH utilizada. Já o Nd pode estar presente no titânio metálico como contaminação, porém não foi realizado uma análise só do titânio para poder ter essa confirmação. Não há a presença de Ti na solução usada, demonstrando que não há perdas de titânio por solubilização durante o tratamento. Um fato importante foi a total ausência de ferro e cromo que estão presentes na composição do aço inox, material de construção do reator hidrotérmico aqui construído, demonstrando que não há contaminação nem na amostra e nem na solução utilizada, proveniente do reator mesmo em condições de alcalinidade agressiva.

### 4.2.3 - Titanato Zirconato de Chumbo - PZT

A composição escolhida para a tentativa de cristalizar pela rota OPM-Hidrotermal foi a  $\text{Pb}(\text{Zr}_{50}\text{Ti}_{50})\text{O}_3$  por se tratar de uma amostra intermediária do limite morfológico de fase. Algumas variações nos parâmetros de síntese foram necessárias para a obtenção da fase cristalina de titanato zirconato de chumbo pelo método híbrido OPM-Hidrotermal. Essas variações e os respectivos códigos dos sistemas estão listados na Tabela 4.11.

TABELA 4.11 – Parâmetros das sínteses de  $\text{Pb}(\text{Zr}_{50}\text{Ti}_{50})\text{O}_3$  realizadas.

<b>Código</b>	<b>Calcinação</b>	<b>Excesso de Pb (Equivalentes)</b>	<b>Temperatura (Reator)</b>	<b>Patamar (Reator)</b>
PZT-800	800°C/1h	-	-	-
PZT1	-	-	200°C	2h
PZT2	-	-	200°C	24h
PZT3	-	3	200°C	2h
PZT4	-	3	200°C	24h

A formação das fases cristalinas, após o tratamento hidrotérmico, pode ser observada pelos difratogramas de raios X e o resultado está ilustrado na Figura 4.42.

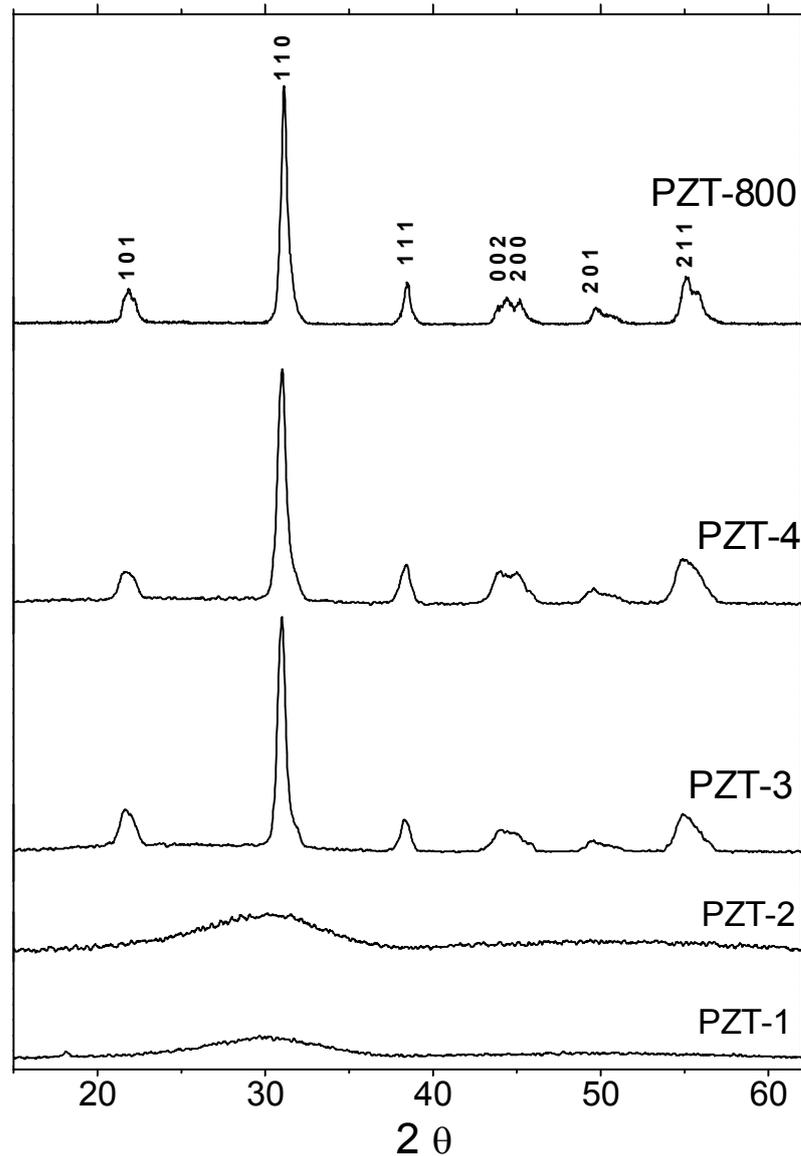


FIGURA 4.42 – Difratoograma de raios X das amostras de  $\text{Pb}(\text{Zr}_{50}\text{Ti}_{50})\text{O}_3$ .

O precipitado amorfo de titanato zirconato de chumbo quando sofre o tratamento hidrotérmico a  $200^\circ\text{C}$  por 2 e 24h (PZT-1 e PZT-2), sem excesso de chumbo na solução mineralizadora dentro do reator, não apresenta formação de nenhuma fase cristalina como observado na Figura 4.42. Esse evento já foi demonstrado em alguns trabalhos de síntese hidrotérmica<sup>11, 54, 57, 58</sup>, onde se faz necessário um excesso de chumbo na síntese inicial para aumentar o nível de supersaturação e compensar a perda pela solubilização na solução mineralizadora.

Como alternativa para contornar essa situação, adicionou-se nas amostras PZT-3 e PZT-4 um excesso de íons chumbo na solução de KOH (2M) sob a forma de equivalente, sendo esse, de três vezes a quantidade em mol de titânio presente no precipitado amorfo. Essa foi a condição que possibilitou a cristalização da fase  $\text{PbTiO}_3$  e por isso repetida para essa situação. Dessa forma foi possível a cristalização da fase  $\text{Pb}(\text{Zr}_{50}\text{Ti}_{50})\text{O}_3$  sem a presença de fases indesejáveis como  $\text{PbTiO}_3$  (PT),  $\text{PbZrO}_3$  (PZ) e óxidos de chumbo de diferentes composições. A fase cristalina foi identificada por comparação com a fase de referência na literatura JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) de número 33.0784.

O produto final obtido condiz com a expectativa, resultando em um pó monofásico cristalino semelhante ao obtido pelo tratamento térmico a  $800^\circ\text{C}/1\text{h}$  (PZT-800).

Para confirmar se não existia nenhuma outra fase realizou análise de espectroscopia de Raman, Figura 4.43. Essa técnica é uma ferramenta mais sensível que a difração de raios X, que não detecta quantidades inferiores a 5%. Na Tabela 4.12 são demonstradas as bandas e suas atribuições vibracionais para a fase  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ <sup>75</sup>.

TABELA 4.12 – Freqüências das bandas de Raman para  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ <sup>75</sup>.

<b>Modos</b>	<b>Energia (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>
$A_1(1\text{TO})$	$147 \text{ cm}^{-1}$
$E(2\text{TO})$	$214 \text{ cm}^{-1}$
$E+B_1$	$288 \text{ cm}^{-1}$
$A_1(2\text{TO})$	$347 \text{ cm}^{-1}$
$E(3\text{TO})$	$503 \text{ cm}^{-1}$
$A_1(3\text{TO})$	$623 \text{ cm}^{-1}$
$A_1(1\text{LO})$	$715 \text{ cm}^{-1}$

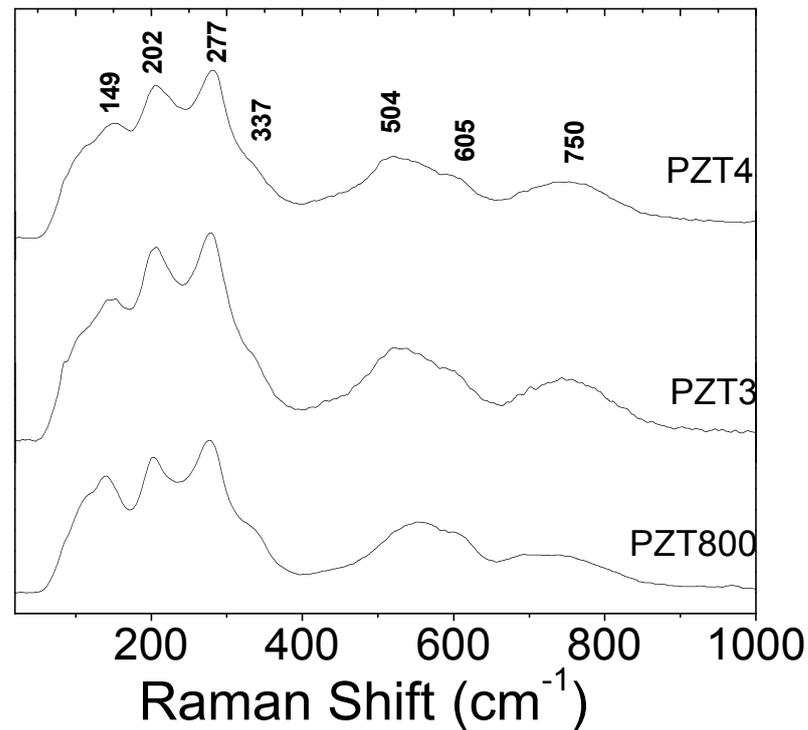


FIGURA 4.43 - Espectroscopia de Raman em detalhe das amostras de PZT.

As amostras cristalizadas pela rota OPM-Hidrotermal apresentam as mesmas frequências das bandas de Raman do pó calcinado a  $800^{\circ}\text{C}$ . E suas energias estão bem próximas das obtidas por Chang *et al.*<sup>75</sup>. Nenhum modo adicional foi detectado, confirmando os resultados de difração de raios X, que também não detectou a presença de fases secundárias como  $\text{PbTiO}_3$  ou  $\text{PbZrO}_3$ .

A morfologia dos produtos cristalinos pode ser constatada por intermédio da técnica de microscopia eletrônica e esta ilustrada nas Figuras 4.44 e 4.45.

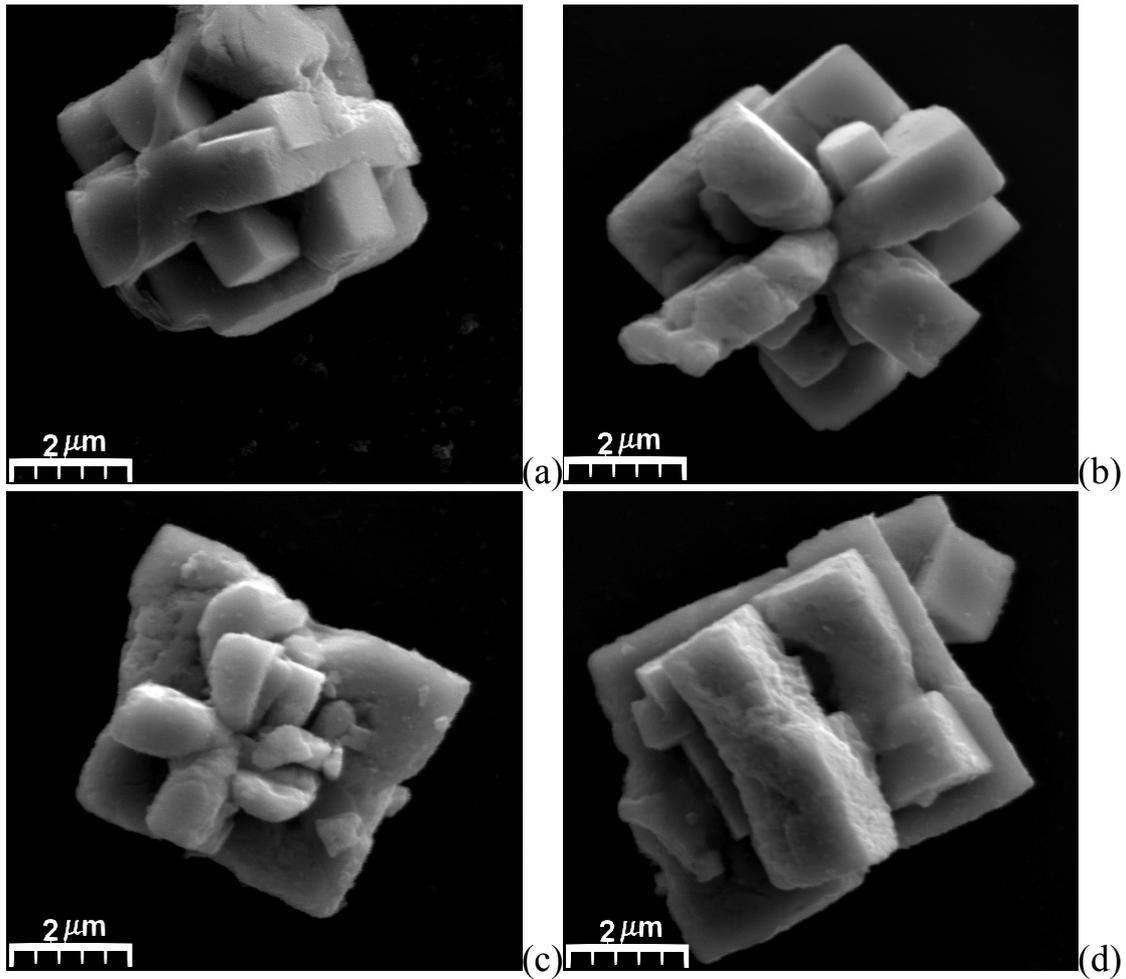


FIGURA 4.44 – Morfologia da amostra PZT-3, cristalizada pela rota híbrida OPM-Hidrotermal.

A amostra tratada a 200°C por duas horas (PZT-3) possui uma morfologia em forma de cubos, essa tendência cúbica já foi também observada em outros trabalhos<sup>11, 54, 61, 62</sup>, sendo bem característica de compostos obtidos por sínteses hidrotérmicas.

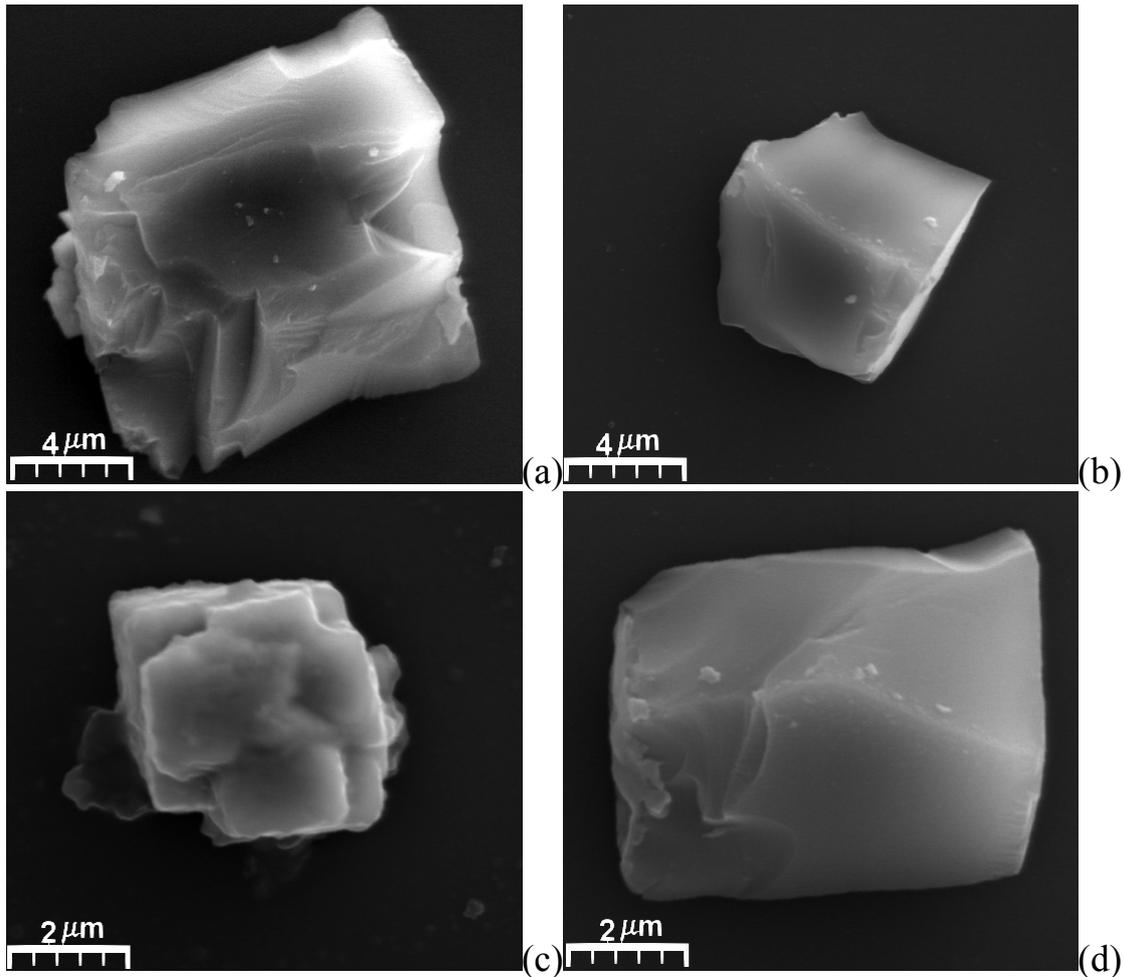


FIGURA 4.45 – Morfologia da amostra PZT-4, cristalizada pela rota híbrida OPM-Hidrotermal.

Com o aumento do patamar da reação de 2h para 24h (PZT-4) nota-se que as partículas, além de aumentarem de tamanho, passam a ter uma morfologia com menos imperfeições. Isso comprova que o mecanismo de formação considerado para esse sistema OPM-Hidrotermal é o de dissolução-precipitação<sup>46</sup>. Em um estágio inicial o reagente é aquecido e os precursores são dissolvidos na solução mineralizadora para formar núcleos de  $\text{Pb}(\text{Zr}_{50}\text{Ti}_{50})\text{O}_3$ . O segundo evento que favorece a formação cinética é o crescimento do cristal, neste caso, camada-por-camada. E por último a recristalização ocorre, quando o tempo de reação é prolongado depois que a amostra foi totalmente cristalizada.

Com o tempo mais prolongado na síntese, há tendência que partículas menores se solubilizem novamente, recristalizando nas maiores. Esse mecanismo pode ser visualizado na Figura 4.46.

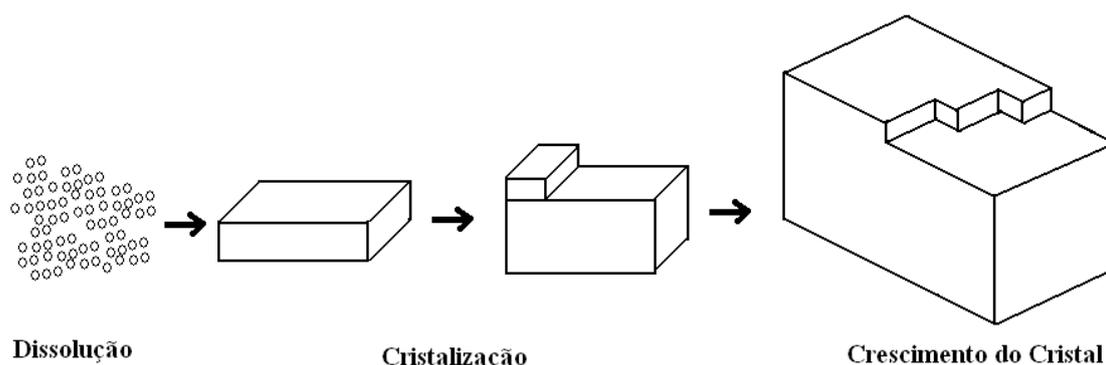


FIGURA 4.46 – Esquema do processo de síntese dos cristais de  $\text{Pb}(\text{Zr}_{50}\text{Ti}_{50})\text{O}_3$

Para verificar a pureza do material obtido, realizou-se uma análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN). O resultado é apresentado na Tabela 4.13.

TABELA 4.13 – Resultado da análise elementar (C,H e N) do  $\text{Pb}(\text{Zr}_{50}\text{Ti}_{50})\text{O}_3$ .

<b>Elemento</b>	<b>% em Massa</b>
Hidrogênio	-
Carbono	0,4280
Nitrogênio	0,1859

A pequena presença de carbono e hidrogênio é creditada a adsorções de gases  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$  presentes na atmosfera que podem estar adsorvidos na superfície do pó.

O resultado da análise quantitativa de espectroscopia de emissão atômica com plasma acoplado, usado para detectar a composição real e a pureza das fases cristalinas de  $\text{Pb}(\text{Zr}_{50}\text{Ti}_{50})\text{O}_3$  estão nas Tabelas 4.14 e 4.15.

TABELA 4.14 – Relação molar entre Zr e Ti

<b>Amostra</b>	<b>Pb em mol</b>	<b>Zr em mol</b>	<b>Ti em mol</b>	<b>Desvio Padrão</b>
<b>PZT-3</b>	1	0,5748	0,5014	0,48
<b>PZT-4</b>	1	0,6347	0,5355	0,96

TABELA 4.15 – Impurezas encontrada no material cristalizado.

<b>Elemento</b>	<b>% em Peso</b>
Ag	0,0114
Al	0,0613
B	0,0028
Ca	0,0248
Mg	0,0009
Na	0,0110
Nd	0,0111

As relações molares entre Zr e Ti não foram tão exatas como no caso anterior de  $\text{PbTiO}_3$ . Apesar da diferença grande, principalmente no caso da amostra PZT4, os resultados de difração de raios X e espectroscopia de Raman não acompanham essa distorção, não apresentando nenhuma fase secundária que estaria sendo formada por essa diferença estequiométrica. Por outro lado, os elementos encontrados como impurezas estão em quantidades muito pequenas, em relação ao peso do material sintetizado e, a grande maioria devem ser provenientes da solução mineralizadora de KOH como discutido anteriormente.

## 5 – CONCLUSÕES

A célula hidrotérmica foi construída com sucesso e mostrou-se apta para a síntese de cerâmicas avançadas em escalas nanométricas. O controle da temperatura é medido diretamente da solução, sendo a programação toda micro controlada. O programa supervisor também desenvolvido faz a medida em tempo real da temperatura e da pressão gerada durante os ensaios. A segurança célula foi superestimada para garantir a segurança durante o uso. Essas possibilidades resultaram em uma patente (PI0603156-0) e atualmente está em desenvolvimento via PIPE-FAPESP na Empresa Nanox Tecnologia S/A.

O híbrido OPM-Hidrotermal é viável para cristalizar fases altamente puras em solução, em condições brandas de temperatura (entre 150-200°C) e pressão (1-20 bar), livres de contaminantes de difícil eliminação como cloretos e carbono.

Com tratamentos hidrotérmicos a 200°C por 2 horas, foi possível obter nanopartículas cristalinas de TiO<sub>2</sub> sem a presença de fases secundárias e com controle morfológico. Variando os pH nas soluções tratadas no reator, obteve-se rutilo nanobastões (pH=0) e anatase com morfologias indo de nanopartículas (pH de 2 a 8) para nanobastões com tamanho médio de 28 x 123 nm<sup>2</sup> (pH=10), até nanoagulhas (pH=12).

Obteve a fase perovskita tetragonal cristalina de PbTiO<sub>3</sub> a 150°C/2h utilizando excesso de chumbo com relação Pb/Ti = 3; a 175°C/2h com a razão Pb/Ti entre 1 e 2; e a 200°C/2h com razão Pb/Ti entre 1 e 4. As partículas apresentaram morfologia cúbica.

A cristalização da fase pura de Pb(Zr<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub>)O<sub>3</sub> ocorreu a 200°C com excesso de chumbo com relação Pb/Ti = 3. Com o aumento do tempo de síntese hidrotérmica de 2 para 24h o tamanho da partícula cristalizada aumenta e sua superfície fica mais regular, estando de acordo com os mecanismos de dissolução e recristalização.

## 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ZHANG, Z. M.; BLACKFORD, M. G.; LUMPKIN, G. R.; SMITH, K. L. & VANCE, E. R. "Aqueous dissolution of perovskite ( $\text{CaTiO}_3$ ): Effects of surface damage and  $[\text{Ca}^{2+}]$  in the leachant". *J. Mater. Res.*, **20**(9): 2462, 2005.
2. CALLISTER JR., W. D. *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING An Introduction*. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1991.
3. VAN VLACK, L. H. *Princípios de Ciências dos Materiais*. São Paulo, Edgard Blucher, 1970.
4. KINGERY, W. D., BOWEN, H. K. & UHLMANN, D. R. *Introduction to Ceramic*. 2ª New York, John Wiley & Sons, 1976.
5. CHEN, Y.; CHAN, H. L. W. & CHOY, C. L. "Nanocrystalline lead titanate and lead titanate/vinylidene fluoride-trifluoroethylene 0-3 nanocomposites". *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(5): 1231, 1998.
6. SAFARI, A.; LEE, Y. H.; HALLIYAL, A. & NEWNHAM, R. E. "O-3 Piezoelectric Composites Prepared by Coprecipitated  $\text{PbTiO}_3$  Powder". *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(4): 668, 1987.
7. CALZADA, M. L. & DELOLMO, L. "Sol-Gel Processing by Inorganic Route to Obtain a  $\text{TiO}_2$ - $\text{PbO}$  Xerogel as Ceramic Precursor". *J. Non-Cryst. Solids*, **121**(1-3): 413, 1990.
8. PECHINI, M. P. "Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor." Nº 3330697, 1967.
9. CAMARGO, E. R. & KAKIHANA, M. "Peroxide-Based Route Free from Halides for the Synthesis of Lead Titanate Powder". *Chem. Mater.*, **13**(4): 1181, 2001.
10. MOON, J.; LI, T.; RANDALL, C. A. & ADAIR, J. H. "Low temperature synthesis of lead titanate by a hydrothermal method". *J. Mater. Res.*, **12**(1): 189, 1997.
11. CHENG, H. M.; MA, J. M.; ZHAO, Z. G.; QIANG, D.; LI, Y. X. & YAO, X. "Hydrothermal Synthesis of Acicular Lead Titanate Fine Powders". *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(5): 1123, 1992.

12. OHARA, Y.; KOUMOTO, K.; SHIMIZU, T. & YANAGIDA, H. "Hydrothermal Synthesis of Fibrous Lead Titanate Powders". *J. Mater. Sci.*, **30**(1): 263, 1995.
13. CHOI, J. Y.; KIM, C. H. & KIM, D. K. "Hydrothermal synthesis of spherical perovskite oxide powders using spherical gel powders". *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(5): 1353, 1998.
14. MOON, J.; KERCHNER, J. A.; KRARUP, H. & ADAIR, J. H. "Hydrothermal synthesis of ferroelectric perovskites from chemically modified titanium isopropoxide and acetate salts". *J. Mater. Res.*, **14**(2): 425, 1999.
15. CHO, S. B.; NOH, J. S.; LENCKA, M. M. & RIMAN, R. E. "Low temperature hydrothermal synthesis and formation mechanisms of lead titanate (PbTiO<sub>3</sub>) particles using tetramethylammonium hydroxide: thermodynamic modelling and experimental verification". *J. European Ceram. Soc.*, **23**(13): 2323, 2003.
16. GERSTEN, B.; LENCKA, M. & RIMAN, R. "Engineered low temperature hydrothermal synthesis of phase-pure lead-based perovskites using ethylenediamine tetra-acetic acid complexation". *Chem. Mat.*, **14**(5): 1950, 2002.
17. BYRAPPA, K. & YOSHIMURA, M. *Handbook of Hydrothermal Technology*. New York, Noyes Publications, 2001.
18. CONSTANTINO, V. R. L.; ARAKI, K.; SILVA, D. O. & OLIVEIRA, W. "Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático." **25**(3): 490, 2002.
19. SHANNON, R. D. & PASK, J. A. "Topotaxy in Anatase-Rutile Transformation". *Am. Miner.*, **49**(11-1): 1707, 1964.
20. RAO, C. N. R. *Solid state chemistry*. United States, Marcel Dekker, Inc., New York, 1974.
21. JING, X. Z.; LI, Y. X. & YIN, Q. G. "Hydrothermal synthesis of Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> fine powders". *Mater. Sci. Eng. B-Solid State Mater. Adv. Technol.*, **99**(1-3): 506, 2003.
22. SOUSA, V. C.; CASSIA-SANTOS, M. R.; BARRADO, C. M.; BOMIO, M. R. D.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "Effect of atmosphere on the electrical properties of TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> varistor systems". *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.*, **15**(10): 665, 2004.

23. CHENG, H. M.; MA, J. M.; ZHAO, Z. G. & QI, L. M. "Hydrothermal Preparation of Uniform Nanosize Rutile and Anatase Particles". *Chem. Mat.*, **7**(4): 663, 1995.
24. YANAGISAWA, K.; RENDON-ANGELES, J. C.; KANAI, H. & YAMASHITA, Y. "Stability and single crystal growth of dielectric materials containing lead under hydrothermal conditions". *J. European Ceram. Soc.*, **19**(6-7): 1033, 1999.
25. OVENSTONE, J. & YANAGISAWA, K. "Effect of hydrothermal treatment of amorphous titania on the phase change from anatase to rutile during calcination". **11**(10): 2770, 1999.
26. FANG, J. Y.; WANG, J.; GAN, L. M. & NG, S. C. "Comparative study on phase development of lead titanate powders". *Mater. Lett.*, **52**(4-5): 304, 2002.
27. YASUDA, Y.; AKAMATSU, M.; TANI, M.; YOSHIDA, M.; KONDO, K. & IJIMA, T. "Preparation of lead zirconate titanate thick films by arc-discharged reactive ion-plating method". *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 - Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.*, **40**(9B): 5518, 2001.
28. WANG, C. C. & YING, J. Y. "Sol-Gel synthesis and hydrothermal processing of anatase and rutile titania nanocrystals". *Chem. Mater.*, **11**(11): 3113, 1999.
29. RIBEIRO, C.; VILA, C.; STROPPA, D. B.; MASTELARO, V. R.; BETTINI, J.; LONGO, E. & LEITE, E. R. "Anisotropic Growth of Oxide Nanocrystals: Insights into the Rutile TiO<sub>2</sub> Phase". *J. Phys. Chem. C.*, **111**(16): 5871, 2007.
30. WU, M.; LIN, G.; CHEN, D.; WANG, G.; HE, D.; FENG, S. & XU, R. "Sol-Hydrothermal synthesis and hydrothermally structural evolution of nanocrystal titanium dioxide". *Chem. Mater.*, **14**(5): 1974, 2002.
31. TAKAHASHI, H.; NUMAMOTO, Y.; TANI, J.; MATSUTA, K.; QIU, J. H. & TSUREKAWA, S. "Lead-free barium titanate ceramics with large piezoelectric constant fabricated by microwave sintering". *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 - Lett. Express Lett.*, **45**(1-3): L30, 2006.
32. TOMITA, K.; PETRYKIN, V.; KOBAYASHI, M.; SHIRO, M.; YOSHIMURA, M. & KAKIHANA, M. "A water-soluble titanium complex for the selective synthesis of nanocrystalline brookite, rutile, and anatase by a hydrothermal method". *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **45**(15): 2378, 2006.

33. NIAN, J. N. & TENG, H. S. "Hydrothermal synthesis of single-crystalline anatase TiO<sub>2</sub> nanorods with nanotubes as the precursor". *J. Phys. Chem. B*, **110**(9): 4193, 2006.
34. KOLEN'KO, Y. V.; KOVNIR, K. A.; GAVRILOV, A. I.; GARSHEV, A. V.; FRANTTI, J.; LEBEDEV, O. I.; CHURAGULOV, B. R.; VAN TENDELOO, G. & YOSHIMURA, M. "Hydrothermal synthesis and characterization of nanorods of various titanates and titanium dioxide". *J. Phys. Chem. B*, **110**(9): 4030, 2006.
35. MAO, Y. & WONG, S. S. "Size- and Shape-Dependent Transformation of Nanosized Titanate into Analogous Anatase Titania Nanostructures". *J. Am. Chem. Soc.*, **128**(25): 8217, 2006.
36. CHEN, Q.; QIAN, Y.; CHEN, Z.; ZHOU, G. & ZHANG, Y. "Preparation of TiO<sub>2</sub> powders with different morphologies by an oxidation-hydrothermal combination method". **22**(77), 1995.
37. QUIAN, Y.; CHEN, Q.; CHEN, Z.; FAN, C. & ZHOU, G. "Preparation of ultrafine powders of TiO<sub>2</sub> by hydrothermal H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation starting from metallic Ti". *J. Mater. Chem.*, **3**(2): 203, 1993.
38. JAFFE, B.; COOK JR., W. R. & JAFFE, H. *Piezoelectric Ceramics*. London, Academic Press Inc., 1971.
39. CHIANG, Y. M. B. I., D. & KINGERY, W. D. *Principles for Ceramic Science and Engineering*. New York, John Wiley & Sons, 1997.
40. BERSANI, D.; LOTTICI, P. P.; MONTERERO, A.; PIGONI, S. & GNAPPI, G. "Crystallization Processes from Amorphous Pbtio<sub>3</sub> Powders Prepared by the Sol-Gel Method". *J. Non-Cryst. Solids*, **193**(490), 1995.
41. SHEPPARD, L. M. "Advances in Processing of Ferroelectric Thin-Films". *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **71**(1): 85, 1992.
42. SHIRANE, G.; PEPINSKY, R. & FRAZER, B. C. "X-Ray and Neutron Diffraction Study of Ferroelectric PbTiO<sub>3</sub>". **9**(2): 131, 1956.
43. ROSSETTI, G. A.; WATSON, D. J.; NEWNHAM, R. E. & ADAIR, J. H. "Kinetics of the Hydrothermal Crystallization of the Perovskite Lead Titanate". *J. Cryst. Growth*, **116**(3-4): 251, 1992.

44. CHENG, H. M.; MA, J. M. & ZHAO, Z. G. "Hydrothermal Synthesis of Pbo-Tio<sub>2</sub> Solid-Solution". *Chem. Mat.*, **6**(7): 1033, 1994.
45. FUJISHIRO, Y.; ITO, H.; SATO, T. & OKUWAKI, A. "Synthesis of monodispersed LaPO<sub>4</sub> particles using the hydrothermal reaction of an La(edta)(-) chelate precursor and phosphate ions". *J. Alloy. Compd.*, **252**(1-2): 103, 1997.
46. LENCKA, M. M. & RIMAN, R. E. "Synthesis of Lead Titanate - Thermodynamic Modeling and Experimental-Verification". *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(10): 2649, 1993.
47. LENCKA, M. M. & RIMAN, R. E. "Thermodynamic Modeling of Hydrothermal Synthesis of Ceramic Powders". *Chem. Mat.*, **5**(1): 61, 1993.
48. CHEN, D. R. & XU, R. R. "Solvothermal synthesis and characterization of PbTiO<sub>3</sub> powers". *J. Mater. Chem.*, **8**(4): 965, 1998.
49. KANAI, H.; FURUKAWA, O.; ABE, H. & YAMASHITA, Y. "Dielectric-Properties of (Pb<sub>1-x</sub>X<sub>x</sub>)(Zr<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>)O<sub>3</sub> (X=Ca, Sr, Ba) Ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(10): 2620, 1994.
50. HAERTLING, G. H. "Ferroelectric ceramics: History and technology". *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(4): 797, 1999.
51. LEITE, E. R.; CERQUEIRA, M.; PERAZOLI, L. A.; NASAR, R. S.; LONGO, E. & VARELA, J. A. "Mechanism of phase formation in Pb(ZrxTil-x)O-3 synthesized by a partial oxalate method". *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(6): 1563, 1996.
52. CHENG, H. M.; MA, J. M.; ZHU, B. & CUI, Y. H. "Reaction-Mechanisms in the Formation of Lead Zirconate-Titanate Solid-Solutions under Hydrothermal Conditions". *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(3): 625, 1993.
53. OHBA, Y.; ARITA, K.; TSURUMI, T. & DAIMON, M. "Analysis of Interfacial Phase between Substrates and Lead-Zirconate-Titanate Thin-Films Synthesized by Hydrothermal Method". *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 - Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.*, **33**(9B): 5305, 1994.
54. OHBA, Y.; RIKITOKU, T.; TSURUMI, T. & DAIMON, M. "Precipitation of lead zirconate titanate powders under hydrothermal conditions". *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **104**(1): 6, 1996.

55. SU, B.; BUTTON, T. W. & PONTON, C. B. "Control of the particle size and morphology of hydrothermally synthesised lead zirconate titanate powders". *J. Mater. Sci.*, **39**(21): 6439, 2004.
56. WANG, S. F.; WANG, Y. R.; MAHALINGAM, T.; CHU, J. P. & LIN, K. U. "Characterization of hydrothermally synthesized lead zirconate titanate (PZT) ceramics". *Mater. Chem. Phys.*, **87**(1): 53, 2004.
57. TRAIANIDIS, M.; COURTOIS, C.; LERICHE, A. & THIERRY, B. "Hydrothermal synthesis of lead zirconium titanate (PZT) powders and their characteristics". *J. European Ceram. Soc.*, **19**(6-7): 1023, 1999.
58. TRAIANIDIS, M.; COURTOIS, C. & LERICHE, A. "Mechanism of PZT crystallisation under hydrothermal conditions - Development of a new synthesis route". *J. European Ceram. Soc.*, **20**(16): 2713, 2000.
59. DENG, Y.; LIU, L.; CHENG, Y.; NAN, C. W. & ZHAO, S. J. "Hydrothermal synthesis and characterization of nanocrystalline PZT powders". *Mater. Lett.*, **57**(11): 1675, 2003.
60. LENCKA, M. M.; ANDERKO, A. & RIMAN, R. E. "Hydrothermal Precipitation of Lead-Zirconate-Titanate Solid-Solutions - Thermodynamic Modeling and Experimental Synthesis". *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(10): 2609, 1995.
61. CHO, S. B.; OLEDZKA, M. & RIMAN, R. E. "Hydrothermal synthesis of acicular lead zirconate titanate (PZT)". *J. Cryst. Growth*, **226**(2-3): 313, 2001.
62. TANG, D. Y.; QIANG, L. S.; XU, Z. W. & FU, H. G. "Rapid synthesis and FT-Raman spectroscopic study of lanthanum modified lead titanate nanocrystals". *J. Rare Earths*, **23**(293), 2005.
63. CAMARGO, E. R.; FRANTTI, J. & KAKIHANA, M. "Low-temperature chemical synthesis of lead zirconate titanate (PZT) powders free from halides and organics". *J. Mat. Chem.*, **11**(1875), 2001.
64. LAWN, B. R. *Fracture of Brittle Solids*. Cambridge Press, 1975.
65. PINHEIRO, A. C. F. B. *Estruturas metálicas*. Ed. Edgard Blucher, 2005.
66. PERRY'S *Chemical Engineering Handbook*. McGraw-Hill, 1997.
67. SEKIYA, T.; OHTA, S.; KAMEI, S.; HANAKAWA, M. & KURITA, S. "Raman spectroscopy and phase transition of anatase TiO<sub>2</sub> under high pressure". *J. Phys. Chem. Solids*, **62**(4): 717, 2001.

68. RABATIC, B. M.; DIMITRIJEVIC, N. M.; COOK, R. E.; SAPONJIC, Z. V. & RAJH, T. "Spatially confined corner defects induce chemical functionality of TiO<sub>2</sub> nanorods". **18**(8): 1033, 2006.
69. GELABERT, M. C.; GERSTEN, B. L. & RIMAN, R. E. "Hydrothermal synthesis of lead titanate from complexed precursor solutions". *J. Cryst. Growth*, **211**(1-4): 497, 2000.
70. MOON, J.; CARASSO, M. L.; KRARUP, H. G.; KERCHNER, J. A. & ADAIR, J. H. "Particle-shape control and formation mechanisms of hydrothermally derived lead titanate". *J. Mater. Res.*, **14**(3): 866, 1999.
71. FU, D.; SUZUKI, H. & ISHIKAWA, K. "Size-induced Phase Transition in PbTiO<sub>3</sub> Nanocrystals: Raman Scattering Study". *Phys. Rev. B*, **62**(3125), 2000.
72. BURNS, G. & SCOTT, B. A. "Raman studies of underdamped soft modes in PbTiO<sub>3</sub>". *Phys. Rev. Lett.*, **25**(3): 167, 1970.
73. CAMARGO, E. R.; LONGO, E.; LEITE, E. R. & MASTELAROB, V. R. "Phase evolution of lead titanate from its amorphous precursor synthesized by the OPM wet-chemical route". **177**(1994, 2004).
74. FONTANA, M. D.; IDRISSE, H.; KUGEL, G. E. & WOJCIK, K. "Raman-Spectrum in Pbtio<sub>3</sub> Reexamined - Dynamics of the Soft Phonon and the Central Peak". *J. Phys.-Condes. Matter*, **3**(44): 8695, 1991.
75. CHANG, K.; HERNANDEZ, B. A.; FISHER, E. R. & DORHOUT, P. K. "Sol-Gel template synthesis and characterization of PT, PZ and PZT nanotubes". **46**(3): 242, 2002.