

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**OBTENÇÃO DO SISTEMA NANOESTRUTURADO LIVRE DE CHUMBO
($\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}$) $_{0,94}\text{Ba}_{0,06}\text{TiO}_3$ (NBT-BT6) VIA ROTAS QUÍMICAS**

Gislayne Rayane Alves da Silva

São Carlos-SP
2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

OBTENÇÃO DO SISTEMA NANOESTRUTURADO LIVRE DE CHUMBO
($\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}$) $_{0,94}\text{Ba}_{0,06}\text{TiO}_3$ (NBT-BT6) VIA ROTAS QUÍMICAS

Gislayne Rayane Alves da Silva

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRA EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dra. Ruth Herta Goldschmidt Aliaga Kiminami

Coorientador: Dra. Claudia Patrícia Fernández Perdomo

Agência Financiadora: CNPq Processo: 158534/2018-2

São Carlos-SP
2020

VITAE

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Cariri
(2018).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Gislayne Rayane Alves da Silva, realizada em 16/09/2020.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Ruth Herta Goldschmidt Aliaga Kiminami (UFSCar)

Prof. Dr. Marco Aurelio Liuthevicene Cordeiro (UFSCar)

Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro (IFSC/USP)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, aos meus pais, Jeane e Cassiano, por sempre me apoiarem a trilhar meu próprio caminho e a seguir meus sonhos, por todo o suporte e tudo o que me proporcionaram ao longo da minha vida. A minha irmã, Giovanna, por estar ao meu lado em todos os momentos, mesmo que agora mais distante fisicamente. As minhas avós, Ivonete e Doralice, por acreditarem em mim e por todo apoio que me deram.

A minha orientadora, Profa. Dra. Ruth Kiminami, por me receber no seu grupo de pesquisa, pela orientação, pelo direcionamento ao longo de todo o trabalho, pelas palavras de motivação e por se preocupar com o meu bem-estar. Agradeço também a minha coorientadora, Dra. Claudia Perdomo, pela orientação, por me motivar ao longo desta trajetória, por toda ajuda na realização deste projeto.

A todos do LaDProMM por compartilharem experiências durante a nossa rotina no laboratório. Agradeço, especialmente, Laís e Marina que me acolheram no grupo, por todo o conhecimento que dividiram comigo, pelas palavras amigas, pelos momentos divididos tanto dentro do laboratório quanto fora e pelas análises que realizaram para compor este trabalho.

Aos meus amigos, por todas as palavras de carinho e por me motivarem e estarem ao meu lado, mesmo os que estão longe, se fazendo presentes nos momentos que mais precisei. As amigas que construí em São Carlos, pelo carinho e por me fazerem me sentir mais acolhida.

Ao professor, Dr. Márcio Morelli, por disponibilizar o equipamento para a realização do método de síntese hidrotermal convencional. Aos técnicos dos LCE por todas as análises de MEV e MET realizadas. Ao Prof. Dr. Francisco Coury e ao técnico Eric pela a realização da análise de DSC, no LHM. Ao Vinícius e ao Prof. Dr. Ernesto Urquieta-González do LabCat, pelas análises térmicas de TG e ATD. Ao Gabriel e ao Prof. Dr. Marco Aurélio Liuthevicene Cordeiro pelas análises de espectroscopia Raman, no LIEC. A Geovana por realizar as análises de FTIR no LAMAV. Agradeço a todos por contribuírem com as caracterizações presentes neste trabalho.

Agradeço ao CNPq pela bolsa concedida (nº:158534/2018-2) e a FAPESP pelo financiamento desta pesquisa, por meio do projeto Temático (Materiais multiferroicos e ferroelétricos para conversores de energia: Síntese, Propriedades, Fenomenologia e Aplicações - nº processo 2017/13769-1). O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Perovskitas a base de titanato de bismuto sódio ($\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$) são candidatas promissoras à substituição de alguns materiais cerâmicos à base de chumbo, devido às propriedades piezoelétricas. A obtenção da solução sólida $0,94(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3-0,06\text{BaTiO}_3$ (NBT-BT6) vem se destacando por exibir, nessa composição, o contorno de fase morfotrópico, na qual suas propriedades dielétricas e ferroelétricas são maximizadas, bem como o coeficiente piezoelétrico. A maioria dos estudos reportam a reação no estado sólido como um método viável de se obter o NBT-BT6, porém, com estequiometria comprometida. Assim, esta dissertação teve como objetivo o estudo da obtenção do NBT-BT6 por meio das rotas de síntese hidrotermal convencional e assistida por micro-ondas e precursor polimérico - Pechini. Na síntese hidrotermal, foi realizado o estudo da variação de concentração do mineralizante, tempo e temperatura, enquanto que no método do precursor polimérico, Pechini, a temperatura de tratamento térmico da resina desidratada foi a variável analisada. Nos pós obtidos sob condições hidrotermais, tanto convencionalmente como assistido por micro-ondas, foram identificadas a presença das fases NBT e BT e as fases anatase e broquita, após a síntese. Partículas em formatos cúbicos e fibras foram formadas em ambos os métodos de síntese. Os pós obtidos via rota hidrotermal assistida por micro-ondas apresentaram partículas com menor tamanho médio e morfologia com maior presença de fibras, obtidos em apenas 4% do tempo de síntese. Após sinterização a 900 °C, durante 2 horas, apresentaram a fase NBT-BT6 e densidade relativa de 87%. Nas amostras sintetizadas pelo método do precursor polimérico, Pechini, a fase NBT-BT6, sem fases secundárias, foi obtida a 650 °C. Além disso, constatou-se a transformação de fase em 260 °C de romboédrica para a tetragonal para a formação da solução sólida NBT-BT6, indicando a presença do contorno de fase morfotrópico, e início de cristalização a 450°C, menor temperatura reportada na literatura.

Palavras-Chave: Síntese; NBT-BT6; hidrotermal convencional; hidrotermal micro-ondas, precursor polimérico - Pechini.

ABSTRACT

ACHIEVEMENT OF THE NANOSTRUCTURED LEAD-FREE SYSTEM $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ (NBT-BT6) BY CHEMICAL ROUTES

Perovskites based on sodium bismuth titanate ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$) are promising candidates for replacing some ceramic materials based on lead due to piezoelectric properties. The solid solution $0.94(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3$ (NBT-BT6) can be highlighted as it shows the morphotropic phase boundary in this composition, where its dielectric and ferroelectric properties are maximized, as well as the piezoelectric coefficient. Most studies report the solid-state reaction as a method of obtaining this nanostructured system, which compromises its stoichiometry. Thus, this dissertation aims at the study the achievement of the NBT-BT6 through conventional hydrothermal synthesis and microwave-assisted routes and polymeric precursor - Pechini. In the hydrothermal synthesis, the study of the variation of the mineralizing concentration, time and temperature was carried out, whereas in the polymeric precursor - Pechini method, the temperature of the heat treatment of the dehydrated resin was the analyzed variable. In powders obtained under hydrothermal conditions, both conventionally and assisted by microwaves, the presence of the NBT and BT phases, and the anatase and brookite phases, after synthesis, were identified. Particles in cubic shapes and fibers were formed in both synthesis methods. The powders obtained via microwave-assisted hydrothermal route showed particles with a smaller average size and morphology with a greater presence of fibers, obtained in only 4% of the synthesis time, and after sintering at 900 °C for 2 hours they presented the NBT- BT6 phase and relative density of 87%. In samples synthesized by the polymeric precursor -Pechini method, the NBT-BT6 phase without secondary phases was obtained at 650 °C. In addition, the transformation of the phase at 260 °C, from rhombohedral to tetragonal, was observed for the formation of the solid solution NBT-BT6 indicating the presence of the morphotropic phase boundary and the beginning of crystallization at 450 °C, the lowest temperature reported in the literature.

Keywords: Synthesis; NBT-BT6; conventional hydrothermal; microwave hydrothermal; polymeric precursor.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

| | Pág. |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| FOLHA DE APROVAÇÃO..... | i |
| AGRADECIMENTOS | iii |
| RESUMO..... | v |
| ABSTRACT | vii |
| SUMÁRIO..... | ix |
| ÍNDICE DE TABELAS | xiii |
| ÍNDICE DE FIGURAS | xv |
| SÍMBOLOS E ABREVIATURAS..... | xxi |
| 1 INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2 REVISÃO DA LITERATURA..... | 3 |
| 2.1 Estrutura tipo Perovskita | 3 |
| 2.1.1 Titanato de Bismuto Sódio e Bário | 5 |
| 2.2 Métodos de Síntese | 9 |
| 2.2.1 Síntese Hidrotermal..... | 9 |
| 2.2.1.1 Sínteses hidrotermal assistida por micro-ondas..... | 18 |
| 2.2.2 Método dos Precursores Poliméricos (Pechini)..... | 23 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS | 27 |
| 3.1 Materiais..... | 27 |
| 3.2 Síntese do sistema $0,94(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-}0,06\text{BaTiO}_3$ (NBT-BT6) pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas e convencional..... | 28 |
| 3.3 Síntese do sistema $0,94(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-}0,06\text{BaTiO}_3$ (NBT-BT6) pelo método do precursor polimérico (Pechini)..... | 31 |
| 3.3.1 Titulação Potenciométrica | 32 |
| 3.3.2 Análise Térmica..... | 33 |
| 3.3.3 Tratamento Térmico | 33 |
| 3.4 Caracterização estrutural e morfológica do sistema $0,94(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-}0,06\text{BaTiO}_3$ (NBT-BT6)..... | 34 |
| 3.4.1 Difração de raios X (DRX) | 34 |
| 3.4.2 Microscopias eletrônicas de varredura (MEV) e transmissão (MET)..... | 36 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.4.3 Espectroscopia Raman | 37 |
| 3.4.4 Calorimetria exploratória diferencial | 37 |
| 3.4.5 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).... | 37 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 39 |
| 4.1 Método Hidrotermal..... | 39 |
| 4.1.1 Hidrotermal Convencional | 39 |
| 4.1.1.1 Difração de raios X..... | 39 |
| 4.1.1.2 FTIR | 43 |
| 4.1.1.3 Análise Morfológica | 44 |
| 4.1.2 Hidrotermal assistido por micro-ondas | 50 |
| 4.1.2.1 Difração de raios X..... | 50 |
| 4.1.2.2 FTIR | 55 |
| 4.1.2.3 Análise Morfológica | 56 |
| 4.1.2.3 DSC..... | 64 |
| 4.1.2.4 Sinterização hidrotermal convencional e assistida por micro-ondas do NBT-BT6 | 65 |
| 4.1.3 Conclusões Parciais | 69 |
| 4.2 Método Pechini | 70 |
| 4.2.1 Titulação Potenciométrica | 70 |
| 4.2.2 Análise Térmica..... | 72 |
| 4.2.3 FTIR | 73 |
| 4.2.4 Difração de raios X..... | 75 |
| 4.2.5 Análise Morfológica | 81 |
| 4.2.6 Espectroscopia Raman | 84 |
| 4.2.7 DSC..... | 87 |
| 4.2.8 Conclusões Parciais | 88 |
| 5 CONCLUSÕES | 89 |
| 6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS | 91 |
| 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 93 |
| APÊNDICE A..... | 107 |
| A.1 NBT-BT6 Hidrotermal Sínteses Preliminares..... | 107 |
| A.1.1 Materiais e Métodos..... | 107 |

| | |
|----------------------------------------------------|-----|
| A.1.2 Resultados e Discussão..... | 108 |
| A.1.2.1 Hidrotermal Convencional..... | 108 |
| A.1.2.2 Hidrotermal assistido por micro-ondas..... | 111 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | Pág. |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Tabela 2.1: Ações do mineralizador nas reações hidrotermais. Fonte: [37]..... | 11 |
| Tabela 2.2: Comparação de métodos de sínteses. Fonte: Retirado de [17]. ... | 15 |
| Tabela 3.1: Materiais utilizados nas sínteses dos pós de NBT-BT6..... | 27 |
| Tabela 3.2: Parâmetros utilizados nas sínteses hidrotermais. | 29 |
| Tabela 4.1: Tamanho médio de cristalito dos pós sintetizados pelo método hidrotermal convencional..... | 42 |
| Tabela 4.2: Tamanho médio de partículas das amostras obtidas por hidrotermal convencional. | 47 |
| Tabela 4.3: Tamanho médio de cristalito dos pós sintetizados pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas..... | 54 |
| Tabela 4.4: Tamanho médio de partículas das amostras obtidas por hidrotermal assistido por micro-ondas..... | 60 |
| Tabela 4.5: Valores da porcentagem das fases romboédrica e tetragonal, parâmetro de rede e R_w obtidos por refinamento de Rietveld, das amostras sinterizadas 220 °C 48h 16M e 200 °C 2h 16M. | 68 |
| Tabela 4.6: Números de onda identificados nas amostras com grupos funcionais associados. | 75 |
| Tabela 4.7: Valores de teor de cristalização, tamanho médio de cristalito e das amostras tratadas termicamente a 450 °C, 500 °C, 600 °C e 650 °C. | 77 |
| Tabela 4.8: Valores de cristalização das fases, parâmetro de rede e R_w obtidos por refinamento de Rietveld, das amostras tratadas termicamente a 450 °C, 500 °C, 600 °C e 650 °C. | 79 |
| Tabela 4.9: Valores da porcentagem das fases romboédrica e tetragonal, parâmetro de rede e R_w obtidos por refinamento de Rietveld, da amostra tratada termicamente 650 °C..... | 80 |
| Tabela 4.10: Posições atômicas obtidas por refinamento de Rietveld, da amostra tratada termicamente 650°C. | 80 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | Pág. |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Figura 2.1: Estrutura cristalina da perovskita. Fonte: Retirado de [24]. | 3 |
| Figura 2.2: Representação esquemática da estrutura pseudo-cúbica do NBT. As esferas roxas e amarelas representam os cátions de Bi^{3+} e Na^+ no sítio A. As esferas azuis representam os cátions de Ti^{4+} e as posições dos ânions de O^{2-} estão representadas pelos octaedros de oxigênio. Fonte: [19]. | 6 |
| Figura 2.3: Relação da porcentagem de BaTiO_3 no sistema NBBT com a temperatura e transformação de fase (F α : fase ferroelétrica romboédrica, F β : fase ferroelétrica romboédrica, AF: fase antiferroelétrica e P: fase paraelétrica). Fonte: Retirado de [29]. | 7 |
| Figura 2.4: Estrutura romboédrica do NBBT. Os cátions Bi^{3+} , Na^+ e Ba^{2+} são representados pelas esferas douradas, roxas e verdes, respectivamente. Os cátions de Ti^{4+} são representados pelas esferas azuis e os tetraedros de oxigênio são representados pelas esferas vermelhas. Fonte: Autoria Própria. | 8 |
| Figura 2.5: Ilustração esquemática do reator hidrotermal. Fonte: Modificado de [39]. | 12 |
| Figura 2.6: Mecanismos de cristalização em uma reação hidrotermal do NBT. Modificada [31]. | 13 |
| Figura 2.7: Diferenças na morfologia de pós sintetizados pelo método hidrotermal e outros métodos de síntese. Fonte: Modificado de [17]. | 16 |
| Figura 2.8: Localização das micro-ondas no espectro eletromagnético. Fonte: [56]. | 19 |
| Figura 2.9: Mecanismo de aquecimento por micro-ondas. a) Polarização dipolar e b) mecanismo de condução iônica. Fonte: [52]. | 20 |
| Figura 2.10: Ilustração de sistema hidrotermal assistido por micro-ondas. Fonte: Modificado de [65]. | 22 |
| Figura 2.11: Processo de polimerização. Modificado de [70]. | 23 |
| Figura 3.1: Ilustração esquemática do método hidrotermal convencional. | 30 |
| Figura 3.2: Ilustração esquemática do método hidrotermal assistido por micro-ondas. | 30 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 3.3: Fluxograma do procedimento de obtenção dos pós de NBT-BT6 por hidrotermal convencional e assistido por micro-ondas..... | 30 |
| Figura 3.4: Representação esquemática do método do precursor polimérico. 32 | |
| Figura 3.5: Fluxograma do procedimento de obtenção dos pós de NBT-BT6 pelo método do precursor polimérico. | 32 |
| Figura 3.6: Curvas do ciclo térmico do NBT-BT6. | 34 |
| Figura 4.1: (a) Difractogramas dos pós sintetizados pelo método hidrotermal convencional com variação da concentração de NaOH (a), deconvolução dos picos mais intensos das amostras (b). | 40 |
| Figura 4.2: (a) Difractogramas dos pós sintetizados pelo método hidrotermal convencional com variação da temperatura (a), deconvolução dos picos mais intensos das amostras (b). | 41 |
| Figura 4.3: (a) Difractogramas dos pós sintetizados pelo método hidrotermal convencional com variação do tempo (a), deconvolução dos picos mais intensos das amostras (b). | 41 |
| Figura 4.4 : Curvas da relação entre o tamanho de cristalito e os parâmetros de síntese..... | 43 |
| Figura 4.5: Espectro de FTIR das amostras 220°C 24h 16M e 220°C 48h 16M. | 44 |
| Figura 4.6: Micrografias de MEV dos pós obtidos nas condições 220 °C 48h 13M, (a)20000x e (b)10000x. | 45 |
| Figura 4.7: Micrografias de MEV dos pós obtidos nas condições 220 °C 48h 16M, (a)20000x e (b)10000x. | 45 |
| Figura 4.8: Micrografias de MEV dos pós obtidos nas condições 200 °C 48h 16M, (a)10000x e (b)20000x. | 46 |
| Figura 4.9: Micrografias de MEV dos pós obtidos nas condições 220 °C 24h 16M, (a)10000x e (b)20000x. | 46 |
| Figura 4.10: Micrografias de MET da amostra obtida a 220 °C 48h 16M em campo claro e SAED (a)Imagens de HRTEM dos aglomerados (b) e da fibra (c). | 48 |
| Figura 4.11: Micrografia de MET no modo STEM (a), espectro de energia dispersiva da região das fibras..... | 49 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 4.12: Micrografia de MET no modo STEM (a), espectro de energia dispersiva da região dos aglomerados..... | 49 |
| Figura 4.13: Mapeamento elementar da amostra obtida por hidrotermal convencional nas condições de 220 °C 48h 16M..... | 50 |
| Figura 4.14: Difratomogramas dos pós sintetizados pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas com variação da concentração de NaOH (a), deconvolução dos picos mais intensos das amostras (b). | 52 |
| Figura 4.15: Difratomogramas dos pós sintetizados pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas com variação da temperatura (a), deconvolução dos picos mais intensos das amostras (b). | 53 |
| Figura 4.16: Difratomogramas dos pós sintetizados pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas com variação do tempo (a), deconvolução dos picos mais intensos das amostras (b)..... | 53 |
| Figura 4.17: Curvas da relação entre o tamanho de cristalito com os parâmetros de síntese..... | 55 |
| Figura 4.18: Espectro de FTIR das amostras 200 °C 2h 16M, 200 °C 2h 13M e 200 °C 2h 10M. | 56 |
| Figura 4.19: Micrografias de MEV dos pós obtidos nas condições 200 °C 2h 10M (a)20000x e (b)10000x. | 57 |
| Figura 4.20: Micrografias de MEV dos pós obtidos nas condições 200 °C 2h 13M (a)50000x e (b)10000x. | 57 |
| Figura 4.21: Micrografias de MEV dos pós obtidos nas condições 200 °C 2h 16M (a)20000x e (b)10000x. | 58 |
| Figura 4.22: Micrografias de MEV dos pós obtidos nas condições 180 °C 2h 16M (a)20000x e (b)10000x. | 58 |
| Figura 4.23: Micrografias de MEV dos pós obtidos nas condições 200°C 1h 16M (a)20000x e (b)10000x. | 59 |
| Figura 4.24: Micrograficas de MET da amostra obtida a 200°C 2h 16M em campo claro e SAED (a) Imagens de HRTEM dos aglomerados (b) e das fibras (c). | 61 |
| Figura 4.25: Micrografia de MET no modo STEM (a), espectro de energia dispersiva da região dos aglomerados..... | 62 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 4.26: Micrografia de MET no modo STEM (a), espectro de energia dispersiva da região das fibras..... | 62 |
| Figura 4.27: Mapeamento elemental da amostra obtida por hidrotermal assistido por micro-ondas nas condições de 200°C 2h 16M..... | 64 |
| Figura 4.28: Curva de DSC da amostra obtida a 200°C 2h 16M e a representação das estruturas cristalinas do BT e NBT..... | 65 |
| Figura 4.29: Difrátogramas das amostras 220°C 48h 16M e 200°C 2h 16M sinterizadas..... | 67 |
| Figura 4.30: Refinamento de Rietveld do difratograma das amostras 220°C 48h 16M (a) e 200°C 2h 16M (b)..... | 68 |
| Figura 4.31: Curva de titulação potenciométrica do sistema $0,94(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3-0,06\text{BaTiO}_3$ | 71 |
| Figura 4.32: Curvas de TG, DTG e ATD da resina desidratada de NBT-BT6. . | 73 |
| Figura 4.33: Espectro de FTIR em diferentes temperaturas de tratamento térmico..... | 74 |
| Figura 4.34: Difrátogramas da resina desidratada tratada termicamente em diferentes temperaturas..... | 77 |
| Figura 4.35: Refinamento de Rietveld dos difratogramas das amostras tratadas termicamente a 450 (a),500(b), 600 (c) e 650 °C (d)..... | 78 |
| Figura 4.36: Refinamento de Rietveld do difratograma da amostra tratada termicamente a 650°C..... | 80 |
| Figura 4.37: Estruturas romboédrica e tetragonal do NBT-BT6, simuladas no programa VESTA com os dados obtidos no refinamento. Os cátions Bi^{3+} , Na^+ e Ba^{2+} são representados pelas esferas laranjas, roxas e amarelas, respectivamente. Os cátions de Ti^{4+} são representados pelas esferas azuis e os tetraedros de oxigênio são representados pelas esferas vermelhas..... | 81 |
| Figura 4.38: Micrografias de MEV dos pós de NBT-BT6 tratados termicamente a 450°C (a)50000x, (b)10000x, e a 500°C (c)50000x e (d)10000x..... | 82 |
| Figura 4.39: Micrografias de MEV dos pós de NBT-BT6 tratados termicamente a 600°C (a)50000x, (b)10000x, e a 650°C (c)50000x e (d)10000x..... | 83 |
| Figura 4.40: Micrografias de MET em campo claro (a) e campo escuro (b), HRTEM (c) e (d) da amostra de NBBT tratada termicamente a 600°C..... | 84 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 4.41: Espectros de Raman deconvoluídos das amostras calcinadas a 450 °C(a) e 600 °C (b)..... | 86 |
| Figura 4.42: Curva de DSC da amostra tratada termicamente a 600°C..... | 87 |

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

| | |
|---------|-------------------------------------------------------------|
| ATD | Análise térmica diferencial |
| BT | Titanato de bário |
| d | Distância interplanar |
| DSC | Calorimetria Exploratória Diferencial |
| DRX | Difração de raios X |
| EDS | Espectroscopia de raios X por dispersão de energia |
| FTIR | Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier |
| GHz | Gigahertz |
| h | Horas |
| ICSD | International centre of standard diffraction |
| M | Molar |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura |
| MET | Microscopia eletrônica de transmissão |
| MPB | Contorno de fase morfotrópico |
| NBT | Titanato de bismuto sódio |
| NBT- BT | Titanato de bismuto sódio e bário |
| nm | Nanomêtros |
| SAED | Padrão de difração de área selecionada |
| TG | Termogravimetria |
| W | Watts |
| Å | Angstroms |

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de piezoelétricos livres de chumbo, para substituir os materiais como PZT e PMN-PT, vêm se destacando nos últimos tempos. Os materiais piezoelétricos são amplamente utilizados no campo de sensores, sistemas microeletromecânicos (MEMS), microatuadores, transdutores e processamento de dados, devido a sua capacidade de conversão entre energia mecânica e elétrica [1,2]. Materiais à base de chumbo, como os especificados acima, são utilizados com essas finalidades devido a sua ótima performance piezoelétrica e seu relativo baixo custo de produção. Entretanto, a alta toxicidade e volatilidade do óxido de chumbo durante o processamento, principalmente na sinterização, é prejudicial ao meio ambiente e limita suas aplicações. Assim, atualmente, existe um grande esforço mundial em evitar esses materiais e substituí-los por outros materiais. Dessa forma, as perovskitas são candidatas em destaque para essa substituição, principalmente os sistemas a base de BT (BaTiO_3), BZT ($\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$), KBT ($\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$), KNN ($\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$), LNN ($\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$) e NBT ($\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$) [2,3].

O titanato de bismuto sódio $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ - (NBT) é um candidato proeminente para essa substituição por apresentar boas propriedades piezoelétricas e dielétricas. Todavia, seu alto valor de campo coercivo e sua alta condutividade resultam na dificuldade de ser polarizado, limitando suas funcionalidades. Diante disso, algumas soluções sólidas, usando este material e outras perovskitas com estrutura tetragonal, como BaTiO_3 , $\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$, vêm sendo desenvolvidas e estudadas recentemente [3–5]. O sistema $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3)-(x)\text{BaTiO}_3$ (NBT-BT) exibe um menor valor de campo coercivo comparado ao $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$, boas respostas às tensões induzidas por campo elétrico, além de apresentar um contorno de fase morfotrópico na composição $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,94}\text{Ba}_{0,06}\text{TiO}_3$ (NBT-BT6), na qual as propriedades ferroelétricas piezoelétricas desse material são potencializadas, bem como um alto valor de coeficiente piezoelétrico [1,6–8].

Usualmente, o sistema NBT-BT vem sendo sintetizado pelo método de reação em estado sólido. Porém, esse tipo de método envolve vários ciclos a altas temperaturas e processos de moagem, elevando o gasto energético para

sua obtenção, além de comprometer a estequiometria do material, tornando esse método pouco eficiente [1,9,10]. Os métodos por rotas químicas, tais como método top-seeded solution growth (TSSG) [11], emulsão [12], spray drying [13], sol-gel nitrato-citrato combustão [13], hidrotermal [1], hidrotermal-combustão [5], sol-gel [10,14–16], exibem diversas vantagens, como estequiometria, pureza, controle do tamanho das partículas e temperaturas de nucleação e cristalização mais baixas [1,10].

Dentre essas rotas, destaca-se o método do precursor polimérico, Pechini. Trata-se de um método relativamente simples que apresenta todas as vantagens já citadas, bem como a garantia de uma alta reprodutibilidade, desde que seja mantido o controle das diferentes variáveis durante a síntese do material. Além disso, permite a obtenção de pós na escala nanométrica com razoável distribuição estreita de tamanho de partícula [1,5,10,13] e o método hidrotermal que possui vantagens, como a redução do custo energético devido às baixas temperaturas aplicadas no processo, controle estequiométrico, evita problemas de volatilização dos componentes, favorece à formação de pós uniformes e com controle de tamanho e morfologia das partículas [17,18]. Contudo, ainda há poucos estudos na síntese de NBT-BT, principalmente do sistema NBT-BT6, foco de estudo desta dissertação.

Diante desse cenário, notou-se a importância do estudo da síntese desse material por diferentes rotas químicas. Neste contexto, o objetivo desta dissertação foi o de estudar a síntese do sistema nanoestruturado livre de chumbo ($\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}$)_{0,94} $\text{Ba}_{0,06}\text{TiO}_3$ (NBT-BT6), composição no contorno de fase morfotrópico, a partir de diferentes rotas químicas, como hidrotermal convencional e assistida por micro-ondas e pelo método do precursor polimérico - Pechini, visando o controle da estequiometria sem a presença de fases secundárias e sua nanoestrutura.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo serão apresentados os conceitos fundamentais para o desenvolvimento desta dissertação, como tipo de estrutura perovskita do NBT-BT6, o estado da arte e, dentro das rotas químicas, a síntese química hidrotermal e método do precursor polimérico - Pechini.

2.1 Estrutura tipo Perovskita

Materiais que apresentam estrutura perovskita têm sido considerados tecnologicamente importantes, devido a gama de propriedades físicas e elétricas, como piro e piezoeletricidade, efeitos elétrico-ópticos lineares e não lineares, propriedades catalíticas, dielétricas, supercondutoras e magnéticas, que podem variar significativamente de um material para outro. A estrutura perovskita apresenta a fórmula genérica ABX_3 , tipicamente com uma simetria cúbica por célula unitária, na qual A e B são cátions com diferentes números de oxidação e X é um ânion, conforme ilustrada na Figura 2.1. O cátion B ocupa o centro da célula unitária, enquanto o cátion A e o ânion X ocupam os vértices e as arestas da célula unitária, respectivamente. Os cátions B são coordenados com os ânions X, formando octaedros que são conectados em uma configuração tridimensional com os cátions A que preenchem o espaço entre os octaedros para neutralizar a carga da estrutura. [19–23].

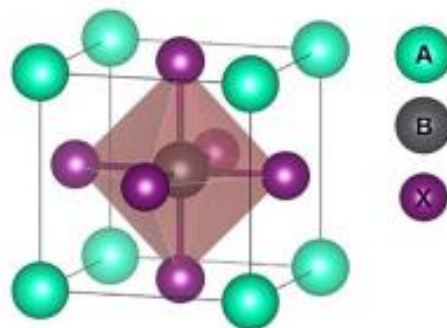


Figura 2.1: Estrutura cristalina da perovskita. Fonte: Retirado de [24].

Na estrutura perovskita, os cátions A são coordenados com 12 ânions X e os cátions B com 6 ânions X, formando uma coordenação octaédrica. Para determinar a estabilidade e a distorção de uma perovskita em relação ao tamanho dos íons, é utilizado o fator de tolerância 't' de Goldschmidt, dado por meio da Equação 2.1. em que R_A , R_B e R_X correspondem aos raios dos íons constituintes A, B e X, respectivamente [22,25].

$$t = \frac{R_A + R_B}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \quad \text{Equação 2.1}$$

Geralmente, as perovskitas cúbicas são formadas no intervalo de $0,89 < t \leq 1$. Se $t < 1$, os cátions A são menores que os B, o que resulta em uma inclinação dos octaedros, dando espaço para a formação de simetrias romboédricas e ortorrômbicas. Para $t > 1$, os cátions A são maiores que os cátions B, resultando em estruturas hexagonais e tetragonais. O fator t é relacionado ao empacotamento dos íons na célula unitária [20,22].

As perovskitas podem ser divididas em dois grandes grupos, os estequiométricos e os não estequiométricos. O primeiro compreende perovskitas dos tipos ABX_3 e perovskitas duplas (ou complexas). Nas perovskitas complexas, os sítios A ou B podem ser ocupados por mais de um íon, normalmente são representadas por $A_{1-x}A'_xBO_3$, $AB_{1-x}B'_xO_3$. No segundo grupo estão inseridas as perovskitas com vacâncias nos sítios A e B e deficiência de ânions, $A_x \square_{1-x}BO_3$ [22,25,26].

Em temperaturas elevadas, a perovskita apresenta uma estrutura cúbica. À medida que ocorre um decréscimo da temperatura, a perovskita sofre diferentes transformações de fases e, eventualmente, se transforma em estruturas tetragonais, romboédricas, ortorrômbicas ou monoclinicas. A maioria dos materiais apresenta simetrias diferente da cúbica a temperatura ambiente [19,22].

Por apresentarem uma polarização espontânea, materiais com estruturas perovskitas têm sido estudados devido as suas propriedades piezoelétricas. Os materiais piezoelétricos vêm sendo implementados em vários dispositivos devido ao seu acoplamento eletromecânico. Aplicações como

sensores, transdutores de corrente e atuadores são, principalmente, compostos por titanato zirconato de chumbo (PZT). No entanto, nas últimas décadas, o regulamento sobre o uso de substâncias perigosas em dispositivos eletrônicos, diretiva RoHS (restrições do uso de certas substâncias perigosas, do inglês, “Restrictions of the use of certain hazardous substances”), intensificaram a busca por piezoelétricos livres de chumbo. Os candidatos com maior potencial são a base de em BaTiO_3 , $\text{KxNa}_{1-x}\text{NbO}_3$ (KNN) e $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT) [19,27], dos quais o titanato de bismuto e sódio (NBT), material estudado nesta dissertação e que será descrito a seguir.

2.1.1 Titanato de Bismuto Sódio e Bário

O titanato de bismuto e sódio $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$, descoberto nos anos de 1960 por Smolensky, é um material promissor para a substituição dos materiais baseados em chumbo devido a sua forte natureza ferroelétrica, com um alto valor de polarização remanescente ($P_r = 38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) a temperatura ambiente e alta temperatura de Curie ($T_c = 320 \text{ }^\circ\text{C}$). Porém apresenta algumas características que limitam sua aplicação em elevadas temperaturas, atribuídas à presença de uma fase antiferroelétrica intermediária [19], como alto valor de campo coercivo ($E_c = 73 \text{ kV}/\text{cm}$) e baixa resistividade, além de apresentar uma baixa temperatura de depolarização ($T_d = 187^\circ\text{C}$), muito distante da sua temperatura de Curie [28].

Estudos dielétricos e piroelétricos mostraram que o NBT sofre transformações de ferroelétrico para antiferroelétrico a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ e de antiferroelétrico para paraelétrico a $320 \text{ }^\circ\text{C}$. Estudos de difração de raios X, complementados com medidas dielétricas, revelaram que o $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ também sofre transformações de fase estruturais de cúbico paraelétrico para tetragonal (possivelmente antiferroelétrica) a $540 \text{ }^\circ\text{C}$ e de tetragonal para romboédrica a $260 \text{ }^\circ\text{C}$. Na Figura 2.2 está representado um esquema da estrutura do NBT acima da sua temperatura de Curie. Na estrutura do NBT há uma mistura de íons de Bi^{3+} e Na^+ no sítio A, na qual a substituição de íons, nesse material, é mais efetiva [11,19,28].

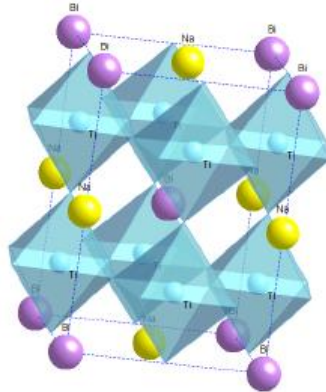


Figura 2.2: Representação esquemática da estrutura pseudo-cúbica do NBT. As esferas roxas e amarelas representam os cátions de Bi^{3+} e Na^{+} no sítio A. As esferas azuis representam os cátions de Ti^{4+} e as posições dos ânions de O^{2-} estão representadas pelos octaedros de oxigênio. Fonte: [19].

O NBT não é polarizado facilmente devido à combinação da baixa resistividade e alto valor de campo coercivo, limitando suas aplicações [10,11]. Para melhorar a capacidade de polarização do $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$, é comum realizar uma substituição parcial dos sítios A ($\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}$)²⁺ por íons de Ba^{2+} , ($\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}$)²⁺, entre outros, ou realizar a substituição parcial nos sítios B, ou criar uma vacância de oxigênio, entretanto, essa última leva a uma rápida degradação da polarização. Entre as soluções sólidas que foram desenvolvidas até o momento, o sistema $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ (NBT-BT_x) ou (NBBT), reportada pela primeira vez na literatura em 1991 por Takenaka *et al.* [29], tem atraído muita atenção, por causa da existência de um contorno de fase morfotrópico (MPB) que é definido como um limite que separa regiões de diferentes simetrias por meio de uma mudança na composição. A presença do MPB é considerado um componente necessário para os materiais candidatos à substituição dos materiais que contenham chumbo em sua composição, devido ao melhoramento das propriedades desses materiais que é alcançado próximo a composição do MPB [19]. O contorno de fase morfotrópico do NBT-BT6 separa a fase romboédrica ferroelétrica e a fase ferroelétrica tetragonal e exibe um campo elétrico induzido entre essa transformação de fase em, aproximadamente, $x = 0,06-0,08$ da fase BT em que os materiais apresentam propriedades

piezoelétricas melhores e campo coercivo reduzido em comparação ao NBT. Os melhores valores das propriedades ferroelétricas e piezoelétricas são observados em aproximadamente 0,06 mol de BaTiO_3 . Abaixo da composição $x = 0,06$, a estrutura é romboédrica com grupo espacial $R3c$ e acima é tetragonal com grupo espacial $P4m$. Nessa composição esse sistema exibe propriedades melhores que o NBT, como constante piezoelétrica ($d_{33} = 125 \text{ pC/N}$), fator de acoplamento ($k_p = 20\%$) e constante dielétrica ($\epsilon_r = 580$) [15,24,28,30–32]. A relação entre a porcentagem de BaTiO_3 adicionada no NBT, a temperatura e as transformações de fases estão ilustradas na Figura 2.3. O sistema NBT-BT apresenta uma dependência das propriedades em relação à temperatura. Na Figura 2.3 pode-se observar que o contorno de fase morfotrópico do NBT-BT não é linear com a temperatura, mas apresenta um formato mais curvado, dado que a temperatura de transição de ferroelétrico para antiferroelétrica diminui à medida que a concentração de BT aumenta [19,29].

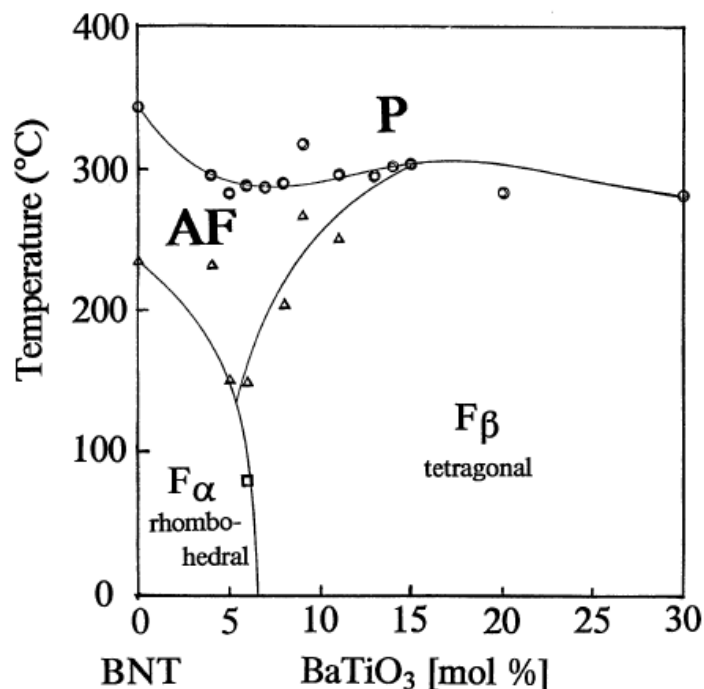


Figura 2.3: Relação da porcentagem de BaTiO_3 no sistema NBBT com a temperatura e transformação de fase (F_α : fase ferroelétrica romboédrica, F_β : fase ferroelétrica tetragonal, AF: fase antiferroelétrica e P: fase paraelétrica). Fonte: Retirado de [29].

Existem alguns estudos reportados que o contorno de fase morfotrópico do NBBT tem uma estrutura do tipo cúbica e, sob aplicação de um campo elétrico, induz a sua transformação de fase de uma estrutura do tipo cúbica para uma fase tetragonal ou uma mistura de diferentes estruturas, resultando em melhores propriedades piezoelétricas. Comparado com outras perovskitas ferroelétricas, o NBBT exibe uma distorção estrutural muito pequena da fase cúbica, o que dificulta a distinção das diferentes fases usando as técnicas convencionais de difração [33]. Na Figura 2.4 está esquematizada a estrutura romboédrica do sistema NBBT que foi simulada no decorrer da pesquisa utilizando o programa VESTA com o CIF (ICSD: 230439) no qual os íons de Bi^{3+} , Na^+ , Ba^{2+} ocupam os sítios A tetraédricos, os íons de Ti^{4+} ocupam os sítios B octaédricos e os íons de O^{2-} formam tetraedros.

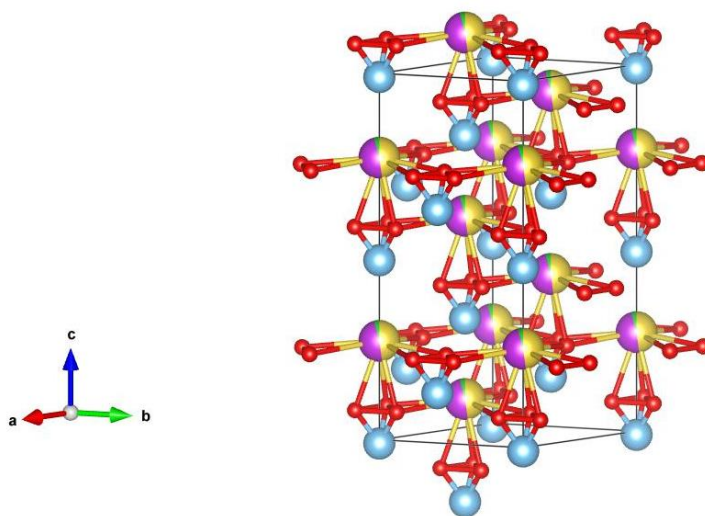


Figura 2.4: Estrutura romboédrica do NBBT. Os cátions Bi^{3+} , Na^+ e Ba^{2+} são representados pelas esferas douradas, roxas e verdes, respectivamente. Os cátions de Ti^{4+} são representados pelas esferas azuis e os tetraedros de oxigênio são representados pelas esferas vermelhas. Fonte: Autoria Própria.

O sistema $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ vem sendo sintetizado por diferentes métodos, como reação no estado sólido [27–29,32,33], método *top-seeded solution growth* (TSSG) [11], sol-gel [15,31,34] hidrotérmal [1], hidrotérmal-combustão [5] e método de emulsão [12]. Alguns estudos, como os de Cernea *et al* [14,15], Wang *et al.* [10] no qual nanopós do NBBT foram obtidos

pela rota sol-gel em uma temperatura de cristalização de 500 °C e o de Zhou *et al.* [1] que obtiveram nanopartículas do NBBT por meio do método hidrotermal convencional, submetendo a solução com os precursores a uma temperatura de 200 °C por 24h, com pressão autogerada pelo sistema. Entretanto, o que se percebe é que na maioria dos estudos reportados na literatura, o NBBT foi sintetizado pelo método de reação no estado sólido, sendo necessário moagem e alta temperatura de calcinação (de no mínimo 900 °C) para sua obtenção. Nos últimos trabalhos reportados na literatura encontram-se os de Martin *et al.* [27] e Adhikary *et al.* [32], nos quais os pós de NBBT foram obtidos por reação no estado sólido, sendo tratados termicamente a 900 °C por 3h e submetidos à moagem por 24 e 12h, respectivamente.

A seguir será apresentado a importância da síntese de pós por rotas químicas e, especificamente, a síntese hidrotermal convencional e assistida por micro-ondas e pelo método dos precursores poliméricos.

2.2 Métodos de Síntese

Os métodos de síntese química, como sol-gel, Pechini, hidrotermal, entre outros, estão sendo amplamente utilizados na produção de nanopós cerâmicos avançados. Isso se deve as vantagens que esses métodos oferecem em comparação ao método por reação no estado sólido. Dentre essas vantagens estão, principalmente, a diminuição na temperatura de início de nucleação e cristalização, controle da estequiometria, sem presença de fases secundárias, alta qualidade, distribuição estreita de partículas, morfologia controlada, uniformidade, menos defeitos, partículas densas, alta cristalinidade, excelente reprodutibilidade e controle da microestrutural. Além da garantia de se obter partículas em escala nanométrica [35,36].

2.2.1 Síntese Hidrotermal

O processo hidrotermal pode ser definido como uma reação homogênea ou heterogênea realizada na presença de solvente aquoso ou mineralizadores

sob condições de alta pressão e temperatura, para dissolver e recristalizar materiais que são insolúveis em condições normais [37]. Esse tipo de síntese é realizado com valores de pressão maiores que 100 kPa, geralmente a pressão é autógena, o que corresponde a pressão do vapor saturado da solução que é gerado por meio da temperatura e composição da solução. Os precursores utilizados na síntese são, usualmente, administrados na forma de soluções, géis ou suspensões. Os mineralizadores são aditivos orgânicos ou inorgânicos que normalmente são adicionados para controlar o pH da solução e promover solubilidade dos precursores [17,18].

O termo hidrotermal é de origem geológica e foi utilizado pela primeira vez por Roderick Murchison, um geólogo britânico no século XIX. As primeiras publicações científicas sobre esse assunto começaram no mesmo século, devido ao primeiro procedimento experimental feito por Schafthual, o qual consistiu na preparação de partículas finas de quartzo. Ao longo dos anos, foram realizadas sínteses de óxidos, silicatos e hidróxidos, por exemplo, em 1900, mais de 150 espécies minerais tinham sido sintetizadas, incluindo o diamante [38]. A aplicação comercial desse método começou em 1908, quando K.J.A. Bayer lixiviou a bauxita sob condições hidrotérmicas para obtenção do alumínio, abrindo um novo caminho para a pesquisa hidrotérmica na área da metalurgia [38]. O século XX foi o período em que esse método foi claramente identificado como uma importante tecnologia para a síntese de materiais, predominantemente no campo de crescimento de monocristais [17,38].

O principal foco das pesquisas era a obtenção dos materiais em um regime de alta temperatura e pressão, em razão da falta de conhecimento em relação à solubilidade de vários componentes e, também, na seleção de um solvente apropriado. Atualmente, utiliza-se esse método na síntese de uma ampla gama de materiais, sistemas nanoparticulados com morfologia e tamanho de partícula controlado [27,28].

Muitos autores definem o método hidrotermal como um processo verde ou química verde. Similarmente, há outros termos como solvotermal, glicotermal, alcotermal, carbonotermal, liotermal, dependendo do tipo de solvente usado em cada reação. Porém, o propósito por trás do uso de todos esses solventes nas

reações químicas é o de diminuir as condições de pressão e temperatura. Essa técnica tem sido empregada em larga escala na preparação de materiais piezoelétricos, magnéticos, ópticos, tanto monocristalinos como policristalinos. A mesma tem se tornado uma importante ferramenta, nas últimas décadas, na transformação de vários componentes inorgânicos [37,38].

Em um sistema hidrotermal, o mineralizador é a chave do processo, o papel desempenhado pelo mesmo sob a ação da temperatura e da pressão é muito importante. O mineralizador pode atuar nos fluidos de substâncias sólidas como meio de transferência, reagente, absorvente/adsorvente e solvente, cada ação tem uma função específica a desempenhar nas reações hidrotermais que estão descritas na Tabela 2.1. O tipo e a concentração do mineralizador determinam um processo hidrotermal específico e suas características mais importantes, como a solubilidade dos materiais precursores, quantidade e composição das fases formadas, cinética e o mecanismo de crescimento dos cristais [28,29].

Tabela 2.1: Ações do mineralizador nas reações hidrotermais. Fonte: [37]

| Classificação | Ação | Aplicação |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| Meio de transferência | Transportador de energia cinética, gerador de pressão e temperatura | Erosão e Abrasão |
| Adsorvente | Adsorção/Dessorção na superfície | Cristalização, Dispersão, Catálise, Troca de íons, Difusão na superfície, entre outros |
| Solvente | Dissolução/Precipitação | Síntese, Crescimento, Purificação, Degradação, Modificação, entre outros |
| Reagente | Reação | Formação/Decomposição (hidratos, óxidos, corrosão, entre outros) |

Avanços em qualquer campo científico de pesquisa dependem amplamente dos equipamentos utilizados. O processamento de materiais e investigações experimentais, sob condições hidrotermais, requer um reator de pressão capaz de conter solvente corrosivo a alta temperatura e pressão, além

de facilidades na sua operação [37]. Um esquema ilustrativo do reator utilizado na síntese hidrotermal convencional pode ser observado na Figura 2.5.

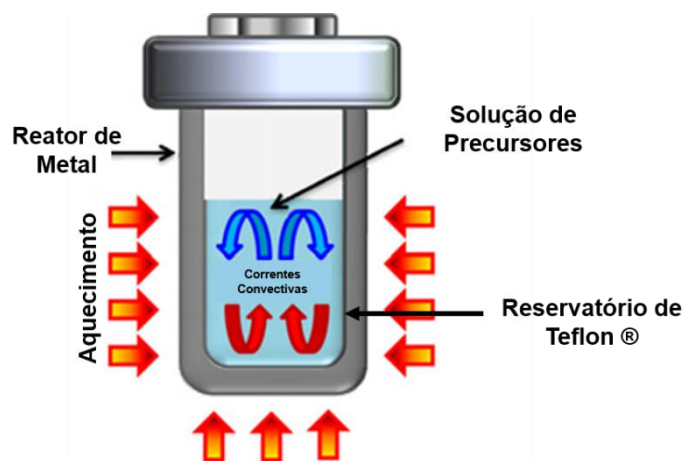


Figura 2.5: Ilustração esquemática do reator hidrotermal. Fonte: Modificado de [39].

Esse reator é conhecido popularmente como autoclave e deve conter as seguintes características:

- Apresentar inércia a ácidos, bases e agentes oxidantes;
- Fácil de montar e desmontar;
- Ter um comprimento adequado para a obtenção do gradiente de temperatura desejado;
- Ser a prova de vazamento;
- Possuir robustez suficiente para suportar alta temperatura e pressão em experimentos de longa duração [37].

Outros aspectos importantes a serem evidenciados sobre o método de síntese hidrotermal são os princípios físico-químicos, relacionados ao crescimento de cristais durante o processo de cristalização de soluções saturadas, ao número molar dos componentes em solução muda. E, assim, a energia livre do sistema é uma função não apenas da temperatura e pressão, mas também do número molar dos reagentes. A composição e concentração da solução, temperatura e pressão, condições hidrodinâmicas e superfície de

contato das fases são os parâmetros físico-químicos básicos que determinam o regime e a taxa de dissolução dos reagentes, transporte de massa e a possibilidade de formação de novas fases [37].

Variáveis termodinâmicas, como temperatura, pH e concentração dos reagentes influenciam na reação e na cinética de cristalização do material. Com as variáveis termodinâmicas bem definidas, uma gama de condições pode ser explorada para o controle da reação e cinética de cristalização com o objetivo de desenvolver um processo adequado para o desenvolvimento do pó desejado, abrangendo tamanho da partícula, morfologia e o nível de partículas aglomeradas [17]. Há trabalhos na literatura que levantam a hipótese de que existem dois mecanismos principais de formação de um cristal em uma reação hidrotermal. O primeiro consiste em uma transformação *in situ*, na qual precursores mais instáveis às condições do sistema se dissociam na fase líquida e se recristalizam por adsorção em uma semente policristalina, que pode ser um precursor mais estável nas condições em que o sistema está submetido, até a formação de uma fase termodinamicamente mais estável. O segundo mecanismo consiste na dissolução de todos os precursores, seguido da formação de núcleos estáveis e do crescimento pelo processo de Ostwald ripening [3,37,40]. Esses mecanismos estão ilustrados esquematicamente na Figura 2.6, a qual exemplifica a formação do $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$.

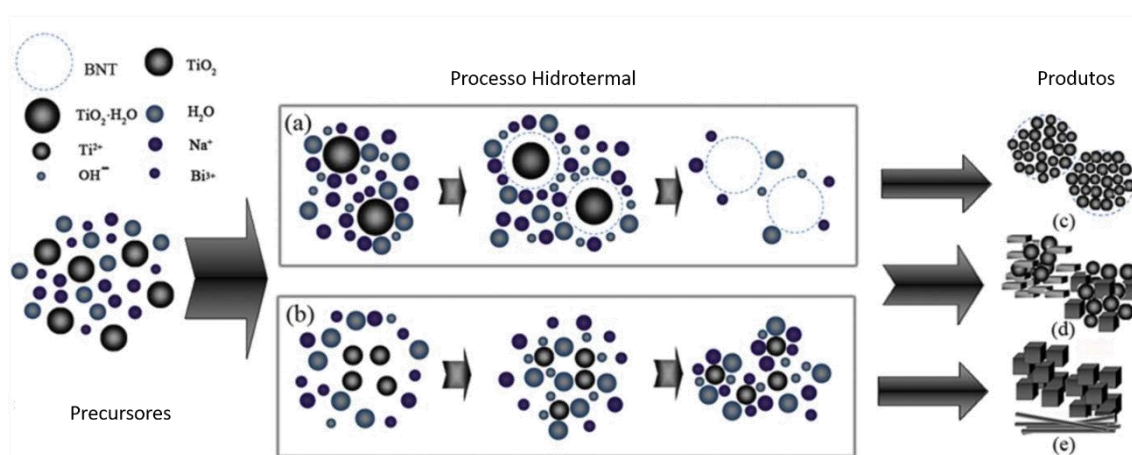


Figura 2.6: Mecanismos de cristalização em uma reação hidrotermal do NBT. Modificada [31].

A síntese hidrotermal apresenta muitas vantagens em relação aos métodos convencionais e não convencionais de síntese de materiais avançados, facilitando a fabricação de materiais mais complexos com propriedades físico-químicas desejadas. Diversas formas de materiais cerâmicos podem ser preparadas com esse tipo de síntese, como pós, fibras, monocristais, recobrimentos para materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos, além de filmes finos. Os custos de instrumentação, energia e precursores para o uso dessa técnica são mais baixos em comparação aos outros métodos avançados que são capazes de prepararem uma grande variedade de materiais [17,18,37].

A partir de uma perspectiva ambiental, as sínteses hidrotermais são mais benignas em relação as outras sínteses, isso pode ser atribuído, em parte, ao baixo gasto energético devido às baixas temperaturas de síntese, possibilidade de reciclagem dos resíduos e eliminação segura dos resíduos que não podem ser reciclados. O uso de temperaturas mais baixas de reação também evita problemas encontrados em processos que são realizados a altas temperaturas, como baixo controle da estequiometria devido à volatilização dos componentes e aos defeitos induzidos por tensões causados por transformações de fases. Além disso, a capacidade de precipitar pós já cristalizados diretamente da solução regula a uniformidade e a taxa de crescimento, resultando em um melhor controle de tamanho e morfologia dos cristais e um significativo número de partículas menos aglomeradas, o que não é possível com outros métodos de síntese. Outro aspecto importante que é possível observar é a interação única de pressão-temperatura que permite a preparação de fases mais complexas [17,18].

A técnica hidrotermal possui outras vantagens, como promoção do aceleração das interações entre espécies sólidas e fluidas, obtenção de materiais sem fases secundárias e homogêneas e os fluidos hidrotermais apresentam uma maior difusividade, menor viscosidade, facilidade no transporte de massa e um maior poder de dissolução [17,38].

Materiais sintetizados sob condições hidrotérmicas frequentemente exibem diferenças em relação à presença de defeitos, se comparados aos outros materiais preparados por meio de sínteses a elevadas temperaturas. A síntese

hidrotermal é ideal para o processamento de pós com partículas muito finas, estequiometria controlada, alta qualidade, distribuição estreita de partículas, morfologia controlada, uniformidade, menos defeitos, partículas densas, alta cristalinidade, excelente reprodutibilidade e controle da microestrutura [17,18]. Na Tabela 2.2 é exibida uma comparação de alguns métodos de sínteses.

Do ponto de vista da síntese de materiais cerâmicos, ainda há economia de energia e de produção dos pós em menor tempo, pois nesse método as etapas de calcinação e moagem não são necessárias ou minimizadas. Algumas das vantagens da obtenção de pós cerâmicos pelo método hidrotermal, além das citadas anteriormente, são a boa dispersão dos pós obtidos, o uso de grande parte do volume do equipamento, além de ser um método livre de poluição, tornando-se ambientalmente amigável [17,37]. Na Figura 2.7. estão ilustradas algumas diferenças na morfologia de pós sintetizados por hidrotermal e outros métodos de síntese.

Tabela 2.2: Comparação de métodos de sínteses. Fonte: Retirado de [17].

| Parâmetro | Reação no estado sólido | Coprecipitação | Sol-Gel | Hidrotermal |
|------------------------|--------------------------------|-----------------------|----------------|--------------------|
| Custo | Alto a moderado | Moderado | Alto | Moderado |
| Controle de composição | Pobre | Bom | Excelente | Bom/Excelente |
| Controle de morfologia | Pobre | Moderado | Moderado | Bom |
| Reatividade do pó | Pobre | Boa | Boa | Boa |
| Pureza (%) | <99,5 | >99,5 | >99,9 | >99,5 |
| Etapa de Calcinação | Sim | Sim | Sim | Não |
| Etapa de Moagem | Sim | Sim | Sim | Não |

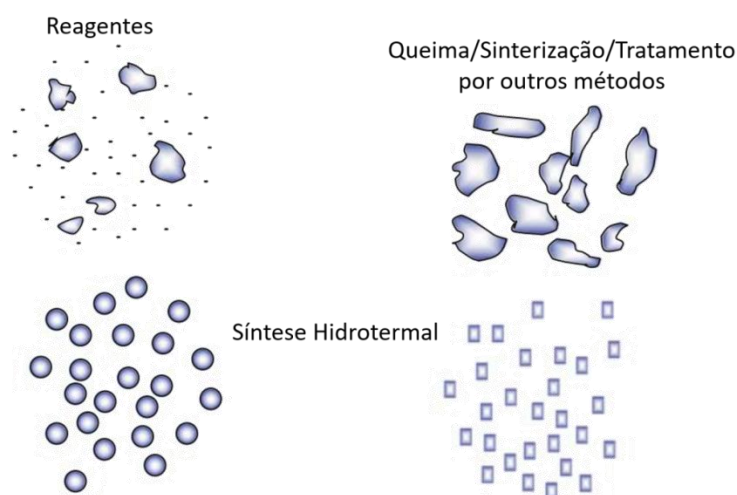


Figura 2.7: Diferenças na morfologia de pós sintetizados pelo método hidrotermal e outros métodos de síntese. Fonte: Modificado de [17].

Uma grande variedade de materiais foram sintetizados via hidrotermal, como Nb_2O_5 , BaTiO_3 , SrTiO_3 , NiSe , NiSe_2 , KNbO_3 , KTaO_3 , $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$, $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$, $\text{RbBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$, $\text{CsBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$, $\text{TiBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, Bi_2WO_6 , BiVO_4 , $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$, $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$, CoFe_2O_4 , $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $0,94\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-0,06\text{BaTiO}_3$, $\text{SrTiO}_3-\text{CoFe}_2\text{O}_4$, $\text{SrTiO}_3-\text{NiFe}_2\text{O}_4$, entre outros [1,41–51]. Assim, nota-se que esse método é adequado para a síntese tanto de óxidos simples, selenetos, fluoretos, como óxidos complexos e até compósitos cerâmicos.

O método hidrotermal tornou-se um dos métodos mais importantes para a fabricação de materiais nanoestruturados e tem sido utilizado para processar nanomateriais com diferentes tipos de morfologias, tais como nanopartículas, nanotubos, nanoplacas, nanofios, entre outros. Esse método não é apenas utilizado para o desenvolvimento de nanomateriais simples, mas também em materiais nanocompósitos. Em suma, a grande vantagem desse método para o processamento de nanomateriais é a produção de partículas monodispersas com total controle de forma e tamanho, além de sua homogeneidade química e alta dispersibilidade [37,38].

Outra característica importante da síntese hidrotermal é a grande quantidade de maneiras pelas quais pode ser hibridizada com outros processos, obtendo vantagens como otimização das reações cinéticas ou a capacidade de

desenvolver novos materiais. Alguns dos métodos que a hidrotermal pode ser hibridizada são micro-ondas, eletroquímico, mecanoquímica, fotoquímico, sonoquímico, prensagem a quente, entre outros [18].

Hidrotermal por prensagem a quente é um processo que envolve a compactação de um pó cerâmico sob condições hidrotermais em um equipamento especial de prensagem a quente no qual uma pressão uniaxial pode ser aplicada. A síntese hidrotermal-fotoquímica utiliza irradiação de laser para aumentar as taxas de crescimento em pelo menos uma ordem de grandeza. Na síntese hidrotermal-sonoquímica há uma hibridização da síntese hidrotermal e ultrassom, esse é conhecido por acelerar as reações cinéticas em duas ordens de magnitude [18]. A combinação do método hidrotermal com aquecimento por micro-ondas tem contribuído significativamente síntese de materiais devido a sua notável redução do tempo de processo, comparado ao método hidrotermal convencional [52].

Na síntese hidrotermal-mecanoquímica há uma hibridização da síntese hidrotermal e síntese clássica de pós mecanoquímica, a qual é um método de síntese em estado sólido que utiliza da perturbação por pressão das espécies ligadas à superfície para melhorar a termodinâmica e reações cinéticas entre os sólidos. A síntese hidrotermal-eletromecânica combina o método hidrotermal com um tratamento eletroquímico que envolve a deposição de filmes de óxidos policristalinos e um substrato reativo de um eletrodo metálico [18].

O método hidrotermal convencional foi empregado por Lu *et al.* [40], Zhou *et al.* [3], Setinc *et al.* [4], Kanie *et al.* [53] e Ma *et al.* [54] na obtenção de nanopartículas de NBT, estudando parâmetros, como a influência do mineralizador, tempo e temperatura da sua cristalização. Desses resultados, foi possível observar a influência desses parâmetros na cristalização e na formação de diferentes morfologias dos pós, desde formatos esféricos, placas até cubos e fibras. Em relação à concentração do mineralizador, usada na síntese, em determinadas temperaturas, nos trabalhos de Lu *et al.* [40], Zhou *et al.* [3] e Ma *et al.* [54], observou-se que com o uso de concentrações menores de mineralizador, há um favorecimento para a formação de partículas esféricas e

de placas e que, em valores mais altos de concentração, cubos e fibras foram formados.

No trabalho de Lu *et al.* [40], um dos estudos realizados foi a influência do tempo na cristalização do NBT a 200 °C, nas concentrações de 12M e 16M, em 36, 48 e 60h. Em ambas as condições, o NBT foi cristalizado em 36h. Porém, nas amostras de 12M, a fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ secundária foi identificada em todos os tempos estudados, o que não ocorreu nas amostras de 16M. Para essas condições também foram estudadas as morfologias obtidas. Nas amostras de 12M houve formação de nanoplacas e nanocubos e na concentração de 16M partículas com formatos cúbicos e fibras foram formadas. Nanopartículas do sistema NBT-BT6, com tamanho médio de 100 nm, foram sintetizadas por Zhou *et al.* [1], na condições de 200 °C 24h e 16M do mineralizador (NaOH), os pós foram obtidos sem impurezas e fases secundárias. Esse trabalho é o único reportado na literatura, até o presente momento, que sintetizou nanopartículas do sistema NBT-BT apenas por meio do método hidrotermal, sem a combinação de outro método de síntese.

2.2.1.1 Sínteses hidrotermal assistida por micro-ondas

Para o entendimento fundamental da síntese hidrotermal assistida por micro-ondas, alguns conceitos fundamentais sobre as micro-ondas serão inicialmente descritos antes da síntese hidrotermal assistida por micro-ondas.

O aquecimento por micro-ondas foi acidentalmente descoberto por Percy Spencer, por volta de 1945, quando reparou que radares derretiam chocolate, notando que o magnetron servia para cozinhar. A empresa Raytheon patenteou a tecnologia. Conceitualmente, micro-ondas são ondas eletromagnéticas com frequências que variam de 0,3 a 300GHz e comprimento de onda (λ) de 1mm a 1m, considerando o espectro eletromagnético (Figura 2.8). As micro-ondas situam-se entre as frequências referentes às ondas infravermelho e de rádio. Os micro-ondas caseiros e utilizados em laboratórios destinados ao aquecimento trabalham com a frequência legalmente permitida de 2,45 GHz [52,55].

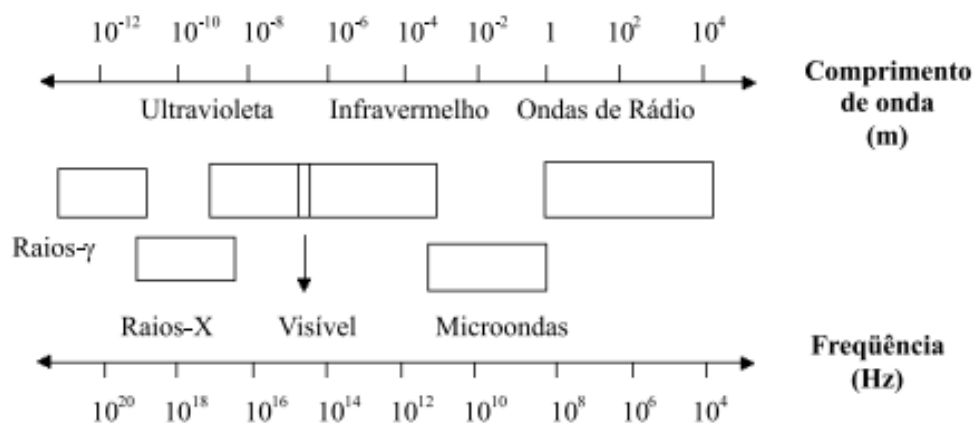


Figura 2.8: Localização das micro-ondas no espectro eletromagnético. Fonte: [56].

O trabalho pioneiro, envolvendo síntese assistida por micro-ondas, foi conduzido por volta da década de 1980, sendo que Komarneni e Roy [57] estavam começando a utilizar micro-ondas para sínteses inorgânicas em fase líquida e Gedye *et al.* [58] e Giguere *et al.* [59] foram os primeiros a reportarem o uso de micro-ondas em sínteses orgânicas, em 1986. Hoje em dia, as micro-ondas são amplamente utilizadas em síntese químicas devido à possibilidade de conduzir sínteses em minutos ou algumas horas ao invés de dias, quando comparadas aos métodos convencionais de síntese. Além disso, possibilitam elevada taxa de aquecimento, excelente controle dos parâmetros de reação, aquecimento seletivo e um contato indireto de fonte de aquecimento com os reagentes/solvente. Por outro lado, um fator a ser considerado é o elevado custo de um equipamento de micro-ondas comercial destinado às sínteses, dependendo do custo versus o benefício [52,55].

A interação da radiação eletromagnética com o material explica os benefícios dessa técnica, na qual as ondas promovem o aquecimento volumétrico da solução do seu interior para o seu todo de forma simultânea e uniforme, diferentemente do modo convencional, no qual o aquecimento é lento e dependente da convecção e da condutividade térmica, fazendo com que a temperatura do recipiente que se encontra a solução seja maior que a da solução em si [52,55,60].

O aquecimento por micro-ondas envolve dois mecanismos, sendo eles a polarização dipolar e a condução iônica. Qualquer material que tenha moléculas polares ou íons em um solvente ou em um sólido podem ser aquecidos por micro-ondas. Durante o aquecimento, as moléculas, como a água, tentam se orientar com a rápida alternância do campo elétrico. Dessa forma, o calor é gerado pela rotação, fricção e colisão das moléculas e esse mecanismo corresponde à polarização por dipolos. Considerando os íons, quaisquer que estejam presente na solução, irão se mover através da solução de acordo com a orientação e frequência do campo elétrico e terão sua direção alterada constantemente, causando um aumento da temperatura local devido à fricção e colisão. Na Figura 2.9 está demonstrado os dois mecanismos de aquecimento por micro-ondas [52,55].

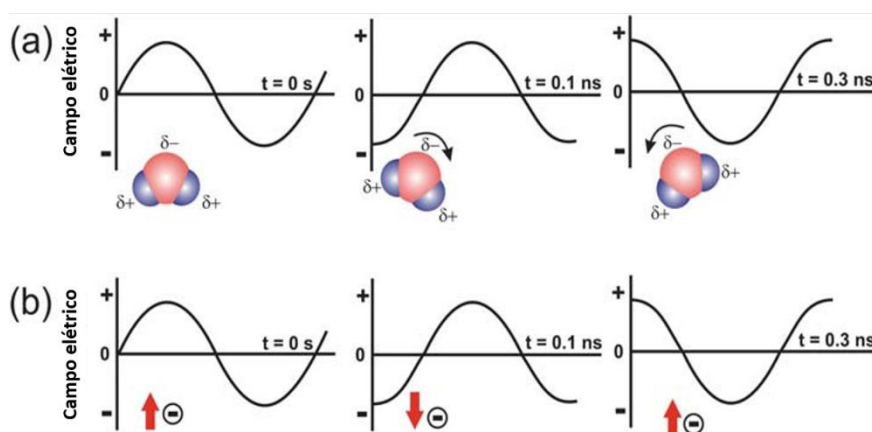


Figura 2.9: Mecanismo de aquecimento por micro-ondas. a) Polarização dipolar e b) mecanismo de condução iônica. Fonte: [52].

A habilidade de um micro-ondas aquecer um material específico ou solvente em uma determinada frequência e temperatura é dada pela tangente de perda $\tan \delta = \delta''/\delta'$, na qual δ'' é a perda dielétrica que representa a eficiência de conversão da radiação eletromagnética em calor e δ' é a constante dielétrica, a qual descreve a polarizabilidade das moléculas em um campo elétrico. A tangente de perda é dependente da temperatura e da frequência, sendo que esses são fortemente afetados pela profundidade de penetração que é inversamente proporcional a tangente de perda. Desse modo, os materiais e

solventes com valores elevados de tangente de perda possuem uma baixa profundidade de penetração [52,55,60].

Dessa forma, os estudos mostram que as micro-ondas possuem uma influência na taxa de reação química, porém esses estudos não podem ser bem explicados, pois existe um entrelaçamento da existência de efeitos específicos das micro-ondas e efeitos não-térmicos de micro-ondas. Sendo que o primeiro mecanismo considera que a diminuição do tempo de síntese é devido ao aquecimento, não considerando a cinética e mecanismo de reação. Já o segundo mecanismo assume que fatores decorrentes da interação da radiação com a matéria influenciam em fatores termodinâmicos de síntese, como a probabilidade de colisão e energia de ativação [52,55,61].

Os métodos de síntese assistidos por micro-ondas presentes na literatura estão amplamente ligados ao hidrotermal, porém há poucos estudos com micro-ondas em sol-gel aplicados à etapa de secagem dos solventes [45,62]. Se tratando da síntese hidrotermal assistido por micro-ondas, esta apresenta a vantagem de se trabalhar em um sistema fechado e pressurizado, o qual possibilita realizar sínteses acima do ponto de ebulição dos solventes. Esse método é utilizado principalmente para a obtenção de nanopós cerâmicos [18,37,52,56].

A combinação do método de síntese hidrotermal com as micro-ondas é considerada uma técnica bastante promissora para a redução de tempo, temperatura e custos dentre os métodos de síntese química. Enquanto a síntese hidrotermal convencional pode levar alguns dias, a síntese hidrotermal assistida por micro-ondas pode reduzir esse tempo para algumas horas. Dessa forma, ocorre também uma redução do tamanho de partícula resultante, já que a nucleação é favorecida ao invés do crescimento. Esse método é muito efetivo para a produção de nanopartículas e no controle do tamanho de partículas por meio da cinética de nucleação e crescimento. Desse modo, é possível alcançar uma otimização da cinética de cristalização em 1-2 ordens de magnitude. Dessa forma, através dessa síntese, consegue-se alinhar as vantagens da síntese hidrotermal com as micro-ondas a fim de se obter um produto com tamanho de partículas menores e de maior homogeneidade. Além disso, a síntese

hidrotermal assistida por micro-ondas tem um grande potencial para a pesquisa e preparação de pós ultrafinos. Esse método é normalmente mais rápido e econômico do que o convencional [18,37,52,56,63,64].

Na síntese hidrotermal assistida por micro-ondas, assim como a convencional, é necessário o ajuste de parâmetros, como temperatura, tempo de reação, pressão e pH da solução. Esses parâmetros precisam de um ajuste cuidadoso, normalmente realizado por tentativa e erro, para que seja possível o desenvolvimento de uma reprodução eficiente e otimizada. A possibilidade de variar diferentes parâmetros do processo viabiliza mudanças significativas nas condições da síntese em termo das reações cinéticas, permitindo a formação de pós da mesma composição com diferentes tipos de tamanhos e morfologias [63,64]. Na Figura 2.10, está esquematizado um aparelho de micro-ondas adaptado para a realização de sínteses hidrotermais.

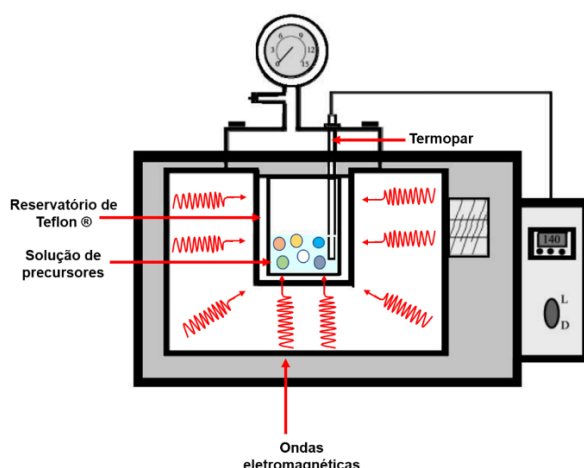


Figura 2.10: Ilustração de sistema hidrotermal assistido por micro-ondas. Fonte: Modificado de [65].

Pós do sistema livre de chumbo $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT) foram sintetizados por Setinc *et al.* [4] por meio do método hidrotermal assistido por micro-ondas, aplicando as condições de 180°C , 6h e 12M de NaOH (mineralizador). Os autores realizaram uma comparação com pós obtidos por hidrotermal convencional utilizando os mesmos parâmetros de sínteses, resultando em morfologias diferentes. Na amostra assistida por micro-ondas foram formados aglomerados de partículas e grande quantidade de nanotubos. Para a amostra

sintetizada convencionalmente, a formação de cubos foi favorecida. Na literatura, há poucos estudos realizados utilizando o método de síntese hidrotermal tanto convencional quanto assistido por micro-ondas na obtenção dos materiais NBT e NBT-BT, principalmente no que se refere à aplicação da energia de micro-ondas. Até o momento não foram reportados estudos da síntese do NBT-BT por este método.

2.2.2 Método dos Precursores Poliméricos (Pechini)

O método dos precursores poliméricos é um método de síntese química que foi desenvolvido e patenteado, em 1963, por Maggio Pechini, com o objetivo de preparar niobatos e titanatos de chumbo e outros metais terrosos [66]. O método consiste na mistura de sais metálicos em ácido cítrico e etilenoglicol, no qual ocorre formação de quelatos complexos de metais-citratos com ligações cruzadas que induzem reações de esterificação, levando a formação de um gel polimérico. A chave da síntese Pechini é transesterificação entre o etilenoglicol e os citratos que ocorre com o aquecimento da solução. Pós inorgânicos são então obtidos da decomposição da matriz orgânica [67–69]. Na Figura 2.11 é possível observar uma demonstração do processo de polimerização que ocorre no método dos precursores poliméricos Pechini.

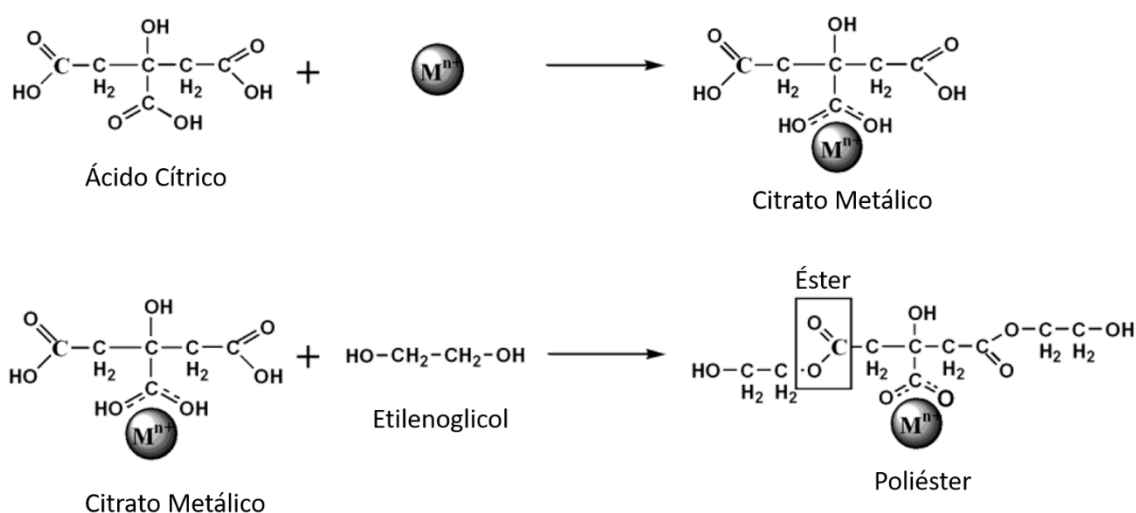


Figura 2.11: Processo de polimerização. Modificado de [70].

Existem dois tipos básicos de reações químicas envolvidas no processo Pechini, a primeira é a quelação entre os cátions complexos e o ácido hidrocarboxílico, normalmente é utilizado o ácido cítrico. Vários tipos de sais podem ser usados como precursores dos cátions metálicos, como carbonatos, cloretos, hidróxidos, isopropóxidos e nitratos. É importante que os cátions estejam misturados na razão estequiométrica correta. A segunda reação química que ocorre é a poliesterificação do excesso de ácido hidrocarboxílico com um poliálcool que é adicionado, normalmente o etilenoglicol, para a polimerização da solução com a decorrente formação de uma resina que é obtida através do aquecimento da solução em temperaturas abaixo de 250°C, no qual ocorre a evaporação da água e o aumento da viscosidade da solução, tornando essa em um material gelatinoso que pode ser utilizado para a obtenção de pós cerâmicos ou filmes finos. Esse tipo de método apresenta uma vantagem em relação às reações de precipitação, pois todos os componentes são retidos na malha polimérica, promovendo a homogeneidade química no final em pó [67,69,71].

Para a formação de pós cerâmicos, o material viscoso é submetido a uma decomposição térmica, pré-calcinação abaixo de 400 °C, na qual parte da resina orgânica é removida, formando um material esponjoso e normalmente amorfo que, para alcançar a cristalização e total decomposição da matéria orgânica, é realizada uma etapa de calcinação dos pós em temperaturas mais elevadas. A temperatura de cristalização é um fator dependente do sistema. A pré-calcinação é um processo exotérmico, no qual, algumas vezes, pode acarretar uma decomposição e cristalização simultânea do material, o que pode dificultar a identificação da temperatura real de cristalização. Óxidos metaestáveis também podem cristalizar do material pré-calcinado devido à baixa temperatura de cristalização do mesmo que, após o processo de calcinação, etapa final para a formação do pó, são transformados em fases termodinamicamente estáveis [71].

Alguns parâmetros, como temperatura de tratamento térmico, tempo, precursores utilizados, relação molar entre o ácido cítrico e o etileno glicol influenciam a formação do produto. Outro fator a ser considerado é o pH da

solução, pois a ligação entre o citrato e os íons metálicos dependem desse parâmetro. Uma solução com pH muito baixo pode causar protonação do citrato e um pH muito alto pode levar a formação de hidróxidos metálicos. Desse modo, o controle do pH é importante no controle da homogeneidade e tamanho de partículas [68,72].

O método do precursor polimérico Pechini apresenta vantagens, como controle da estequiometria, mistura uniforme dos multicomponentes em escala molecular, homogeneidade do produto, baixas temperaturas de cristalização, produção de partículas ultrafinas com a possibilidade de partículas nanométricas [70,73]. Uma gama de materiais foi sintetizada por esse método, como $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{NbO}_3$ [67], $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ [74], $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [75], PMN-PT/ CoFe_2O_4 [73], SBN/NFO [76], filmes de platina metálica [72], BaTiO_3 [77], $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [78], entre outros.

Liu *et al.* [79] e López-Juárez *et al.* [80] obtiveram nanopós de $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT), a partir o método Pechini, tratando termicamente os pós a 650°C por 2h e 700°C por 1h, respectivamente. Obtiveram um material sem fases secundárias. No estudo de López-Juárez *et al.* [80], foram formadas partículas aglomeradas em escala nanométrica, apresentando uma tamanho médio de 75nm. Nanopós do sistema $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,94}\text{Ba}_{0,06}\text{TiO}_3$ (NBT-BT6) foram sintetizados por Wang *et al.* [10]. Nesse trabalho, a resina desidratada foi calcinada em temperaturas entre $400\text{-}600^\circ\text{C}$ por 3h, sendo que o início da cristalização do NBT-BT se deu em 500°C com a presença da fase secundária $\text{Bi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, a qual permaneceu na amostra calcinada a 550°C . A fase NBT-BT6 foi obtida sem fases secundárias em 600°C . Os pós dessa amostra foram submetidos a um processo de moagem, no qual foi possível observar um leve grau de aglomeração das partículas com tamanho médio de 100 nm. Apesar de apresentar vantagens, em relação aos outros métodos de síntese, como reação no estado sólido e combustão, existem poucos trabalhos na literatura com a obtenção do NBT e NBT-BT pelo método do precursor polimérico (Pechini), no que tange à síntese do NBT-BT6. O único trabalho encontrado na literatura que com etilenoglicol e ácido cítrico na obtenção deste material, foi o trabalho de Wang *et al.*[10].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão apresentados os materiais e a metodologia aplicada no desenvolvimento desta dissertação.

A princípio, foi realizada a síntese da fase ferroelétrica NBT-BT6 pelos métodos hidrotermal assistido por micro-ondas e convencional e pelo método do precursor polimérico (Pechini).

3.1 Materiais

Os materiais usados na obtenção dos pós da fase ferroelétrica $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,94}\text{Ba}_{0,06}\text{TiO}_3$ (NBT-BT6), pelos métodos hidrotermal assistido por micro-ondas e convencional e pelo método do precursor polimérico, estão listados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Materiais utilizados nas sínteses dos pós de NBT-BT6.

| Método | Reagente | Fórmula | Pureza (%) | Marca |
|-------------------------------------------------------------|---------------------|----------------------------------------------------|------------|---------|
| Hidrotermal assistido por micro-ondas e convencional | Nitrato de Bismuto | $\text{BiN}_3\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 98,0 | Aldrich |
| | Nitrato de Bário | BaN_2O_6 | 99,0 | Aldrich |
| | Hidróxido de Sódio | NaOH | 98,0 | Aldrich |
| | Óxido de Titânio | TiO_2 | 99,0 | Merck |
| | Ácido Nítrico | HNO_3 | 65,0 | Synth |
| Precursor Polimérico | Nitrato de Bismuto | $\text{BiN}_3\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 98,0 | Aldrich |
| | Carbonato de Cálcio | BaCO_3 | 99,0 | Aldrich |
| | Hidróxido de Sódio | NaOH | 98,0 | Aldrich |

| | | | |
|---------------------|-----------------------|-------|---------|
| Butóxido de Titânio | $Ti[O(CH_2)_3CH_3]_4$ | 97,0 | Aldrich |
| Etilenoglicol | $HOCH_2CH_2OH$ | 62,07 | Synth |
| Ácido Cítrico | $C_6H_8O_7$ | 99,5 | Aldrich |
| Ácido nítrico | HNO_3 | 63,01 | Synth |
| Álcool Etílico | CH_3CH_2OH | 46,07 | Synth |
| Hidróxido de Amônio | NH_4OH | 35,05 | Synth |

3.2 Síntese do sistema $0,94(Na_{0,5}Bi_{0,5})TiO_3-0,06BaTiO_3$ (NBT-BT6) pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas e convencional

Os pós nanoparticulados do sistema NBT-BT6 foram sintetizados via hidrotermal assistido por micro-ondas e convencional. Essa rota química de síntese foi escolhida por promover pós com alta cristalinidade, com tamanho de partícula na escala nanométrica e bom controle estequiométrico. Além disso, foi realizado um estudo da variação dos parâmetros, como a temperatura, tempo e concentração do mineralizador, bem como a comparação dos pós obtidos assistido por micro-ondas e convencionalmente quanto à estrutura, cristalização e morfologia.

O sistema ferroelétrico livre de chumbo NBT-BT6 foi, inicialmente, sintetizado separadamente para a avaliação das variáveis temperatura, tempo e concentração do mineralizador (NaOH). Primeiramente, os precursores dos cátions de interesse, Bi^{3+} e Ba^{2+} , nitrato de bismuto e nitrato de bário, respectivamente, foram dissolvidos. O nitrato de bismuto foi dissolvido em ácido nítrico (1M) e água destilada e o nitrato de bário apenas em água destilada. Após dissolvidos, foram misturados e o óxido de titânio foi adicionado à mistura que logo após foi mantida em agitação. Posteriormente, uma solução de 50ml NaOH, agente mineralizador e precursor dos íons de Na^{1+} foi adicionada e, em seguida, transferida para um copo de Teflon®, com fator de preenchimento de 80%, para

ambos os métodos aplicados, assistido por micro-ondas e convencional e subsequentemente ao reator de hidrotermal. No procedimento convencional, o reator de aço inoxidável foi aquecido sobre uma autoclave. No procedimento assistido por micro-ondas, o reator de Teflon® foi alocado em um aparelho de micro-ondas, adaptado da marca Panasonic®, com frequência de 2,5GHz, potência de 1270W e o controle dos parâmetros de aquecimento foi via termopar. Após alocar os reatores nos equipamentos, os mesmos, foram submetidos a diferentes temperaturas e tempos. Como mencionado anteriormente, foi realizado um estudo dessas variáveis, além da concentração do mineralizador (NaOH). As combinações desses parâmetros estão descritas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Parâmetros utilizados nas sínteses hidrotermais.

| Método | Concentração mineralizador (M) | Temperatura (°C) | Tempo (h) |
|----------------------------------|---------------------------------------|-------------------------|------------------|
| Assistido por micro-ondas | 2 | 200 | 2 |
| | 10 | 200 | 2 |
| | 13 | 200 | 2 |
| | 16 | 180 | 2 |
| | | 200 | 1 |
| Convencional | | | 2 |
| | 10 | 220 | 48 |
| | 13 | 220 | 48 |
| | 16 | 180 | 48 |
| | | 220 | 24 |
| | | | 48 |
| | | | 48 |

Após o término de cada período de síntese, o reator resfriava naturalmente para o alívio de pressão do sistema. Concluída essa etapa, os pós provenientes passaram por um processo de lavagem com água destilada até a retirada do excesso de basicidade e atingir um pH próximo ao neutro, seguida da secagem em estufa a 80°C. Nas Figuras 3.1, 3.2 e 3.3 estão apresentados, respectivamente, ilustrações esquemáticas dos métodos hidrotermal convencional e assistido por micro-ondas que foram utilizados e um fluxograma do procedimento.

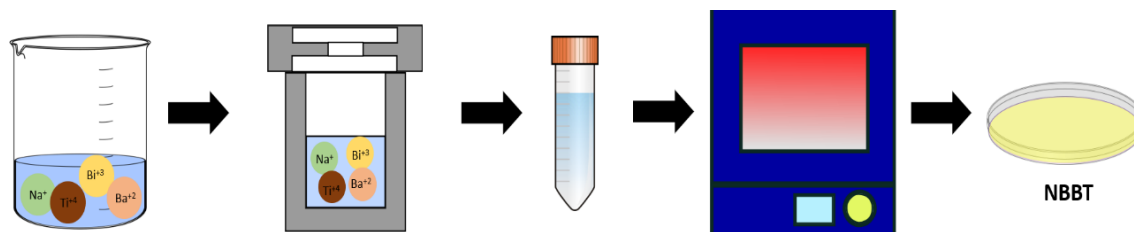


Figura 3.1: Ilustração esquemática do método hidrotérmico convencional.

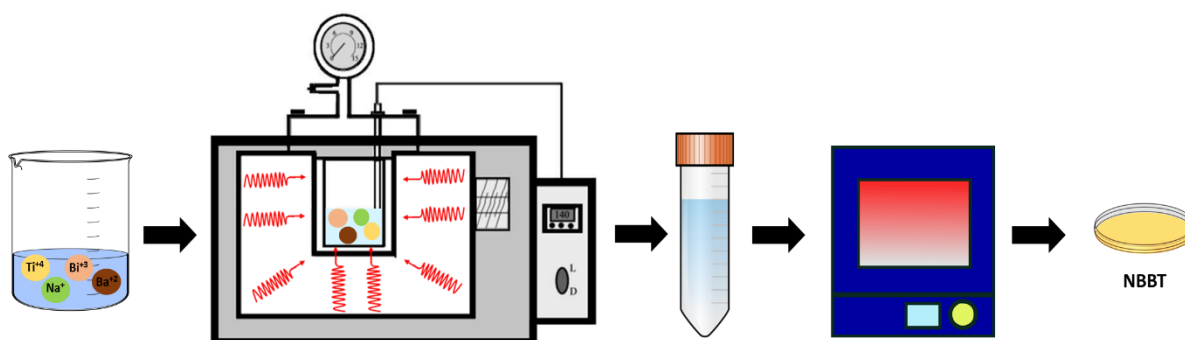


Figura 3.2: Ilustração esquemática do método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

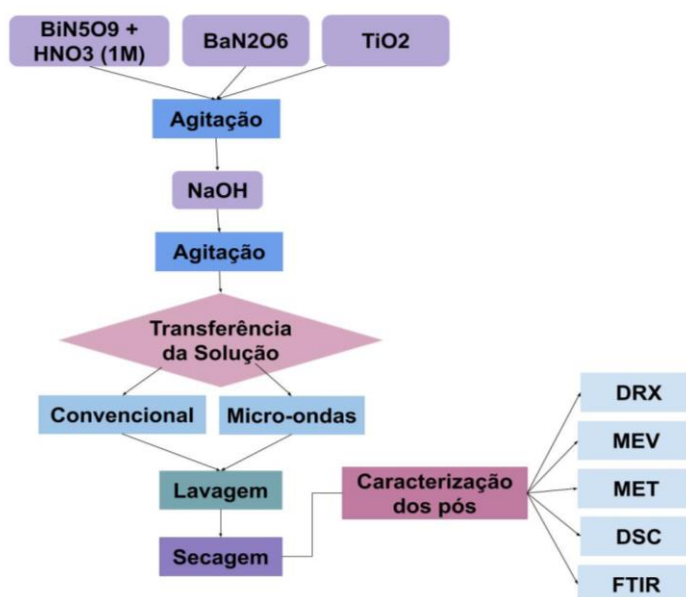


Figura 3.3: Fluxograma do procedimento de obtenção dos pós de NBT-BT6 por hidrotérmico convencional e assistido por micro-ondas.

Alguns outros estudos em relação a outras variáveis, como reagentes precursores, tempo de agitação, pH, outras combinações de tempo e temperatura, foram realizados para a otimização dos parâmetros que foram descritos acima. O procedimento e os resultados desses estão apresentados no Apêndice A.

3.3 Síntese do sistema $0,94(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-}0,06\text{BaTiO}_3$ (NBT-BT6) pelo método do precursor polimérico (Pechini)

Os nanopós do sistema NBT-BT6 foram sintetizados pelo método do precursor polimérico que foi escolhido por promover um material com alta pureza e bom controle estequiométrico e do tamanho de partícula.

Na síntese do NBT-BT6, realizada pelo método do precursor polimérico, inicialmente, o etilenoglicol foi dissolvido no ácido cítrico em uma proporção molar de 4:1. Os reagentes precursores dos íons de Bi^{3+} , Na^{1+} e Ba^{2+} foram dissolvidos em água destilada e ácido nítrico (1M para o nitrato de bismuto e 0,5M para o carbonato de bário e o hidróxido de sódio), enquanto que o butóxido de titânio foi o precursor dos íons de Ti^{4+} . Todos os precursores dissolvidos foram adicionados à solução de ácido cítrico e etilenoglicol e mantidos em contínua agitação. Logo após, o citrato metálico, formado junto com o etilenoglicol, foi elevado até $\text{pH} \approx 9,0$ pela adição controlada de hidróxido de amônio. Em seguida, a solução continuou em agitação e aquecida a 150°C para a eliminação de solvente e a formação da malha polimérica. Após esse procedimento, a resina viscosa foi submetida a uma etapa de pré-calcinação por 12h a 250°C em um forno do tipo mufla EDG (3000) para garantir a formação de uma resina desidratada, a qual foi desaglomerada em um almofariz de ágata e, posteriormente, submetida à análise térmica para determinar as melhores condições de tratamento térmico do material. Nas Figuras 3.4 e 3.5 estão apresentados uma representação esquemática do processo e o fluxograma da metodologia empregada para obtenção dos nanopós de NBT-BT6.

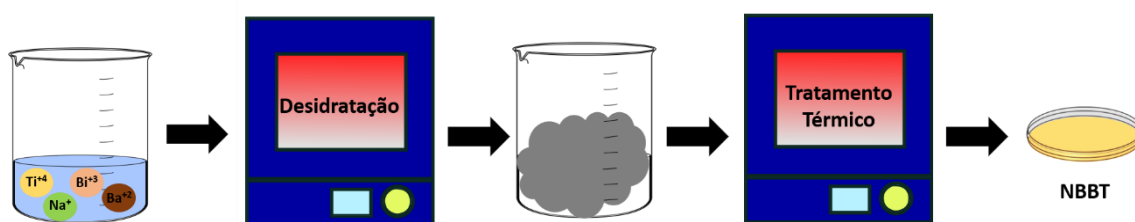


Figura 3.4: Representação esquemática do método do precursor polimérico.

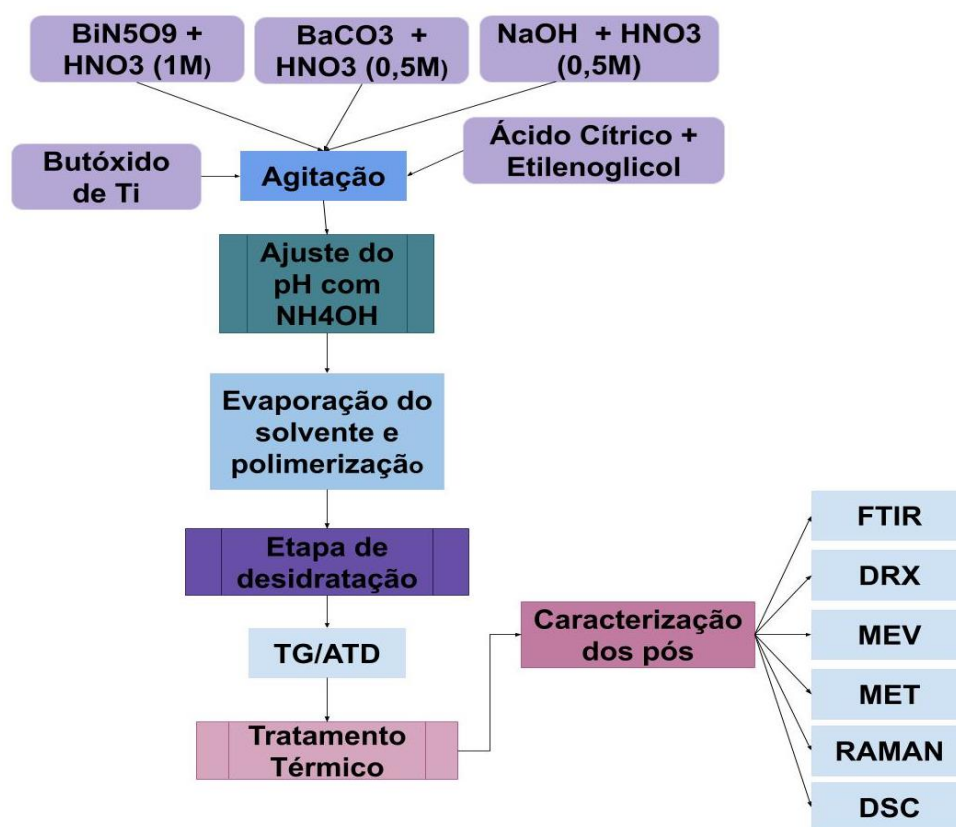


Figura 3.5: Fluxograma do procedimento de obtenção dos pós de NBT-BT6 pelo método do precursor polimérico.

3.3.1 Titulação Potenciométrica

A avaliação e determinação das etapas essenciais do processo de síntese pelo método do precursor polimérico foram realizados por meio da construção da curva de titulação potenciométrica. A partir da curva é possível identificar os fenômenos físico e químicos que ocorrem no sistema. Um pHmetro

da marca Hanna Edge (HI11310) foi utilizado para a obtenção das medidas de pH.

3.3.2 Análise Térmica

A resina desidratada, contendo os cátions Na, Ba, Bi e Ti, foi submetida à análise de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (ATD) com o intuito de avaliar o comportamento térmico da resina, tal como suas alterações físico-químicas em função da temperatura para, assim, determinar as condições de tratamento térmico da resina desidrata, ótimas para início de cristalização do material. Os ensaios foram realizados da temperatura ambiente até 1000°C a 5°C/min, em atmosfera de ar, utilizando um cadinho de alumina em um equipamento SDT Q600 V20.9 Build 20, do Laboratório de Catálise (LabCat/CPqMAE) do Departamento de Engenharia Química, da Universidade Federal de São Carlos.

3.3.3 Tratamento Térmico

A resina desidratada foi submetida aos tratamentos térmicos em várias temperaturas usando uma mufla EDG 3000, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min. O objetivo foi o de analisar o efeito da temperatura no grau cristalização das fases desejadas. Foram realizados tratamentos térmicos em diferentes temperaturas. As curvas do ciclo térmico, com temperaturas e tempo aplicados nas amostras de NBBT, podem ser observadas na Figura 3.6.

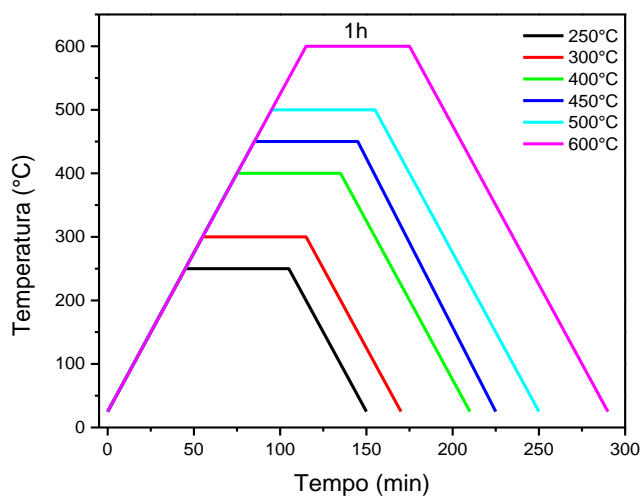


Figura 3.6: Curvas do ciclo térmico do NBT-BT6.

3.4 Caracterização estrutural e morfológica do sistema $0,94(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-}0,06\text{BaTiO}_3$ (NBT-BT6)

Os pós de NBT-BT6 obtidos pelos métodos hidrotérmico convencional e assistido por micro-ondas como pelo método do precursor polimérico - Pechini foram caracterizados através das técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e transmissão.

3.4.1 Difração de raios X (DRX)

As análises de difração de raios X (DRX), para a identificação das fases cristalinas e para tornar viável a análise da evolução da cristalização do material em função dos diferentes parâmetros utilizados nas sínteses, foram realizadas em um Difratorômetro Bruker D8 Advance ECO, potência 1.0kW (40kV x 25 mA), radiação $\text{CuK}\alpha$, com variação de 2θ de 20 a 70°, no laboratório de caracterização estrutural, LCE, do Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar. Os perfis de DRX das amostras foram analisados qualitativamente em relação às simetrias cristalinas com as fichas cristalográficas da base de dados JCPDS-ICDD.

Os tamanhos de cristalitos das amostras foram calculados por meio da equação de Scherrer (3.1):

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.1)$$

Na qual, D representa o tamanho de cristalito, k é fator de correção ou constante de Scherrer com valor igual a 0.9, λ representa o comprimento de onda da radiação utilizada na análise de DXR. Nesse caso, $\text{Cu K}\alpha = 1.54051 \text{ \AA}$. θ é o ângulo de difração, utilizado em radianos e β é a largura à meia altura do pico analisado corrigida, a correção de β é realizada a partir da equação 3.2:

$$\beta = \sqrt{\beta_{\text{medido}}^2 - \beta_{\text{instrumental}}^2} \quad (3.2)$$

Na qual, β_{medido} é referente à largura a meia altura do pico analisado da amostra, e $\beta_{\text{instrumental}}$ é referente à largura a meia altura do pico do padrão instrumental usado como referência. Nesta dissertação foi utilizado um padrão de Al_2O_3 .

Para estimar o teor de fase perovskita, em função da temperatura de tratamento térmico, foi utilizada a equação 3.3 que demonstra a relação das intensidades dos picos principais das fases presentes nos difratogramas:

$$\% \text{ Fase Perovskita} = \frac{I(110)(\text{Perovskita})}{I(110)(\text{Perovskita}) + \sum n I_{\text{Demais fases}}} \quad (3.3)$$

Na qual, $I(110)$ (Perovskita) corresponde à intensidade do pico (110) da fase perovskita e $\sum n I_{\text{Demais fases}}$, representa a somatória das intensidades dos picos principais das demais fases presentes no difratograma.

Os perfis dos difratogramas dos pós obtidos pelos métodos do precursor polimérico e hidrotermal convencional e assistido por micro-ondas foram refinados pelo método de Rietveld, utilizando o programa livre General Structure

Analysis System II (GSAS-II). Por meio do refinamento, foram obtidos os valores de parâmetros de rede e o percentual das fases presentes nas amostras.

O método de Rietveld consiste em um ajuste entre os dados experimentais de difração da amostra e dados teóricos (calculados) através do método dos mínimos quadrados, tendo em vista minimizar as diferenças entre estes [81]. Para prevenir questões de divergências e convergências de falsos mínimos, nessa técnica de refinamento, foram utilizados modelos de estruturas próximos do real [9]. Neste trabalho de dissertação, foram aplicados os seguintes modelos de fases cristalinas: Bi_2O_3 ICSD: 52732, $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ICSD: 87811 e $0.94(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3$ ICSD: 230439.

3.4.2 Microscopias eletrônicas de varredura (MEV) e transmissão (MET)

A morfologia e a distribuição das partículas foram analisadas por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão, utilizando os microscópios MEV Phillips FEG XL30 e MET FEI TECNAI G2 F20 HRTEM, MET FEI TECNAI G2 S-TWIN LaB6, do Laboratório de Caracterização Estrutural, LCE, Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar. As análises de MEV foram realizadas utilizando detectores de elétrons secundários (SE). As imagens de MET foram obtidas em campo claro e campo escuro e HRTEM. Além disso, foi realizada uma análise por espectroscopia de raios X por dispersão de energia EDS para verificar a composição química das amostras. Por meio do MET também foi possível a obtenção dos padrões de difração para sua caracterização estrutural.

As amostras para a realização das microscopias eletrônica de varredura e transmissão foram preparadas por dispersão dos nanopós em álcool isopropílico, utilizando um equipamento de ultrassom. Para as amostras de MEV, foi realizada uma deposição dos pós dispersos em um porta-amostra de alumínio, com posterior recobrimento de ouro. Na preparação das amostras de MET, os nanopós foram gotejados em uma “grid” de cobre.

3.4.3 Espectroscopia Raman

O espectro de micro-Raman, com a finalidade de estudar a composição estrutural das amostras sintetizadas a partir do método do precursor polimérico tratadas termicamente a 450°C e 600 °C, foi obtido por meio de um espectrômetro iHR550 (Horiba Jobin-Yvon, Japão) acoplado com um detector CCD e um laser íon-argônio, operando a 514.5nm, do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica- LIEC, Departamento de Química, UFSCar. O espectro foi medido a temperatura ambiente em um intervalo de 50 a 1000 cm^{-1} .

3.4.4 Calorimetria exploratória diferencial

A avaliação dos eventos térmicos das amostras tratadas termicamente a 600°C dos pós obtidos pelo método do precursor e da amostra obtida por hidrotermal assistido por micro-ondas nas condições de 200 °C 2h 16M foi realizada por meio da técnica de calorimetria exploratória diferencial DSC em um equipamento NETZSCH DSC 200 F3 Maia, com aquecimento até 550°C a 3 °C/min, em um cadinho de alumínio. O ensaio foi realizado no Laboratório de Hidrogênio em Metais – LHM, do Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar.

3.4.5 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR, com a finalidade de identificar as vibrações de ligações presentes nos pós obtidos mediante os métodos hidrotermal convencional, hidrotermal assistido por micro-ondas e precursor polimérico (Pechini), foi realizada em um espectrômetro Perkim Elmer Spectrum RX1 FT-IR UV/ViS à temperatura ambiente com um intervalo de número de onda de 500-2500 cm^{-1} , para a identificação dos tipos de ligações presentes nas amostras.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados sobre a síntese do sistema NBT-BT6 mediante os métodos hidrotermal convencional e assistido por micro-ondas e pelo método do precursor polimérico (Pechini).

4.1 Método Hidrotermal

4.1.1 Hidrotermal Convencional

4.1.1.1 Difração de raios X

Os difratogramas das amostras sintetizadas pelo método de hidrotermal convencional, nos quais foram avaliados a influência da concentração do mineralizador (NaOH), temperatura e tempo, estão apresentados, respectivamente, nas Figuras 4.1 (a), 4.2 (a) e 4.3 (a). Em todas as amostras notou-se a presença de picos referentes às fases NBT (ICSD: 154040), com estrutura romboédrica e BT (ICSD: 33837) e estrutura tetragonal, sendo os picos de difração do titanato de bismuto sódio mais intensos.

Na Figura 4.1(a), estão apresentados os padrões de DRX dos pós sintetizados a 220°C, por 48h, com concentração do mineralizador (NaOH) de 10M, 13M e 16M. Zhou

Nas amostras de 10M e 13M, além das fases NBT e BT, foi constatada a presença de anatase (JCDs: 21-1272), uma fase polimorfa do TiO₂, na qual os picos de difração diminuem com o aumento de concentração do NaOH no sistema. Também foi possível notar uma redução na largura do pico mais intenso presente nos difratogramas. Esse processo ocorreu devido ao decrescimento de um pico principal da fase broquita (JCPDS: 29-1360), em aproximadamente 30,8°, polimorfo do TiO₂ que foi identificado a partir da deconvolução pela equação de Lorentz, dos picos principais de todas as amostras, conforme apresentada na Figura 4.1(b).

É provável que outros picos da broquita estejam presentes nas amostras de 10M e 13M, pois alguns picos das fases anatase e broquita se sobrepuseram. A anatase tende a ser formada em temperatura mais baixas e a broquita em condições particulares de pressão e temperaturas. Há trabalhos na literatura da

coexistência desses dois polimorfos do TiO_2 em pós preparados pelo método hidrotermal, tanto convencional quanto assistido por micro-ondas [82–84]. Essa atenuação da presença do TiO_2 , em ambas as fases polimórficas, pode estar ligada ao aumento da solubilidade do dióxido de titânio em um ambiente mais alcalino, devido ao aumento da concentração do NaOH.

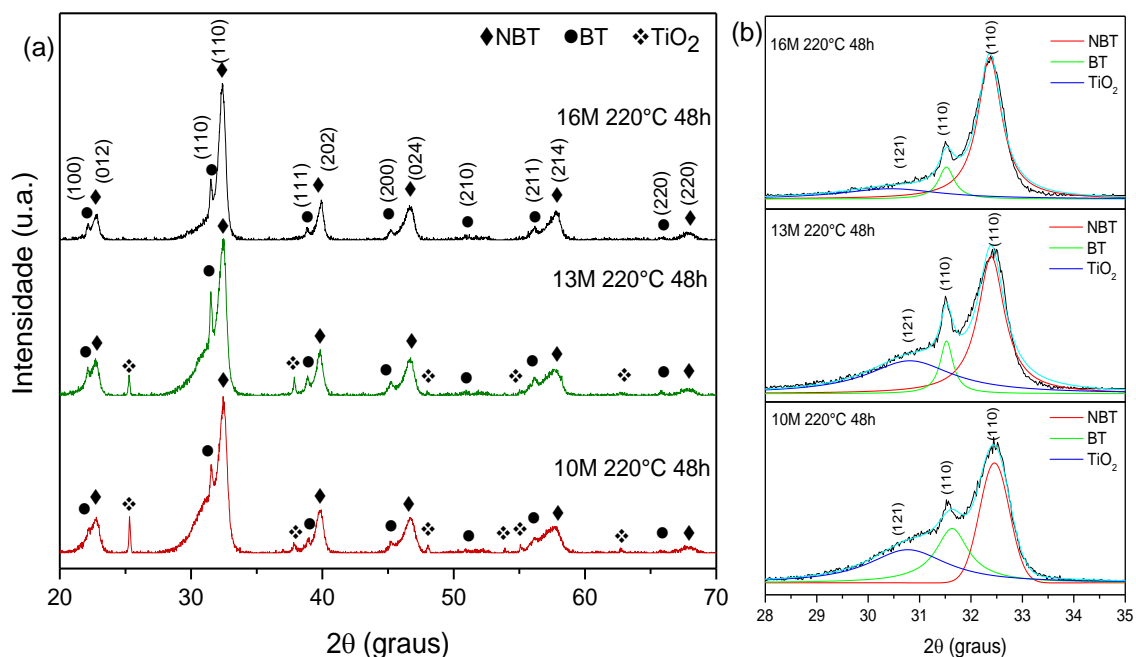


Figura 4.1: (a) Difratogramas dos pós sintetizados pelo método hidrotermal convencional com variação da concentração de NaOH (a), deconvolução dos picos mais intensos das amostras (b).

Na Figura 4.2(a) e 4.3(a) estão apresentados os perfis de DRX dos pós sintetizados a 220°C e 200°C por 48h com concentração de NaOH de 16M e a 220°C por 24 e 48h com concentração de NaOH de 16M, respectivamente. Nos difratogramas das amostras obtidas à 200°C 48h 16M e 220°C 24h 16M, as fases NBT, BT e TiO_2 (anatase), estiveram presentes. Com a deconvolução dos picos principais, exibidos nas Figuras 4.2(b) e 4.3(b), notou-se, também, a presença da broquita. As fases polimórficas do TiO_2 se apresentaram em uma menor quantidade na amostra 200°C 48h 16M, indicando que para os pós sintetizados pelo método hidrotermal convencional. O tempo exerceu uma maior influência na solubilidade do dióxido de titânio do que a temperatura.

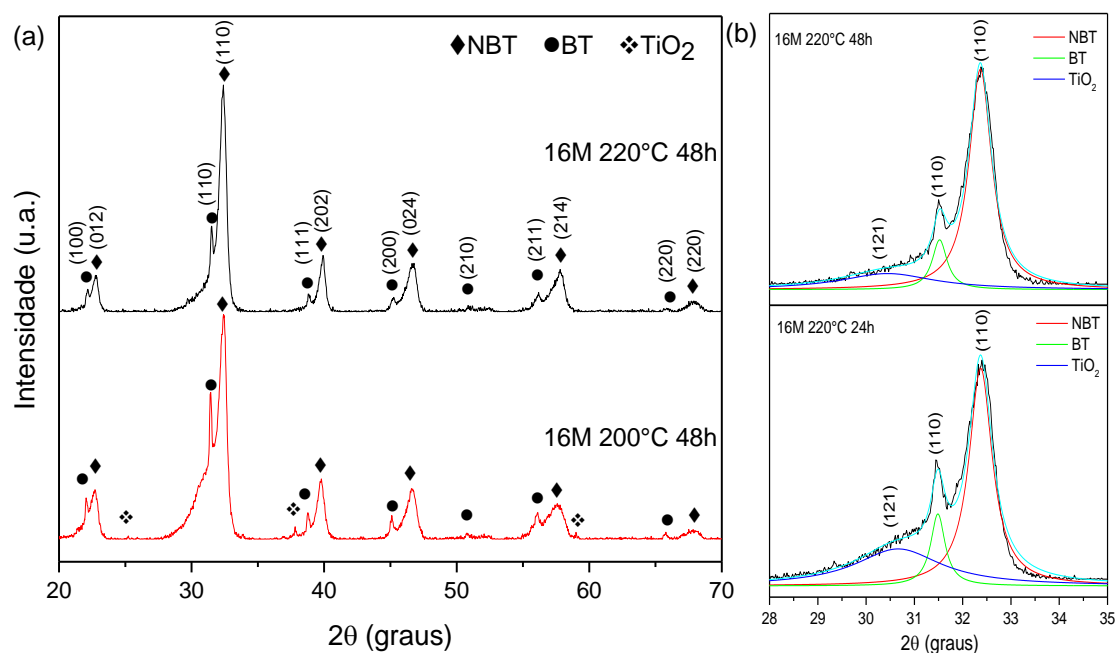


Figura 4.2: (a) Difratoogramas dos pós sintetizados pelo método hidrotermal convencional com variação da temperatura (a), deconvolução dos picos mais intensos das amostras (b).

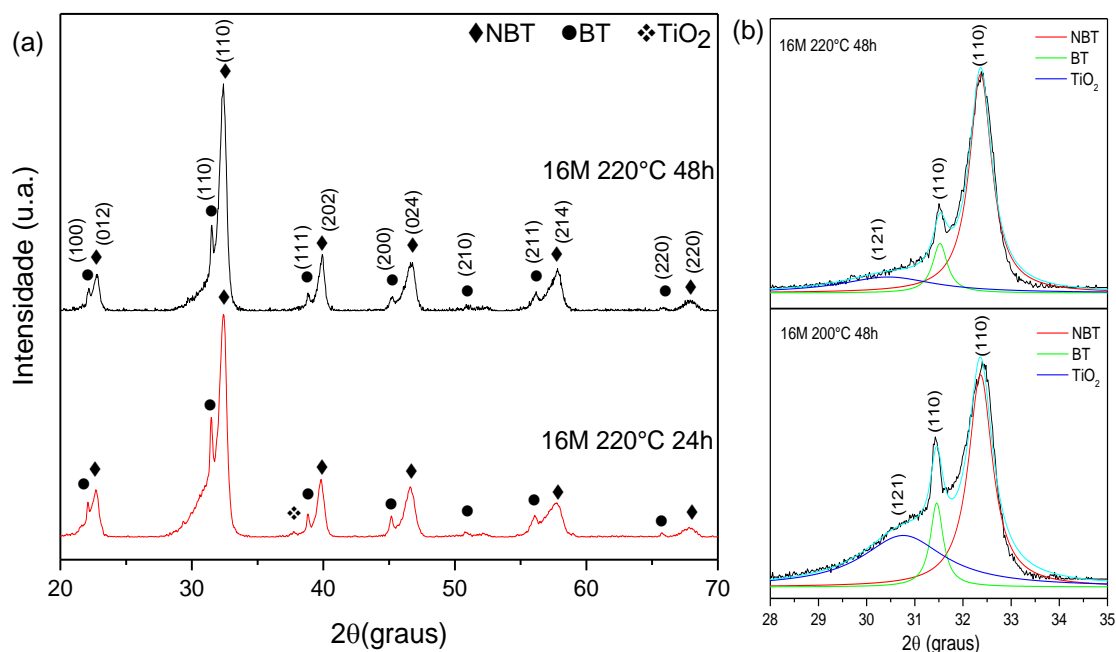


Figura 4.3: (a) Difratoogramas dos pós sintetizados pelo método hidrotermal convencional com variação do tempo (a), deconvolução dos picos mais intensos das amostras (b).

Referente à variação de todos os parâmetros estudados, foi verificado que para a concentração do NaOH, o aumento da temperatura e aumento do tempo, ocorreu uma diminuição do pico de BT em relação ao de NBT. Entretanto, as condições utilizadas no processo de síntese não foram suficientes para a formação completa da solução sólida NBT-BT6, possivelmente, seja necessário fornecer energia extra ao sistema para garantir a obtenção completa da solução sólida. Desse modo, nas amostras obtidas via hidrotermal convencional obteve-se a mistura das fases NBT e BT prontas para dar início à formação da fase sólida NBT-BT6. Por limitação do equipamento, não foi possível realizar estudos a temperaturas superiores a 220 °C.

Os valores do tamanho médio de cristalito das fases NBT e BT e a relação desses com os parâmetros utilizados na obtenção dos pós por hidrotermal convencional estão apresentados na Tabela 4.1 e na Figura 4.4, respectivamente. Para o cálculo foram considerados os três picos de maior intensidade de cada fase. Em geral, não houve uma diferença expressiva no tamanho médio de cristalito do NBT e o BT. Todavia, a fase NBT apresentou tamanhos de cristalitos um pouco menores nas condições estudadas, com exceção da amostra 10M 220°C 10M. Em relação ao aumento da concentração de NaOH, em ambas as fases, observou-se uma tendência ao crescimento do tamanho médio de cristalito, assim como para as condições de aumento de tempo e temperatura. Entre esses dois parâmetros avaliados, a influência do tempo foi mais significativa no crescimento do cristalito para o BT e para a fase NBT a influência da temperatura foi maior nesse sentido. Referente à variação da concentração do NaOH, o BT exibiu maior aumento no tamanho do cristalito.

Tabela 4.1: Tamanho médio de cristalito dos pós sintetizados pelo método hidrotermal convencional.

| Amostra | Tamanho médio de Cristalito (nm) | |
|---------------|----------------------------------|----|
| | NBT | BT |
| 16M 220°C 48h | 14 | 17 |
| 16M 200°C 48h | 12 | 16 |

| | | |
|----------------------|----|----|
| 16M 220°C 24h | 13 | 13 |
| 13M 220°C 48h | 13 | 15 |
| 10M 220°C 48h | 12 | 10 |

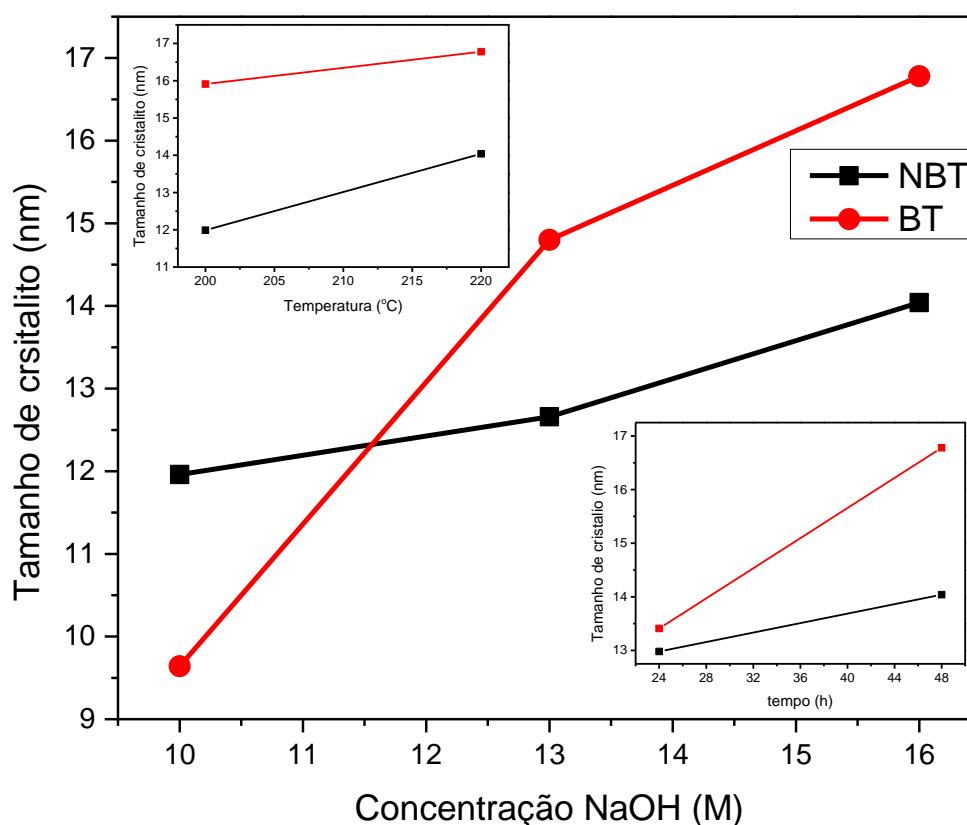


Figura 4.4 : Curvas da relação entre o tamanho de cristalito e os parâmetros de síntese.

4.1.1.2 FTIR

Os espectros de FTIR das amostras obtidas à 220°C 24h 16M e 220°C, 48h 16M estão dispostos na Figura 4.5. Em ambos os espectros foram identificadas 3 bandas em $\sim 852\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1389\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1642\text{ cm}^{-1}$, nos quais a primeira banda cm^{-1} esteve associada à vibração simétrica de estiramento da ligação Bi-O [85,86]. Na literatura há publicações de bandas na faixa de $\sim 1380 - 1440\text{ cm}^{-1}$ que estão relacionadas à vibração de estiramento dos grupos octaédricos do tipo BO_6 e que bandas na faixa de $\sim 1642\text{ cm}^{-1}$ também

correspondem a essa vibração dos grupos octaédricos, em estruturas perovskitas esse por TiO_6 , com ligações de Ti-O ao longo do eixo C [34,86,87].

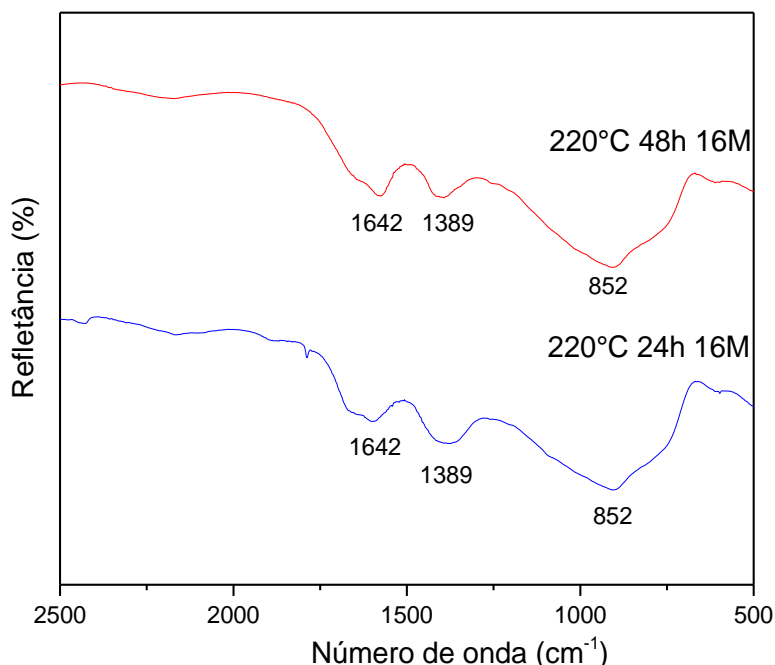


Figura 4.5: Espectro de FTIR das amostras 220°C 24h 16M e 220°C 48h 16M.

4.1.1.3 Análise Morfológica

Nas Figuras 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9 estão apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra obtida nas condições 220°C 48h 13M, 220 °C 48h 16M, 200 °C 48h 16M e 220 °C 24h 16M, respectivamente. Nas imagens, observou-se a presença de aglomerados com algumas regiões mais dispersas que, de forma geral, apresentaram um formato cúbico com as faces arredondadas em escala nanométrica. Esse tipo de morfologia também foi reportado nos trabalhos Cheng *et al.* [2], Zhou *et al.* [3], Setinc *et al.* [4] e Lu *et al.* [40] nas amostras de NBT obtidas por síntese hidrotermal convencional. Na amostra 220 °C 48h 13M foi possível observar a presença de algumas fibras que não foram notadas nas demais amostras. O tamanho médio aproximado de partículas das amostras está apresentado na Tabela 4.2. Por meio desses valores foi viável afirmar que todos os parâmetros

influenciaram no crescimento da partícula, porém o aumento da concentração do NaOH foi o que exerceu influência mais significativa.

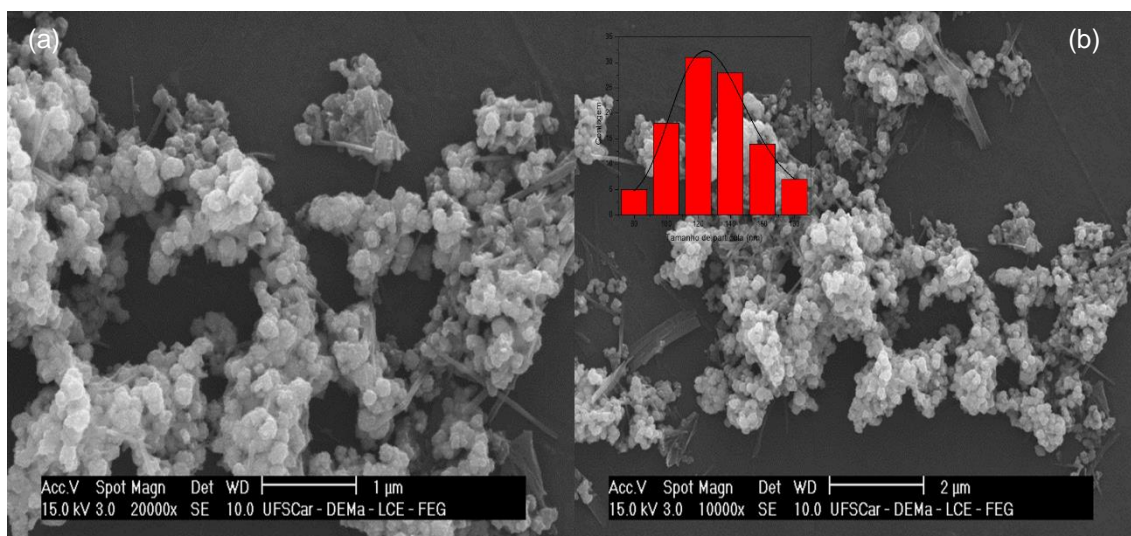


Figura 4.6: Micrografias de MEV dos pós obtidos nas condições 220 °C 48h 13M, (a)20000x e (b)10000x.

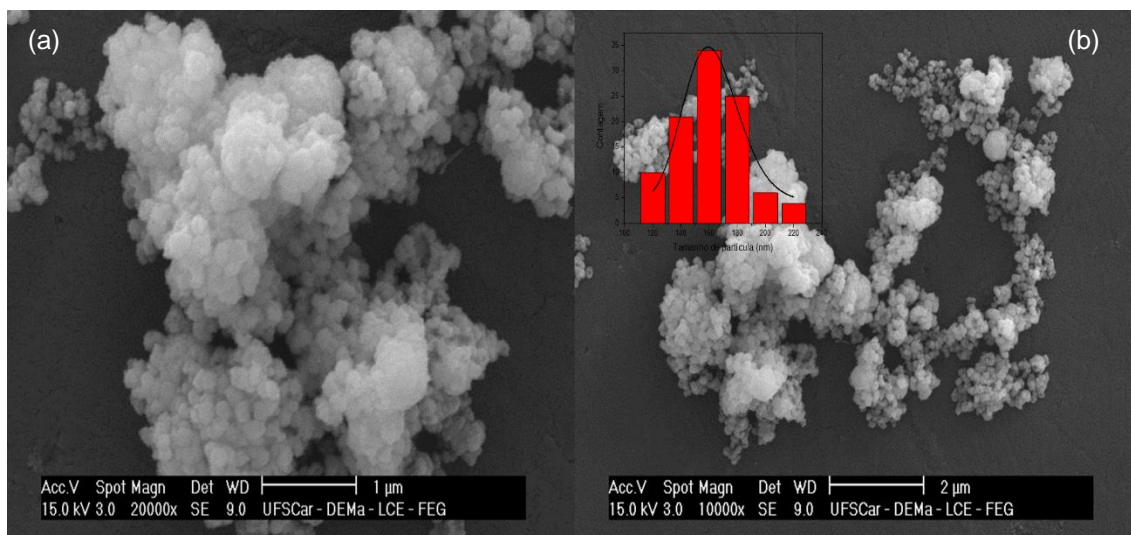


Figura 4.7: Micrografias de MEV dos pós obtidos nas condições 220 °C 48h 16M, (a)20000x e (b)10000x.

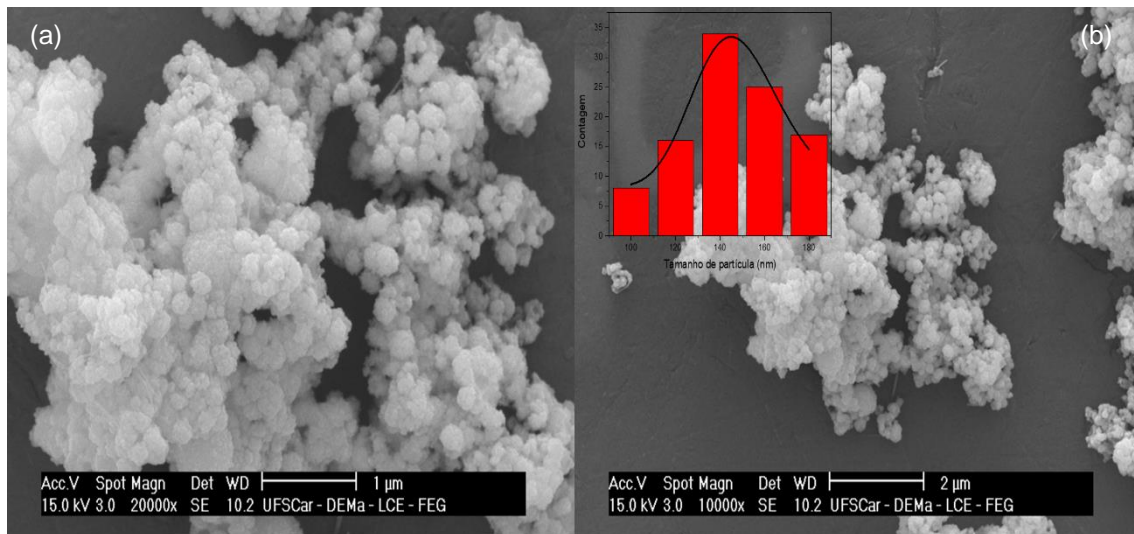


Figura 4.8: Micrografias de MEV dos pós obtidos nas condições 200 °C 48h 16M, (a)10000x e (b)20000x.

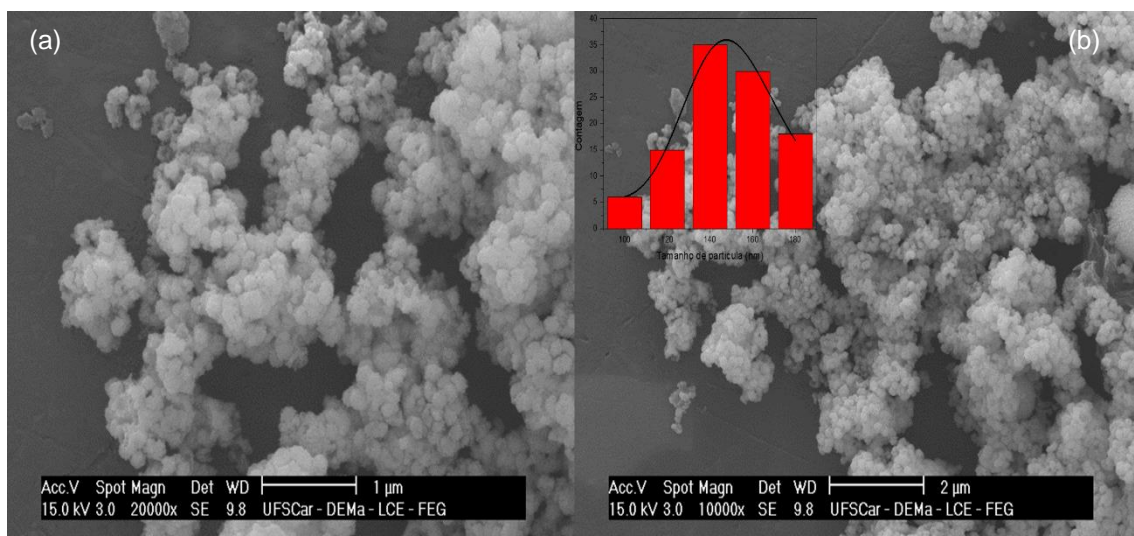


Figura 4.9: Micrografias de MEV dos pós obtidos nas condições 220 °C 24h 16M, (a)10000x e (b)20000x.

Tabela 4.2: Tamanho médio de partículas das amostras obtidas por hidrotermal convencional.

| Amostra | Tamanho médio de partículas (nm) |
|----------------|-----------------------------------------|
| 220°C 48h 13M | 129 ± 1 |
| 220°C 48h 16M | 162 ± 3 |
| 200°C 48h 16M | 154 ± 3 |
| 220°C 24h 16M | 150 ± 2 |

As micrografias de MET em campo claro, o padrão de difração de área selecionada (SAED) e a distribuição do tamanho de partículas dos nanopós obtidos a 22 °C 48h 16M estão exibidos na Figura 4.10 (a). Foi possível observar aglomerados, consistindo em um número considerável de sobreposições das partículas, nos quais foram observadas algumas em formatos do tipo cúbico, com tamanho médio de partículas primárias de 125 ± 5 nm, valor menor do que foi verificado mediante as micrografias de MEV. Além disso, notou-se a presença de partículas em formato de fibra com largura de 36nm que não foi observada nas análises de MEV, Figura 4.7. Essa formação de partículas aglomerada e em formatos cúbicos para amostras sintetizadas com uma concentração alta de NaOH também foi observada nos trabalhos de Lu *et al.* [40] e Zhou *et al.* [3]. O padrão de difração apresentou a formação de anéis bem definidos e contínuos, característico de materiais policristalinos e nanoestruturados [88,89]. As imagens de HRTEM das áreas aglomeradas e das fibras estão apresentas nas Figuras 4.10(b) e (c), respectivamente. A partir das imagens foram determinados os valores das distâncias interplanares de cada região. Nos aglomerados, foi determinado $d=2,583\text{\AA}$ referente ao plano cristalino (110) da fase NBT e na fibra foi identificado a $d=3,135\text{\AA}$ referente ao plano cristalográfico (210) da fase TiO_2 (broquita), corroborando com os resultados de DRX da Figura 4.1.

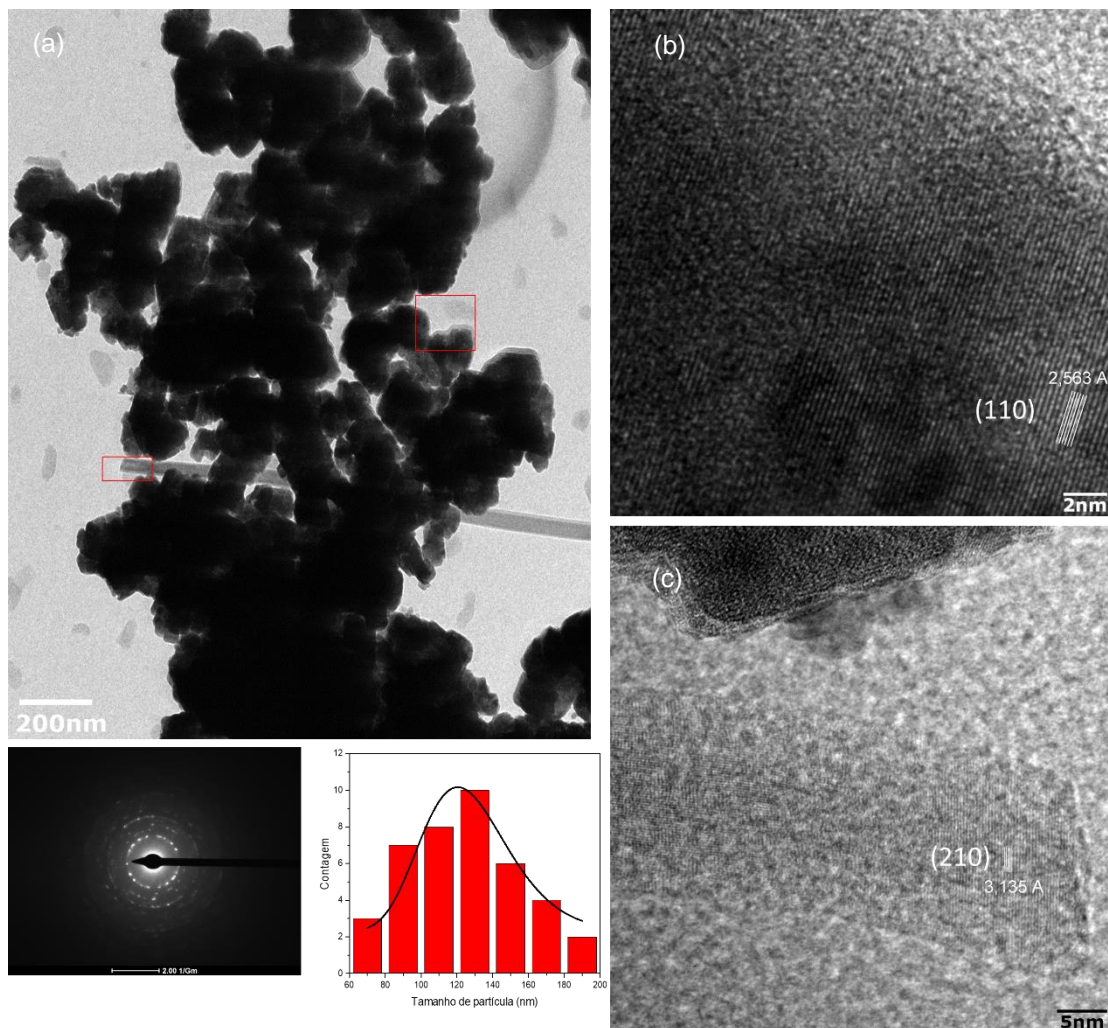


Figura 4.10: Micrografias de MET da amostra obtida a 220 °C 48h 16M em campo claro e SAED (a) Imagens de HRTEM dos aglomerados (b) e da fibra (c).

Nas Figuras 4.11(a), (b) e 4.12(a), (b) estão apresentados os resultados da análise de EDS nas regiões da fibra e dos aglomerados, respectivamente, realizadas no modo STEM. Nas Figuras 4.11 e 4.12(a), estão identificadas as áreas nas quais foram realizadas as análises. Os espectros de energia dispersiva de cada região estão exibidos nas Figuras 4.11 e 4.12 (b). Na região da fibra, notou-se uma maior intensidade nos picos de Ti e O. Na área dos aglomerados, constatou-se uma intensidade significativa dos picos de Bi, com a presença dos picos referentes ao Na e Ti. Esses resultados corroboram com os resultados de HRTEM (Figura 4.10a), nos quais foram identificados os planos

crystalinos referente ao TiO_2 na fibra e nas partículas em formatos de cubos, planos cristalinos do NBT.

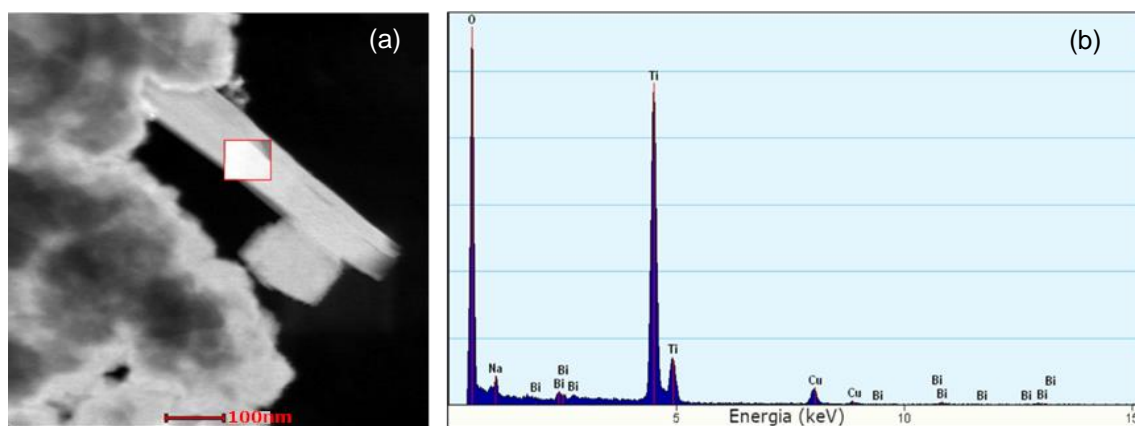


Figura 4.11: Micrografia de MET no modo STEM (a), espectro de energia dispersiva da região das fibras.

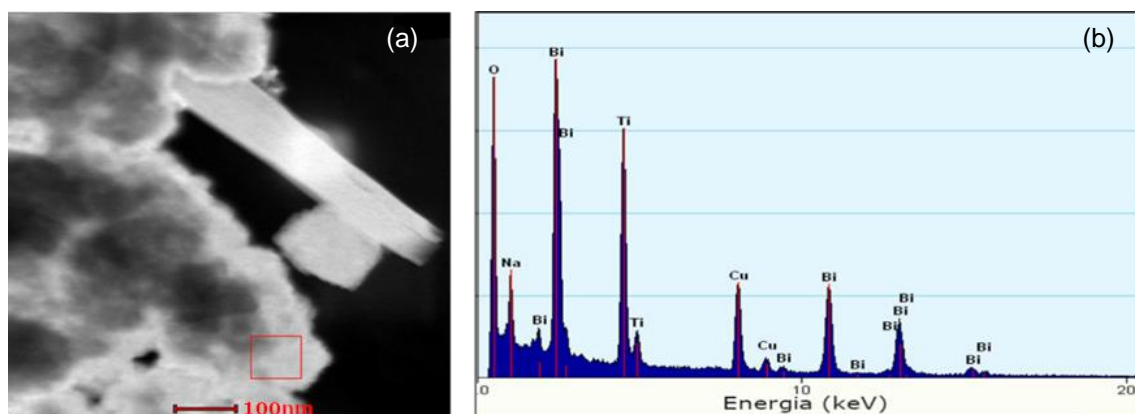


Figura 4.12: Micrografia de MET no modo STEM (a), espectro de energia dispersiva da região dos aglomerados.

Na Figura 4.13 está apresentado o mapeamento elementar realizado nos pós obtidos a 220°C 48h 16M, no modo de varredura STEM, para avaliar a distribuição dos elementos na amostra. Verificou-se uma grande intensidade do bismuto na região dos aglomerados e na partícula cúbica isolada. Nessas áreas, também, estavam presentes, de forma uniforme, o sódio, bário e o titânio. Na região da fibra, o titânio foi o elemento que se apresentou de forma mais intensa. Esses resultados validam as análises apresentadas anteriormente, nas quais os aglomerados foram constituídos pelas fases NBT e BT, de acordo com o

mapeamento, e a fibra foi formada pelo polimorfo broquita do TiO_2 . As condições de síntese dessa amostra favoreceram a formação de tipos diferentes de morfologias com formação de fibras do TiO_2 remanescente na mesma e aglomerados de partículas, em maior quantidade, do NBT.

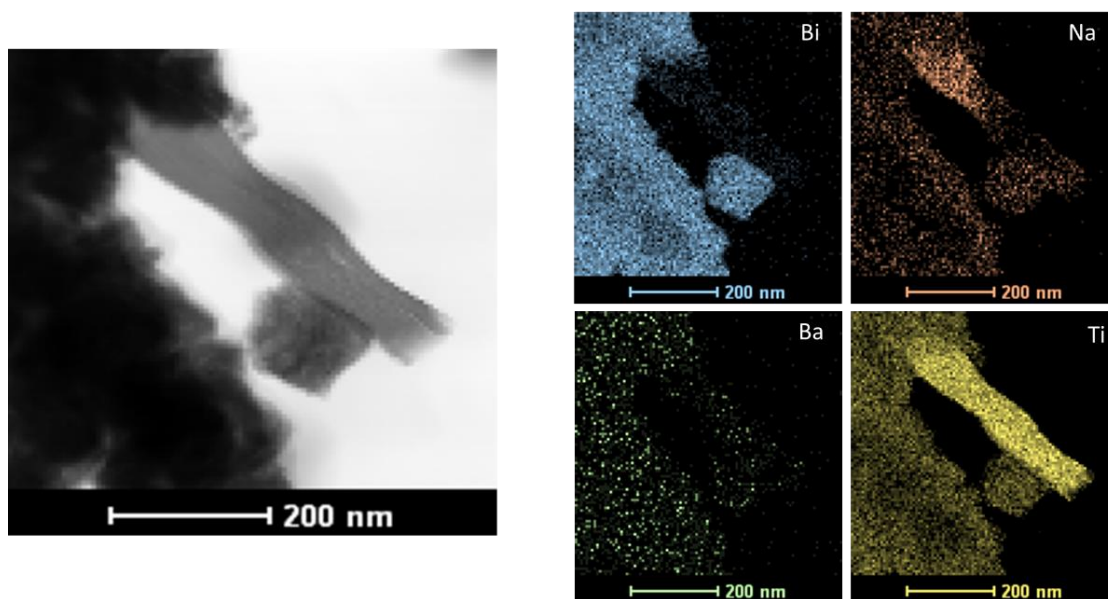


Figura 4.13: Mapeamento elemental da amostra obtida por hidrotermal convencional nas condições de 220 °C 48h 16M.

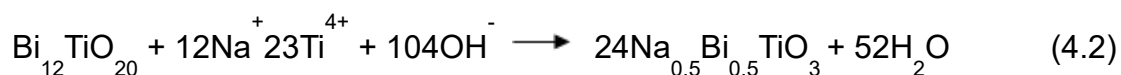
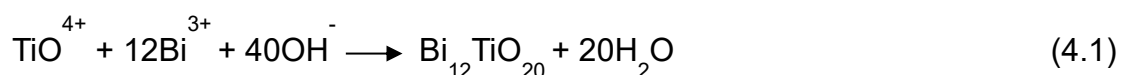
4.1.2 Hidrotermal assistido por micro-ondas

4.1.2.1 Difração de raios X

Na síntese dos pós, utilizando o método hidrotermal assistido por micro-ondas, foram avaliados os parâmetros de concentração do mineralizador (NaOH), temperatura e tempo. Os difratogramas das amostras sintetizadas desses respectivos parâmetros estão apresentados nas Figuras 4.14(a), 4.15(a) e 4.16(a).

Na Figura 4.14(a) estão apresentados os padrões de DRX dos pós sintetizados a 200 °C, por 2h, com concentração do mineralizador (NaOH) de 2M, 10M, 13M e 16M. Nos pós sintetizados a 200°C 2h 2M, as fases anatase (JCPDS: 21-1272) e $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (JCPDS: 42-202) estão presentes, sendo a última predominante na amostra. A $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ é uma fase de transição na formação do

NBT. As equações de formação do NBT por síntese hidrotermal, propostas por Lu *et al.* [40], estão descritas as seguir:



Assim, a concentração de 2M do NaOH não foi suficiente para formação do NBT-BT6. O hidróxido de sódio, além de precursor do íons de Na^{+} , atuou como mineralizador, como descrito na sessão de síntese do sistema NBT-BT6 pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas e convencional, fornecendo a alcalinidade necessária para a dissolução do óxido de titânio, assim como para a nucleação e posterior cristalização do material de interesse. Desse modo, o aumento da concentração NaOH influenciou na formação do NBT-BT6, devido ao aumento da alcalinidade do sistema, pois o NaOH exerce o papel de um agente responsável por ajustar o pH no processo de reação [40,54]. Outros fatores que poderiam influenciar a formação do NBT-BT6 seriam a quantidade do mineralizador adicionado na solução que influenciaria diretamente o pH e o nível de alcalinidade do meio; o tempo de agitação da solução e os precursores utilizados, vide Apêndice A no qual discute-se os parâmetros que foram utilizados para o ajuste da metodologia aplicada nesta pesquisa.

Nas amostras de 200 °C 2h 10M, 200 °C 2h 13M e 200 °C 2h 16M foram constatadas a presença das fases NBT (ICSD:154040), BT (ICSD: 33837), TiO_2 (anatase). O aumento da concentração da solução promoveu a formação do NBT e do BT, porém as condições não favoreceram a total dissolução do TiO_2 , pois com a deconvolução, pela equação de Lorentz, dos picos principais, Figura 4.14(b), foi observado que a fase TiO_2 (broquita) (JCPDS: 29-1360) estava presente, assim como nos pós obtidos por hidrotermal convencional, discutido anteriormente, e seus picos, juntamente com os de TiO_2 (anatase), tenderam a diminuir de intensidade com o aumento da concentração de NaOH, igualmente, no pico principal do BT houve uma tendência ao decréscimo desse em relação ao pico principal do NBT.

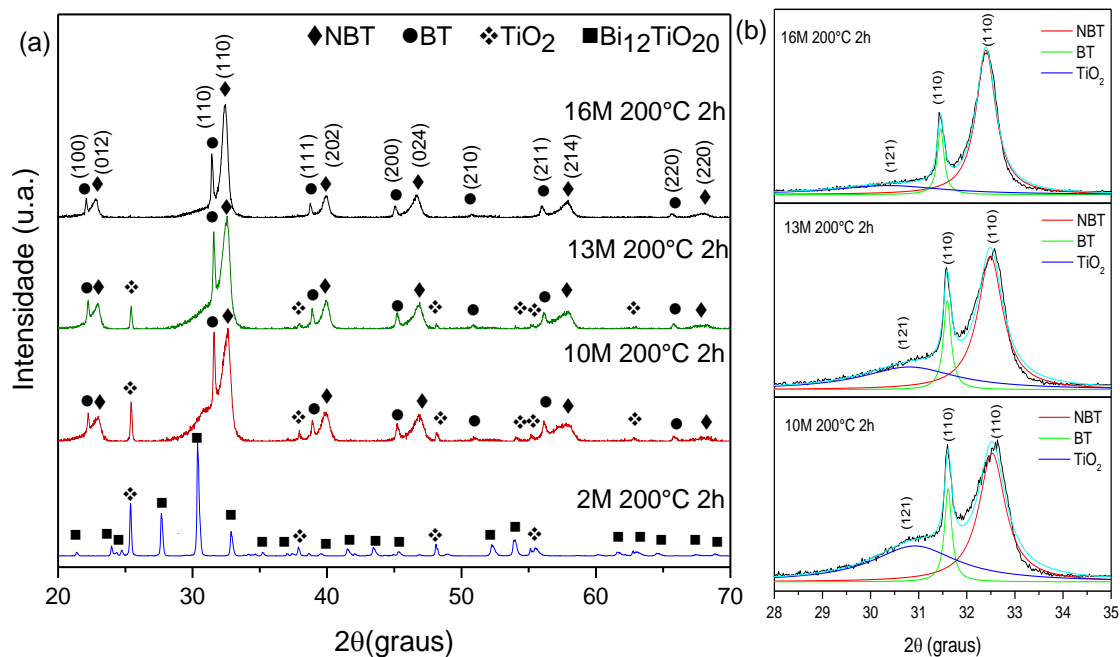


Figura 4.14: Difratomogramas dos pós sintetizados pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas com variação da concentração de NaOH (a), deconvolução dos picos mais intensos das amostras (b).

Os padrões de DRX das amostras 180 °C 2h 16M e 200 °C 1h 16M estão apresentados nas Figuras 4.15(a) e 4.16(a). Em ambos os resultados, foi notável a presença das fases NBT e BT, bem como a TiO₂ (anatase) e a TiO₂ (broquita), a qual o pico está apresentado nas Figuras 4.15(b) e 4.16(b). Em relação a esses dois parâmetros de avaliação da síntese hidrotermal assistido por micro-ondas, foi possível observar que o tempo exerceu uma maior influência na dissolução dos polimorfos de TiO₂. Em relação ao pico principal do titanato de bário, observou-se que com o aumento da temperatura ocorreu uma redução significativa na sua intensidade. Esse efeito também foi observado com relação à influência do tempo nos pós sintetizados a 1h e 2h.

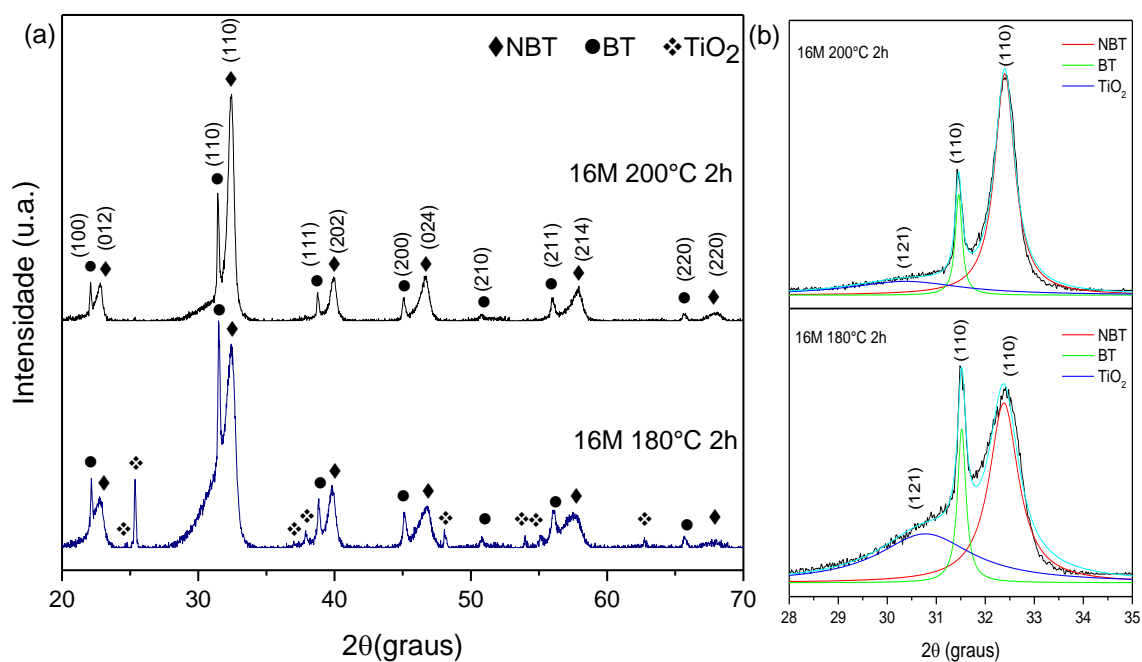


Figura 4.15: Difratomogramas dos pós sintetizados pelo método hidrotérmal assistido por micro-ondas com variação da temperatura (a), deconvolução dos picos mais intensos das amostras (b).

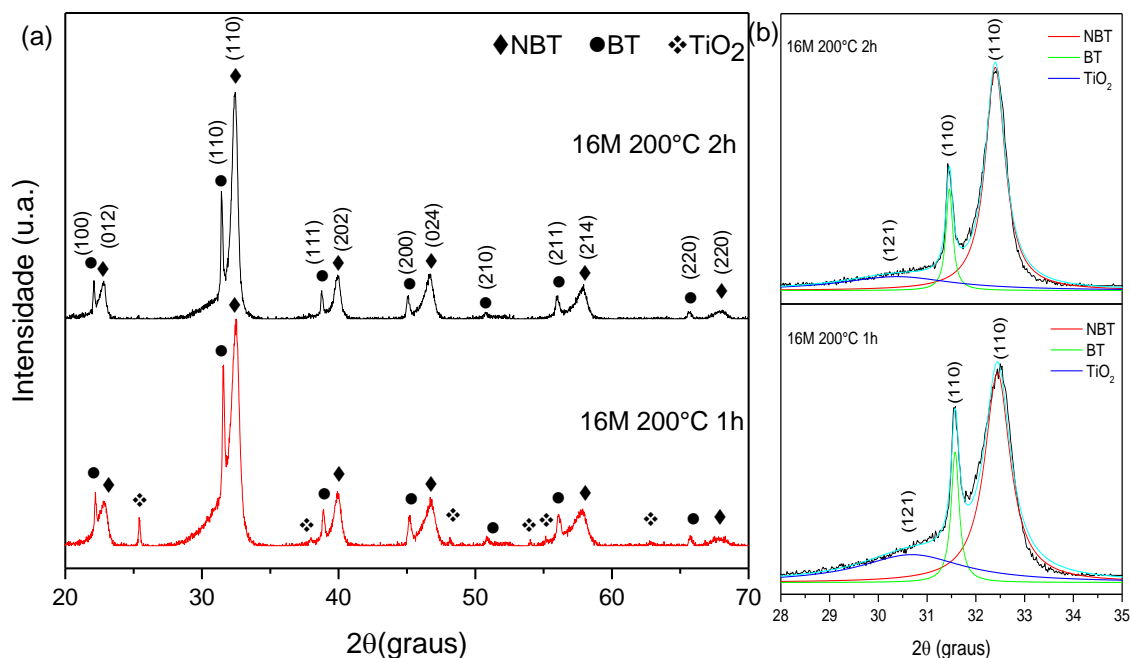


Figura 4.16: Difratomogramas dos pós sintetizados pelo método hidrotérmal assistido por micro-ondas com variação do tempo (a), deconvolução dos picos mais intensos das amostras (b).

Na Tabela 4.3 e Figura 4.17 estão apresentados os valores do tamanho médio de cristalito e a relação desses com os parâmetros utilizados na obtenção dos pós pela síntese hidrotermal assistida por micro-ondas, calculados considerando os três picos mais intensos das fases NBT e BT. Constatou-se, em todas as amostras uma diferença expressiva no tamanho médio de cristalito do NBT e do BT. Possivelmente, o efeito micro-ondas favoreceu o crescimento do cristalito de BT, comparado ao NBT, efeito levemente observado na síntese hidrotermal convencional (Tabela 4.1). Referente aos parâmetros estudados, como o aumento da concentração de NaOH, temperatura e tempo, as duas fases apresentaram uma tendência de crescimento do tamanho médio de cristalito, principalmente o BT. Para o NBT, o aumento da concentração de NaOH exerceu maior influência no crescimento do cristalito. Em relação ao BT, os três parâmetros influenciaram o aumento do tamanho médio de cristalito de forma semelhante e significativa, conforme observado na Figura 4.17.

Tabela 4.3: Tamanho médio de cristalito dos pós sintetizados pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas.

| Amostra | Tamanho médio de Cristalito (nm) | Tamanho médio de Cristalito (nm) |
|--------------|----------------------------------|----------------------------------|
| | NBT | BT |
| 16M 200°C 2h | 15 | 49 |
| 16M 180°C 2h | 12 | 38 |
| 16M 200°C 1h | 12 | 39 |
| 13M 200°C 2h | 14 | 40 |
| 10M 200°C 2h | 11 | 39 |

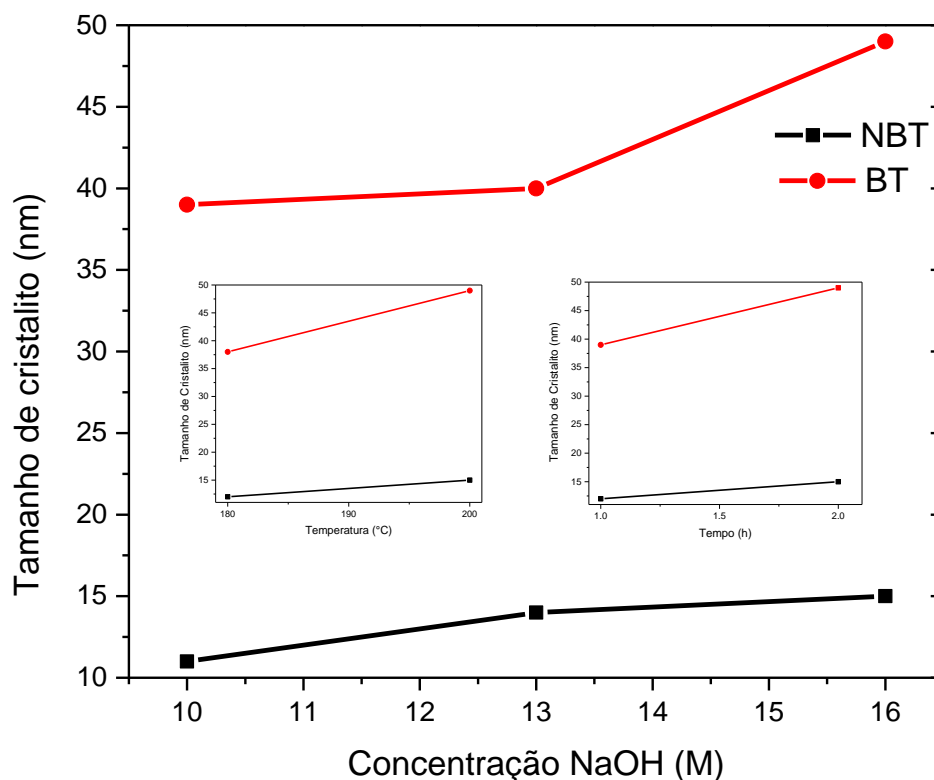


Figura 4.17: Curvas da relação entre o tamanho de cristalito com os parâmetros de síntese.

4.1.2.2 FTIR

Os espectros de FTIR dos pós sintetizados em 200 °C 2h 16M, 200 °C 2h 13M e 200 °C 2h 10M estão apresentados na Figura 4.18. Nos espectros das três amostras foram identificadas bandas em $\sim 857\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1382\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1646\text{ cm}^{-1}$. A banda em $\sim 857\text{ cm}^{-1}$ correspondeu à vibração simétrica de estiramento da ligação Bi-O [85,86]. As outras duas bandas identificadas estavam associadas à vibração de estiramento dos grupos octaédricos do tipo BO_6 . Em estruturas perovskitas, esse grupo foi representado por TiO_6 com ligações de Ti-O ao longo do eixo C [34,86]. Esses resultados assemelham-se aos obtidos nas amostras obtidas por hidrotermal convencional, apenas com um leve deslocamento das bandas em $\sim 857\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1646\text{ cm}^{-1}$ para a esquerda e da banda em $\sim 1382\text{ cm}^{-1}$ para a direita.

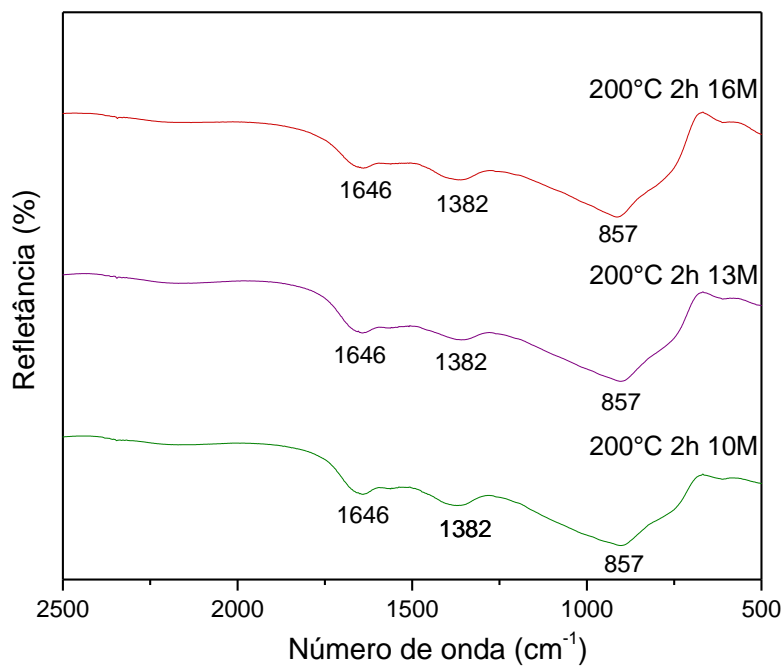


Figura 4.18: Espectro de FTIR das amostras 200 °C 2h 16M, 200 °C 2h 13M e 200 °C 2h 10M.

4.1.2.3 Análise Morfológica

Nas Figuras 4.19, 4.20, 4.21, 4.22 e 4.23 estão apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras obtidas nas condições 200 °C 2h 10M, 200 °C 2h 13M, 200 °C 2h 16M, 180 °C 2h 16M e 200 °C 1h 16M.

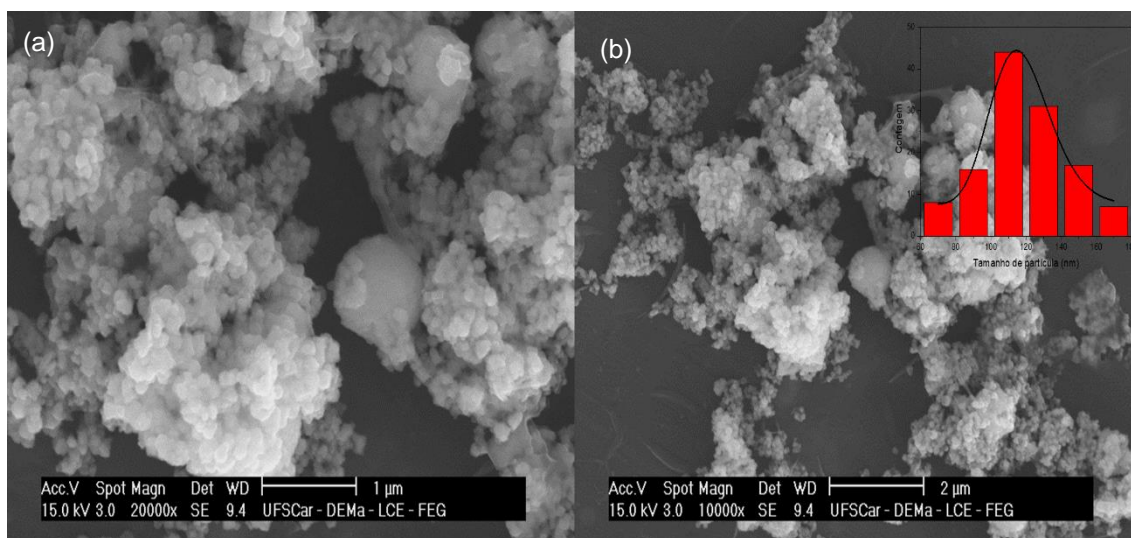


Figura 4.19: Micrografias de MEV dos pós obtidos nas condições 200 °C 2h 10M (a)20000x e (b)10000x.

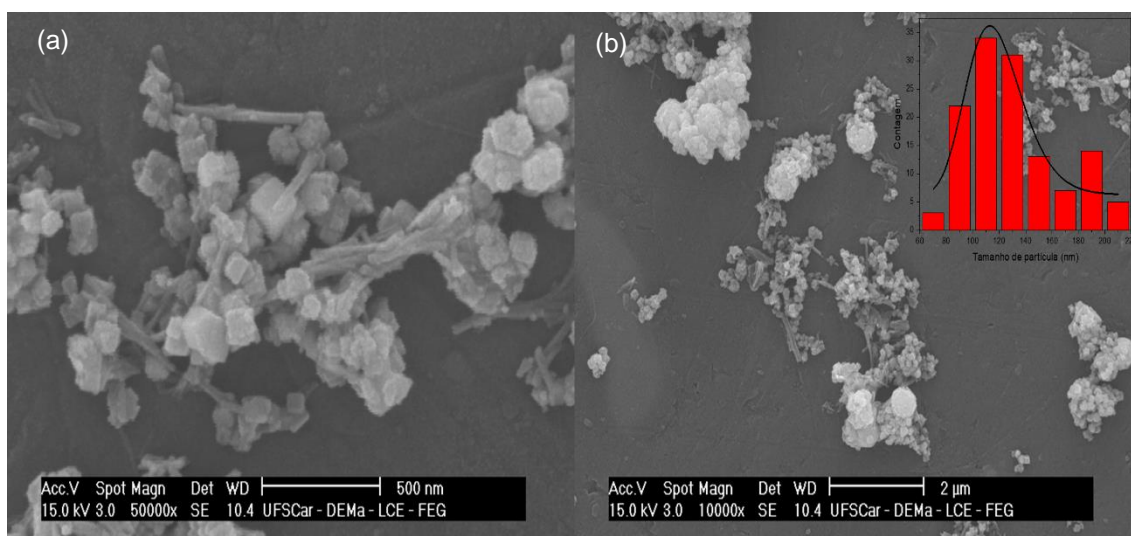


Figura 4.20: Micrografias de MEV dos pós obtidos nas condições 200 °C 2h 13M (a)50000x e (b)10000x.

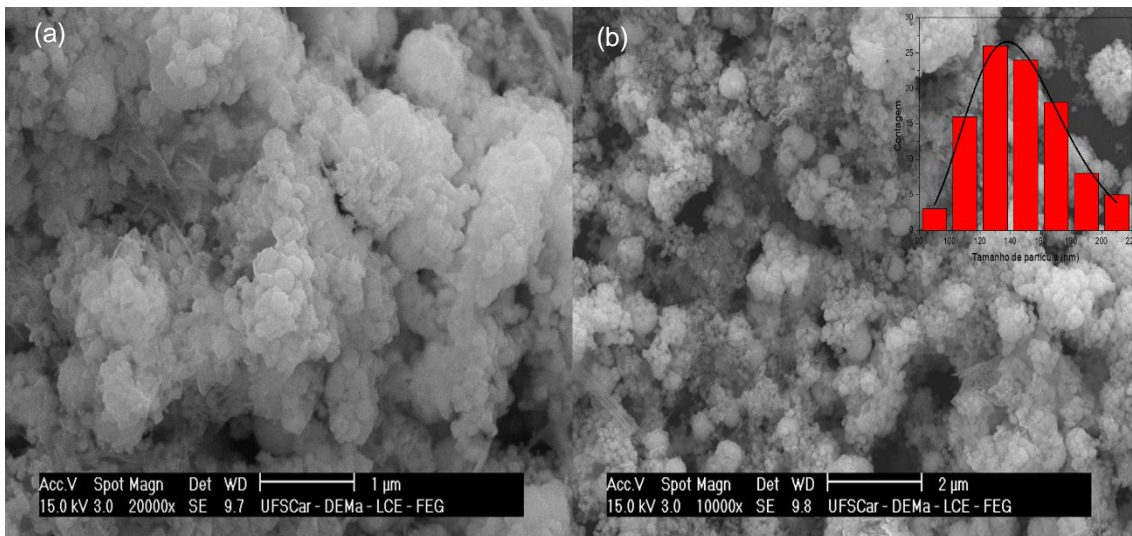


Figura 4.21: Micrografias de MEV dos pós obtidos nas condições 200 °C 2h 16M (a)20000x e (b)10000x.

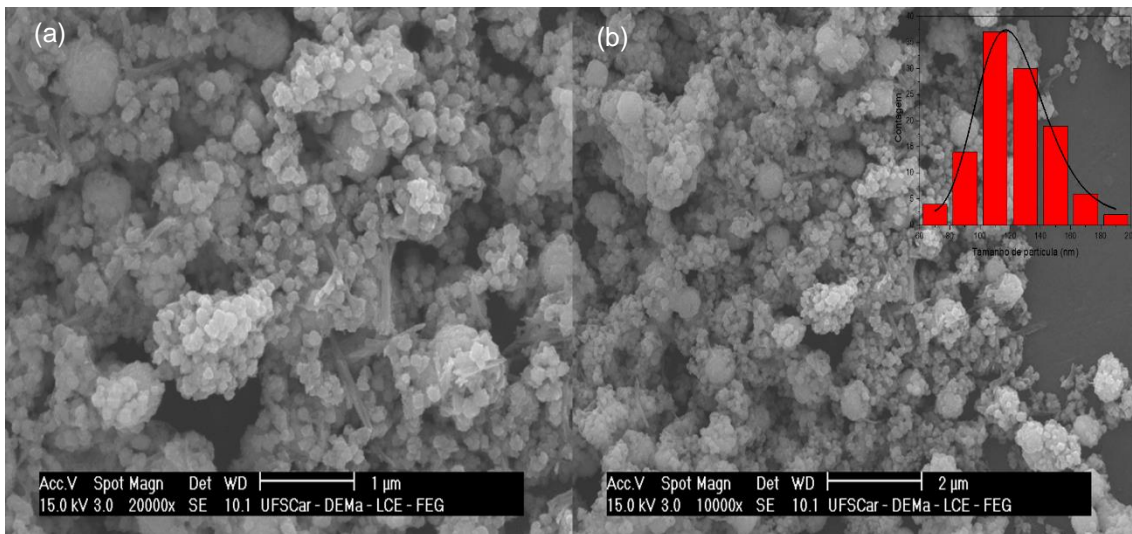


Figura 4.22: Micrografias de MEV dos pós obtidos nas condições 180 °C 2h 16M (a)20000x e (b)10000x.

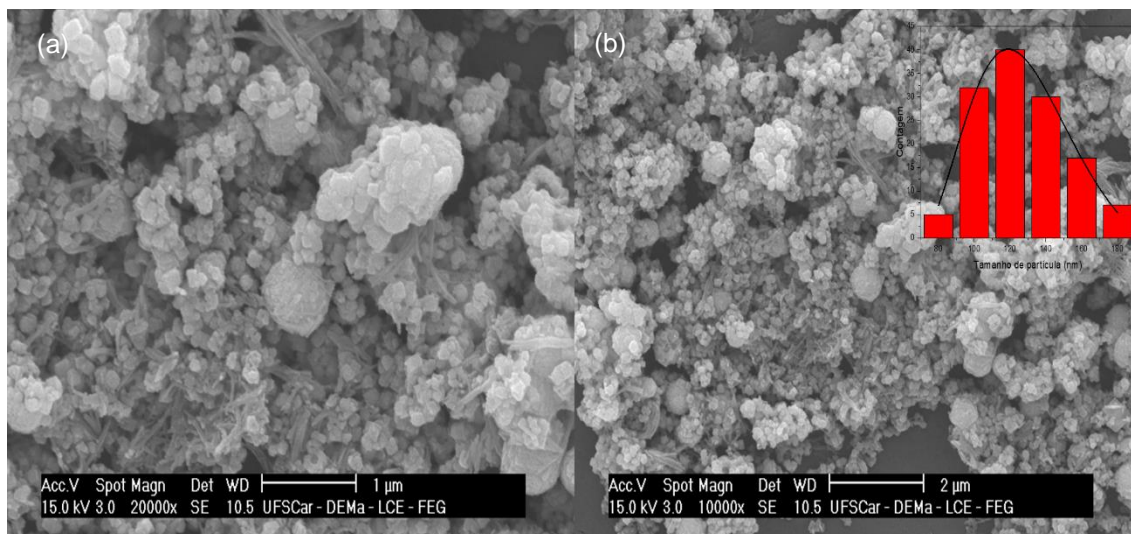


Figura 4.23: Micrografias de MEV dos pós obtidos nas condições 200°C 1h 16M (a)20000x e (b)10000x.

A partir das imagens, observou-se aglomerados de partículas com morfologia semelhante dos pós sintetizados convencionalmente e algumas partículas com formatos cúbicos, mais perceptíveis nas amostras obtidas com a concentração de NaOH de 16M. Houve também regiões aglomeradas com morfologia esférica, formado pelas partículas menores, com uma distribuição estreita de tamanho de partículas, além dos formatos de agulhas/fibras, presentes em todas as amostras e em maior quantidade na amostra 200°C 2h 16M. Esse tipo de morfologia com formação de fibras e cubos também foi reportado por Zhou *et al.* na síntese do NBT [3] e por Sentic *et al.* que estudaram a síntese do NBT por hidrotermal convencional e assistido por micro-ondas [4]. O tamanho médio aproximado das partículas das amostras sintetizadas, mediante o método hidrotermal assistido por micro-ondas, estão apresentados na Tabela 4.4. Notou-se um crescimento no tamanho das partículas em todos os parâmetros estudados na síntese desses pós. O aumento de temperatura e da concentração de NaOH exerceram uma influência semelhante no aumento do tamanho médio de partículas. Desse modo, ambos os parâmetros influenciaram significativamente na cristalização e na morfologia desses pós. Além disso, constatou-se que a energia micro-ondas utilizada para a síntese dos pós induziu

a formação de partículas menores, se comparadas aos pós obtidos pelo método hidrotermal convencional.

Tabela 4.4: Tamanho médio de partículas das amostras obtidas por hidrotermal assistido por micro-ondas.

| Amostra | Tamanho médio de partículas (nm) |
|----------------|-----------------------------------------|
| 200°C 2h 10M | 118 ± 2 |
| 200°C 2h 13M | 130 ± 4 |
| 200°C 2h 16M | 147 ± 2 |
| 180°C 2h 16M | 123 ± 2 |
| 200°C 1h 16M | 128 ± 4 |

As micrografias de MET em campo claro, o padrão de difração de área selecionada (SAED) e a distribuição do tamanho das partículas dos pós, obtidos a 200°C 2h 16M, estão apresentados na Figura 4.24 (a). Verificou-se presença de aglomerados que consistiam na sobreposição de partículas primárias com tamanho médio de 89 ± 1 nm, valor inferior ao verificado mediante análise das micrografias de MEV. Em regiões com um menor nível de aglomeração, foi possível visualizar as partículas em formatos cúbico e observou-se que também estavam presentes na amostra regiões compostas por fibras, com largura média de 17 ± 4 nm. Esses tipos de regiões com partículas mais aglomeradas e outras regiões com maior presença de fibras também foram observados por Setinc *et al.* [4] que sintetizam o NBT por meio do método hidrotermal assistido por micro-ondas em condições de síntese de 6h a 180 °C. Assim como na amostra obtida por hidrotermal convencional, o padrão de difração de área selecionada exibiu a formação de anéis contínuos, o que é característico de materiais policristalinos e nanoestruturados [88,89]. As imagens de HRTEM das áreas aglomeradas e da fibra estão apresentadas nas Figuras 4.24(b) e (c), respectivamente. Com base nas imagens, as distâncias interplanares de cada região foram analisadas e foi constatado que nas áreas aglomeradas o valor de $d=2,563\text{Å}$ era referente ao

plano cristalino (110) da fase NBT e na área de uma fibra foi identificado $d=4,023\text{\AA}$ referente ao plano cristalográfico (100) da fase BT.

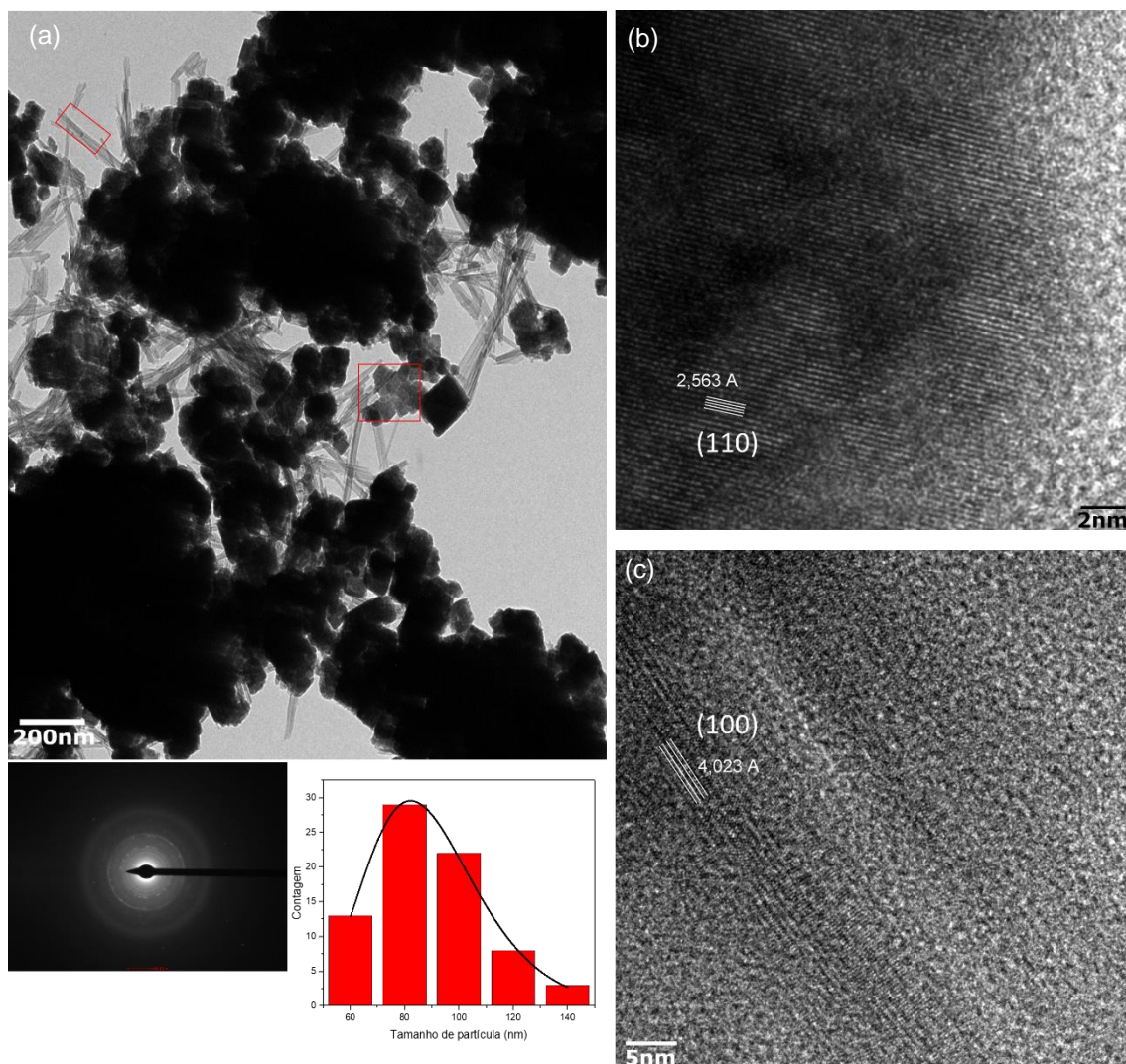


Figura 4.24: Micrograficas de MET da amostra obtida a 200°C 2h 16M em campo claro e SAED (a) Imagens de HRTEM dos aglomerados (b) e das fibras (c).

As análises de EDS realizadas nas regiões dos aglomerados e das fibras, respectivamente, realizadas no modo STEM, estão apresentadas nas figuras 4.25(a), (b) e 4.26(a), (b). As áreas nas quais foram realizadas essas análises foram identificadas nos quadros vermelhos nas figuras 4.25(a) e 4.26(a). Os espectros de energia de cada região estão exibidos nas Figuras 4.25(b) e 4.26(b). Na região dos aglomerados foram observadas intensidades expressivas dos picos de Bi, com a presença dos picos referentes ao Na e ao Ti. Os picos de

Cu estão relacionados à porta amostra em que foi realizada a análise e observou-se maior intensidade nos picos de Ti. Na área das fibras, notou-se uma maior intensidade nos picos de Ti e Ba. Esses resultados validam os de HRTEM, no quais foram identificados planos cristalinos referente ao BT na fibra e nos aglomerados planos cristalinos do NBT.

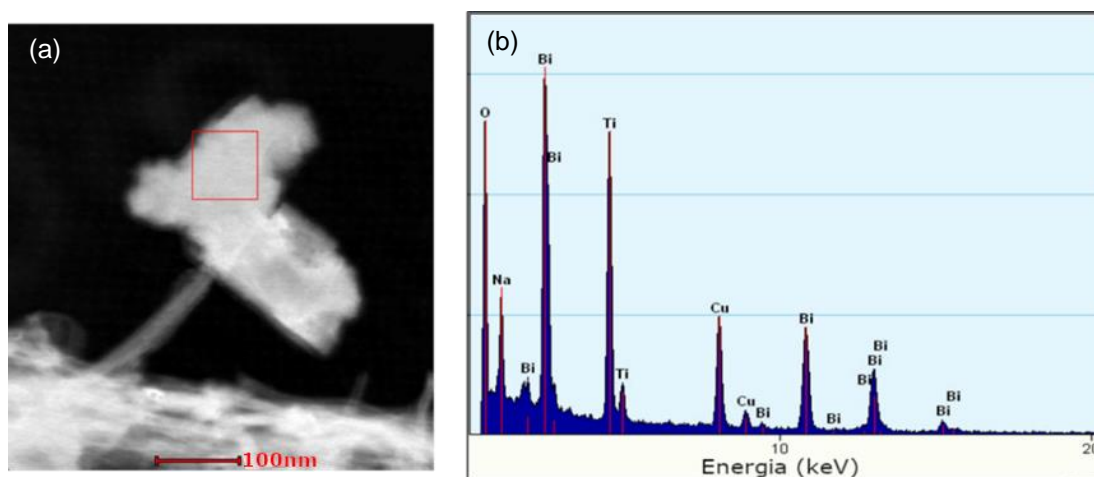


Figura 4.25: Micrografia de MET no modo STEM (a), espectro de energia dispersiva da região dos aglomerados.

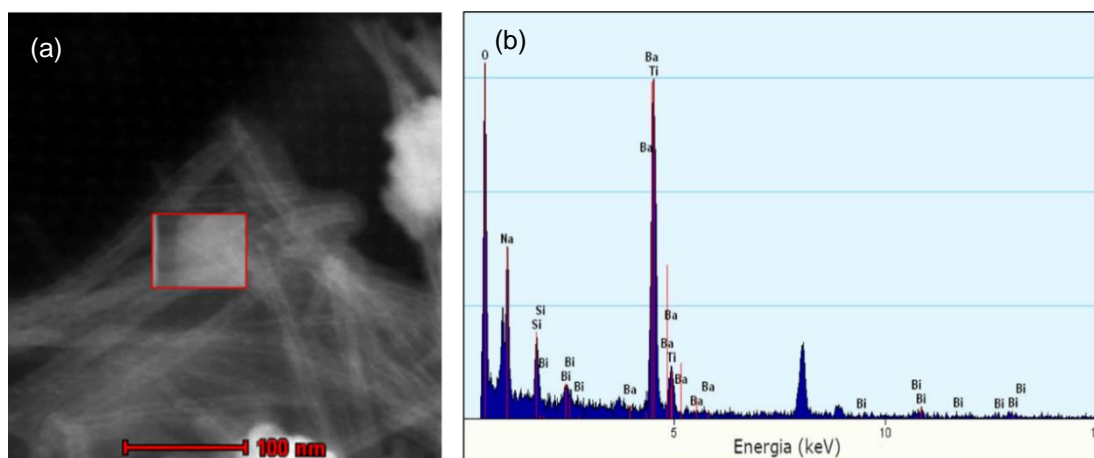


Figura 4.26: Micrografia de MET no modo STEM (a), espectro de energia dispersiva da região das fibras.

O mapeamento elemental realizado nos pós obtidos a 200°C 2h 16M, no modo de varredura STEM, com o intuito de avaliar a distribuição dos elementos na amostra está apresentado na Figura 4.27. Verificou-se grande

intensidade de bismuto na região dos aglomerados. Nessas áreas também estavam presentes, de forma uniforme, o sódio e o titânio e, além disso, foi possível observar uma pequena quantidade de bário. Na região das fibras, o titânio foi o elemento mais presente e, nessa região, também foi verificada a presença de sódio e bário. Esses resultados corroboram com as análises apresentadas anteriormente no que se refere à região dos aglomerados, os quais foram constituídos de NBT. Em relação à região em que foi realizada a análise das fibras, foi possível constatar uma presença intensa do titânio, o que levanta a hipótese de que existem fibras de TiO_2 e BT misturadas na amostra. As condições de síntese que essa amostra foi submetida favoreceram a formação de tipos diferentes de morfologias com formação de fibras de BT e de TiO_2 remanescente na mesma e aglomerados de partículas do NBT. Além disso, notou-se que, nas regiões formadas por fibras, houve uma presença significativa de Na, assim, é possível que essas fibras também sejam formadas por titanato de sódio. Essa discussão foi percorrida por Setinc *et al.* [4] que sugeriram que houve a formação de fibras de titanato de sódio na síntese do NBT em concentração alta de NaOH, utilizado como mineralizador e precursor dos íons de Na^+ , mesmo mineralizador utilizado nesta dissertação. Os autores relataram na dificuldade em identificar o titanato de sódio por DRX nas amostras, por este ser apenas uma pequena parte da amostra e por ser constituído de elementos mais leves.

Comparando com os resultados dos pós obtidos por hidrotermal convencional pode-se supor que a cristalização das amostras se deu por mecanismos diferentes ou pela mistura dos mecanismos de nucleação e crescimento observados em reações hidrotermais. Supõem-se que os pós sintetizados, por meio do método hidrotermal convencional, tenham cristalizado por nucleação-recristalização, na qual os íons de metálicos de Ba^{2+} , Bi^{3+} e Ti^{4+} foram dissolvidos no meio e nucleado e crescido fases mais estáveis para as determinadas variáveis em que o sistema foi submetido, por meio do processo de Ostwald ripening. Para os pós obtidos mediante a rota hidrotermal assistida por micro-ondas foi provável que tenha ocorrido uma mistura do mecanismo *in situ*, no qual, provavelmente, os íons de Ba^{2+} tenham sido adsorvidos nas

partículas de TiO_2 já formadas, essas exercendo o papel de núcleo estável para o crescimento da fase BT, o que explicaria a maior quantidade de fibras de TiO_2 e BT nas amostras. O outro mecanismo seria o de nucleação-recristalização, assim como no método convencional, no qual os íons de Bi^{3+} foram dissolvidos no meio e formaram núcleos estáveis que formaram a fase NBT [3,40,90].

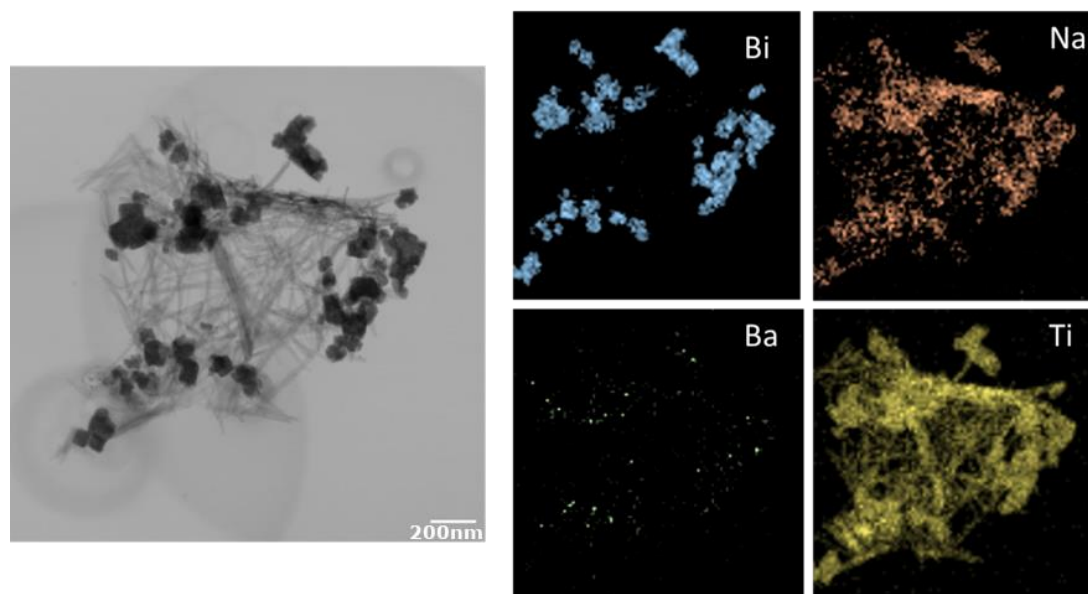


Figura 4.27: Mapeamento elemental da amostra obtida por hidrotermal assistido por micro-ondas nas condições de 200°C 2h 16M.

4.1.2.3 DSC

Na Figura 4.28 está apresentada a curva de calorimetria exploratória diferencial, DSC, da amostra nas condições 200°C 2h 16M. Foi possível observar a presença de dois picos endotérmicos, em 132°C e 265°C , nos quais o primeiro estaria relacionado à transição de fase do BT de tetragonal para cúbico [91–93] e o segundo corresponderia à transição de fase do NBT de romboédrico para tetragonal [94,95]. Esses resultados corroboram com as análises de DRX, nas quais foi constatada a presença das fases NBT e BT nas amostras obtidas pela rota hidrotermal assistida por micro-ondas. As estruturas cristalinas das fases foram representadas graficamente utilizando o programa Vesta e podem ser observadas na parte superior da Figura 4.28, na qual os cátions Bi^{3+} , Na^+ e Ba^{2+}

estão representados pelas esferas douradas, roxas e verdes, respectivamente. Os cátions de Ti^{4+} são representados pelas esferas azuis e os tetraedros de oxigênio são representados pelas esferas vermelhas.

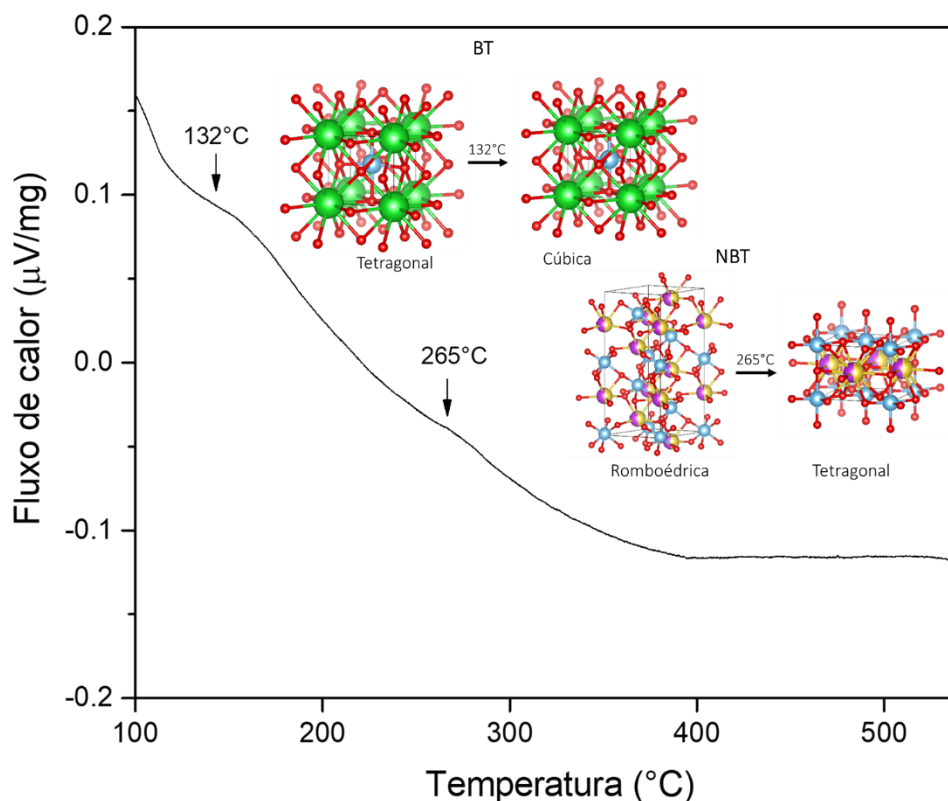


Figura 4.28: Curva de DSC da amostra obtida a $200^{\circ}C$ 2h 16M e a representação das estruturas cristalinas do BT e NBT.

4.1.2.4 Sinterização hidrotermal convencional e assistida por micro-ondas do NBT-BT6

Assim como os pós sintetizados pela síntese hidrotermal convencional, os pós obtidos pela síntese hidrotermal assistida por micro-ondas, nas condições de estudo desta pesquisa, apresentaram uma mistura das fases NBT e BT. As condições dos parâmetros estudados não foram ideais para favorecer a completa formação da solução sólida NBT-BT6 esperada, decorrente da temperatura ser limitada pelo equipamento e não ser suficiente para a

cristalização da fase desejada. Assim, como o objetivo final do projeto temático no qual está inserida esta pesquisa era o de processar dispositivos conversores de energia renováveis e magnetoelétricos, os pós foram sinterizados para verificar a formação da solução sólida NBT-BT6 e possível aplicação.

Assim, os pós das amostras 220°C 48h 16M e 200°C 2h 16M foram prensados uniaxialmente em pastilhas cilíndricas e sinterizados a 950°C por 2h a 5 °C/min. Na Figura 4.29 estão apresentados os difratogramas referentes às amostras sinterizadas. Desses resultados, constatou-se que, ao sintetizar as amostras obtidas pelos métodos hidrotermal convencional e assistido por micro-ondas, ocorreu a completa cristalização da solução sólida NBT-BT6, sem a presença de fases secundárias e com densidade relativa de 62% e 87%, respectivamente. A partir desses dados, pode-se verificar que a amostra sintetizada por hidrotermal assistida por micro-ondas apresentou uma melhor densificação. Porém, o estudo da sinterização em si foi exploratório com o excelente resultado da cristalização da fase NBT-BT6 em ambos os casos. A sinterização em si é temática de trabalhos que estão sendo desenvolvidos no laboratório.

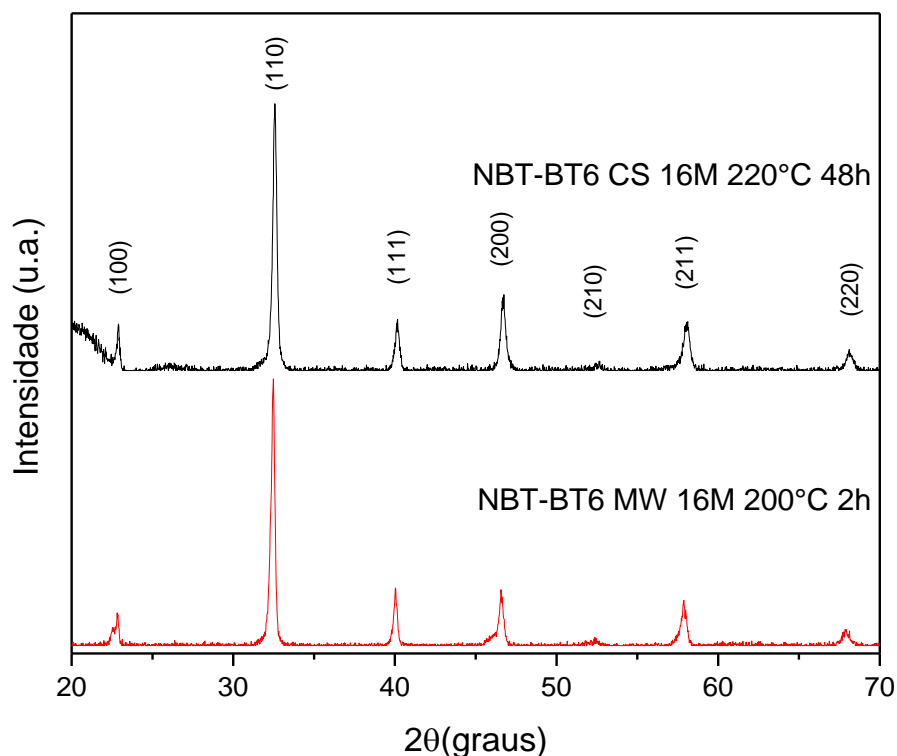


Figura 4.29: Difractogramas das amostras 220°C 48h 16M e 200°C 2h 16M sinterizadas.

Os resultados do refinamento de Rietveld, realizado no programa GSAS-II, nos difratogramas de DRX, das amostras 220°C 48h 16M e 200°C 2h 16M sinterizadas, utilizando os dados de NBT-BT com fase romboédrica (ICSD: 230439) e tetragonal (ICSD:230435) estão apresentados nas Figuras 4.30(a) e (b). Os dados experimentais das amostras sinterizadas foram representados pelas curvas azuis com o símbolo (x), os observados pela curva verde e a diferença entre esses dados (R_w) foram representados pela curva azul logo abaixo. O índice R_w apontou para a convergência do refinamento o qual, para materiais policristalinos, o valor usual para indicar uma boa convergência deve ser em torno ou menor que 10% [9]. Os picos de difração de Bragg, das fases tetragonal e romboédrica, presentes nas amostras, são representados pelas linhas verticais em diferentes cores. Por meio do refinamento, foram obtidos os valores de parâmetros de rede e a porcentagem das fases presentes nos pós sinterizados. Esses valores e os de R_w foram exibidos na Tabela 4.5. A partir do refinamento, foi constatado que as amostras sinterizadas apresentaram as fases

romboédrica e tetragonal. Dessa forma, confirmou-se a presença do contorno de fase morfotrópico para a composição de 6% de BT.

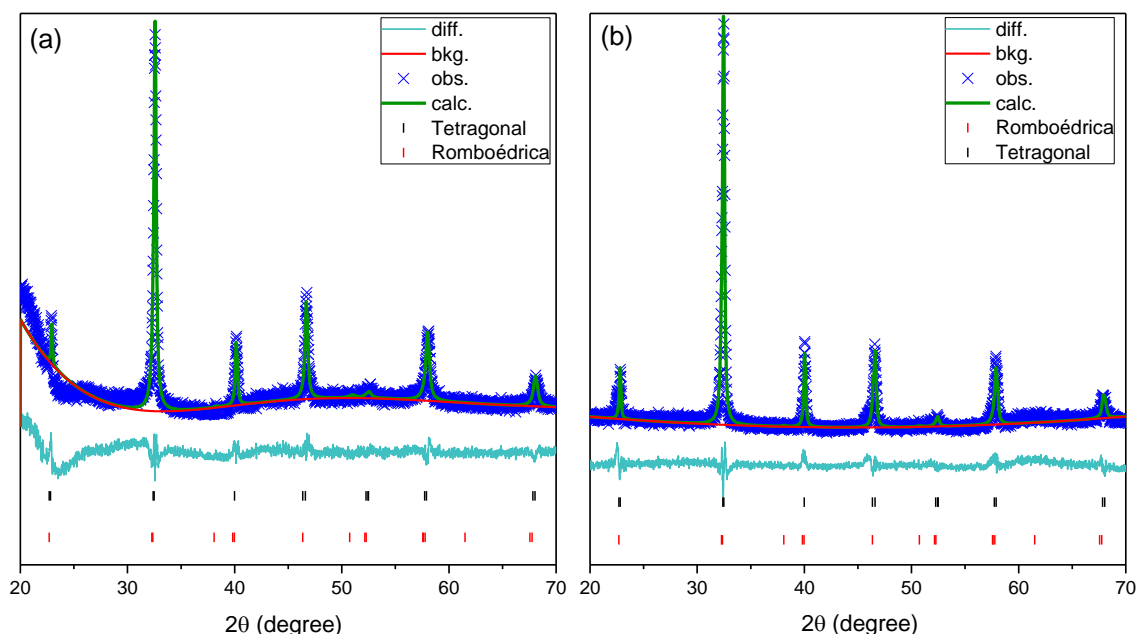


Figura 4.30: Refinamento de Rietveld do difratograma das amostras 220°C 48h 16M (a) e 200°C 2h 16M (b).

Tabela 4.5: Valores da porcentagem das fases romboédrica e tetragonal, parâmetro de rede e R_w obtidos por refinamento de Rietveld, das amostras sinterizadas 220 °C 48h 16M e 200 °C 2h 16M.

| Amostra | Romboédrica (%) | Parâmetro de rede (Å) | Tetragonal (%) | Parâmetro de rede (Å) | R_w (%) |
|------------------|-----------------|-----------------------|----------------|-----------------------|-----------|
| 220°C 48h 16M | 36,8 | a=5,531 c=13,538 | 63,2 | a=3,898 c=3,905 | 17,23 |
| 200°C 2h 16M | 43,8 | a=5,545 c=13,533 | 56,2 | a=3,897 c=3,910 | 14,79 |

Diante desses resultados, foi observada a formação da solução sólida NBT-BT6, confirmando que a temperatura e tempo de síntese foram insuficientes para a sua formação durante a síntese. Entretanto, esses valores foram muito motivadores, pois esta pesquisa fez parte do projeto Temático que visava o desenvolvimento prospectivo de protótipos de novos sensores, atuadores e

conversores de energia. Assim, a continuidade do uso de ambas as sínteses hidrotermal convencional e assistida por micro-ondas serão foco de continuidade desta pesquisa futuramente.

4.1.3 Conclusões Parciais

Diante os resultados apresentados nesta seção concluiu-se que a obtenção dos pós pelas rotas hidrotermal convencional e assistida por micro-ondas foram influenciadas pela concentração do mineralizador (NaOH), temperatura e tempo. No método convencional, foi constatado, nos perfis de DRX das amostras, a presença das fases NBT, BT e polimorfos do TiO_2 , utilizado como precursor dos íons de Ti^{4+} , sendo que os picos dessas fases do TiO_2 tenderam a decrescer com o aumento da concentração de NaOH, da temperatura e do tempo utilizado nos processos de síntese. Na amostra obtida a 220 °C 48h 16M, foram identificados, por meio das micrografias de MEV, aglomerados de partículas de formatos cúbicos com as faces mais arredondadas. Nas análises das imagens de MET em campo claro e HRTEM foi possível a identificação da presença de fibras na amostra, relacionada ao TiO_2 , remanescente da síntese e das regiões de aglomerados relacionados ao NBT e BT.

Nos pós obtidos mediante o método hidrotermal assistido por micro-ondas, foi verificada, por meio dos padrões de DRX, a presença das fases NBT, BT e TiO_2 (anatase e broquita), com ressalva para a amostra obtida a 2M 200°C 2h, na qual a fase predominante foi $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. Assim como nas amostras sintetizadas convencionalmente, os picos referentes às fases do TiO_2 diminuíram com o aumento da temperatura, tempo e concentração de NaOH aplicados nas sínteses.

Nos pós obtidos via hidrotermal assistido por micro-ondas a 200°C 2h 10M e 200°C 2h 16M, foram identificadas morfologias diferentes, como aglomerados de partículas em formatos cúbicos e fibras. Observou-se um aumento no tamanho das partículas e na quantidade de fibras com aumento de concentração do NaOH. Nas imagens de MET, da amostra 200°C 2h 16M, foi

possível visualizar melhor as fibras presentes e os formatos cúbicos das partículas. Pelas análises dos resultados de HRTEM, EDS e mapeamento elementar verificou-se que as fases BT e TiO_2 (broquita) possuíam morfologia de fibras, enquanto a fase NBT de cubo.

As amostras obtidas tanto pelo método hidrotermal convencional quanto assistida por micro-ondas, em sua maioria, apresentaram uma mistura das fases NBT e BT, com fases do TiO_2 remanescente das sínteses. Apesar de os valores de temperaturas utilizados tenham sido próximos nos dois métodos, o tempo aplicado na síntese assistida por micro-ondas foi notavelmente reduzido em comparação ao método convencional, indicando que as micro-ondas contribuíram no aceleração da cinética das reações que ocorrerem sob condições hidrotérmicas e favoreceram a formação das fases NBT e BT em um menor tempo. O que também pode ter influenciado no mecanismo *in situ* na formação das fibras, nas amostras sintetizadas por hidrotermal, assistido por micro-ondas provavelmente foram os íons de Ba^{2+} adsorvidos nas partículas de TiO_2 já formadas. Em ambos os métodos hidrotérmicos, as condições de sínteses avaliadas não foram suficientes, em termos de energia, para a completa formação da solução sólida NBT-BT6. Entretanto, foi constatado que, durante a etapa de sinterização, houve a formação da fase cristalina do NBT-BT6, pura e sem presença de fases secundárias.

4.2 Método Pechini

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados da síntese do sistema NBT-BT6 pelo método do precursor polimérico - Pechini.

4.2.1 Titulação Potenciométrica

Na Figura 4.31 está apresentada a curva de variação de pH em função da base (NH_4OH) do sistema $0,94(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3-0,06\text{BaTiO}_3$, denominada de titulação potenciométrica. Baseado na mudança da inclinação da curva foi possível observar quatro regiões. Na região 1, a curva permaneceu quase

contínua, indicando que o OH estava sendo consumido para a neutralização do ácido da solução. É importante mencionar que o citrato metálico começou a ser formado na solução inicial com a mistura dos íons metálicos, nesse caso, Bi^{3+} , Na^{1+} , Ba^{2+} e Ti^{4+} , o ácido cítrico e o etilenoglicol. A região 2, estava associada ao término da formação desse citrato e o início das reações de esterificação entre o citrato e etilenoglicol. Na região 3, indicou-se a finalização da esterificação do sistema e a estabilização dos compostos formados [96]. A saturação do sistema ocorreu com o aumento da alcalinidade da solução e foi representada na região 4. Durante o processo de alcalinização da amostra, com a adição do hidróxido de amônio, a solução se manteve transparente, sem a formação de precipitados, garantindo a reprodutibilidade e homogeneidade do sistema.

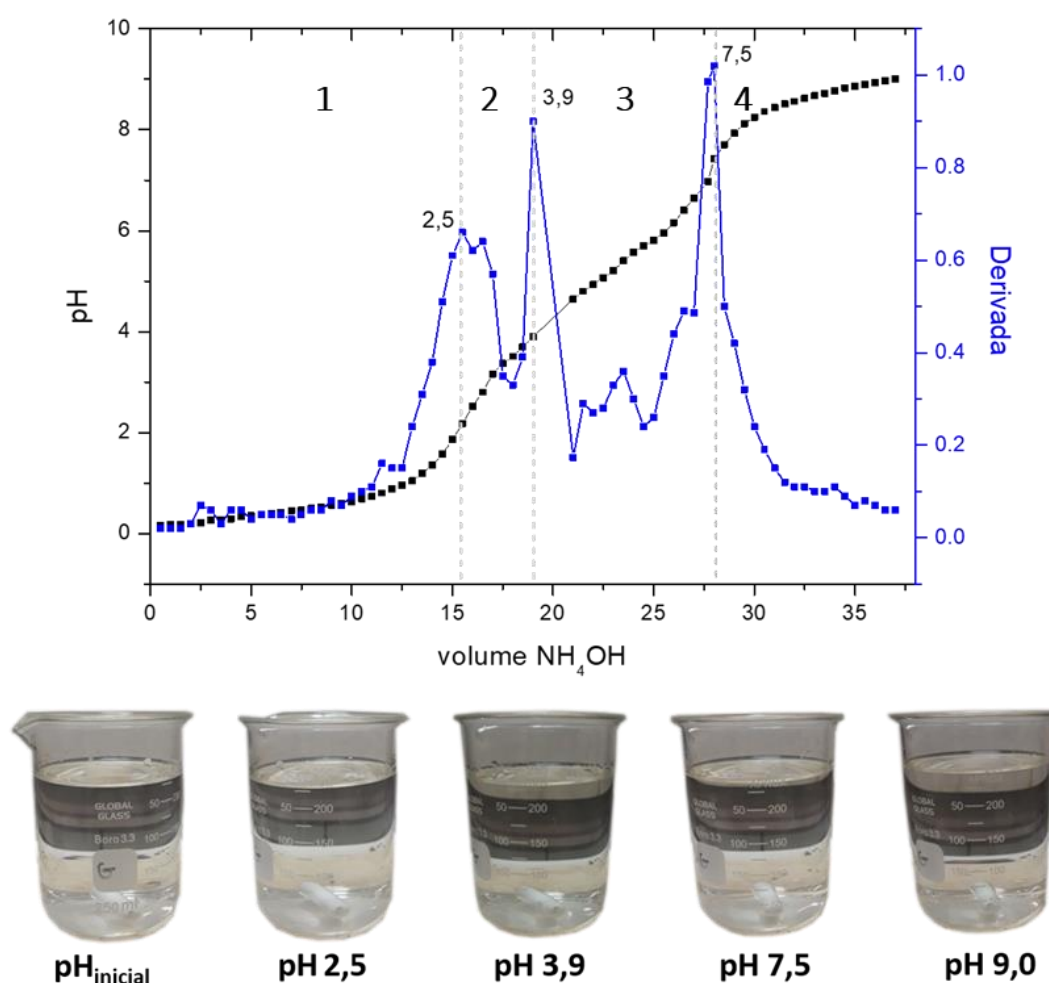


Figura 4.31: Curva de titulação potenciométrica do sistema $0,94(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3-0,06\text{BaTiO}_3$.

4.2.2 Análise Térmica

A resina desidratada foi submetida a análise térmica e as curvas de TG-DTG/DTA estão apresentadas na Figura 4.32. Foi possível observar que houve dois eventos de perda de massa na amostra. O primeiro evento pode ser atribuído a uma perda de água adsorvida ainda presente na amostra, na qual o teor de perda foi de 9.1%. O segundo evento apresentou uma perda de massa mais expressiva de aproximadamente 47% entre a temperatura de início de reação $T_{\text{onset}} = 318 \text{ }^\circ\text{C}$ e final de reação $T_{\text{endset}} = 473 \text{ }^\circ\text{C}$. Essa etapa relacionou-se principalmente à oxidação da rede de poliéster, com eliminação de CO_2 . Foi notável, por meio da curva DTG, uma taxa de oxidação-decomposição lenta, com dois máximos de reação bem definidos em $376 \text{ }^\circ\text{C}$ e $445 \text{ }^\circ\text{C}$.

Em temperaturas acima de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ o sistema não demonstrou perdas significativas de massa. Esse comportamento se assemelhou ao apresentado por Cernea *et al.* [14], no qual o gel da amostra obtida pela rota sol-gel apresentou perda de massa em duas etapas, a primeira em baixas temperaturas entre 25 e $220 \text{ }^\circ\text{C}$ que estava relacionado a evaporação de solvente e água adsorvida e na segunda etapa houve uma maior perda massa que ocorreu entre 230 e $620 \text{ }^\circ\text{C}$, associada à decomposição de matéria orgânica. Os autores observaram também a diminuição da taxa de reação entre 350 e $620 \text{ }^\circ\text{C}$, semelhante ao apresentado pela resina desidratada neste trabalho. Nos estudos de Wang *et al.* [10] e Mecardelli *et al.* [16] foram reportados dados similares de grandes perdas de massa relacionadas às decomposições da resina polimérica formada no processo de síntese. Da curva de ATD, Figura 4.32, observou-se dois picos exotérmicos, o pico mais intenso em $373 \text{ }^\circ\text{C}$ que estava associado à decomposição da malha polimérica e a maior perda de massa do material. O pico posterior, em $450 \text{ }^\circ\text{C}$, poderia estar relacionado ao início da cristalização do NBT-BT6. Com base nas curvas de TG/DTG, as temperaturas do tratamento térmico para o estudo da cristalização dos pós, foram estabelecidas em $250 \text{ }^\circ\text{C}$, $300 \text{ }^\circ\text{C}$, $400 \text{ }^\circ\text{C}$, $450 \text{ }^\circ\text{C}$, $500 \text{ }^\circ\text{C}$, $600 \text{ }^\circ\text{C}$ e $650 \text{ }^\circ\text{C}$.

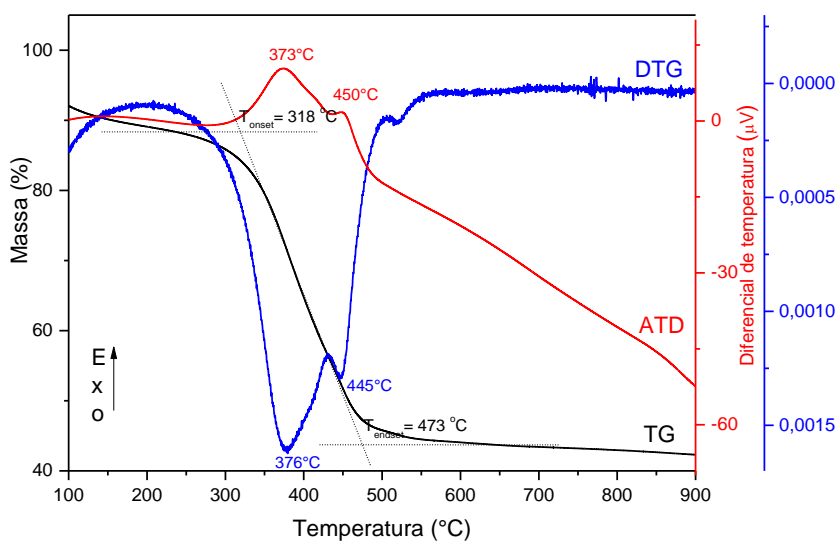


Figura 4.32: Curvas de TG, DTG e ATD da resina desidratada de NBT-BT6.

4.2.3 FTIR

Na Figura 4.33, estão exibidos os espectros de FTIR das amostras tratadas termicamente em diferentes temperaturas. Foi possível observar que nas amostras calcinadas a 250 °C, 300 °C e 400 °C, as bandas em $\sim 1639\text{ cm}^{-1}$, que poderiam estar relacionadas à vibração de alongamento assimétrica de grupos funcionais de ésteres $[\text{COO}]^-$ da resina desidratada [16]. As bandas em $\sim 2215\text{ cm}^{-1}$, que estavam presentes nas temperaturas de 250 °C até 450 °C, foram referentes à vibração de alongamento de RCO-CN, em que o R representa um radical na ligação que, nas amostras, poderiam estar relacionados à formação de nitratos de bismuto, sódio e bário durante a reação de formação do NBT-BT6. Foi evidenciado que a medida que a temperatura de tratamento térmico aumentava, essa banda diminuía de intensidade, até desaparecer em temperaturas mais elevadas, isso relaciona-se à temperatura de decomposição dos nitratos formados [97]. A banda de $\sim 828\text{ cm}^{-1}$ esteve presente em todas as amostras, sendo referente à vibração simétrica de estiramento da ligação Bi-O [85,86]. Observou-se que nas temperaturas acima de 450 °C, 500 °C, 600 °C e 650°C, as bandas em $\sim 1639\text{ cm}^{-1}$ não estavam presentes, indicando a decomposição total da fase orgânica e coincidindo com o primeiro pico exotérmico da curva de ATD da Figura 4.32. Nessas temperaturas, a presença

das bandas em $\sim 1436\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1642\text{ cm}^{-1}$ comprovaram a vibração de estiramento dos grupos octaédricos do tipo BO_6 em estruturas perovskitas representado por TiO_6 , com ligações de Ti-O ao longo do eixo C [34,86]. Esses valores se aproximaram dos relatados por Sundari *et al.* [86], com um pequeno deslocamento dos picos $\sim 1436\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1642\text{ cm}^{-1}$ para a direita, indicando que o início da cristalização do NBT-BT6 aconteceu em temperaturas próximas a 450°C , corroborando a análise de ATD sobre o segundo pico exotérmico, o qual associa-se diretamente com o início da cristalização do NBT-BT6. Na Tabela 4.6, estão apresentados os valores dos números de onda identificados nas amostras com os respectivos grupos funcionais associados.

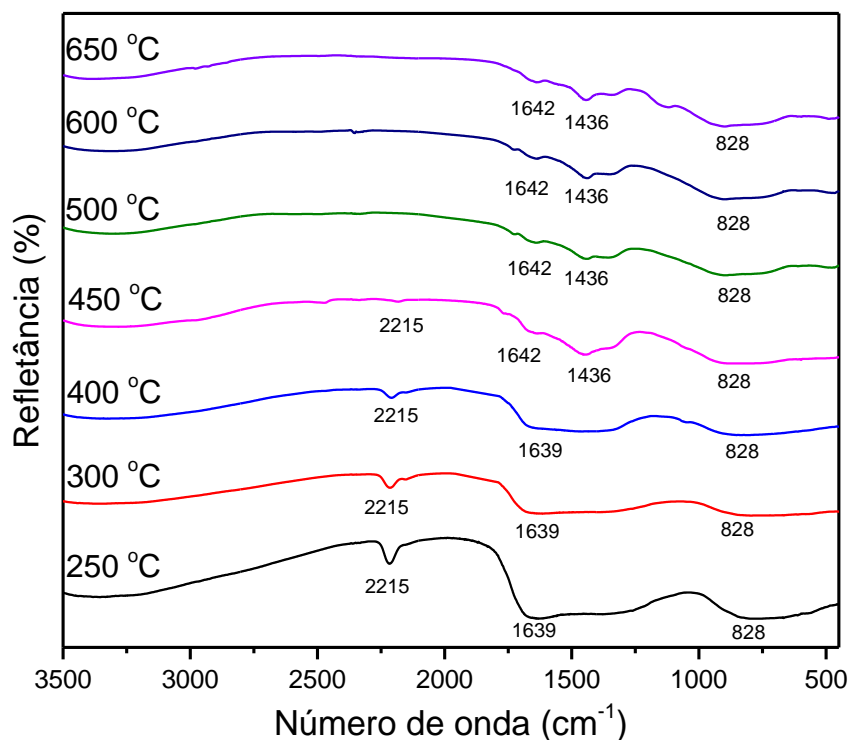


Figura 4.33: Espectro de FTIR em diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Tabela 4.6: Números de onda identificados nas amostras com grupos funcionais associados.

| Número de onda | Grupo funcional |
|------------------------|--------------------|
| ~2215 cm^{-1} | RCO·CN |
| ~1642 cm^{-1} | BO ₆ |
| ~1639 cm^{-1} | [COO] ⁻ |
| ~1436 cm^{-1} | BO ₆ |
| ~828 cm^{-1} | Bi-O |

4.2.4 Difração de raios X

A resina desidratada foi tratada termicamente em diferentes temperaturas para o estudo da cristalização do sistema NBT-BT6. Os difratogramas referentes às amostras estão apresentados na Figura 4.34.

Por meio dos perfis de DRX, foi possível observar que, entre 250°C e 400°C, a fase principal cristalizada foi Bi₂O₃ (JCPDS: 65-1209), e alguns traços de Na₂CO₃ e BaCO₃ que tiveram suas intensidades reduzidas em função do aumento da temperatura. Em 450°C, ocorreu a cristalização da fase pirocloro Bi₂Ti₂O₇ (JCPDS: 32-118) que é considerada um componente metaestável que tende a ser decompor entre 480-650 °C [98]. Além disso, nessa mesma temperatura de tratamento térmico, verificou-se o início da cristalização da fase NBT-BT6 (ICSD: 230439) com estrutura romboédrica e grupo espacial R3c em uma concentração de 65,54%. Esses dados corroboram com a análise de ATD, na qual o pico exotérmico em 450 °C está associado diretamente com o início da cristalização do NBT-BT6.

Um grande destaque nesses resultados foi que tanto a temperatura como o tempo de cristalização foram inferiores aos relatados na literatura como por Zhao *et al.* [33], onde o NBT-BT6 foi obtido pelo método de reação em estado sólido a 900 °C durante 2 horas de tratamento térmico. Nos trabalhos de Wang *et al.* [10] e, Mercadelli *et al.* [16] que utilizaram o método dos precursores poliméricos - Pechini, e obtiveram o NBT-BT6 de 500 °C. A cristalização em

temperaturas relativamente baixas, relatadas nesta pesquisa, assim como por Wang *et al.* [10] e Mercadelli *et al.* [16], mostrou a vantagem da síntese de NBT-BT mediante a rota do precursor polimérico em relação ao método de reação em estado sólido. Na amostra tratada termicamente a 450°C, também foram cristalizadas, em menor quantidade, as fases secundárias $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ e Bi_2O_3 . As amostras tratadas termicamente em 500 °C e 600 °C apresentaram uma predominância da fase NBT-BT6 com estrutura cristalina romboédrica $R3c$ (ICSD: 230439), com concentrações de 90,07 e 96,92 %, respectivamente, ainda com uma pequena presença das fases secundárias $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ e Bi_2O_3 , as quais tendem a se dissolver com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Finalmente a amostra tratada termicamente a 650°C apresentou a fase NBT-BT6, sem a presença de fases secundárias. A temperatura de cristalização em 650 °C sem fases secundárias foi significativamente mais baixa em comparação às temperaturas de cristalização do NBT-BT6 obtido por reação em sólido, reportadas nos trabalhos de Martin *et al.* [27], Swain *et al.* [28] e Zhao *et al.* [33], nos quais as temperaturas foram de 900 °C, 1000 °C e 900 °C, respectivamente. Além disso, em todos esses trabalhos citados foi necessário a etapa de moagem na síntese do NBT-BT6, o que não foi necessário neste trabalho de dissertação, com a obtenção do NBT-BT6 pelo método do precursor polimérico - Pechini. O grau de cristalinidade e os tamanhos médios de cristalitos das amostras foram calculados através da Equação 3.1, os valores estão apresentados na Tabela 4.7. Mediante os dados exibidos, foi notável que com o aumento da temperatura de tratamento térmico ocorreu um aumento no grau de cristalinidade e no tamanho médio de cristalito do NBBT.

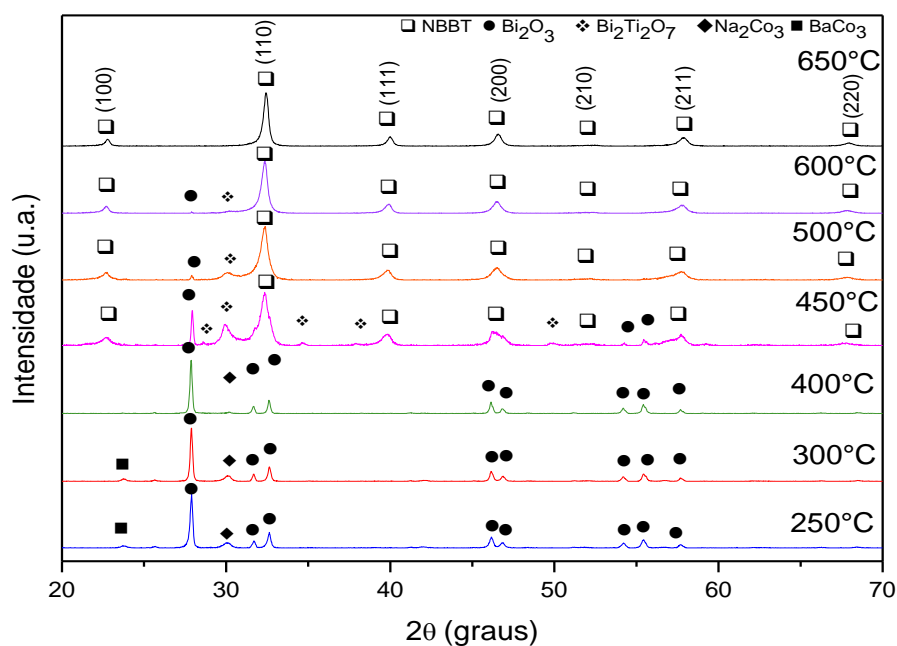


Figura 4.34: Difratogramas da resina desidratada tratada termicamente em diferentes temperaturas.

Tabela 4.7: Valores de teor de cristalização, tamanho médio de cristalito e das amostras tratadas termicamente a 450 °C, 500 °C, 600 °C e 650 °C.

| Amostra | Teor de cristalização (%) | Tamanho médio de Cristalito (nm) |
|---------|---------------------------|----------------------------------|
| 450°C | 66 | 13 |
| 500°C | 90 | 17 |
| 600°C | 97 | 20 |
| 650 °C | 100 | 21 |

Na Figura 4.35 está apresentado o refinamento de Rietveld realizado no programa GSAS-II, nos padrões de DRX das amostras de NBT-BT6 com estrutura romboédrica (ICSD: 230439) tratadas termicamente a 450°C, 500°C, 600 °C e 650 °C. Os dados experimentais foram representados pelas curvas azuis, com o símbolo (x), e os observados pela curva verde. Os picos de difração de Bragg, das fases presentes nas amostras, foram representados pelas linhas verticais em diferentes cores. As diferenças (dados residuais - R_w) entre os

dados de DRX estão logo abaixo dos experimentais e observados. Mediante o refinamento, foi possível obter os valores de parâmetros de rede e a porcentagem das fases presentes nas mesmas. Esses valores e os de R_w estão exibidos na Tabela 4.8. O índice R_w indica a convergência do refinamento para materiais policristalinos, sendo que o valor usual, para indicar uma boa convergência, deve ser em torno ou menor que 10% [9]. Do refinamento, as amostras exibem valores de grau de cristalização da perovskita, NBBT, similares aos apresentados anteriormente, os quais foram calculados mediante a equação 3.2, corroborando o valor obtido. Os valores de R_w foram abaixo de 10% em todas as amostras, indicando que em todos os perfis de DRX foi alcançada uma boa convergência. Em relação aos parâmetros de rede a e c , os valores apresentados foram similares a a e c aos que foram relatados nos trabalhos de ZHAO *et al.* [33] e MOHANTY *et al.* [99], nos quais os valores foram $a=5,532\text{Å}$, $c=13,54\text{Å}$ e $a=5,481\text{Å}$, $c=13,49\text{Å}$, respectivamente.

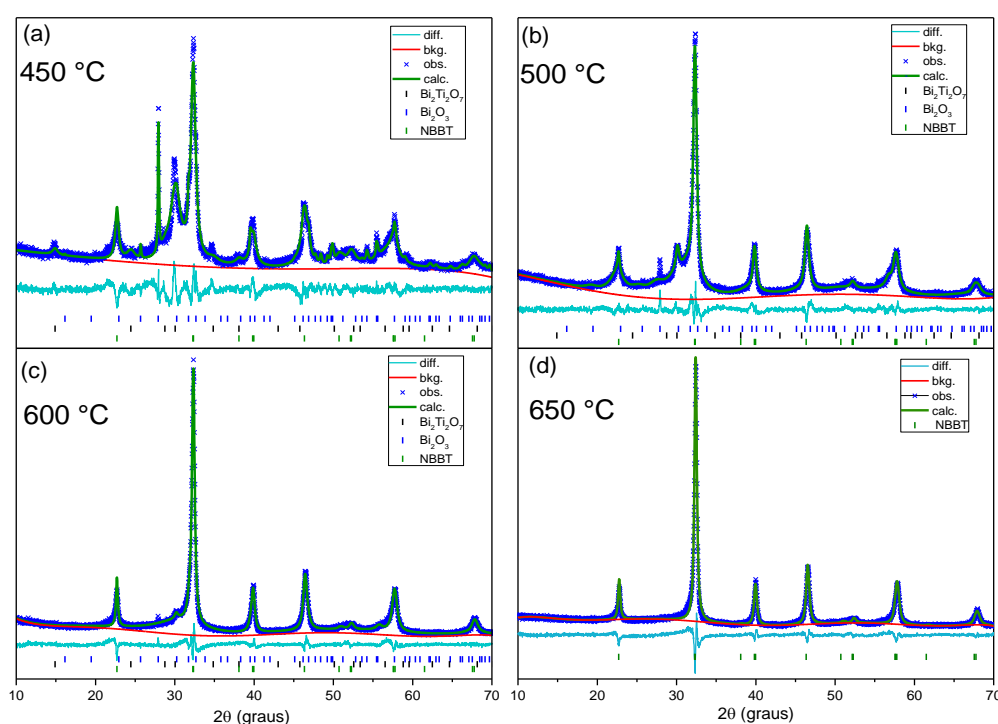


Figura 4.35: Refinamento de Rietveld dos difratogramas das amostras tratadas termicamente a 450 (a), 500 (b), 600 (c) e 650 °C (d).

Tabela 4.8: Valores de cristalização das fases, parâmetro de rede e R_w obtidos por refinamento de Rietveld, das amostras tratadas termicamente a 450 °C, 500 °C, 600 °C e 650 °C.

| Amostra | NBBT (%) | Bi₂O₃ (%) | Bi₂Ti₂O₇ (%) | Parâmetros de rede (Å) | R_w (%) |
|----------------|-----------------|----------------------------------------|------------------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| 450°C | 6,3 | 22,6 | 16,1 | a=5,529 c=13,493 | 9,43 |
| 500°C | 90,1 | 5,7 | 4,2 | a=5,536 c=13,450 | 7,17 |
| 600°C | 97,6 | 1,5 | 0,9 | a=5,541 c=13,518 | 7,71 |
| 650 °C | 100 | 0 | 0 | a=5,507 c=13,531 | 9,27 |

Na Figura 4.36, está apresentado o refinamento de Rietveld realizado no programa GSAS-II, no padrão de DRX da amostra de NBT-BT6 com fase romboédrica (ICSD: 230439) e tetragonal (ICSD:230435), tratada termicamente a 650°C. Por meio do refinamento, obtiveram-se os valores de parâmetros de rede e a porcentagem das fases presentes na mesma, os quais estão dispostos, com o valor de R_w , na Tabela 4.9. Além disso, foi possível obter as posições atômicas de cada estrutura cristalina presente na amostra, Tabela 4.10, as quais foram simuladas com o programa Vesta e estão apresentadas na Figura 4.37. A partir desses dados, foi constatado a presença de ambas as estruturas cristalinas na amostra tratada termicamente a 650°C, indicando que essa apresenta o contorno de fase morfotrópico, no qual houve uma coexistência da fase romboédrica e tetragonal. Além disso, observou-se que houve uma boa convergência do refinamento.

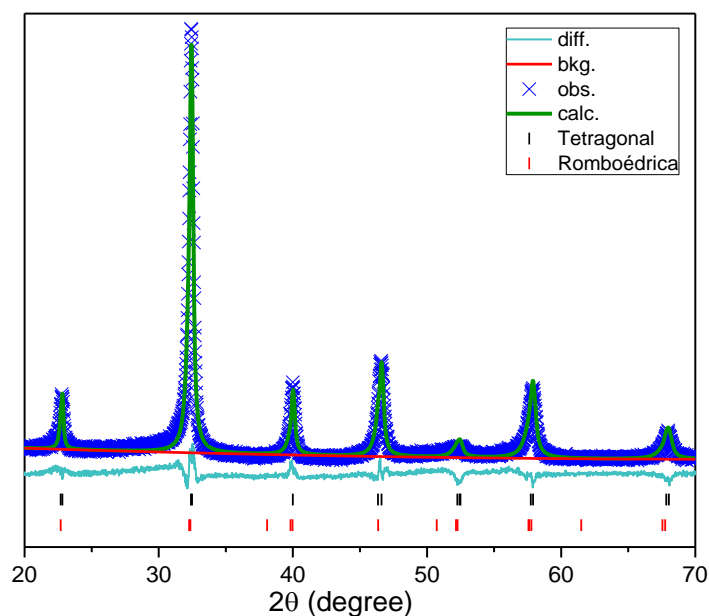


Figura 4.36: Refinamento de Rietveld do difratograma da amostra tratada termicamente a 650°C.

Tabela 4.9: Valores da porcentagem das fases romboédrica e tetragonal, parâmetro de rede e R_w obtidos por refinamento de Rietveld da amostra tratada termicamente 650 °C.

| Amostra | Romboédrica (%) | Parâmetro de rede (Å) | Tetragonal (%) | Parâmetro de rede (Å) | R_w (%) |
|---------|-----------------|-----------------------|----------------|-----------------------|-----------|
| 650 °C | 44,1 | a=5,543 c=13,579 | 55,9 | a=3,899 c=3,914 | 10,62 |

Tabela 4.10: Posições atômicas obtidas por refinamento de Rietveld da amostra tratada termicamente 650°C.

| Amostra | Estrutura | Átomo | x | y | z | Ocupância |
|---------|-------------|-------|--------|--------|---------|-----------|
| 650°C | Romboédrica | Bi | 0,0000 | 0,0000 | 0,2317 | 0,47 |
| | | Na | 0,0000 | 0,0000 | 0,2317 | 0,47 |
| | | Ba | 0,0000 | 0,0000 | 0,2317 | 0,06 |
| | | Ti | 0,0000 | 0,0000 | 0,0022 | 1 |
| | | O | 0,1528 | 0,2831 | 0,0361 | 1 |
| | | Bi | 0,0000 | 0,0000 | -0,1751 | 0,47 |

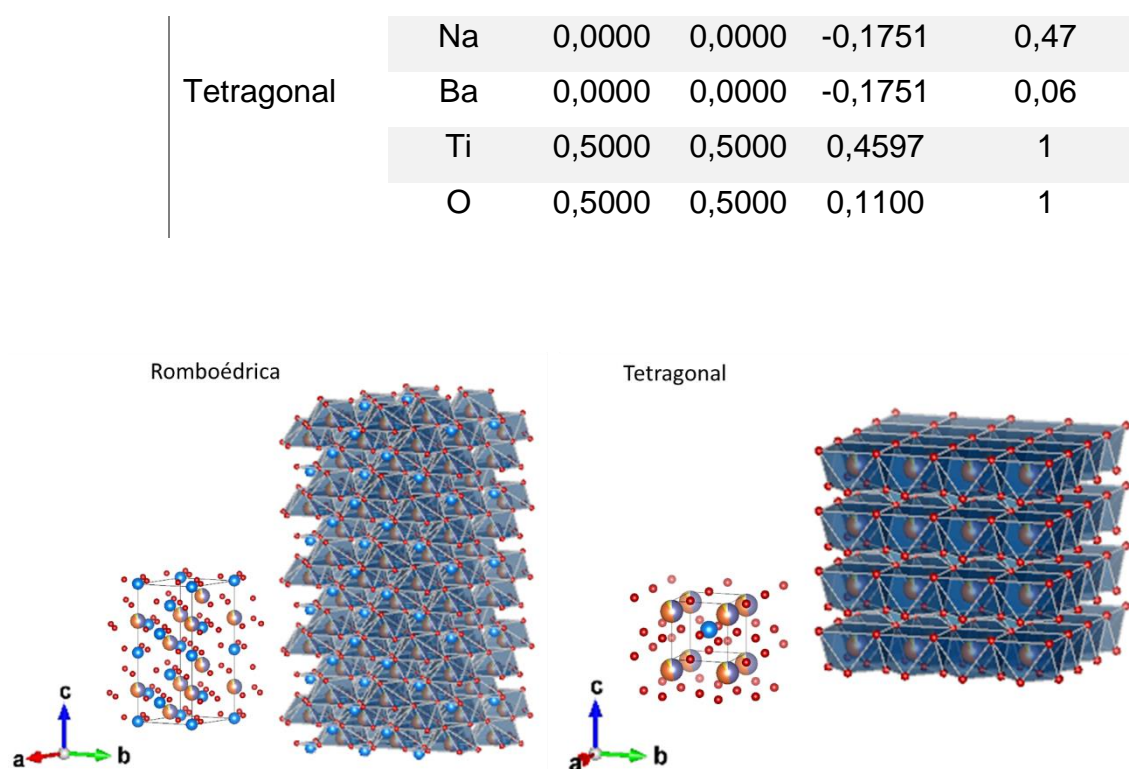


Figura 4.37: Estruturas romboédrica e tetragonal do NBT-BT6 simuladas no programa VESTA com os dados obtidos no refinamento. Os cátions Bi^{3+} , Na^+ e Ba^{2+} são representados pelas esferas laranjas, roxas e amarelas, respectivamente. Os cátions de Ti^{4+} são representados pelas esferas azuis e os tetraedros de oxigênio são representados pelas esferas vermelhas.

4.2.5 Análise Morfológica

Nas Figuras 4.38 e 4.39 estão apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos pós do sistema $0,94(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3-0,06\text{BaTiO}_3$ (NBT-BT6), tratados termicamente em $450\text{ }^\circ\text{C}$ e $500\text{ }^\circ\text{C}$, $600\text{ }^\circ\text{C}$ e $650\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Em todas as amostras, os pós apresentaram a formação de aglomerados moles, facilmente pulverizáveis, formados por partículas primárias nanométricas com tamanho médio entre 50 e 100nm. Esse tipo de morfologia é típico do método dos precursores poliméricos, advinda da decomposição térmica da rede polimérica formada durante a síntese. Esse tipo de morfologia também foi verificada nos estudos de Mercadelli *et al.* [13,16] e Cernea *et al.* [15] na síntese do NBT-BT pelo método sol-gel. Das micrografias,

foi possível observar que a amostra tratada termicamente em 450 °C apresentou aglomerados de partículas primárias menores, se comparada a amostra tratada termicamente em 650 °C, evidenciando a influência da temperatura de tratamento térmico no crescimento de partículas do NBT-BT6.

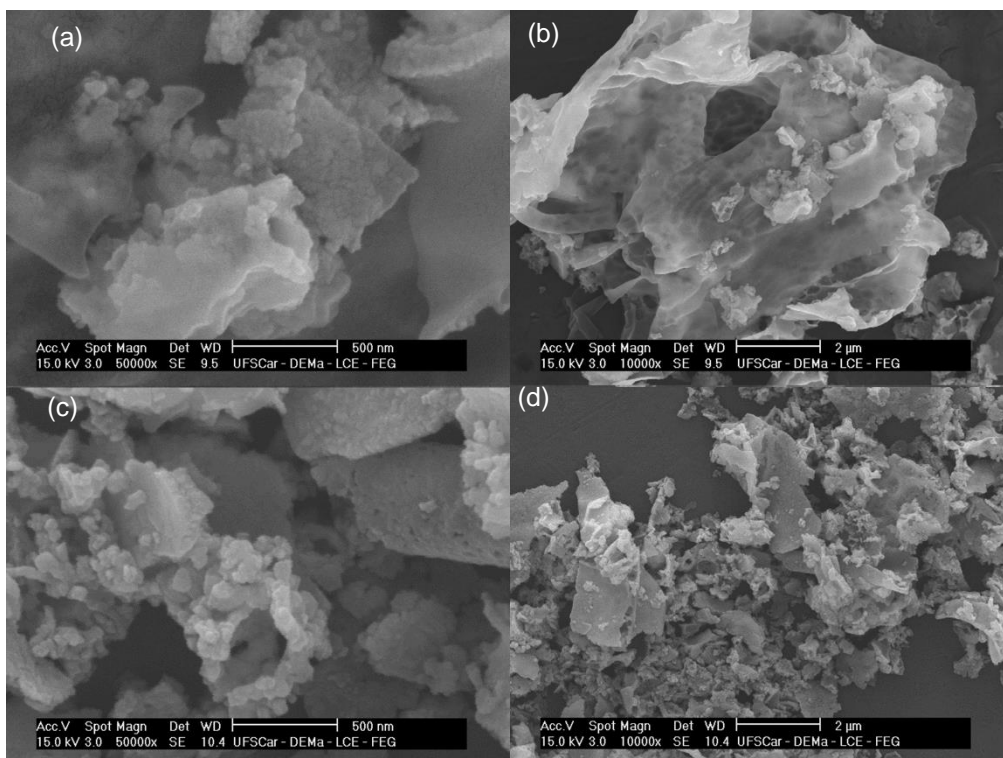


Figura 4.38: Micrografias de MEV dos pós de NBT-BT6 tratados termicamente a 450°C (a)50000x, (b)10000x, e a 500°C (c)50000x e (d)10000x.

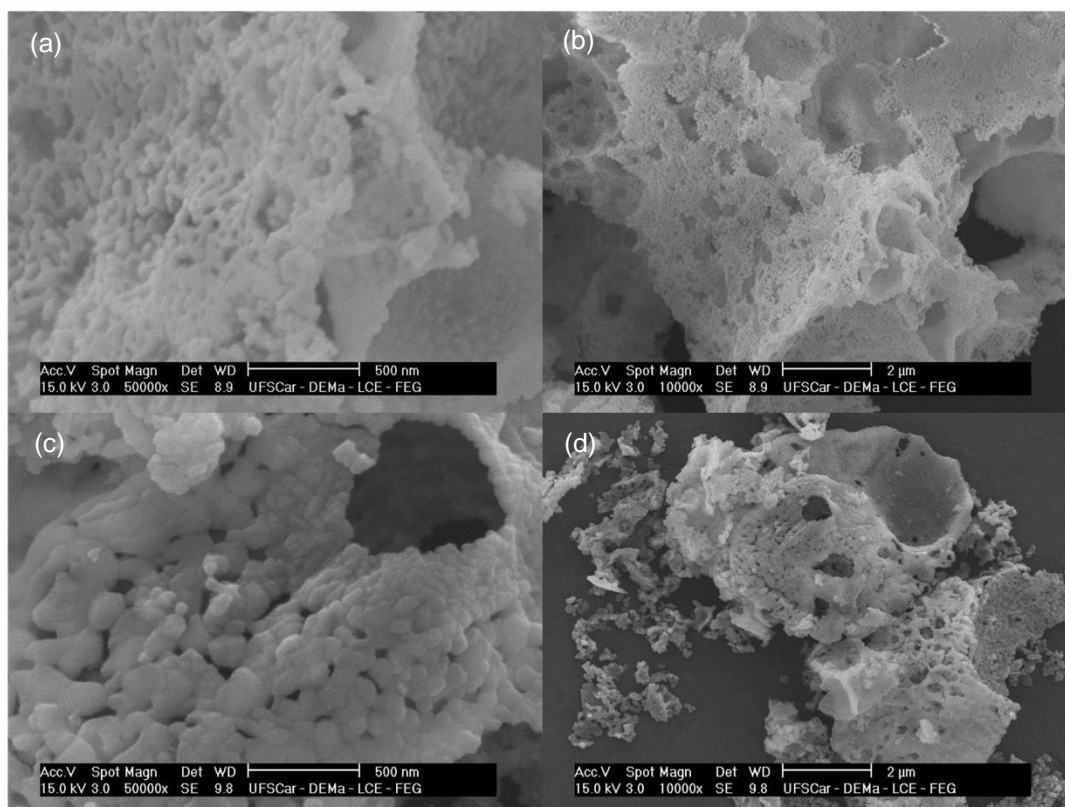


Figura 4.39: Micrografias de MEV dos pós de NBT-BT6 tratados termicamente a 600°C (a)50000x, (b)10000x, e a 650°C (c)50000x e (d)10000x.

As micrografias de microscopia eletrônica de transmissão (MET) em campo claro e campo escuro, com padrão de difração de elétrons de área selecionada e HRTEM, da amostra tratada termicamente a 600°C estão apresentadas nas Figuras 4.40(a), (b), (c) e (d). Ficou evidente a presença de aglomerados moles com partículas primárias na escala nanométrica, corroborando com a morfologia observada nas micrografias de MEV (Figura 4.39). As partículas possuem um tamanho médio de 55 ± 1 nm, sendo que os tamanhos das partículas foram medidos utilizando o programa ImageJ e observou-se uma distribuição estreita e uniforme. No padrão SAED, verificou-se a formação de anéis, característicos de amostras policristalinas e nanoestruturadas [88,89]. Nos trabalhos de Cernea *et al.* [14,15] foram observadas regiões aglomeradas constituídas de partículas nanométricas em amostras tratadas termicamente a 600°C, nos padrões de SAED também foram verificados a presença de anéis. Mediante as imagens de HRTEM, foi possível

obter os valores das distâncias interplanares, em ambas as imagens, de regiões diferentes da amostra. Foram identificadas as distâncias de 2,533Å e 2,520Å que foram referentes ao plano cristalino (110) da fase NBT-BT.

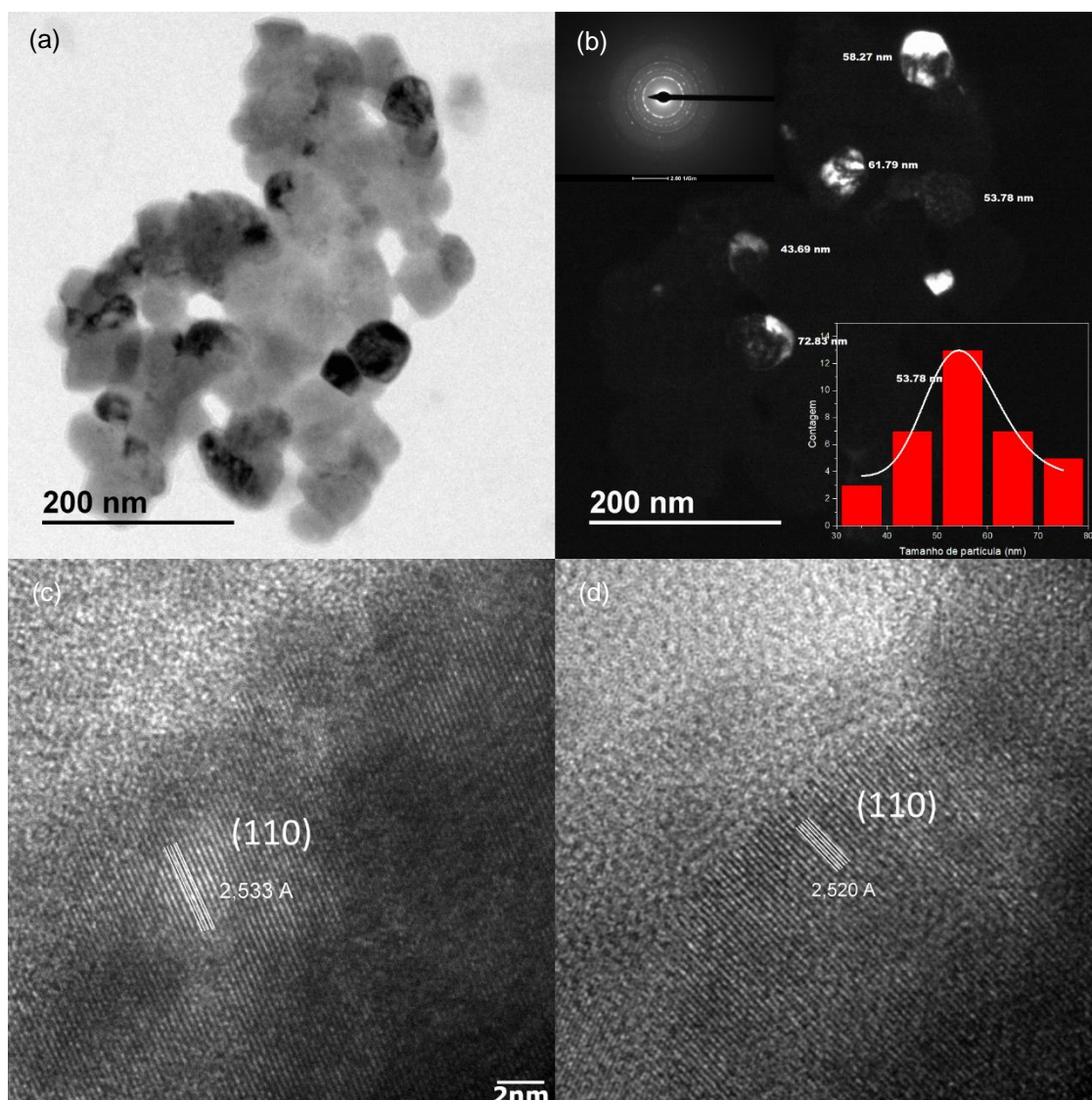


Figura 4.40: Micrografias de MET em campo claro (a) e campo escuro (b), HRTEM (c) e (d) da amostra de NBBT tratada termicamente a 600°C.

4.2.6 Espectroscopia Raman

Os espectros de Raman das amostras sintetizadas pelo método do precursor polimérico - Pechini, tratadas termicamente a 450 °C e 600 °C estão

apresentados na Figura 4.41. No espectro da amostra de NBT-BT6 calcinada a 450 °C não foi possível observar picos definidos relacionados a algum modo de Raman. No espectro da amostra calcinada a 600 °C, foi observado bandas definidas, mas com algumas sobreposições de picos. Para uma melhor análise, foi realizada uma deconvolução, pela equação de Lorentz, nos picos dos espectros, utilizando o programa OriginPro 2016, apresentados na Figura 4.41 (a) e (b). Foi notável que houve uma maior quantidade de picos na amostra de 600 °C que pode estar relacionado a melhor definição das bandas no espectro, devido a maior teor de cristalização da amostra. Na amostra de 450 °C, foram observadas cinco bandas, localizadas em 78, 131, 238, 568 e 813 cm^{-1} . Na amostra tratada termicamente a 600 °C foram observadas oito bandas, em 64, 111, 144, 272, 526, 599, 777 e 856 cm^{-1} . As bandas largas dos espectros podem estar relacionadas à desordem causada no sítio A, devido a inserção do íon de Ba^{2+} na estrutura do NBT.

Na região entre 60 e 150 cm^{-1} , as bandas representaram duas vibrações em ambas as amostras que, geralmente, ocorrem no sítio A que envolvem os íons Bi^{3+} e Na^{1+} da estrutura perovskita do NBBT. As as bandas em 78 cm^{-1} e 131 cm^{-1} da amostra de 450°C e as bandas 64 cm^{-1} e 144 cm^{-1} da amostra de 600°C representam as vibrações de Bi-O e Na-O, respectivamente. Foi notável que houve um deslocamento nas bandas da amostra pós tratada termicamente a 600°C, isso se deve ao pico referente à vibração de Ba-O em 111 cm^{-1} que envolve os íons de Ba^{2+} , os quais causam distorções na célula unitária do NBT [5,99].

A banda em 238 cm^{-1} no pó calcinado a 450°C e a banda em 272 cm^{-1} no pó calcinado a 600°C foram atribuídas a vibração assimétrica Ti-O dos grupos octaédricos TiO_6 que poderiam ser observados em perovskitas. Em 568 cm^{-1} , na amostra de 450°C, a banda estava relacionada, principalmente, à vibração de deslocamentos de oxigênio que pode ocorrer nos octaedros de TiO_6 . As bandas sobrepostas 526 e 599 cm^{-1} , da amostra de 600°C, também foram referentes a esses deslocamentos de oxigênio. A região compreendida entre 770 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} , de ambas as amostras, apresentou picos de baixa intensidade que foram referentes às vacâncias de oxigênio [5,95,100,101]. O resultado da

amostra tratada termicamente a 600°C assemelhou-se aos obtidos por SAYYAD *et al.* [5], MOHANTY *et al.* [99] e ROUT *et al.* [95] que reportaram estudos com a mesma composição de 6% .

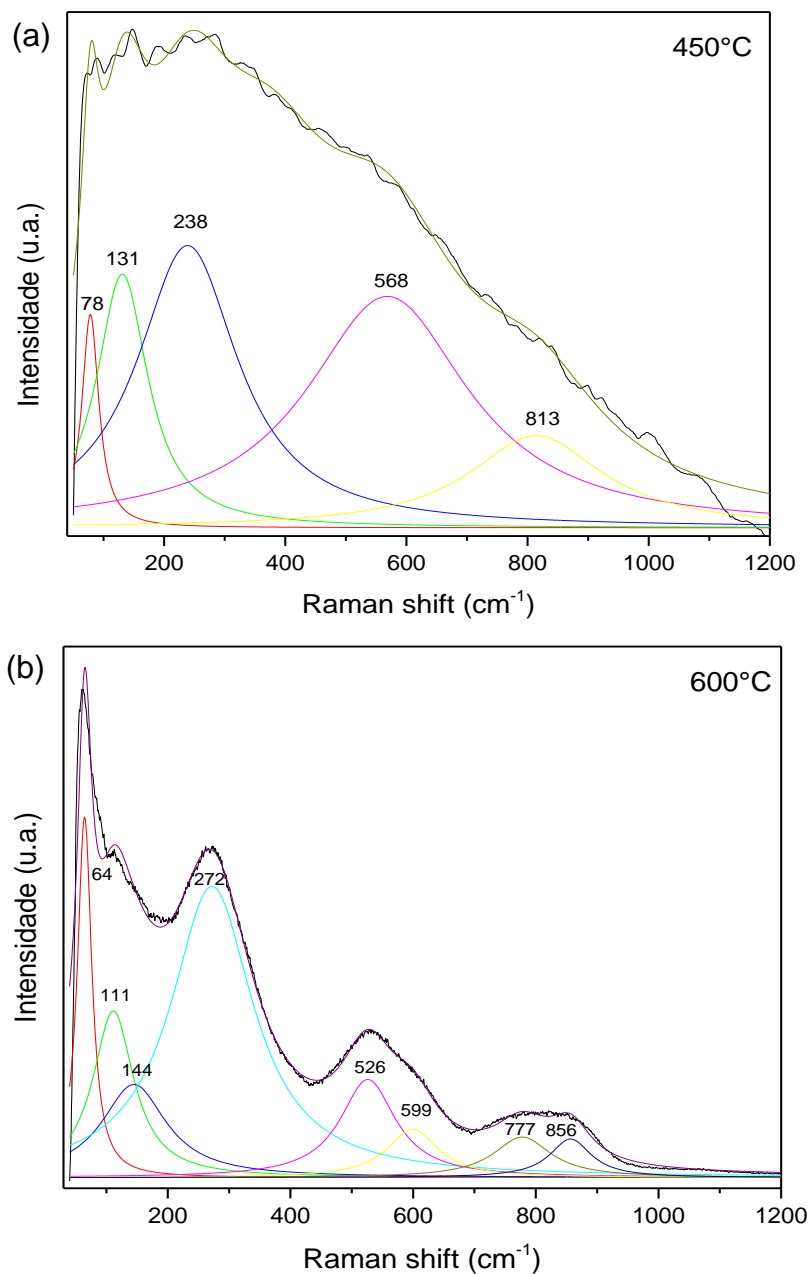


Figura 4.41: Espectros de Raman deconvoluídos das amostras calcinadas a 450 °C(a) e 600 °C (b).

4.2.7 DSC

A curva de calorimetria exploratória diferencial, DSC, da amostra tratada termicamente a 600 °C é exibida na Figura 4.42. Notou-se a presença de dois picos endotérmicos, em 260 °C e 520 °C, os quais estiveram relacionados às transições de fase do NBT-BT. O NBT e NBT-BT sofreram transições de fase na faixa de 260 °C-320 °C, uma mudança da fase ferroelétrica romboédrica para a fase ferroelétrica tetragonal. Na composição 6% BT, houve uma coexistência dessas fases na faixa de temperatura citada, sendo atribuído a presença de um contorno de fase morfotrópico (MPB), do sistema livre de chumbo $0.94(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3$. Entre 520-540°C houve uma transição da fase tetragonal para a fase cúbica paraelétrica [94,95,102]. Essas fases foram representadas graficamente utilizando o programa Vesta e podem ser observadas na parte superior da Figura 4.42, na qual os cátions Bi^{3+} , Na^+ e Ba^{2+} estão representados pelas esferas douradas, roxas e verdes, respectivamente. Os cátions de Ti^{4+} são representados pelas esferas azuis e os tetraedros de oxigênio são representados pelas esferas vermelhas.

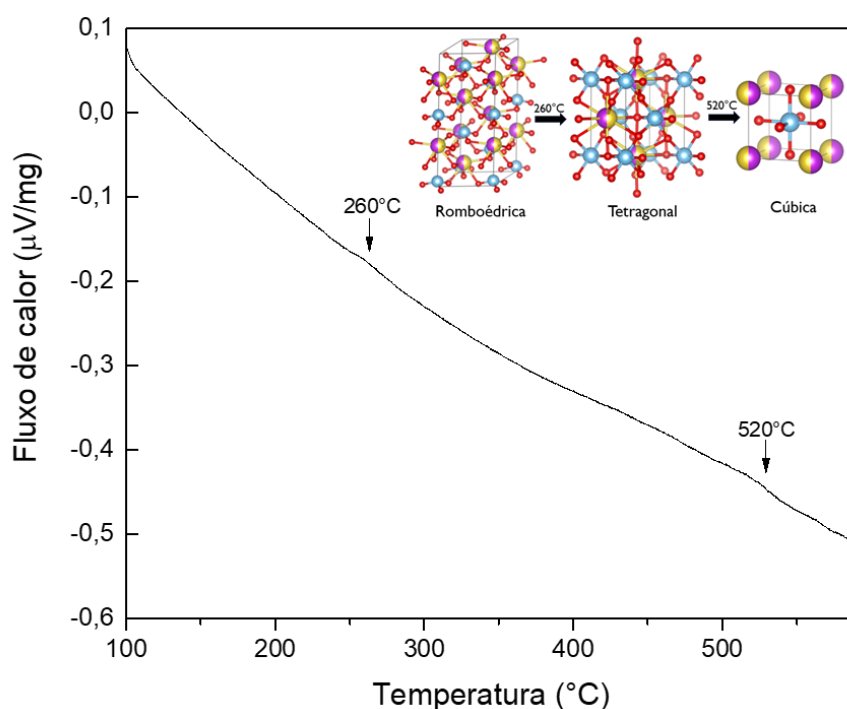


Figura 4.42: Curva de DSC da amostra tratada termicamente a 600°C.

4.2.8 Conclusões Parciais

Baseado nos resultados expostos nessa seção, nanopós do sistema $0.94(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3$ (NBT-BT6) foram obtidos satisfatoriamente pela rota do precursor polimérico (Pechini) em temperatura de início de cristalização de 450°C , menor temperatura reportada na literatura utilizando esse método, alcançando um teor de cristalização maior que 60%. Os pós foram tratados termicamente em temperaturas mais elevadas, apresentando um maior teor de cristalização, mantendo a escala nanométrica dos pós. Em 650°C , foi possível obter nanopós de NBT-BT6 sem a presença de fases secundárias. As amostras tratadas termicamente a 450°C , 500°C , 600°C e 650°C exibiram aglomerados de pós nanométricos com uma distribuição estreita e uniforme de partículas. A última, exibiu aglomerados maiores de partículas, evidenciando a influência exercida pela temperatura no crescimento desses pós. Os espectros de Raman apresentaram bandas de vibração características de uma perovskita, exibindo as bandas dos sítios A, correspondendo aos íons constituintes do NBT-BT6. Na análise de DSC, os pós apresentaram transformações de fases em 260°C que esteve dentro da faixa de temperaturas correspondentes à transformação de romboédrica para a tetragonal que, na concentração de 6% de BaTiO_3 , indicou a coexistência de ambas as fases, confirmando a presença do MPB.

5 CONCLUSÕES

A obtenção do sistema nanoestruturado livre de chumbo ($\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}$) $_{0,94}\text{Ba}_{0,06}\text{TiO}_3$ (NBT-BT6), via rotas químicas, foi avaliada. Nos pós obtidos sob condições hidrotermais, tanto convencionalmente como assistido por micro-ondas, foram identificadas a presença das fases NBT e BT e as fases anatase e broquita, fases polimórficas remanescentes do TiO_2 após a síntese. Observou-se que com a variação da concentração de NaOH, temperatura e tempo houve um decréscimo na intensidade dos picos relacionados ao TiO_2 e nos picos principais de BT em relação aos picos do NBT.

As amostras que apresentaram resultados mais satisfatórios foram as 220 °C 48h 16M e 200 °C 2h 16M, sintetizadas pelas rotas hidrotermal convencional e assistida por micro-ondas, respectivamente. Os pós obtidos por hidrotermal convencional não apresentaram diferença significativa de tamanho de cristalito entre as fases NBT e BT, enquanto os pós sintetizados pela rota hidrotermal assistido por micro-ondas exibiram diferença significativa de tamanho entre ambas as fases NBT e BT, sendo a última com maior tamanho médio de cristalito.

Partículas em formatos cúbicos e fibras foram formadas em ambos os métodos de síntese. Os pós obtidos mediante o método hidrotermal assistido por micro-ondas apresentaram menores tamanho médio de partículas e maior quantidade de fibras. Além disso, a aplicação da energia de micro-ondas no sistema promoveu a aceleração da formação das fases NBT e BT, acarretando uma diminuição do tempo de síntese de 96%, se comparado aos pós sintetizados pela rota hidrotermal convencional. As amostras 220°C 48h 16M (convencional) e 200°C 2h 16M (micro-ondas), após sinterização a 900 °C, durante 2 horas apresentaram a fase NBT-BT6 sem a presença de fases secundárias.

Nas amostras sintetizadas pelo método do precursor polimérico (Pechini), a fase NBT-BT6 foi obtida a 650°C sem a presença de fases secundárias. Mediante às análises de DSC, constatou-se a transformação de fase, a 260 °C, de romboédrica para a tetragonal para a formação da solução sólida NBT-BT6, indicando a presença do contorno de fase morfotrópico.

Assim, em relação à obtenção dos nanopós do sistema $0,94(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3-0,06\text{BaTiO}_3$ (NBT-BT6), esses foram obtidos satisfatoriamente pela rota dos precursores poliméricos - Pechini, com início de cristalização em $450\text{ }^\circ\text{C}$, menor temperatura reportada na literatura. Enquanto, que as rotas, hidrotermal convencional e assistida por micro-ondas, a fase NBT-BT6 foi obtida após a sinterização dos pós a $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Avaliar outros parâmetros de síntese para o método do precursor polimérico - Pechini, como tempo de tratamento térmico;
- Estudar a síntese do NBT-BT6 pelo método do precursor polimérico – Pechini utilizando a energia de micro-ondas na etapa de evaporação do solvente e polimerização;
- Sinterizar os pós obtidos pelos métodos, hidrotermal convencional, hidrotermal assistido por micro-ondas e método do precursor polimérico – Pechini;
- Avaliar as propriedades piezoelétricas e dielétricas do NBT-BT6.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ZHOU, X. et al. Enhanced piezoresponse and electric field induced relaxor-ferroelectric phase transition in NBT-0.06BT ceramic prepared from hydrothermally synthesized nanoparticles. **Ceramics International**, v. 42, n. 16, p. 18631–18640, 2016.
- [2] CHENG, C. et al. Controllable synthesis and growth mechanism of lead free bismuth sodium titanate nanowires. **Ceramics International**, v. 43, n. 15, p. 11580–11587, 2017.
- [3] ZHOU, X. et al. Morphology control and piezoelectric response of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ synthesized via a hydrothermal method. **CrystEngComm**, v. 18, n. 8, p. 1302–1310, 2016.
- [4] ŠETINC, T. et al. Hydrothermal synthesis of nanosized $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 11, p. 3793–3799, 2011.
- [5] SAYYAD, S.; ACHARYA, S. Low temperature synthesis of complex solid solution $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ system: BT induced structural and dielectric anomalies in NBT. **Ferroelectrics**, v. 537, n. 1, p. 112–132, 2018.
- [6] NARENDRA BABU, S. et al. Magnetoelectric response in lead-free multiferroic $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ composites. **Journal of Applied Physics**, v. 109, n. 7, p. 107–110, 2011.
- [7] SRINIVAS, A. et al. Observation of direct and indirect magnetoelectricity in lead free ferroelectric $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3)$ -magnetostrictive $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)$ particulate composite. **Applied Physics Letters**, v. 101, n. 8, p. 0–5, 2012.
- [8] THAKUR, M. et al. Magnetoelectric effect in lead free piezoelectric $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ -modified CFO based magnetostrictive $(\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_{1.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_4)$ particulate nanocomposite prepared by sol-gel method. **Journal of Magnetism**

and Magnetic Materials, v. 426, n. 3, p. 753–756, 2017.

[9] PERDOMO, C. P. F. **SÍNTESE IN SITU PELO MÉTODO PECHINI E SINTERIZAÇÃO POR MÉTODOS NÃO CONVENCIONAIS DE COMPÓSITOS MAGNETOELÉTRICOS PARTICULADOS**. 2015. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS. 2015.

[10] WANG, H. et al. Effects of ball milling on microstructure and electrical properties of sol-gel derived $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ piezoelectric ceramics. **Materials and Design**, v. 31, n. 9, p. 4403–4407, 2010.

[11] GE, W. et al. Electric field dependent phase stability and structurally bridging orthorhombic phase in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ -x%BaTiO₃ crystals near the MPB. **Solid State Communications**, v. 151, n. 1, p. 71–74, 2011.

[12] KIM, B. H. et al. Electrical properties of $(1 - x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ -xBaTiO₃ synthesized by emulsion method. **Ceramics International**, v. 33, n. 3, p. 447–452, 2007.

[13] MERCADELLI, E. et al. Influence of the synthesis route on the properties of BNBT ceramics. **Processing and Application of Ceramics**, v. 3, n. 1–2, p. 73–78, 2009.

[14] CERNEA, M. et al. Sol-gel synthesis and characterization of BaTiO₃-doped $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ piezoelectric ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 490, n. 1–2, p. 690–694, 2010.

[15] CERNEA, M. et al. Dielectric and piezoelectric behaviors of NBT-BT0.05 processed by sol-gel method. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 1, p. 133–139, 2012.

[16] MERCADELLI, E. et al. Sol-gel combustion synthesis of BNBT powders.

Journal of Sol-Gel Science and Technology, v. 46, n. 1, p. 39–45, 2008.

[17] RIMAN, R. E. Hydrothermal synthesis of ceramic powders. **Proceedings of the Riso International Symposium on Metallurgy and Materials Science**, v. 45, p. 111–126, 1990.

[18] SUCHANEK, W. L.; LENCKA, M. M.; RIMAN, R. E. Hydrothermal synthesis of ceramic materials. **Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures: Physical Chemistry in Water, Steam and Hydrothermal Solutions**, p. 717–744, 2004.

[19] AKSEL, E.; JONES, J. L. Advances in lead-free piezoelectric materials for sensors and actuators. **Sensors**, v. 10, n. 3, p. 1935–1954, 2010.

[20] AKHTAR, J.; AAMIR, M.; SHER, M. Organometal lead halide perovskite. **Perovskite Photovoltaics: Basic to Advanced Concepts and Implementation**, p. 25–42, 2018.

[21] WATTHAGE, S. C. et al. Evolution of perovskite solar cells. In: **Perovskite Photovoltaics: Basic to Advanced Concepts and Implementation**. [s.l.] Elsevier Inc., 2018. p. 43–88.

[22] SEBASTIAN, M. T. Abo₃ Type Perovskites. In: **Dielectric Materials for Wireless Communications**. 1. ed. [s.l.] Elsevier Science, 2008. p. 161–203.

[23] MEULENBERG, W. A. et al. Proton-conducting ceramic membranes for solid oxide fuel cells and hydrogen (H₂) processing. **Advanced Membrane Science and Technology for Sustainable Energy and Environmental Applications**, p. 541–567, 2011.

[24] FROHNA, K.; STRANKS, S. D. Hybrid perovskites for device applications. In: **Handbook of Organic Materials for Electronic and Photonic Devices**. 2.

ed. Cambridge: Elsevier Ltd., 2019. p. 211–256.

[25] MITCHELL, R. H.; WELCH, M. D.; CHAKHMOURADIAN, A. R. Nomenclature of the perovskite supergroup: A hierarchical system of classification based on crystal structure and composition. **Mineralogical Magazine**, v. 81, n. 3, p. 411–461, 2017.

[26] SEBASTIAN, M. T. Cation-Deficient Perovskites. In: **Dielectric Materials for Wireless Communication**. 1. ed. [s.l.] Elsevier Science, 2008. p. 335–360.

[27] MARTIN, A.; KHANSUR, N. H.; WEBBER, K. G. Electric field-induced changes in the ferroelastic behavior of $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 14, p. 4623–4630, 2018.

[28] SWAIN, S.; KUMAR KAR, S.; KUMAR, P. Dielectric, optical, piezoelectric and ferroelectric studies of NBT–BT ceramics near MPB. **Ceramics International**, v. 41, n. 9, p. 10710–10717, 2015.

[29] TAKENAKA, T.; MARUYAMA, K.; SAKATA, K. $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ System for Lead-Free Piezoelectric Ceramics. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 30, n. 9B, p. 2236–2239, 1991.

[30] ZHAO, L. et al. Studies on the magnetism of cobalt ferrite nanocrystals synthesized by hydrothermal method. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, n. 2, p. 245–252, 2008.

[31] MAHMOOD, N. B.; AL-SHAKARCHI, E. K. Dielectric properties of BNT-xBT prepared by hydrothermal process. **Journal of Advanced Dielectrics**, v. 7, n. 3, p. 1–8, 2017.

[32] ADHIKARY, G. DAS et al. Long-period structural modulation on the global length scale as the characteristic feature of the morphotropic phase boundaries

in the $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ based lead-free piezoelectrics. **Acta Materialia**, v. 164, p. 749–760, 2019.

[33] ZHAO, J. et al. Polar domain structural evolution under electric field and temperature in the $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - 0.06BaTiO_3 piezoceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 102, n. 1, p. 437–447, 2019.

[34] DEVI, C. S.; KUMAR, G. S.; PRASAD, G. Control of ferroelectric phase transition in nano particulate NBT-BT based ceramics. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 178, n. 5, p. 283–292, 2013.

[35] CARTER, C. B.; NORTON, M. G. Ceramic materials: Science and engineering. **Ceramic Materials: Science and Engineering**, p. 1–766, 2013.

[36] KULKARNI, S. K. **Nanotechnology: Principles and Practices**. 3. ed. [s.l.] Springer, 2015.

[37] BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. **Handbook of Hydrothermal Technology, Technology for Crystal Growth and Materials Processing**. 1. ed. [s.l.] Noyes Publications, 2001.

[38] YOSHIMURA, M.; BYRAPPA, K. Hydrothermal processing of materials: Past, present and future. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 7, p. 2085–2103, 2008.

[39] LI, S. et al. Ultrafast microwave hydrothermal synthesis of BiFeO_3 NANOPATES. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 10, p. 3155–3162, 2013.

[40] LU, R. et al. Morphology-controlled synthesis and growth mechanism of lead-free bismuth sodium titanate nanostructures via the hydrothermal route. **CrystEngComm**, v. 15, n. 19, p. 3984–3991, 2013.

[41] ANSARI, S. M. et al. Size and Chemistry Controlled Cobalt-Ferrite Nanoparticles and Their Anti-proliferative Effect against the MCF-7 Breast Cancer Cells. **ACS Biomaterials Science and Engineering**, v. 2, n. 12, p. 2139–2152, 2016.

[42] KETWONG, P. et al. Hydrothermal synthesis and photocatalytic activities of stabilized bismuth vanadate/bismuth tungstate composites. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 2048–2054, 2018.

[43] TROQUE, B. F. et al. Síntese in situ pelo método hidrotérmico de heteroestruturas de titanato-ferritas e sua atividade fotocatalítica. **Cerâmica**, v. 64, n. 370, p. 248–253, jun. 2018.

[44] ROMERO, R. P. P. **OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE NIÓBIO NANOESTRUTURADO POR MÉTODO HIDROTERMAL ASSISTIDO POR MICROONDAS E SUA CARACTERIZAÇÃO QUANTO À MORFOLOGIA, CRISTALINIDADE E ÀS PROPRIEDADES ÓPTICAS**. 2017. 78 f. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL. 2017.

[45] MAGALHÃES, R. DA S. et al. Síntese de BaTiO₃ e SrTiO₃ pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas utilizando anatase como precursor de titânio. **Química Nova**, v. 40, n. 2, p. 166–170, 20 out. 2016.

[46] SOBHANI, A.; SALAVATI-NIASARI, M. Synthesis and characterization of a nickel selenide series via a hydrothermal process. **Superlattices and Microstructures**, v. 65, p. 79–90, 2014.

[47] MANN, M.; JACKSON, S.; KOLIS, J. Hydrothermal crystal growth of the potassium niobate and potassium tantalate family of crystals. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 183, n. 11, p. 2675–2680, 2010.

[48] MCMILLEN, C. D.; KOLIS, J. W. Hydrothermal crystal growth of ABe₂BO₃F₂

(A=K, Rb, Cs, Tl) NLO crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, n. 7–9, p. 2033–2038, 2008.

[49] SOULEIMAN, M. et al. Combined experimental and theoretical Raman scattering studies of α -quartz-type FePO_4 and GaPO_4 end members and $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ solid solutions. **RSC Advances**, v. 3, n. 44, p. 22078–22086, 2013.

[50] SARDAR, K.; WALTON, R. I. Hydrothermal synthesis map of bismuth titanates. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 189, p. 32–37, 2012.

[51] DAI, X. J. et al. Facile hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of bismuth tungstate hierarchical hollow spheres with an ultrahigh surface area. **Dalton Transactions**, v. 39, n. 14, p. 3426–3432, 2010.

[52] ZHU, Y. J.; CHEN, F. Microwave-assisted preparation of inorganic nanostructures in liquid phase. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 12, p. 6462–6555, 2014.

[53] KANIE, K. et al. Size-controlled hydrothermal synthesis of bismuth sodium and bismuth potassium titanates fine particles and application to lead-free piezoelectric ceramics. **Materials Transactions**, v. 52, n. 7, p. 1396–1401, 2011.

[54] MA, X. et al. Hydrothermal synthesis of bismuth sodium titanate particles with different morphologies. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 20, p. 6878–6884, 2013.

[55] BILECKA, I.; NIEDERBERGER, M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. **Nanoscale**, v. 2, n. 8, p. 1358–1374, 2010.

[56] SANSEVERINO, A. M. Microondas em síntese orgânica. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 660–667, 2002.

- [57] KOMARNENI, S.; ROY, R. Titania gel spheres by a new sol-gel process. **Materials Letters**, v. 3, n. 4, p. 165–167, 1985.
- [58] GEDYE, R. et al. The use of microwave ovens for rapid organic synthesis. **Tetrahedron Letters**, v. 27, n. 3, p. 279–282, 1986.
- [59] GIGUERE, R. J. et al. Application of commercial microwave ovens to organic synthesis. **Tetrahedron Letters**, v. 27, n. 41, p. 4945–4948, 1986.
- [60] LOUPY, A.; VARMA, R. S. Microwave effects in organic synthesis: Mechanistic and reaction medium considerations. **Chimica Oggi**, v. 24, n. 3, p. 36–40, 2006.
- [61] MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: Aspectos fundamentais. **Cerâmica**, v. 53, n. 325, p. 1–10, 2007.
- [62] CHOI, J. J. et al. Synthesis of nanostructured $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ using a microwave assisted sol-gel process with water as a base solvent. **Journal of Electroceramics**, v. 31, n. 1–2, p. 176–180, 2013.
- [63] YANG, G.; PARK, S. J. Conventional and microwave hydrothermal synthesis and application of functional materials: A review. **Materials**, v. 12, n. 7, 2019.
- [64] KHARISOV, B. I.; SCHMIDT, R. Microwaves: Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Nanoparticles. **CRC Concise Encyclopedia of Nanotechnology**, v. 12, n. January 2016, p. 585–596, 2018.
- [65] ZANATTA, P. et al. The use of microwave system to deposit TiO_2 particles on wood surface to improve water repellency. **Amazonian Journal of Plant Research**, v. 1, n. 1, 2017.

[66] PECHINI, M. P. Method of Pre Parng Lead and Alkalne Earth Titanates and Nobates and Coat. **US Patent 3,330,697**, p. 2, 1967.

[67] CHOWDHURY, A. et al. Nanopowders of $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ prepared by the pechini method. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 3, p. 758–761, 2009.

[68] DANKS, A. E.; HALL, S. R.; SCHNEPP, Z. The evolution of “sol-gel” chemistry as a technique for materials synthesis. **Materials Horizons**, v. 3, n. 2, p. 91–112, 2016.

[69] DIMESSO, L. Pechini Processes: An Alternate Approach of the Sol–Gel Method, Preparation, Properties, and Applications. In: **Handbook of Sol-Gel Science and Technology**. 1. ed. [s.l.] Springer International Publishing, 2017.

[70] LEE, H. et al. A novel approach to preparing nano-size Co_3O_4 -coated Ni powder by the Pechini method for MCFC cathodes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, n. 10, p. 2626–2632, 2003.

[71] OLAV, T. et al. Modified Pechini Synthesis of Oxide Powders and Thin Films Tor. In: **Handbook of Sol-Gel Science and Technology**. 1. ed. [s.l.] Springer International Publishing Switzerland, 2017. p. 1–30.

[72] GARCIA, R.; SOBRINHO, D. E. F. **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE PLATINA METÁLICA PREPARADOS UTILIZANDO O MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS**. 2006. 143 f. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS CENTRO. 2006.

[73] FERNANDEZ PERDOMO, C. P.; A KIMINAMI, R. H. G.; GARCIA, D. Microwave assisted sintering of nanocrystalline PMN-PT/ CoFe_2O_4 prepared by rapid one pot pechini synthesis: Dielectric and magnetoelectric characteristics. **Ceramics International**, v. 45, n. 6, p. 7906–7915, 2019.

[74] HUÍZAR-FÉLIX, A. M. et al. Sol-gel based Pechini method synthesis and characterization of $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ perovskite $0.1 \leq x \leq 0.5$. **Powder Technology**, v. 229, p. 290–293, 2012.

[75] MASTOROUDES, B. C. et al. Synthesis of cesium, sodium and nitrogen derived titanates using the Pechini sol-gel method. **Chemical Physics**, v. 537, n. April, p. 110816, 2020.

[76] JOSÉ, J. R. et al. Simultaneous two-phase formation model in synthesized SBN/NFO using the in-situ modified Pechini method. **Ceramics International**, v. 45, n. 7, p. 8593–8599, 2019.

[77] PRADO, L. R. et al. Influence of the synthesis method on the preparation of barium titanate nanoparticles. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 103, p. 12–20, 2016.

[78] MERKA, O.; BAHNEMANN, D. W.; WARK, M. Photocatalytic hydrogen production with non-stoichiometric pyrochlore bismuth titanate. **Catalysis Today**, v. 225, p. 102–110, 2014.

[79] LIU, T. et al. Novel thermal-sensitive properties of NBT-BZT composite ceramics for high-temperature NTC thermistors. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 103, n. 1, p. 48–53, 2020.

[80] LÓPEZ-JUÁREZ, R. et al. Insights into the dielectric and luminescent properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Pr}_{0.003}\text{Bi}_{0.497-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ synthesized by the Pechini method. **Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions**, v. 42, n. 19, p. 6879–6885, 2013.

[81] KINAST, É. J. **Método Rietveld: Implementação E Ensaios Com O Programa Fullprof**. 2000. 95 f. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL. 2000.

[82] SANTOS, L. M. DOS. Síntese e caracterização de TiO₂ com modificações superficiais para aplicação em fotocatalise heterogênea Síntese e caracterização de TiO₂ com modificações superficiais para aplicação em fotocatalise heterogênea. p. 136, 2017.

[83] TAVARES, M. T. D. S. **SÍNTESE HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS DE TiO₂, E APLICAÇÃO EM NANOCOMPÓSITO MARA.** 2013. 90 f. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE. 2013.

[84] LIN, H. et al. Synthesis of high-quality brookite TiO₂ single-crystalline nanosheets with specific facets exposed: Tuning catalysts from inert to highly reactive. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 20, p. 8328–8331, 2012.

[85] DIAS, J. A. et al. Optical and dielectric properties of Nd and Sm-doped Bi₅Ti₃FeO₁₅. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, n. 18, p. 16812–16820, 2019.

[86] SHANMUGA SUNDARI, S.; KUMAR, B.; DHANASEKARAN, R. Synthesis, dielectric and relaxation behavior of lead free NBT-BT ceramics. **Ceramics International**, v. 39, n. 1, p. 555–561, 2013.

[87] SUPRIYA, S.; KALAINATHAN, S.; SWAROOP, S. Synthesis and characterization of CeO₂ doped bismuth sodium potassium titanate ceramics. **International Journal of ChemTech Research**, v. 3, n. 1, p. 488–494, 2011.

[88] CAMINATA, L. P. **SÍNTESE IN SITU PELO MÉTODO PECHINI ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS DOS COMPÓSITOS LIVRES DE CHUMBO (1-x)BaZr_{0,08}Ti_{0,92}O₃/(x)CoFe₂O₄.** 2019. 183 f. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS. 2019.

[89] JUNIOR, E. S. **Estudo da relação de ordem-desordem estrutural em**

nanopartículas de TiO₂ Tese. 2015. 224 f. Universidade Estadual Paulista. 2015.

[90] LU, T. et al. Synthesis of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ powders through hydrothermal method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 490, n. 1–2, p. 232–235, 2010.

[91] BAETEN, F. et al. Barium titanate characterization by differential scanning calorimetry. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 4–5, p. 589–592, 2006.

[92] ACOSTA, M. et al. BaTiO₃ -based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives. **Applied Physics Reviews**, v. 4, n. 4, p. 041305, dez. 2017.

[93] JOSHI, U. A. et al. Surfactant-free hydrothermal synthesis of highly tetragonal barium titanate nanowires: A structural investigation. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 25, p. 12249–12256, 2006.

[94] SUCHANICZ, J. et al. The influence of electric poling on structural, thermal, dielectric and ferroelectric properties of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ ceramics. **Ceramics International**, v. 43, n. 18, p. 17194–17201, 2017.

[95] ROUT, D. et al. Study of the morphotropic phase boundary in the lead-free Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃-BaTiO₃ system by Raman spectroscopy. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 117, n. 1367, p. 797–800, 2009.

[96] PERDOMO, C. P. F. **SÍNTESE, SINTERIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS MAGNETOELÉTRICOS PARTICULADOS DE PZT/Fe-Co.** 2011. 2016 f. 2011.

[97] SOCRATES, G. **Infrared and Raman characteristic group frequencies.** 3. ed. [s.l.] JOHN WILEY & SONS, LTD, 2001.

[98] LELIEVRE, J.; MARCHET, P. Structure and properties of $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pyrochlore type phase stabilized by lithium. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 732, p. 178–186, 2018.

[99] MOHANTY, H. S. et al. Structural transformations and physical properties of $(1 - X) \text{Na}_{0.5} \text{Bi}_{0.5} \text{TiO}_3 - X \text{BaTiO}_3$ solid solutions near a morphotropic phase boundary. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 31, n. 7, p. aaf405, 2019.

[100] SUCHANICZ, J.; JANKOWSKA-SUMARA, I.; KRUZINA, T. V. Raman and infrared spectroscopy of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ ceramics. **Journal of Electroceramics**, v. 27, n. 2, p. 45–50, 2011.

[101] LIDJICI, H. et al. XRD, Raman and electrical studies on the $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$ lead free ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 618, p. 643–648, 2015.

[102] LEWCZUK-JODŁOWIEC, U. et al. Thermal properties of NBT-BT systems. **Phase Transitions**, v. 90, n. 9, p. 818–823, 2017.

APÊNDICE A

A.1 NBT-BT6 Hidrotermal Sínteses Preliminares

A.1.1 Materiais e Métodos

Os materiais utilizados nas sínteses preliminares dos pós da fase ferroelétrica $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,94}\text{Ba}_{0,06}\text{TiO}_3$ (NBT-BT6), pelos métodos hidrotermal convencional e assistido por micro-ondas estão listados na Tabela A.1.

Tabela A.1: materiais utilizados nas sínteses preliminares dos pós do NBT-BT6.

| Método | Reagente | Fórmula | Pureza (%) | Marca |
|------------------------------------------------------|---------------------|----------------------------------------------------|------------|---------|
| Hidrotermal assistido por micro-ondas e convencional | Nitrato de Bismuto | $\text{BiN}_3\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 98,0 | Aldrich |
| | Nitrato de Bário | BaN_2O_6 | 99,0 | Aldrich |
| | Hidróxido de Sódio | NaOH | 98,0 | Aldrich |
| | Óxido de Titânio | TiO_2 | 99,0 | Merck |
| | Ácido Nítrico | HNO_3 | 65,0 | Synth |
| | Butóxido de Titânio | $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$ | 97,0 | Aldrich |
| | Nitrato de Sódio | NaNO_3 | 99,0 | Aldrich |

O ajuste de parâmetros das sínteses do sistema ferroelétrico livre de chumbo NBT-BT6, foram realizadas. As variáveis como temperatura, tempo, concentração do mineralizador (NaOH) e diferentes precursores do Na^{1+} e Ti^{4+} foram objetos de análise. Inicialmente os precursores dos cátions de interesse, Bi^{3+} e Ba^{2+} , foram dissolvidos separadamente, o nitrato de bismuto em ácido nítrico (1M) e água destilada, e o nitrato de bário, em água destilada. Nas sínteses que foi usado o nitrato de sódio como precursor dos íons de Na^{1+} , o mesmo, foi dissolvido também em água destilada. Após dissolvidos, foram

misturados e cuidadosamente o dióxido de titânio foi adicionado à mistura, em algumas sínteses o butóxido de titânio foi utilizado como precursor dos íons de Ti^{4+} . A solução então, foi mantida sob agitação. Posteriormente, uma solução de NaOH foi adicionada aos poucos até que a mistura atingisse o $pH = 10$, nesse estudo, diversas concentrações da solução de NaOH foram avaliadas. As misturas assim preparadas, foram transferidas para os recipientes adequados, com fator de preenchimento de 80%, para ambos os métodos aplicados, assistido por micro-ondas e convencional e, subseqüentemente ao reator de hidrotermal, no procedimento convencional, o reator de aço inoxidável, foi aquecido sobre uma placa de aquecimento. No procedimento assistido por micro-ondas, o reator de Teflon®, foi alocado em um forno de micro-ondas adaptado da marca Panasonic®, com frequência de 2,5 GHz e potência de 1270 W, com controle dos parâmetros de aquecimento via termopar. Após alocar os reatores nos respectivos equipamentos, as variáveis tempo e temperatura foram ajustadas e estudadas. Como mencionado anteriormente, foi realizado um estudo dessas variáveis, além da concentração do mineralizador (NaOH) e precursores.

A.1.2 Resultados e Discussão

A.1.2.1 Hidrotermal Convencional

Nas Figuras A.1, A.2 e A.3, estão apresentados os difratogramas das sínteses de hidrotermal convencional realizadas usando o butóxido de titânio com precursor de Ti. Na Figura A.1, estão dispostos os resultados da avaliação da concentração do NaOH, em 1M e 12M com os parâmetros fixos 48h e 240 °C, observou-se que o volume necessário de solução de NaOH para atingir o $pH=10$ foi maior para a amostra de 1M comparada a 12M. Nessas condições, não houve a formação do NBT-BT6, bem como, nas amostras de 1M e 140 °C, apresentadas na Figura A.2, onde o tempo variado em 12h, 24h e 48h. Na Figura A.3, estão apresentados os resultados das amostras obtidas a 48h e 240 °C 12M, variando-se o precursor dos íons de Na^{1+} . Em todos esses resultados

apresentados, nas Figuras A.1, A.2 e A.3 foi possível observar apenas o início da cristalização da fase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ e majoritariamente o aspecto amorfo.

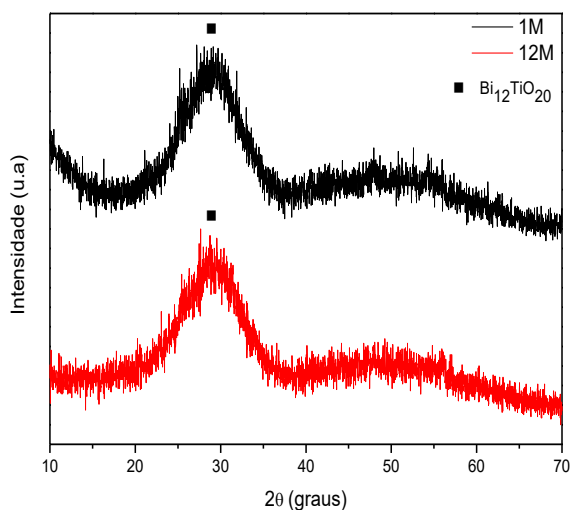


Figura A.1: Difratogramas das amostras sintetizadas a 48h e 240°C com variação da concentração de NaOH.

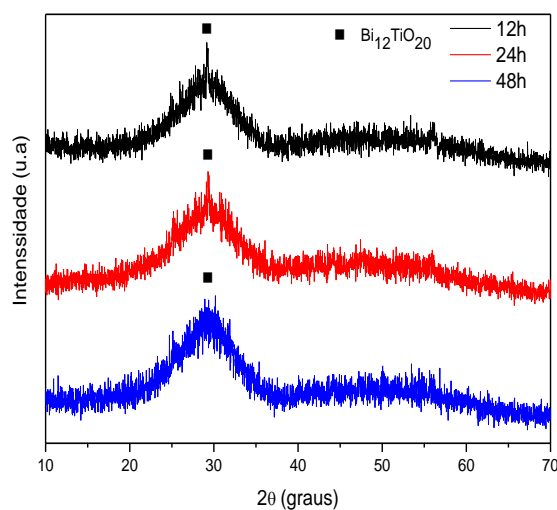


Figura A.2: Difratogramas das amostras sintetizadas a 1M e 140°C com variação do tempo.

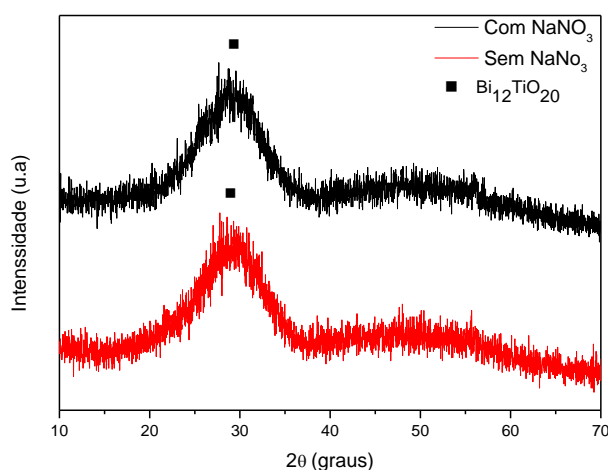


Figura A.3: Difratogramas das amostras sintetizadas a 48h e 240°C 12M com variação de precursor.

Nas Figuras A.4, A.5 e A.6, estão apresentados os difratogramas das sínteses realizadas utilizando o dióxido de titânio como precursor dos íons de

Ti⁴⁺. Em todas as amostras sintetizadas nota-se que a troca do precursor favoreceu a cristalização dos pós, apresentando a presença majoritária da fase Bi₁₂TiO₂₀, e TiO₂ remanescente das sínteses. Na Figura A.4, estão apresentados os resultados de DRX da avaliação da agitação da solução em 1h e 8h, em parâmetros fixos de 12M, 24h e 240 °C. Nessas condições resultados foram semelhantes, não havendo uma influência expressiva da agitação. Para a amostra de 16M e 240°C, Figura A.5, com variação do tempo de síntese em 24h e 48h foi verificado a presença da fase Bi₂O₃, além da fase Bi₁₂TiO₂₀, para os pós obtidos em 24h, com o aumento do tempo para 48h não foi constatado o óxido de bismuto. Os difratogramas das amostras obtidas com 12M, 24h e 240°C e variação do precursor de Na¹⁺, estão apresentados na Figura A.6, em ambas amostras, independente do precursor utilizado, estão presentes as fases Bi₁₂TiO₂₀ e TiO₂, além disso, na amostra que foi utilizado o nitrato de sódio, também foi averiguada a presença do Bi₂O₃.

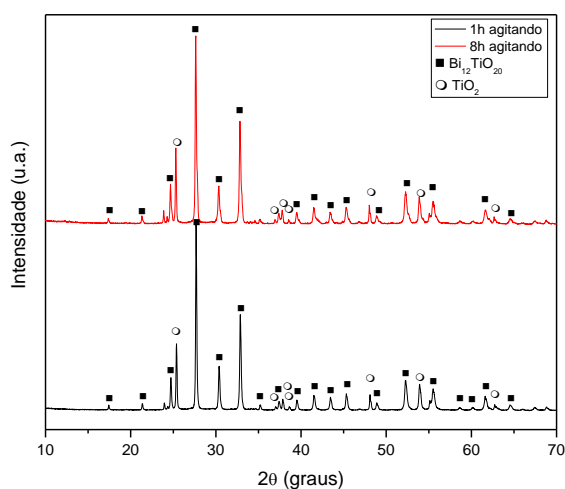


Figura A.4: Difratoformas das amostras sintetizadas a 240°C, 24h e 12M com variação da agitação.

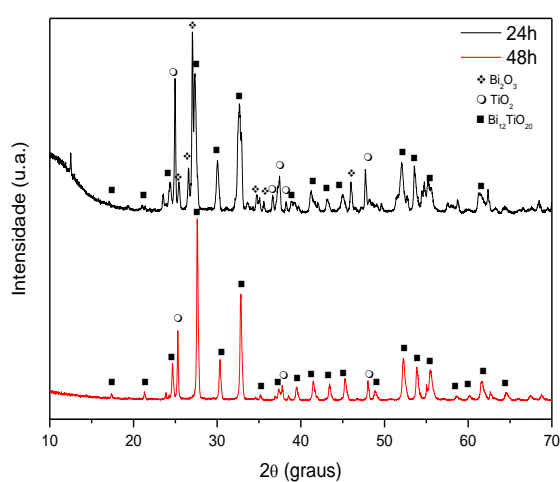


Figura A.5: Difratoformas das amostras sintetizadas a 16M e 240°C com variação do tempo.

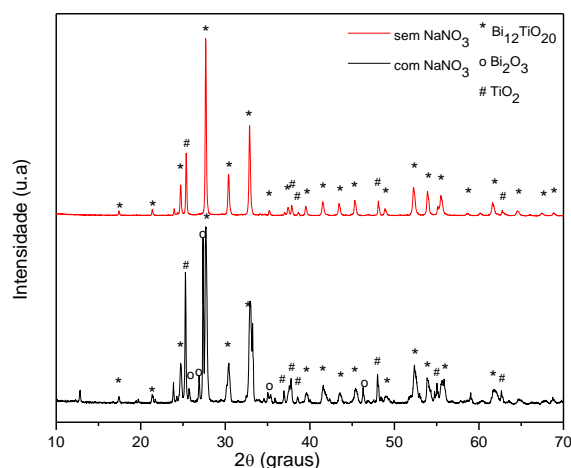


Figura A.6: Difratomogramas das amostras sintetizadas a 12M, 24h e 240°C com variação do precursor de Na¹⁺.

A.1.2.2 Hidrotermal assistido por micro-ondas

Nas Figuras A.7 e A.8 estão apresentados os difratogramas das sínteses realizadas usando o butóxido de titânio com precursor. Na Figura A.7, estão apresentados os resultados da avaliação da concentração do NaOH, em 1M, 6M e 12M com os parâmetros fixos 4h e 140 °C o volume necessário de solução de NaOH para atingir o pH=10 foi maior para a amostra de 1M, nessas condições utilizadas a formação do NBT-BT não ocorreu, bem como nas amostras de 1M e 140 °C com variação do tempo de síntese em 1h, 2h, e 4h cujo resultado está apresentado na Figura A.8. Em todos esses resultados foi possível observar um aspecto amorfo das amostras, e início da cristalização da fase Bi₁₂TiO₂₀.

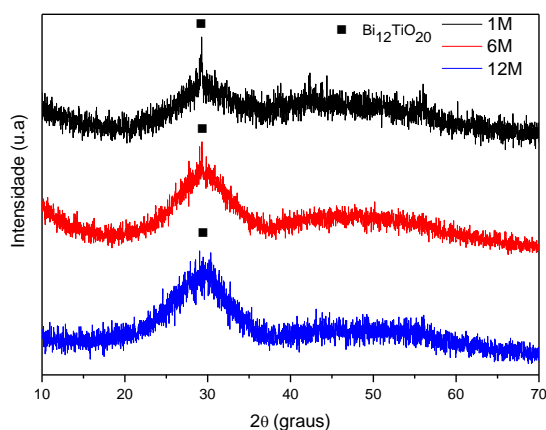


Figura A.7: Difratoogramas das amostras sintetizadas a 140°C e 4h com variação da concentração de NaOH.

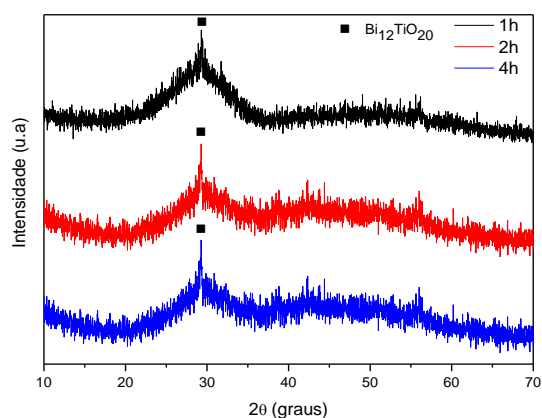


Figura A.8: Difratoogramas das amostras sintetizadas a 1M e 140°C com variação do tempo de síntese.

Na Figuras A.9, estão apresentados os difratogramas das sínteses realizadas usando o dióxido de titânio como precursor dos íons de Ti^{4+} . Em todas as amostras notou-se que a troca do precursor favoreceu a cristalização dos pós, apresentando a presença majoritária da fase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, e TiO_2 remanescente das sínteses. Os resultados dos pós obtidos a 3h 16M com variação de temperatura de 180°C e 200°C , foram semelhantes, com uma diminuição da intensidade de alguns picos das fases $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ e TiO_2 .

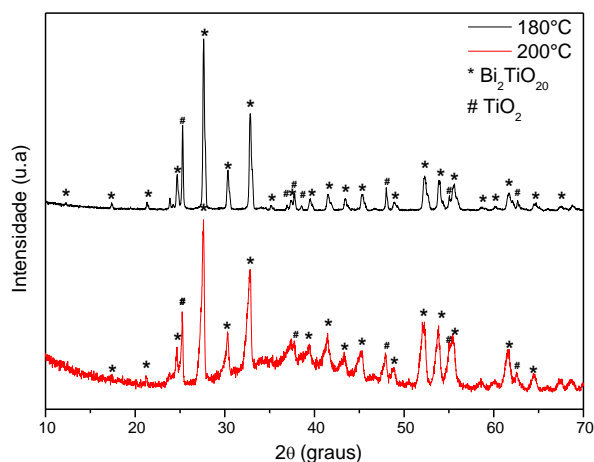


Figura A.9: Difratoogramas das amostras sintetizadas a 16M e 3h com variação da temperatura.

Após realizado todos esses estudos para controlar as variáveis das sínteses hidrotermal convencional e assistida por micro-ondas optou-se por avaliar concentrações maiores de NaOH, assim como fixar em 50 ml o volume adicionado deste mineralizador, variáveis utilizadas e discutidas nesta dissertação.