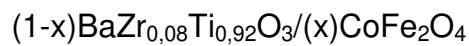


**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

SÍNTESE *IN SITU* PELO MÉTODO PECHINI ASSISTIDO POR
MICRO-ONDAS DOS COMPÓSITOS LIVRES DE CHUMBO

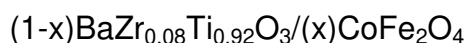


Laís Pacheco Caminata

São Carlos-SP
2019

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

SÍNTESE *IN SITU* PELO MÉTODO PECHINI ASSISTIDO POR
MICRO-ONDAS DOS COMPÓSITOS LIVRES DE CHUMBO



Laís Pacheco Caminata

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

Orientadora: Profa. Dra. Ruth Herta Goldschmidt Aliaga Kiminami

Coorientadora: Dra. Claudia Patrícia Fernández Perdomo

Agência Financiadora: CNPq

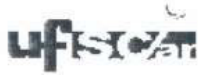
Nº Processo: 165313/2017-0

São Carlos-SP

2019

VITAE

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Tecnológica Federal
do Paraná (2017).



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

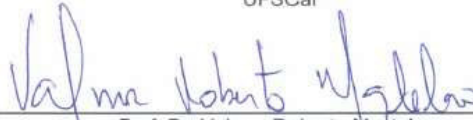
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Laís Pacheco Caminata, realizada em 30/04/2019:



Profa. Dra. Ruth Herta Goldschmidt Aliaga Kiminami
UFSCar



Profa. Dra. Ana Candida Martins Rodrigues
UFSCar



Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro
IFSC/USP

AGRADECIMENTOS

Agradeço, com imensa alegria, a todas as pessoas que passaram por meu caminho até aqui, pois, com toda certeza, contribuíram para que eu me tornasse quem sou e concretizasse minhas metas, inclusive este trabalho.

À minha família, toda gratidão do mundo: a minha mãe, Vera, por sempre se preocupar com minha felicidade e por simplesmente me amar; a meu pai, Carlos, por ter o coração tão grande e sempre demonstrar seu amor; a Sueli por todo seu carinho; a meu irmão, Caio, por ser minha inspiração como pessoa e como pai; a meus sobrinhos, Pedro e Laura, por me fazerem sentir um amor tão profundo e esperança por um futuro melhor; a meus avós, Elízia e Vicente, e a toda família Pacheco, por estarem por perto e me fazerem me sentir querida.

Agradecimento à minha orientadora, Prof^a Dra. Ruth, pela oportunidade que me apresentou ao me incluir em seu grupo de pesquisa, pela orientação na vida acadêmica e preocupação que sempre demonstrou para comigo e com este trabalho. Agradeço, com o mesmo destaque, minha co-orientadora, Dra. Claudia, pela orientação, conselhos e por sempre me motivar durante a realização do mestrado.

Aos amigos e colegas que passaram pelo laboratório LaDProMM, o meu muito obrigada pelos momentos divididos: Leandro, Gislayne, Juan, Ariane, Haruan, Ana Laura, Pedro, Leonardo e, especialmente, à Camila, por ter se tornado uma amiga querida, e à Marina, que, além da amizade, me auxiliou em todas as etapas de produção da minha dissertação, principalmente nas várias horas de DRX. Sou grata, também, aos colegas e amigos que viveram e compartilharam momentos comigo nessa pós-graduação, em especial, Gabriel Rocha, Guilherme Pegorin, Giulianna, Geovana, Neto.

MaLu, Alessandra e Caique: obrigada por, de certa forma, me fazerem sentir a vida mais leve, sendo fontes de admiração e de alegrias compartilhadas!

Agradecimento ao Prof^o Claudio Kiminami e aos técnicos Augusto e Ingrid, pelas análises TG/DSC. Agradeço ao Vinícius e Prof^o Dr. Ernesto, do Laboratório de Catálise (LabCat – CPqMAE), pelas análises térmicas (TG/ATD). Agradecimento especial ao pessoal do LCE, principalmente ao Fernando, por ter

me auxiliado tantas vezes no MEV, e ao Vítor, por todo auxílio, horas de análises no MET e parceria. Agradeço ao Grupo de Supercondutividade e Magnetismo, Prof^o Dr. Adílson, Leonardo Dalla Costa e João Melo, pelas medidas magnéticas e auxílio no tratamento dos dados.

Também sou grata aos professores do DEMa/PPGCEM, que além de ministrarem suas disciplinas, contribuíram para meu crescimento profissional e acadêmico, e, muitas vezes, me inspiraram no anseio pela pesquisa e pela Ciência.

Agradeço ao CNPq pela bolsa concedida e à FAPESP pelo financiamento parcial através do Projeto Temático, cujo número de Processo é 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

Há um grande estímulo para o desenvolvimento de compósitos livres de chumbo no âmbito científico devido à crescente demanda por novos materiais multifuncionais com potenciais aplicações tecnológicas. Desse modo, surge também a necessidade de aprimoramento dos métodos de obtenção destes materiais para que sejam alcançadas as propriedades desejadas e a otimização das posteriores etapas de processamento. Nesse sentido, o objetivo de estudo apresentado nesta dissertação é a síntese *in situ* de compósitos bifásicos livres de chumbo do sistema $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$, com diferentes proporções de fase ferrimagnética ($0,00 \leq x \leq 0,50$), utilizando o método Pechini com aquecimento por energia de micro-ondas apenas nas etapas de evaporação do solvente e formação das resinas poliméricas. Esse método proporcionou redução significativa no tempo de duração da etapa de evaporação dos solventes e formação das resinas, assim como redução na temperatura utilizada, promovendo menor gasto energético nos procedimentos. Ainda, a metodologia de síntese proposta de modo inovador, resultou na obtenção de nanopós de BZT, com elevado grau de pureza e diminuição das temperaturas e energias necessárias para cristalização. Já para os compósitos bifásicos livres de chumbo $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$, $0,10 \leq x \leq 0,50$, a metodologia *in situ* permitiu a obtenção de ambas fases constituintes do sistema em apenas uma etapa de tratamento térmico, levando a distribuição das fases altamente homogênea com tamanhos médios de partículas nanométricos. A utilização do aquecimento por micro-ondas na síntese *in situ* dos compósitos favoreceu a diminuição das temperaturas de cristalização de ambas as fases, assim como tamanhos de partículas inferiores para a fase BZT. Todos os nanopós dos compósitos bifásicos livres de chumbo $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$, $0,10 \leq x \leq 0,50$, sintetizados pelo método Pechini assistido por micro-ondas apresentaram comportamento ferrimagnético. De forma geral, infere-se que o protocolo estabelecido para a síntese *in situ* pelo método Pechini assistido por micro-ondas mostrou ser reproduzível, garantindo sua viabilidade para obtenção de sistemas bifásicos livres de chumbo.

Palavras chave: compósito; síntese *in situ*; Pechini; micro-ondas

**IN SITU SYNTHESIS BY MICROWAVE ASSISTED PECHINI METHOD OF
LEAD-FREE COMPOSITES $(1-x)\text{BaZr}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$**

ABSTRACT

Currently, there is considerable interest in developing lead-free composites in the scientific area. This occurs due to the growing demand for new multifunctional materials with potential technological applications. Thus, there is also a need to improve the methods to obtain these materials to achieve the desired properties and optimization of the subsequent processing steps. Considering this, the purpose of this study is the synthesis via in situ by microwave assisted Pechini method of biphasic lead-free composites of the system $(1-x)\text{BaZr}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$, with several molar ratios of the CFO phase. Microwave energy was used for heating only in solvent evaporation and polymeric resins formation steps. The microwave assisted Pechini method provided a significant reduction in the duration and in the temperatures used in the evaporation of the solvents and formation of the resins steps. Thus, a lower energy expenditure in the procedures was promoted. Furthermore, the methodology proposed resulted in obtaining BZT nanopowders with a high degree of crystallinity and a decrease in the temperatures and energies required for crystallization. While for lead-free biphasic composites $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$, $0.10 \leq x \leq 0.50$, the synthesis in situ obtained both constituent phases of the system in only one stage of heat treatment, also reaching a highly homogeneous distribution of the phases with average sizes of particles on a nanometric scale. Using microwave heating in the in situ synthesis of the composites favored the decrease of the crystallization temperatures of both phases, as well as lower particle sizes for the BZT phase. All the nanopowders of the lead-free biphasic composites $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$, $0.10 \leq x \leq 0.50$, synthesized by the microwave assisted Pechini method presented ferrimagnetic behavior. In general, it is inferred that the protocol established for the in situ synthesis by the microwave assisted Pechini method showed to be reproducible, ensuring its viability to obtain lead-free biphasic systems.

Keywords: composites; in situ synthesis; Pechini; microwave

PUBLICAÇÕES

Congresso Internacional (Resumo)

- CAMINATA, L. P., PERDOMO, C. F., KIMINAMI, R. H. G. A. Preparation and characterization of $\text{BaZr}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_3$ nanoparticles by the modified Pechini method using microwave energy. 7th International Congress on Ceramics & 62^o Congresso Brasileiro de Cerâmica – Foz do Iguaçu. 2018.

Congresso Nacional (Resumo)

- CAMINATA, L. P., PERDOMO, C. F., KIMINAMI, R. H. G. A. Novel síntese via in situ assistida por micro-ondas do sistema bifásico magnetoelétrico livre de chumbo $\text{BaTi}_{0.92}\text{Zr}_{0.08}\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – Foz do Iguaçu. 2018.

Artigo (Submetido)

- CAMINATA, L. P., PERDOMO, C. F., KIMINAMI, R. H. G. A. Microwave-assisted Pechini method of $\text{BaZr}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_3$ nanopowders using acid and basic pH solutions. Advanced Powder Technology. 2019.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
LISTA DE SIGLAS	xxv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 Materiais magnetoelétricos	3
2.1.1 Ferrimagnetismo	6
2.1.2 Ferroeletricidade	10
2.1.3 Compósitos magnetoelétricos particulados livres de chumbo	13
2.2 Síntese de compósitos magnetoelétricos	22
2.2.1 Método dos Precursores Poliméricos (Pechini)	24
2.2.2 Sínteses assistidas por micro-ondas	27
3 MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1 Materiais.....	33
3.2 Síntese dos sistemas BZT e $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$	35
3.2.1 Análises térmicas (TG, DSC, ATD)	38
3.2.2 Tratamento térmico	42
3.2.3 Lavagem	45
3.3 Caracterização estrutural e morfológica dos pós	46
3.3.1 Difração de raios X (DRX).....	46
3.3.2 Microscopias eletrônicas (MEV e MET) e técnicas acessórias (EDS e ASTAR).....	47
3.4 Caracterização magnética dos compósitos.....	48
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49

4.1 Síntese do sistema $\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3$ (BZT)	49
4.1.1 Análise estrutural	50
4.1.2 Energia de formação do composto BZT	56
4.1.3 Análise morfológica	60
4.2 Síntese do compósito magnetoelétrico $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$...	63
4.2.1 Análises térmicas	64
4.2.2 Análise estrutural	71
4.2.3 Energia de formação dos compósitos $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,20$ e $0,50$)	101
4.2.4 Análise morfológica dos compósitos.....	111
4.3 Propriedades magnéticas dos compósitos	125
5 CONCLUSÕES	133
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	135
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	137

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 Principais materiais magnéticos utilizados como constituintes de compósitos magnetoelétricos [41,45].....	16
Tabela 2.2 Constante magnetoestrictiva (λ_m) para algumas ferritas [4,51].	18
Tabela 2.3 Principais materiais ferroelétricos livres de chumbo com publicações no período de 2000 a 2017 [43].	19
Tabela 2.4 Valores da tangente de perda dielétrica para determinados solventes utilizados em sínteses assistidas por micro-ondas. Valores para temperatura ambiente e frequência 2,45 GHz. Fonte: Adaptado de [93].	30
Tabela 3.1 Lista de abreviações utilizadas para fazer referência aos materiais sintetizados e estudados.....	34
Tabela 3.2 Reagentes utilizados nas sínteses do sistema BZT e dos sistemas bifásicos pelos métodos Pechini convencional e Pechini assistido por micro-ondas.	34
Tabela 3.3 Métodos não-isotérmicos isoconversionais para determinação da energia de ativação de decomposição da resina polimérica e de formação das fases constituintes dos compósitos estudados nesta dissertação.	42
Tabela 4.1 Duração das etapas de evaporação do solvente e formação das resinas poliméricas e as respectivas temperaturas utilizadas no processo de obtenção das quatro resinas precursoras das amostras de BZT.	49
Tabela 4.2 Porcentagem de fase perovskita em função das temperaturas dos tratamentos térmicos para as quatro amostras dos pós de BZT sintetizados. .	54
Tabela 4.3 Porcentagem de fase perovskita, porcentagem de eliminação de carbonato de bário, diâmetro de cristalito calculado pela equação de Scherrer e parâmetro de rede (a) calculados a partir dos dados dos difratogramas para os pós de BZT sintetizados.....	56
Tabela 4.4 Energias térmicas necessárias para as reações envolvidas na formação do composto BZT.....	59
Tabela 4.5 Tempo de duração das etapas de evaporação do solvente e formação das resinas poliméricas precursoras das amostras de $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$, pelo	

método convencional (CS) e pelo método assistido por micro-ondas (MWS), e as respectivas temperaturas utilizadas.....	64
Tabela 4.6 Porcentagens de massa e de perda de massa, relativas às curvas de TG nas diferentes taxas de aquecimento utilizadas, para as resinas do compósito 0,50BZT/0,50CFO obtidas por aquecimentos convencional e por energia de micro-ondas.....	66
Tabela 4.7 Porcentagens de massa e de perda de massa, relativas às curvas de TG nas diferentes taxas de aquecimento utilizadas, para as resinas do compósito 0,80BZT/0,20CFO obtidas por aquecimentos convencional e por energia de micro-ondas.....	70
Tabela 4.8 Porcentagens de fase perovskita em função das temperaturas utilizadas no tratamento térmico para a obtenção dos pós dos compósitos 0,50BZT/0,50CFO com resina precursora obtida pelo método Pechini convencional (CS) e pelo método Pechini assistido por micro-ondas (MWS)..	74
Tabela 4.9 Porcentagens de fase perovskita e de remoção de carbonato de bário para os pós dos compósitos 0,50BZT/0,50CFO obtidos pelos métodos Pechini convencional (CS), e pelo método Pechini assistido por micro-ondas (MWS), sintetizados a 700 °C, em função da concentração da solução de ácido acético e do tempo de lavagem.	80
Tabela 4.10 Valores de distância interplanar, parâmetro de rede e densidade das fases BZT e CFO dos pós sintetizados pelos métodos Pechini com aquecimento convencional (CS) e assistido por micro-ondas (MWS). Valores calculados a partir dos dados de DRX.	85
Tabela 4.11 Porcentagens de fase perovskita em função das temperaturas utilizadas no tratamento térmico para a obtenção dos pós dos compósitos 0,80BZT/0,20CFO com resina precursora obtida pelo método Pechini convencional (CS) e pelo método Pechini assistido por micro-ondas (MWS)..	89
Tabela 4.12 Porcentagens de fase perovskita e de remoção de carbonato de bário após procedimento de lixiviação dos pós dos compósitos 0,80BZT/0,20CFO CS e MWS, calcinados a 700 °C.....	92
Tabela 4.13 Valores de distância interplanar, parâmetro de rede e densidade das fases BZT e CFO dos pós sintetizados pelos métodos Pechini convencional (CS)	

e assistido por micro-ondas (MWS) de composição 0,80BZT/0,20CFO. Valores calculados a partir dos dados de DRX.	95
Tabela 4.14 Porcentagens de fase perovskita para os compósitos (1-x)BZT/(x)CFO (x = 0,10; 0,30 e 0,40) obtidos <i>in situ</i> pelo método Pechini com aquecimento convencional (CS) e assistido por micro-ondas (MWS).....	97
Tabela 4.15 Porcentagens de fase perovskita e de remoção de carbonato de bário para os compósitos magnetoelétricos (1-x)BZT/(x)CFO, x = 0,10, 0,20, 0,30, 0,40 e 0,50, sintetizados <i>in situ</i> pelo método Pechini com aquecimento convencional (CS) e assistido por micro-ondas (MWS).....	98
Tabela 4.16 Valores de distância interplanar, parâmetro de rede, densidade e tamanho de cristalito (Scherrer) dos compósitos (1-x)BZT/(x)CFO sintetizados <i>in situ</i> pelos métodos Pechini, com aquecimentos convencional (CS) e assistido por micro-ondas (MWS).	100
Tabela 4.17 Análise por EDS das diferentes composições sintetizadas.....	119
Tabela 4.18 Valores das medidas de magnetização de saturação, magnetização remanente e campo coercitivo para os pós dos compósitos (1-x)BZT/(x)CFO.	128

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 Principais interações e acoplamentos existentes nos materiais multiferroicos. Fonte: Adaptado de [21].	4
Figura 2.2 Esquema de representação da conversão entre energia magnética e elétrica em materiais magnetoelétricos compósitos a partir do acoplamento piezoelétrico/magnetoestrutivo. A tensão σ é repassada da fase magnética para a piezoelétrica. Fonte: Retirado de [4].	6
Figura 2.3 Representação esquemática de orientações de momento de dipolo magnético em materiais: (a) ferromagnéticos, (b) antiferromagnéticos e (c) ferrimagnéticos. Fonte: Adaptado de [28,31,33].	8
Figura 2.4 Esquema da orientação dos momentos de dipolo magnéticos nos domínios magnéticos e suas orientações graduais nas paredes de domínios. Fonte: Adaptado de [28,31,33].	8
Figura 2.5 Diagrama Magnetização (M) em função da força do campo magnético externo aplicado (H). O ciclo de histerese está representado pela curva contínua e a curva tracejada indica a magnetização inicial. Fonte: Adaptado de [28,31,33].	9
Figura 2.6 Classificação de grupos pontuais (<i>point groups</i>) cristalográficos em função das propriedades físicas. Fonte: Adaptado de [22].	12
Figura 2.7 Representação dos possíveis tipos de conectividade em compósitos bifásicos. Fonte: Retirado de [4].	14
Figura 2.8 Célula unitária da estrutura espinélio da ferrita de cobalto (CoFe_2O_4). Esferas azuis representam cátions Co^{2+} , esferas douradas representam cátions Fe^{3+} e esferas vermelhas representam ânions O^{2-} . Fonte: Autoria própria.	18
Figura 2.9 Estrutura perovskita cúbica ideal do tipo ABO_3 . As esferas verdes são a representação dos cátions Ba^{2+} , enquanto as vermelhas representam os ânions O^{2-} . A esfera central de cor azul representa os cátions Ti^{4+} , sendo a parcela amarela da esfera a representação da proporção os cátions Zr^{4+} na estrutura do sistema $\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3$ estudado nesta dissertação. Fonte: Autoria própria.	22

- Figura 2.10 Esquema das reações de complexação entre o ácido cítrico e cátions de interesse, no caso, Ti^{4+} e Zr^{4+} , formando o complexo de citrato metálico que, ao reagir com o etileno glicol, viabiliza as reações de poliesterificação e formação da resina. Após tratamentos térmicos, tem-se sólido amorfo e o material cristalino. Fonte: Adaptado de [85]. 25
- Figura 2.11 Perfil de temperatura após 1 min sob radiação de micro-ondas (à esquerda) e tratamento em banho de óleo (à direita). Escala de temperatura em Kelvin. A posição 0 da escala a esquerda indica a posição do menisco. Fonte: Adaptado de [91]. 28
- Figura 2.12 Dois mecanismos de aquecimento por micro-ondas: (a) polarização dipolar - orientação através da rotação de moléculas polares conforme oscilação do campo elétrico; (b) mecanismo de condução iônica – orientação dos íons conforme oscilação do campo elétrico. Fonte: Adaptado de [90]. 29
- Figura 3.1 Fluxograma do procedimento experimental para a obtenção de nanopartículas de BZT e as caracterizações empregadas..... 35
- Figura 3.2 Fluxograma do procedimento experimental para a obtenção dos pós nanoparticulados dos compósitos bifásicos magnetoelétricos $(1-x)BZT/(x)CFO$ ($x = 0,10; 0,20; 0,30; 0,40$ e $0,50$) e a caracterização dos mesmos. 36
- Figura 3.3 Ciclos térmicos utilizados para estudo da cristalização dos pós BZT-CS-A, BZT-CS-B, BZT-MWS-A, BZT-MWS-B. 43
- Figura 3.4 Ciclos térmicos empregados no estudo da cristalização dos compósitos $(1-x)BZT/(x)CFO$, $x = 0,10; 0,20; 0,30; 0,40$ e $0,50$, provenientes tanto das sínteses Pechini convencional quanto da síntese Pechini assistida por micro-ondas..... 44
- Figura 3.5 Esquema geral resumido da obtenção de nanopartículas pelo método Pechini assistido por micro-ondas. A primeira etapa corresponde ao preparo da solução contendo os cátions Ba^{2+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Fe^{2+} e Co^{2+} . A segunda etapa do diagrama demonstra a evaporação do solvente e formação da resina polimérica com aquecimento por micro-ondas. Já a terceira etapa representa a obtenção do sólido amorfo, após pré-calcinação. Por fim, a obtenção dos pós nanoparticulados é alcançada mediante calcinação em forno do tipo mufla. ... 45

Figura 4.1 Curvas TG/DTG das amostras (a) BZT-CS-A e BZT-MWS-A; (b) BZT-CS-B e BZT-MWS-B.	51
Figura 4.2 Estudo da evolução da cristalização em função do tratamento térmico dos pós de BZT das amostras (a) BZT-CS-A; (b) BZT-CS-B; (c) BZT-MWS-A; (d) BZT-MWS-B.	53
Figura 4.3 Difrátogramas das amostras dos pós de BZT após etapa de lavagem para remoção de carbonato de bário como fase secundária.	55
Figura 4.4 Curvas DSC com a indicação das temperaturas dos eventos termodinâmicos para as amostras (a) BZT-CS-A e BZT-MWS-A; (b) BZT-CS-B e BZT-MWS-B.	57
Figura 4.5 Micrografias eletrônicas de varredura, com magnificação de 5000x, onde são evidenciados a morfologia e tamanhos dos aglomerados de nanopartículas de BZT das amostras (a) BZT-CS-A, (b) BZT-CS-B, (c) BZT-MWS-A e (d) BZT-MWS-B.	61
Figura 4.6 Micrografias de MET e HRTEM para as amostras (a) e (b) BZT-CS-B, (c) e (d) BZT-MWS-B, respectivamente.	62
Figura 4.7 Curvas de TG ((a) e (c)) e ATD ((b) e (d)) das resinas pré-calcinadas obtidas por aquecimento convencional e aquecimento por energia de micro-ondas do compósito 0,50BZT/0,50CFO.	65
Figura 4.8 Curvas de TG ((a) e (c)) e ATD ((b) e (d)) das resinas pré-calcinadas obtidas por aquecimento convencional e aquecimento por energia de micro-ondas do compósito 0,80BZT/0,20CFO.	69
Figura 4.9 Difrátogramas de raios X das amostras (0,50)BZT/(0,50)CFO tratadas termicamente em diferentes temperaturas sintetizadas pelo método Pechini (a) convencional e (b) assistido por micro-ondas. São apresentados os principais planos cristalográficos da estrutura perovskita (BZT) e da estrutura espinélio (CFO) (em negrito), assim como fases intermediárias e secundárias.	72
Figura 4.10 Estudo da lixiviação ácida dos pós do compósito 0,50BZT/0,50CFO sintetizados <i>in situ</i> pelos métodos Pechini convencional (a) e assistido por micro-ondas (b), calcinados a 700 °C, para remoção de BaCO ₃ remanescente. Utilização de soluções de ácido acético na concentração 0,3 M, em proporção de 100 mL/g, além dos tempos de lavagem de 2h, 4h, 6h e 12h.	77

- Figura 4.11 Estudo da lixiviação ácida dos pós do compósito 0,50BZT/0,50CFO sintetizados *in situ* pelos métodos Pechini convencional (a) e assistido por micro-ondas (b), calcinados a 700 °C, para remoção de BaCO₃ remanescente. Utilização de soluções de ácido acético na concentração 0,5 M, em proporção de 100 mL/g, além dos tempos de lavagem de 2h, 4h, 6h e 12h. 78
- Figura 4.12 Estudo da lixiviação ácida dos pós do compósito 0,50BZT/0,50CFO sintetizados *in situ* pelos métodos Pechini convencional (a) e assistido por micro-ondas (b), calcinados a 700 °C, para remoção de BaCO₃ remanescente. Utilização de soluções de ácido acético na concentração 0,5 M, em proporção de 100 mL/g, além dos tempos de lavagem de 2h, 4h, 6h e 12h. 79
- Figura 4.13 Padrões de difração de elétrons dos pós do compósito 0,50BZT/0,50CFO calcinados a 700 °C, com posterior etapa de lixiviação ácida, obtidos *in situ* pelos métodos Pechini convencional (a) e assistido por micro-ondas (b). Indexação das fases BZT (CIF ICSD-257183 – vermelho) e CFO (CIF ICSD-184063 – verde)..... 82
- Figura 4.14 Micrografias HRTEM dos pós do compósito 0,50BZT/0,50CFO obtidos pelo método Pechini com aquecimento convencional. Em (a), é evidenciada a distância interplanar de 2,822 Å do plano cristalográfico (110) da fase ferroelétrica do compósito, enquanto em (b) a distância interplanar de 2,480 Å do plano cristalográfico (311) referente à ferrita de cobalto. 84
- Figura 4.15 Micrografias HRTEM dos pós do compósito 0,50BZT/0,50CFO obtidos pelo método Pechini assistido por micro-ondas. Em (a), é evidenciada a distância interplanar de 2,868 Å do plano cristalográfico (110) da fase ferroelétrica do compósito, enquanto em (b)) a distância interplanar de 2,540 Å do plano cristalográfico (311) referente à ferrita de cobalto. 84
- Figura 4.16 (a) Mapeamento de fases com BZT em vermelho e CFO em verde, (b) mapeamento de orientação cristalográfica e (c) mapa IPF indicando a orientação cristalográfica das partículas para ambas as fases do compósito 0,50BZT/0,50CFO-MWS. 86
- Figura 4.17 DRX dos pós dos compósitos 0,80BZT/0,20CFO sintetizados *in situ* pelos métodos Pechini (a) convencional e (b) assistido por micro-ondas, submetidos a diferentes temperaturas de calcinação. São apresentados os

principais planos cristalográficos da estrutura perovskita (BZT) e da estrutura espinélio (CFO) (em negrito), assim como fases intermediárias e secundárias.	88
Figura 4.18 Difratomogramas dos pós dos compósitos 0,80BZT/0,20CFO-CS e 0,80BZT/0,20CFO-MWS, calcinados a 700 °C, após lixiviação ácida com solução de ácido acético 0,5M, por 2h.	91
Figura 4.19 Padrão de difração de elétrons obtido para a amostra 0,80BZT/0,20CFO-MWS após lixiviação dos pós. Indexação das fases BZT (CIF ICSD-257183) e CFO (CIF ICSD-184063).	93
Figura 4.20 Micrografias HRTEM dos pós do compósito 0,80BZT/0,20CFO obtidos pelo método Pechini assistido por micro-ondas. Em (a) é evidenciada a distância interplanar de 2,87 Å do plano cristalográfico (110) da fase ferroelétrica do compósito, enquanto em (b)) a distância interplanar de 2,51 Å do plano cristalográfico (311) referente à ferrita de cobalto.	94
Figura 4.21 Difratomogramas dos compósitos (a) 0,60BZT/0,40CFO-CS e (b) 0,60BZT/0,40CFO-MWS. Planos cristalográficos da estrutura perovskita (BZT) e da estrutura espinélio (CFO) (em negrito). BaCO ₃ está identificada por °.	96
Figura 4.22 Difratomogramas dos compósitos (a) 0,70BZT/0,30CFO-CS e (b) 0,70BZT/0,30CFO-MWS. Planos cristalográficos da estrutura perovskita (BZT) e da estrutura espinélio (CFO) (em negrito). BaCO ₃ está identificada por °.	96
Figura 4.23 Difratomogramas dos compósitos (a) 0,90BZT/0,10CFO-CS e (b) 0,90BZT/0,10CFO-MWS. Planos cristalográficos da estrutura perovskita (BZT) e da estrutura espinélio (CFO) (em negrito). BaCO ₃ está identificada por °.	97
Figura 4.24 Difratomogramas dos compósitos (1-x)BZT/(x)CFO, x = 0,10; 0,20; 0,30; 0,40 e 0,50 obtidos <i>in situ</i> pela síntese Pechini (a) com aquecimento convencional e (b) assistido por micro-ondas.	99
Figura 4.25 Curvas de conversão em função da temperatura para os compósitos 0,50BZT/0,50CFO-CS e MWS.	102
Figura 4.26 (a)-(c) Ln da razão de aquecimento, seguindo os modelos propostos. Em (d) são apresentadas as variações de energia calculadas em função da temperatura.	105

Figura 4.27 (a)-(c) Ln da razão de aquecimento, seguindo os modelos propostos. Em (d) são apresentadas as variações de energia calculadas em função da temperatura.	106
Figura 4.28 Curvas de conversão em função da temperatura para os compósitos 0,80BZT/0,20CFO-CS e MWS.	107
Figura 4.29 (a)-(c) Ln da razão de aquecimento, seguindo os modelos propostos. Em (d) são apresentadas as variações de energia calculadas em função da temperatura.	108
Figura 4.30 (a)-(c) Ln da razão de aquecimento, seguindo os modelos propostos. Em (d) são apresentadas as variações de energia calculadas em função da temperatura.	110
Figura 4.31 (a) Espectro de EDS; Micrografias obtidas por MEV dos pós 0,50BZT/0,50CFO-CS: (b) BSE (magnificação de 10.000x); (c) SE (magnificação de 25.000x); (d) micrografia SE (magnificação de 50.000x).....	114
Figura 4.32 (a) Espectro de EDS; Micrografias obtidas por MEV dos pós 0,50BZT/0,50CFO-MWS: (b) BSE (magnificação de 10.000x); (c) SE (magnificação de 25.000x); (d) SE (magnificação de 50.000x).	114
Figura 4.33 (a) Espectro de EDS; Micrografias obtidas por MEV dos pós 0,60BZT/0,40CFO-CS: (b) BSE (magnificação de 5.000x); (c) SE (magnificação de 10.000x); (d) SE (magnificação de 20.000x).	115
Figura 4.34 (a) Espectro de EDS; Micrografias obtidas por MEV dos pós 0,60BZT/0,40CFO-MWS: (b) BSE (magnificação de 10.000x); (c) SE (magnificação de 20.000x); (d) SE (magnificação de 50.000x).	115
Figura 4.35 (a) Espectro de EDS; Micrografias obtidas por MEV dos pós 0,70BZT/0,30CFO-CS: (b) BSE (magnificação de 10.000x); (c) SE (magnificação de 25.000x); (d) SE (magnificação de 50.000x).	116
Figura 4.36 (a) Espectro de EDS; Micrografias obtidas por MEV dos pós 0,70BZT/0,30CFO-MWS: (b) BSE (magnificação de 15.000x); (c) SE (magnificação de 25.000x); (d) SE (magnificação de 50.000x).	116
Figura 4.37 (a) Espectro de EDS; Micrografias obtidas por MEV dos pós 0,80BZT/0,20CFO-CS: (b) BSE (magnificação de 5.000x); (c) SE (magnificação de 25.000x); (d) SE (magnificação de 50.000x).	117

Figura 4.38 Micrografias obtidas por MEV dos pós 0,80BZT/0,20CFO-MWS. (a) Espectro de EDS; (b) BSE (magnificação de 10.000x); (c) SE (magnificação de 25.000x); (d) SE (magnificação de 50.000x).....	117
Figura 4.39 (a) Espectro de EDS; Micrografias obtidas por MEV dos pós 0,90BZT/0,10CFO-CS: (b) BSE (magnificação de 10.000x); (c) SE (magnificação de 25.000x); (d) SE (magnificação de 50.000x).....	118
Figura 4.40 (a) Espectro de EDS; Micrografias obtidas por MEV dos pós 0,90BZT/0,10CFO-MWS: (b) BSE (magnificação de 10.000x); (c) SE (magnificação de 20.000x); (d) SE (magnificação de 50.000x).....	118
Figura 4.41 Micrografias obtidas em modo STEM campo claro (a) e campo escuro (b) para os pós do compósito 0,50BZT/0,50CFO-CS.....	120
Figura 4.42 Micrografias obtidas em modo STEM campo claro (a) e campo escuro (b) para os pós do compósito 0,50BZT/0,50CFO-MWS.....	121
Figura 4.43 Micrografias HAADF-STEM dos pós do compósito 0,50BZT/0,50CFO-CS. Regiões mais claras são definidas como sendo partículas de ferrita de cobalto, enquanto as regiões mais escuras, partículas de titanato-zirconato de bário. <i>Inset</i> em (b) referente ao histograma da distribuição estatística dos tamanhos médios de partículas = 5 nm.....	122
Figura 4.44 Micrografias HAADF-STEM dos pós do compósito 0,50BZT/0,50CFO-MWS. Regiões mais claras são definidas como sendo partículas de ferrita de cobalto, enquanto as regiões mais escuras, partículas de titanato-zirconato de bário. <i>Inset</i> em (b) referente ao histograma da distribuição estatística dos tamanhos médios de partículas = 4 nm.....	122
Figura 4.45 Micrografias obtidas em modo STEM campo claro (a) e campo escuro (b) para os pós do compósito 0,80BZT/0,20CFO-MWS. <i>Inset</i> , em (b), representa o histograma da distribuição de tamanhos de partículas, cujo tamanho de partícula médio constatado foi 9,6 nm.....	123
Figura 4.46 Espectro de EDS e micrografia HAADF-STEM dos pós do compósito 0,80BZT/0,20CFO-MWS. Regiões mais escuras são definidas como sendo partículas de ferrita de cobalto, enquanto as regiões mais claras, como partículas de titanato-zirconato de bário.....	124

Figura 4.47 Curvas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado para as amostras em pó dos compósitos $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO-MWS}$ com $x = 0,10; 0,20; 0,30; 0,40$ e $0,50$, e $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO-CS}$ com $x = 0,20$ e $0,50$. 126

Figura 4.48 Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado. Em (a), pós sintetizados pelo método com aquecimento convencional; e em (b), pelo método assistido por micro-ondas. 127

LISTA DE SIGLAS

BZT	Titanato-zirconato de bário
BZT-CS-A	BZT sintetizado pelo método Pechini com aquecimento convencional utilizando síntese com pH ácido
BZT-CS-B	BZT sintetizado pelo método Pechini com aquecimento convencional utilizando síntese com pH básico
BZT-MWS-A	BZT sintetizado pelo método Pechini assistido por micro-ondas utilizando síntese com pH ácido
BZT-MWS-B	BZT sintetizado pelo método Pechini assistido por micro-ondas utilizando síntese com pH básico
CFO	Ferrita de cobalto
(1-x)BZT/(x)CFO	Compósito formado pelas fases titanato-zirconato de bário e ferrita de cobalto, havendo diferentes proporções de ambas fases
(1-x)BZT/(x)CFO-CS	Compósito sintetizado in situ pelo método Pechini com aquecimento convencional
(1-x)BZT/(x)CFO-MWS	Compósito sintetizado in situ pelo método Pechini assistido por micro-ondas
FE	Ferroeletricidade
FM	Ferrimagnetismo
ME	Materiais e/ou propriedades magnetoelétricos
OFW	Modelo Ozawa-Flynn-Wall para cálculo da energia de ativação por métodos não-isotérmicos isoconversionais
KAS	Modelo Kissinger-Akahira-Sunose para cálculo da energia de ativação por métodos não-isotérmicos isoconversionais
OP	Modelo Ortega-Popescu para cálculo da energia de ativação por métodos não-isotérmicos isoconversionais

1 INTRODUÇÃO

O grande estímulo para o estudo de materiais multiferroicos reside na contínua e crescente demanda pelo desenvolvimento de dispositivos multifuncionais para aplicações tecnológicas [1], com potencial para constituir dispositivos voltados à spintrônica, sensores multifuncionais, transdutores, transformadores, atuadores, ressonadores, filtros, dispositivos de memória, além de haver a possibilidade de *design* de novas arquiteturas de dispositivos eletrônicos [1–3]. Para tanto, são necessários materiais avançados e com propriedades magnetoelétricas otimizadas, de forma que os materiais compósitos multiferroicos magnetoelétricos aparecem como sendo escolhas promissoras neste cenário [1,4].

O aprimoramento das propriedades e dos métodos de obtenção desses materiais compósitos tem sido um dos principais desafios nas recentes pesquisas científicas, ainda mais ao se considerar a utilização de compostos livres de chumbo [2,5,6]. A escolha das fases constituintes do compósito para se obter melhores efeitos magnetoelétricos deve levar em consideração requisitos como: composição química das fases individuais, coeficientes de magnetoestricção e de piezoelectricidade, acoplamento mecânico entre os grãos e porcentagem molar das fases constituintes [7].

Nesse sentido, é proposto o desenvolvimento de compósitos magnetoelétricos utilizando CoFe_2O_4 , em diferentes proporções, como fase ferrimagnética. Esta escolha baseia-se no fato deste material cerâmico apresentar maior coeficiente de magnetoestricção, além de apresentar elevadas resistências química e térmica [8,9], sendo bastante difundida a sua utilização em compósitos laminados [10] e particulados [4,6], porém tem sido usado, principalmente, acoplado a materiais contendo chumbo [4,11–14].

Visando o desenvolvimento de compósitos magnetoelétricos livres de chumbo, devido ao aspecto ambiental e de sustentabilidade, o material ferroelétrico escolhido é o $\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3$ por possuir elevados coeficientes piezo e ferroelétrico, alta permissividade e baixa perda dielétrica, quando comparado com o titanato de bário, além de apresentar propriedades

promissoras para formação de compósitos e ser pouco reportado na literatura para tal fim [2,5,7,15,16], havendo um menor número de pesquisas quando acoplado à ferrita de cobalto [6,17].

Para favorecer a obtenção das propriedades magnéticas e elétricas desejadas, é de fundamental importância o aprimoramento dos métodos de síntese, de forma a se garantir elevado controle estequiométrico das fases, distribuição homogênea, bem como elevada pureza e controle de tamanho de partícula. Com essa perspectiva, recentemente a metodologia *in situ* pelo método Pechini, desenvolvida pelo grupo de pesquisa coordenado pela orientadora desta dissertação, tem sido utilizada de maneira eficaz para obtenção de compósitos magnetoelétricos particulados [4,17,18].

Também, a proposta de aliar os benefícios do método Pechini com o aquecimento pela energia de micro-ondas na síntese desses pós cerâmicos, aparece como alternativa viável e promissora para obtenção de nanopartículas com maior grau de pureza, características cruciais e de interesse para aplicações dos materiais magnetoelétricos em diversos tipos de dispositivos eletrônicos. O desenvolvimento e o estudo acerca das propriedades apresentadas pelos pós dos materiais com estrutura mantida em escala nanométrica possui um vasto espectro de aplicações e importante contribuição científica [1,4,19,20].

Diante disso, o objetivo desta dissertação é o estudo da síntese *in situ* pelo método Pechini assistido por micro-ondas dos compósitos magnetoelétricos livres de chumbo do sistema $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$, $0,00 \leq x \leq 0,50$, com a proposta de utilização da energia de micro-ondas nas etapas de evaporação do solvente e formação da resina polimérica, visando elevados controles estequiométrico e de pureza, bem como obtenção de nanopartículas e redução do tempo de síntese. Desta forma, foram investigadas a influência dos parâmetros de síntese, tais como pH, tempo e temperatura, a concentração da fase ferrita na cristalização simultânea das fases constituintes, o estudo da cinética de formação das fases utilizando métodos não isotérmicos isoconversionais, e a avaliação das propriedades magnéticas dos nanopós dos compósitos bifásicos livres de chumbo.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Materiais magnetoelétricos

Os materiais multiferroicos podem ser descritos como aqueles que manifestam simultaneamente mais de um tipo de ordenamento ferroico, os quais podem ser: ordenamento magnético (ferromagnético, ferrimagnético e antiferromagnético), proveniente do acoplamento dos spins eletrônicos do material, originados principalmente pelos orbitais d e f incompletos; ordenamento elétrico (ferroelétrico e antiferroelétrico), resultado das interações em um arranjo ordenado entre os dipolos elétricos locais; e ordenamento elástico (ferroelástico) que é decorrente do arranjo entre os deslocamentos atômicos provenientes de deformação [1,3,20–22].

Nesses materiais, a interação entre os ordenamentos ferroicos caracteriza o aparecimento de novas propriedades, interessantes por suas potenciais aplicações tecnológicas [4]. É comum a esses três tipos de ordenamento a magnetização, polarização ou deformação espontâneas e reversíveis quando aplicado, externamente, um campo magnético, campo elétrico ou deformação mecânica abaixo de uma temperatura característica a cada material. Essas propriedades físicas macroscópicas são descritas por ciclos de histereses [4,21,22].

Quando existem simultaneamente a ferroeletricidade e a ferroelasticidade, a propriedade resultante é denominada piezoeletricidade. O caso em que coexistem o ferromagnetismo e a ferroelasticidade, designa-se por piezomagnetismo. E, também, existe a magnetoelasticidade resultante da interação entre o ferromagnetismo e a ferroeletricidade [22]. As principais interações e acoplamentos entre os diferentes tipos de polarização podem ser resumidas pela Figura 2.1, em que constam dois tetraedros concêntricos formados por: esferas externas representando os estímulos (campo elétrico, tensão, campo magnético e temperatura), esferas internas representando os efeitos (polarização elétrica, deformação mecânica, polarização magnética e entropia), as linhas coloridas largas relacionando as causas e efeitos pelas

magnitudes de um mesmo subsistema (intensidade de campo elétrico induzido e polarização, deformação, intensidade de campo magnético induzido e magnetização, capacidade calorífica) e linhas coloridas tracejadas representando as propriedades provenientes das interações de acoplamentos ferroicos (piezoelectricidade, piromagnetismo, magnetoelasticidade, piezoelectricidade, piezomagnetismo) [21].

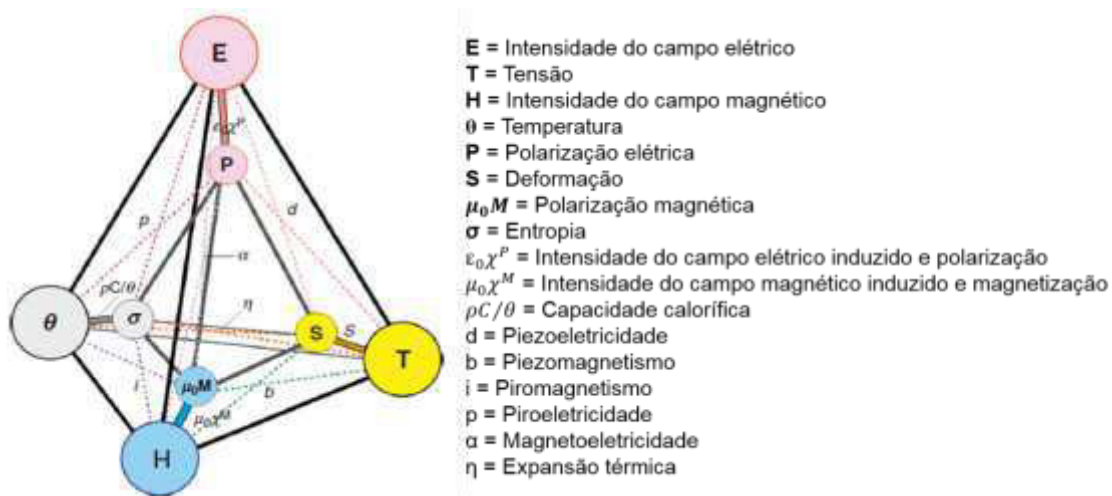


Figura 2.1 Principais interações e acoplamentos existentes nos materiais multiferroicos. Fonte: Adaptado de [21].

Isso posto, tem-se que os materiais multiferroicos magnetoelétricos são aqueles que apresentam propriedades provenientes do acoplamento dos parâmetros de ordenamentos magnético e elétrico, apresentando como característica principal o fenômeno de induzir a polarização elétrica através da aplicação de um campo magnético externo e, também, induzir a polarização magnética através da aplicação de um campo elétrico externo [23]. Esse efeito magnetoelétrico (ME) promove um aumento nos graus de liberdade do material ampliando o espectro de aplicações tecnológicas, principalmente em spintrônica e dispositivos eletrônicos, isso porque o controle da magnetização através de um campo elétrico pode levar a dispositivos com menores tamanhos e propriedades integradas sendo otimizadas [4,20,22,23].

Os materiais multiferroicos magnetoelétricos (ME) podem ser divididos entre monofásicos e compósitos, do ponto de vista do material constituinte [4].

Os materiais monofásicos possuem o efeito magnetoelétrico intrínseco, em que suas propriedades advêm da estrutura e simetria cristalina. Os materiais magnetoelétricos intrínsecos geralmente são separados em dois grupos: Tipo-I e Tipo-II. O primeiro, grupo Tipo-I, é relativo àqueles materiais que apresentam a origem dos ordenamentos independentes, ou seja, a origem do ferromagnetismo é distinta da origem da ferroeletricidade, resultando em um acoplamento bastante fraco entre ambos ordenamentos, mesmo que possam apresentar valores de polarização espontânea elevados [3,22,24]. Já os materiais Tipo-II são caracterizados pelo ordenamento magnético promover a ferroeletricidade, o que causa um forte acoplamento entre os dois tipos de ordenamento [3,22].

O material magnetoelétrico monofásico que tem sido mais extensivamente estudado nos últimos anos é a ferrita de bismuto (BiFeO_3), pertencente ao grupo dos materiais magnetoelétricos intrínsecos do Tipo-I [24]. O monocristal desse material apresenta, à temperatura ambiente, grande polarização ferroelétrica, da ordem de $90 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, e ordenamento magnético permanente. Todavia, sua aplicação ainda não foi viabilizada devido a, principalmente, fases secundárias, presentes após a sinterização, que comprometem as propriedades magnetoelétricas [24,25]. Assim, são reportados estudos que visam a otimização dos métodos de síntese [26], utilização de dopagem para favorecer a formação da fase estável de BiFeO_3 , além de otimização dos métodos de processamento na forma *bulk* e filmes finos [25].

Já os materiais magnetoelétricos compósitos, que são o foco deste trabalho, apresentam efeito magnetoelétrico extrínseco, uma vez que não é uma propriedade que aparece nas fases constituintes separadas. Todavia é uma propriedade originada através do acoplamento elástico-mecânico entre a fase piezoelétrica, também ferroelétrica, e a fase magnetoestritiva, que também é ferrimagnética [21]. É sugerido que um campo magnético aplicado induz deformação na fase magnetoestritiva, sendo essa deformação repassada para a fase piezoelétrica na forma de tensão com conseqüente deformação, induzindo a polarização elétrica no material [1], como demonstrado no esquema da Figura 2.2.

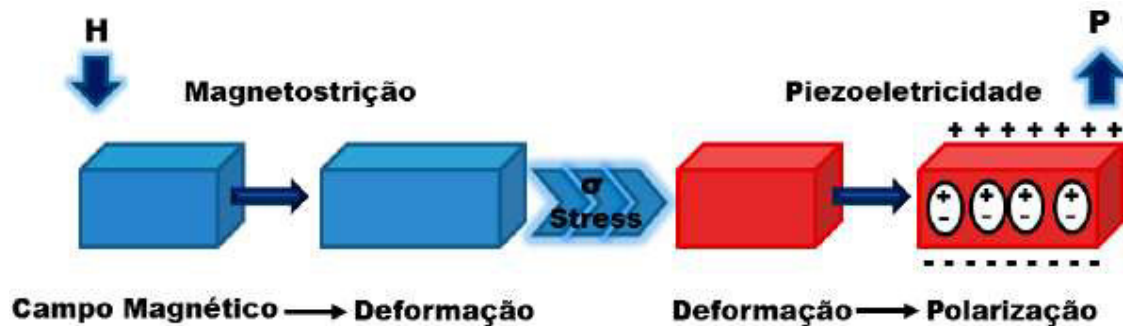


Figura 2.2 Esquema de representação da conversão entre energia magnética e elétrica em materiais magnetoelétricos compósitos a partir do acoplamento piezoelétrico/magnetoestrutivo. A tensão σ é repassada da fase magnética para a piezoelétrica. Fonte: Retirado de [4].

Os coeficientes magnetoelétricos dos compósitos bifásicos, preparados com proporções molares adequadas, podem chegar a ser uma ou duas ordens de grandezas superiores aos dos materiais magnetoelétricos *bulk* monofásicos [1,3,21]. Dessa forma, os compósitos bifásicos, constituídos por uma fase ferrimagnética e outra ferroelétrica, atraem grande interesse e potencial para aplicações em dispositivos multifuncionais, sensores, filtros, transdutores, dispositivos de tunelamento de micro-ondas, entre outros [1,4].

2.1.1 Ferrimagnetismo

Os materiais podem ser classificados frente às diferentes respostas magnéticas que apresentam com a aplicação de um campo magnético externo. Em geral, os tipos de magnetismo são: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, ferrimagnetismo e antiferromagnetismo.

Os materiais diamagnéticos não possuem momento de dipolo magnético intrínseco; possuem momento de dipolo magnético atômico nulo ($\mu_{at} = 0$). Dessa forma, ao serem submetidos a um campo magnético externo criam um campo magnético induzido de baixa intensidade contrário ao campo aplicado, que é extinto no instante em que a aplicação do campo externo é cessada.

Por outro lado, os outros tipos de magnetismo são característicos de materiais que possuem momento de dipolo magnético atômico finito ($\mu_{at} \neq 0$). Os materiais paramagnéticos possuem momentos de dipolo atômicos diferentes de zero, porém orientados aleatoriamente, fazendo com que o campo magnético intrínseco ao material seja nulo. Porém, os momentos dipolares podem ser parcialmente alinhados quando um campo magnético externo é aplicado, criando um campo magnético induzido de mesmo sentido daquele aplicado. O estado paramagnético está sempre presente em materiais que apresentam momento de dipolo magnético atômico diferente de zero [27–31].

Quando um material apresenta momentos de dipolo atômicos intrinsecamente alinhados entre si, de modo tal que são formados domínios magnéticos, mesmo sem aplicação de um campo magnético externo, o material é designado como ferromagnético. É caracterizado por uma alta magnetização espontânea, que ocorre abaixo de uma temperatura crítica, chamada temperatura de Curie (T_c). Quando em temperaturas superiores a T_c , os momentos de dipolo magnéticos ficam desorganizados devido à energia térmica, fazendo que o material passe a ter comportamento paramagnético [29–32]. Ao se aplicar um campo magnético externo, os momentos de dipolos magnéticos se alinham conforme a orientação do campo magnético externo.

Já o antiferromagnetismo é originado devido ao alinhamento em direções opostas dos momentos de dipolo magnéticos que possuem as mesmas intensidades, fazendo que sejam cancelados mutuamente. Assim, os materiais antiferromagnéticos possuem ordenamento de dipolo magnético de longo alcance, mas com magnetização nula. Esse fenômeno também é dependente da temperatura, sendo que a temperatura crítica (Temperatura de Néel) define a transição de fase de antiferromagnetismo para o paramagnetismo.

Os materiais ferrimagnéticos possuem domínios de magnetização espontânea com direções e intensidades distintas. Isto é, há o alinhamento dos momentos de dipolo paralelamente entre si, mas encontram-se em direções opostas e com intensidades distintas, resultando em magnetização espontânea no material [30–33].

A Figura 2.3 é a representação esquemática das orientações de momentos de dipolo magnéticos para os comportamentos ferromagnéticos, ferrimagnéticos e antiferromagnéticos.

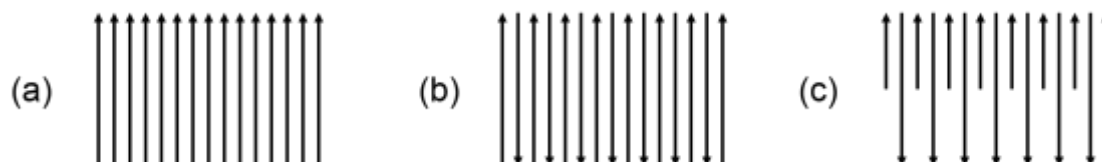


Figura 2.3 Representação esquemática de orientações de momento de dipolo magnético em materiais: (a) ferromagnéticos, (b) antiferromagnéticos e (c) ferrimagnéticos. Fonte: Adaptado de [28,31,33].

Os domínios magnéticos podem ser definidos como regiões de pequeno volume com alinhamento mútuo dos momentos de dipolo magnéticos atingindo magnetização de saturação do material. Eles possuem forma e tamanho determinados por condições de menor energia e são separados por interfaces que apresentam um gradiente de orientações de momentos de dipolos magnéticos, de forma que a energia de interação entre as diferentes orientações seja minimizada, como pode ser esquematizado na Figura 2.4.

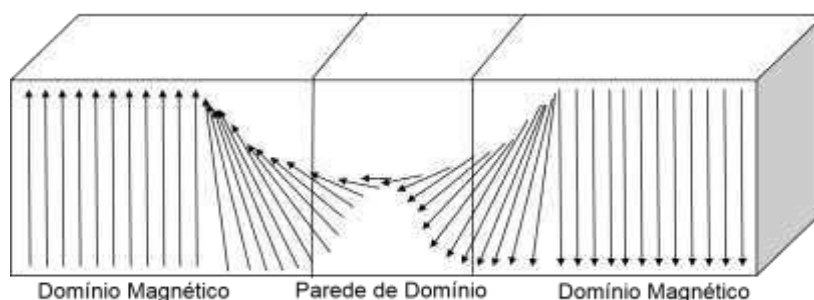


Figura 2.4 Esquema da orientação dos momentos de dipolo magnéticos nos domínios magnéticos e suas orientações graduais nas paredes de domínios. Fonte: Adaptado de [28,31,33].

Sob ação de um campo magnético externo variável, as paredes de domínios podem ser deslocadas fazendo prevalecer os domínios com magnetização no sentido do campo aplicado em detrimento dos domínios que

possuem magnetização em sentidos opostos. Quando a intensidade do campo externo aplicado torna-se suficientemente grande, todos os momentos de dipolo magnético estarão alinhados, devido à rotação, com a orientação do campo magnético externo, atingindo a saturação magnética (\vec{M}_s) [30,31]. O comportamento magnético apresentado pode ser verificado através da curva de magnetização (\vec{M}) em função do campo externo aplicado (\vec{H}), mostrada na Figura 2.5.

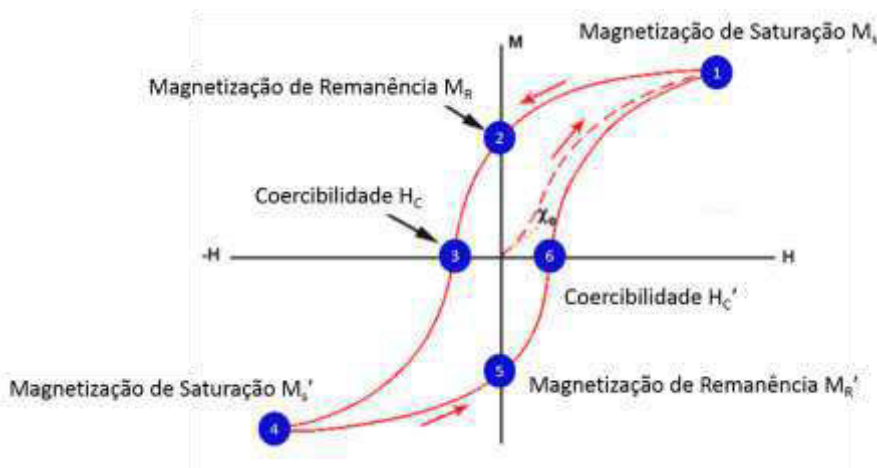


Figura 2.5 Diagrama Magnetização (\vec{M}) em função da força do campo magnético externo aplicado (\vec{H}). O ciclo de histerese está representado pela curva contínua e a curva tracejada indica a magnetização inicial. Fonte: Adaptado de [28,31,33].

Ao atingir a saturação magnética, o material apresenta apenas um monodomínio. À medida que a intensidade do campo magnético é reduzida, o comportamento magnético do material não retorna seguindo o trajeto inicial, produzindo uma defasagem da indução magnética em função do campo aplicado, existindo um valor residual de indução magnética chamado de remanência (\vec{M}_r), onde o material permanece magnetizado, mesmo na ausência de campo externo. A magnetização será anulada quando o campo aplicado possui magnitude (\vec{H}_c) com direção oposta à do campo original. \vec{H}_c é chamado de coercibilidade ou força coercitiva.

Mantendo-se o campo aplicado nessa orientação, atinge-se a saturação magnética em sentido oposto ao inicial \vec{M}_s' . O ciclo de histerese é completo após nova inversão de orientação do campo magnético externo até o ponto de

saturação inicial [29–33]. Ele demonstra o quanto um material se magnetiza sob influência de um campo magnético externo e o quanto permanece de magnetização após a retirada desse campo. Ainda, representa a energia dissipada e as perdas magnéticas existentes no processo do ciclo pela forma da área interna da curva de histerese [29,31,33].

2.1.2 Ferroeletricidade

Os ferroelétricos podem ser definidos, de maneira simples, como aqueles materiais que apresentam momento de dipolo elétrico espontâneo mesmo na ausência de um campo elétrico externo aplicado, porém a direção dessa polarização espontânea pode ser alternada em função da submissão à ação de um campo elétrico externo [34–37]. Dessa forma, pode-se dizer que o termo ferroeletricidade está relacionado com a propriedade elétrica do material em que uma polarização elétrica alternável é desenvolvida a partir da aplicação de um campo elétrico [22]. Tipicamente, a propriedade desses materiais é representada pela curva de histerese ferroelétrica, similarmente à apresentada para materiais ferromagnéticos; todavia aqui tem-se a medida da polarização (\vec{P}) em função do campo elétrico externo aplicado (\vec{E}) [38].

Analogamente aos domínios magnéticos, os materiais ferroelétricos apresentam regiões ao longo da microestrutura em que os dipolos elétricos encontram-se alinhados, ou seja, nesse caso, os cristais ferroelétricos, ou células unitárias, apresentam orientação idêntica. Assim, ao longo da rede cristalina, são formados os domínios ferroelétricos, onde cada domínio apresenta uma polarização espontânea em determinada direção. Como resultado, tem-se que a polarização resultante macroscópica do material é nula devido à aleatoriedade da disposição dos domínios ferroelétricos na microestrutura de um material policristalino [34,39,40]. Com a aplicação de um campo elétrico externo, os domínios ferroelétricos, gradualmente, alinham-se até que seja atingida a polarização de saturação, onde todos os domínios possuem a mesma direção [34,38–40].

Os domínios ferroelétricos adjacentes com polarização em orientações distintas são separados por regiões denominadas paredes de domínio, sendo que, para cada tipo de estrutura cristalina do cristal ferroelétrico, as paredes de domínios formam ângulos característicos. Assim, para estruturas tetragonais as paredes de domínios ferroelétricos podem ser de 90° , quando os domínios possuem polarização perpendicular, ou de 180° , quando as direções de polarização são opostas, enquanto que, para as estruturas romboédricas, as paredes de domínios podem ter ângulos de 71° , 109° e 180° . Vale ressaltar que as paredes de domínios ferroelétricos possuem cerca de 1 a 10 nm de largura, sendo inferior às dimensões das paredes de domínios magnéticos [38]. Tanto a formação dos domínios ferroelétricos quanto a formação das paredes de domínios ocorrem devido à competição para minimização da energia potencial decorrente do balanço entre a energia elétrica e a energia mecânica [38,39].

Além do mais, a propriedade ferroelétrica de um material está intimamente relacionada com o arranjo dos íons em sua estrutura cristalina, uma vez que a ocorrência da polarização espontânea está condicionada à existência de um eixo polar único na estrutura do material [34]. Portanto, diz-se que a ferroeletricidade é uma propriedade dependente da simetria, ocorrendo apenas para estruturas não centro-simétricas [22].

A ausência de um centro de simetria é uma condição fundamental, mas não suficiente para a existência da ferroeletricidade, sendo esquematizada, na Figura 2.6, uma classificação dos materiais quanto às suas propriedades físicas dependentes da simetria em função dos 32 grupos pontuais cristalográficos existentes, sendo que, desse número, 21 são não centro-simétricos, ou seja, não apresentam um centro de inversão; 20 grupos pontuais são característicos de estruturas de materiais que apresentam piezoeletricidade; enquanto apenas 10 grupos pontuais cristalográficos polares englobam os materiais ferroelétricos, que, em termos de classificação, também pertencem à classe de materiais piroelétricos [22,34].

É compreendido que a origem da ferroeletricidade está associada a pequenos deslocamentos dos cátions de suas posições de equilíbrio, fazendo que sejam criados dipolos elétricos em cada célula unitária e induzindo a

polarização espontânea na rede cristalina [22]. Esse deslocamento ocorre devido às forças competitivas de repulsão e atração eletrostáticas entre os cátions adjacentes e os seus núcleos, respectivamente, em curto alcance.

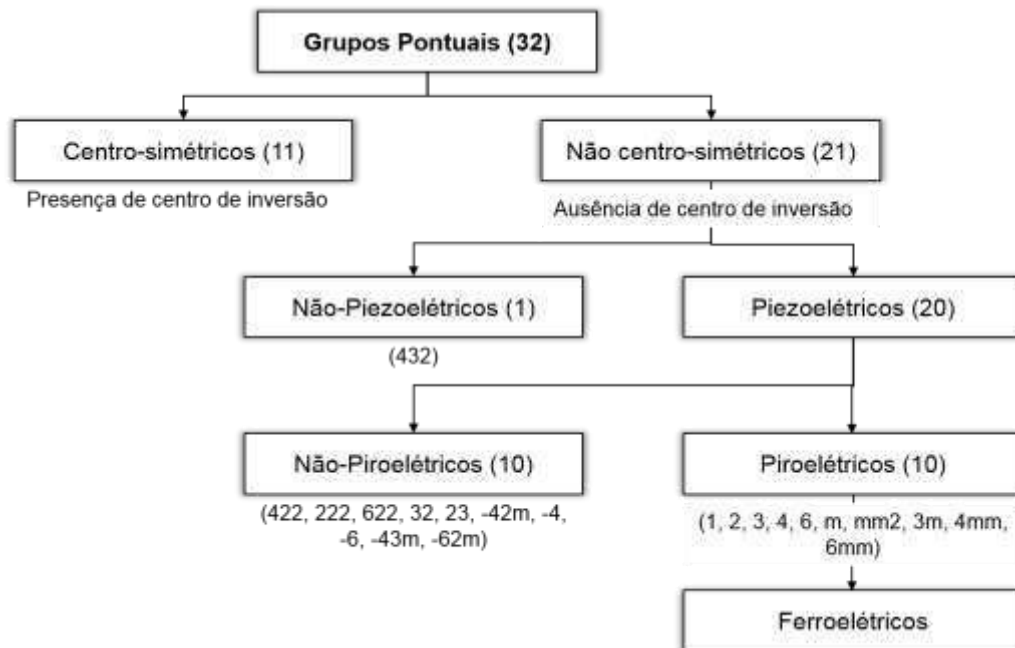


Figura 2.6 Classificação de grupos pontuais (*point groups*) cristalográficos em função das propriedades físicas. Fonte: Adaptado de [22].

Assim, para materiais que são formados por íons de metais de transição de pequeno raio como Ti^{4+} , Ta^{5+} , Nb^{5+} , W^{6+} , que se encontram deslocados da posição de equilíbrio e possuem orbital d não totalmente preenchido, pode ocorrer hibridização entre o orbital d do cátion e o orbital p dos oxigênios ligantes, resultando em certa estabilização na distorção do posicionamento dos íons. Já materiais que são formados por cátions como Pb^{2+} e Bi^{3+} possuem pares de elétrons isolados (*lone pairs*) que não participam de ligações, mas interagem com os oxigênios ligantes de tal forma que propicia a descentralização dos cátions, contribuindo para a polarização [22,24].

Em geral, os materiais ferroelétricos apresentam uma estrutura distorcida e polarizada apenas em uma faixa de temperatura característica de cada material, sendo que, acima de uma temperatura crítica (T_C – temperatura de *Curie*, assim como em materiais ferromagnéticos), a estrutura torna-se mais

simétrica, e o material é dito estar em fase paraelétrica, quando não possui polarização espontânea. Ou seja, a T_C representa a temperatura de transição entre as fases ferroelétrica e paraelétrica. Em materiais ferroelétricos normais, a transição de fases ocorre em uma T_C bem definida e independente da frequência do campo elétrico aplicado, sendo que, nessa temperatura, o material apresenta o maior valor de permissividade dielétrica.

Todavia, existem materiais ferroelétricos que apresentam transição de fase difusa, estendendo-se a uma ampla faixa de temperaturas, em torno de uma temperatura característica em que a permissividade dielétrica é máxima, além de apresentar dependência com a frequência do campo elétrico aplicado, sendo designados como ferroelétricos relaxores [39,40].

Somado a isso, as transições de fase ferroelétricas também podem ser classificadas em displacivas ou de ordem-desordem [35,36,40]. A característica principal da transição de fase do tipo displaciva é a mudança de simetria, porém a existência de ordenamento da estrutura cristalina tanto acima quanto abaixo da temperatura de transição. Em transições de fase ferroelétricas do tipo ordem-desordem, acima da temperatura de transição, o cristal encontra-se em uma condição desordenada, ou seja, os íons estão fora das posições de equilíbrio esperadas, fazendo com que haja polarização local em regiões da fase paraelétrica.

De modo geral, tem sido constatado que as transições de fase não são completamente do tipo displaciva ou do tipo ordem-desordem isoladamente, porém ambos os tipos coexistem, principalmente a partir da promoção de desordem estrutural causada pela incorporação de dopantes nas estruturas dos materiais ferroelétricos [40].

2.1.3 Compósitos magnetoelétricos particulados livres de chumbo

Ao se tratar de compósitos magnetoelétricos, para se alcançar efeitos magnetoelétricos desejáveis os principais pontos a serem levados em consideração na obtenção dos mesmos são: (i) manter o equilíbrio químico entre as fases constituintes sem que haja quaisquer reações químicas entre elas; (ii)

evitar incompatibilidades entre partículas, grãos e interfaces; (iii) os valores dos coeficientes de magnetoestricção e piezoelétrico devem ser altos; (iv) cargas acumuladas não devem “vazar” através das fases constituintes; e (v) as temperaturas de transição de ambas as fases devem ser maiores do que a temperatura ambiente para facilitar as polarizações [1,4,21]. Esses fatores são dependentes da escolha das fases constituintes do compósito, bem como das propriedades dos pós após a síntese e, também, do tipo e dos parâmetros de processamento para obtenção dos corpos cerâmicos [4,41].

O efeito magnetoelétrico de um material compósito também está relacionado com o modo com que as fases constituintes estão combinadas. Em geral, são estabelecidos os principais tipos de conectividade entre as fases do compósito magnetoelétrico bifásicos: zero, uma, duas ou três dimensões. A Figura 2.7 apresenta os 10 tipos diferentes de conectividade possíveis para esses compósitos de duas fases.

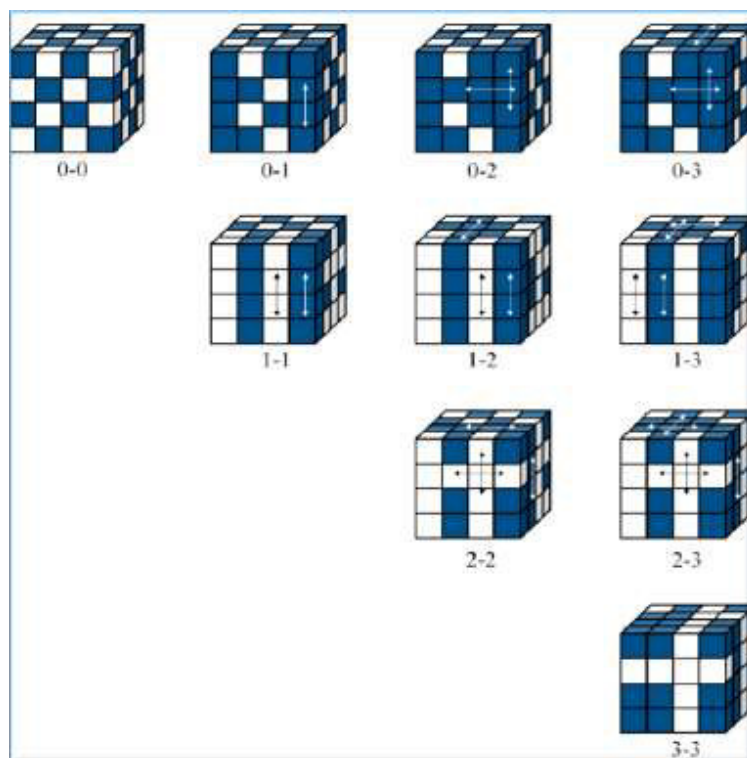


Figura 2.7 Representação dos possíveis tipos de conectividade em compósitos bifásicos. Fonte: Retirado de [4].

No tipo de conectividade 0-0, tem-se que cada fase não está conectada entre si em nenhuma das dimensões. Entretanto, no tipo de conectividade 3-0, uma das fases está conectada em três dimensões, tornando-se uma matriz, enquanto a outra fase encontra-se dispersa e sem conexões entre si. Há, ainda, o tipo de conectividade 3-1, em que a matriz encontra-se conectada em três dimensões enquanto uma das outras fases conecta-se entre si apenas em uma dimensão, como no caso de fibras alinhadas e dispersas em uma matriz. Por fim, o tipo de conectividade 2-2, típico de filmes finos laminados multicamadas, cada fase encontra-se conectada entre si em duas dimensões [4,20,21].

Os materiais compósitos magnetoelétricos particulados podem ser projetados pelos tipos de conectividade 0-0 e 3-0, de acordo com as microestruturas requeridas [21]. A obtenção de compósitos magnetoelétricos particulados sinterizados é vantajosa do ponto de vista do controle da razão molar das fases constituintes, dispersão e mistura das fases, densificação do corpo cerâmico e controle da microestrutura, além de apresentar coeficientes ME relativamente altos, quando comparados com sistemas magnetoelétricos intrínsecos [4].

Ainda, são esperados valores de coeficiente ME elevados para compósitos magnetoelétricos que conciliem altos valores de resistividade elétrica, altas concentrações de fase ferromagnética e microestrutura densa, com poucos poros, sem microtrincas e assegurando a integridade das fases. Todavia, o aumento da concentração de fase ferromagnética pode proporcionar maior probabilidade de difusão entre as fases constituintes, fazendo que a resistividade elétrica também diminua, uma vez que os materiais ferromagnéticos possuem baixa resistividade ($\sim 10^5 \Omega.m$) comparativamente à fase ferroelétrica ($\sim 10^{12} \Omega.m$). Portanto, é notável a influência dos parâmetros de síntese e sinterização para a obtenção de compósitos ME com propriedades otimizadas, como a qualidade dos pós precursores, tempo e temperatura de sinterização [4,42].

A escolha dos materiais constituintes dos compósitos magnetoelétricos é um dos fatores determinantes para a obtenção de propriedades promissoras para as diversas possíveis aplicações desses materiais multifuncionais. Devido

às boas propriedades piezoelétricas apresentadas por materiais à base de chumbo, como as classes do PbZrTiO_3 e do $\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$, estes foram, por muito tempo, as principais escolhas como matriz ferroelétrica para compósitos magnetoelétricos particulados [4,25]. Todavia, principalmente nos dias atuais, tem-se aumentado o interesse por materiais livres de chumbo devido às restrições impostas por agências reguladoras quanto à utilização, na indústria, do elemento chumbo, por ser agressivo à saúde e ao meio ambiente.

Nesse cenário, estudos que visem otimizar as propriedades de materiais ferroelétricos livres de chumbo têm sido estimulados em conjunto com o desenvolvimento de novos materiais magnetoelétricos que tenham caráter sustentável, de forma que as aplicações práticas desses materiais sejam viabilizadas [43,44].

2.1.3.1 Fase ferrimagnética

Geralmente, a escolha da fase ferrimagnética é realizada levando em consideração propriedades como permeabilidade magnética, remanência, coercividade, temperaturas de Curie e Néel e, principalmente, o coeficiente de magnetoestricção [41,44]. Os principais materiais que são utilizados como fase ferrimagnética constituinte de compósitos magnetoelétricos estão dispostos na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Principais materiais magnéticos utilizados como constituintes de compósitos magnetoelétricos [41,45].

Materiais Magnéticos	
Metais	Terfenol-D ($\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_2$) Galfenol (FeGa ; FeGaB) Samfenol (SmFe_2) Ligas amorfas de Fe
Cerâmicas	Fe_3O_4 $\text{La}_x\text{Sr}_y\text{MnO}_3$ $\text{La}_x\text{Ca}_y\text{MnO}_3$ Ferritas (CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , MnFe_2O_4)

Nesse sentido, o material que apresenta maior permeabilidade magnética é o Metglas, que é uma liga amorfa de ferro, e tem sido aplicado em estudos de compósitos magnetoelétricos laminados, assim como feito por Patil, S. D., et al. (2017), que estudou melhorias no efeito magnetoelétrico ao associar variados números e espessuras de camadas de Metglas com a fase ferroelétrica $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ [46].

Outro material bastante estudado para nos compósitos magnetoelétricos laminados é a liga metálica Terfenol-D ($Tb_{1-x}Dy_xFe_2$), que apresenta o maior coeficiente de magnetoestricção dentre aqueles apresentados na Tabela 2.1 [41]. Mesmo estudos recentes ainda o associam à fase ferroelétrica PZT para obtenção de compósitos laminados [45,47], sendo que são alcançadas maiores respostas magnetoelétricas ao confeccionar multicamadas de Níquel/Terfenol-D/PZT como descrito por Ge, X. H., et al. (2017) [48]. No tangente a compósitos magnetoelétricos particulados, estudos estão sendo realizados utilizando o Terfenol-D como partículas dispersas em matriz do polímero com propriedades elétricas PVDF-TrFE [49,50].

Dentre os materiais cerâmicos que apresentam comportamento ferrimagnético e com valores de propriedades magnéticas promissoras para constituir compósitos magnetoelétricos, encontra-se a classe das ferritas ($CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, $MnFe_2O_4$, entre outras). Do ponto de vista prático para a obtenção de compósitos magnetoelétricos cerâmicos particulados, são os materiais mais utilizados devido às suas propriedades, possibilidade de dopagem, facilidade de obtenção de nanopartículas, além de serem objetos de estudos já consagrados para a sinterização dos compósitos bifásicos [25,41,44].

A ferrita de cobalto desperta grande interesse tecnológico por apresentar magnetização de saturação moderada (80 emu/g), elevada coercividade à temperatura ambiente (5400 Oe), alta resistividade elétrica, forte anisotropia magnética, elevadas estabilidades térmica e química, boas propriedades mecânicas e, principalmente, apresenta o maior coeficiente de magnetoestricção comparado a outros óxidos [4,6,8], como visualizado na Tabela 2.2. O coeficiente de magnetoestricção, ou constante magnetostrictiva (λ_m) é definida como a deformação induzida pelo campo magnético de saturação [4].

Tabela 2.2 Constante magnetoestrictiva (λ_m) para algumas ferritas [4,51].

Material	$\lambda_m \times 10^{-6}$
CoFe ₂ O ₄	-110
CuFe ₂ O ₄	-9
MgFe ₂ O ₄	-6
MnFe ₂ O ₄	-5
NiFe ₂ O ₄	-26
Ni _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄	-11
Ni _{0,56} Fe _{0,44} Fe ₂ O ₄	0
Fe ₃ O ₄	+40

Estruturalmente, a ferrita de cobalto (CoFe₂O₄) é um material ferrimagnético com estrutura cristalina do tipo espinélio, onde os íons Co²⁺ ocupam os sítios tetraédricos, enquanto os íons Fe³⁺ ocupam os sítios octaédricos da estrutura cúbica, como demonstrado na Figura 2.8. Pode-se descrever a estrutura cristalina como sendo formada por células unitárias contendo 8 fórmulas unitárias de CoFe₂O₄, totalizando 32 íons de oxigênio formando uma rede compacta CFC, íons ferro ocupando 16 interstícios octaedrais dos 32 disponíveis e íons de cobalto ocupando 8 interstícios tetraedrais dos 64 disponíveis.

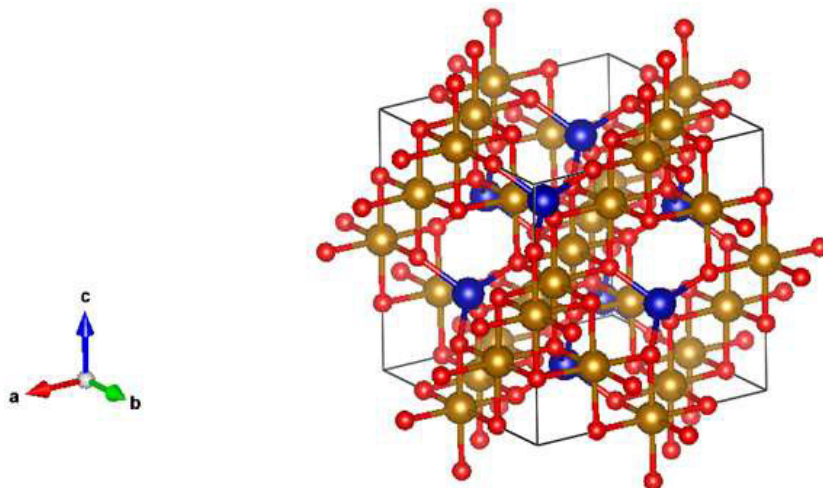


Figura 2.8 Célula unitária da estrutura espinélio da ferrita de cobalto (CoFe₂O₄). Esferas azuis representam cátions Co²⁺, esferas douradas representam cátions Fe³⁺ e esferas vermelhas representam ânions O²⁻. Fonte: Autoria própria.

Todavia, existem variações em que os cátions Co^{2+} podem ocupar posições octaédricas juntamente com os íons Fe^{3+} , formando uma estrutura mista entre a do espinélio e a do espinélio inverso. Além disso, pode haver a alteração dos estados de oxidação de ambos cátions, onde uma fração de íons de cobalto estará com estado de oxidação $2+$ e outra fração $3+$, bem como os íons de ferro, que também podem sofrer alteração com fração Fe^{3+} e outra Fe^{2+} [4,6]. Essa disposição de cátions na estrutura promove um comportamento ferrimagnético, uma vez que os momentos de dipolo antiparalelos cancelam-se parcialmente, fazendo que haja um momento magnético resultante [6].

Estudos envolvendo a ferrita de cobalto como fase ferrimagnética constituinte de compósitos magnetoelétricos percorrem aqueles baseados em chumbo, como $(1-x)[0,9\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)-0,1\text{PbTiO}_3]/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$, $(1-x)[0,675\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)-0,325\text{PbTiO}_3]/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ [4], e, também, livres de chumbo, utilizando como fase ferroelétrica BiFe_2O_3 [52], BaTiO_3 [53], $\text{K}_{0,50}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ [44,54], $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ [55] e $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ [6].

2.1.3.2 Fase ferroelétrica

Os principais materiais ferroelétricos livres de chumbo nos quais os estudos recentes se baseiam estão listados na Tabela 2.3, juntamente com a porcentagem relativa de publicações do período de 2000 até 2017.

Tabela 2.3 Principais materiais ferroelétricos livres de chumbo com publicações no período de 2000 a 2017 [43].

Fase ferroelétrica livre de chumbo	Publicações (%)
$\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$ – KNN	42,53
$\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ – NBT	34,79
BaTiO_3 – BTO	14,87
BiFeO_3 – BFO	7,81

Extensos esforços têm sido realizados para elevar os valores da constante piezoelétrica desses materiais, assim como diminuição das perdas dielétricas e piezoelétricas, que são as propriedades consideradas mais

importantes ao se tratar de aplicações em compósitos magnetoelétricos. Além dessas propriedades, a permissividade dielétrica, temperatura de Curie, polarização remanente, campo elétrico coercitivo, e constantes piezoelétricas também possuem grande relevância para a escolha do material ferroelétrico constituinte dos compósitos magnetoelétricos [41].

Para materiais ferroelétricos livres de chumbo, é constatado que, quando possuem estrutura do tipo perovskita, há um aumento das propriedades piezoelétricas para as composições que se encontram no contorno de fase morfotrópico, e também com a transição de fase polimórfica [41,43,54]. Na transição de fase polimórfica, o aumento dos valores das propriedades piezoelétricas ocorre em decorrência da mudança da estrutura cristalina em função da temperatura; enquanto as mudanças estruturais ocasionadas no contorno de fase morfotrópico ocorrem em função da composição [54]. Além disso, muitos dos estudos recentes descrevem a dopagem dos materiais acima citados para promover tais condições de mudança de estrutura cristalina otimizando, assim, as propriedades piezoelétricas e dielétricas [41].

Como exposto na Tabela 2.3, o material $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN) tem sido o mais estudado como material ferroelétrico livre de chumbo, sendo que tal composição é a que apresenta o máximo das propriedades piezoelétricas. Isso ocorre porque ele exhibe comportamento ferroelétrico em um grande *range* de temperaturas, 210 °C até -150 °C. Todavia, durante a sinterização, em temperaturas superiores a 1100 °C, ocorre a volatilização dos elementos constituintes desse material, o que pode acarretar baixo controle estequiométrico, problemas difusionais entre as fases constituintes do compósito magnetoelétrico e dificuldade de densificação do corpo cerâmico [43,54]. Assim, são comuns os estudos envolvendo métodos não convencionais de sinterização de compósitos magnetoelétricos que são constituídos por essa fase ferroelétrica, como spark plasma e prensagem a quente, como exposto por Bichurin, M., et al. (2011), além da realização de dopagens com Li^+ , Ag^+ , Bi^{3+} , Sb^{5+} , Ta^{5+} , e formação de soluções sólidas com $LiNbO_3$, $LiTaO_3$, $LiSbO_3$, $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, entre outros [43,44,56].

Enquanto isso, recentemente, os estudos que visam aprimorar as propriedades ferroelétricas do material $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ – NBT, geralmente envolvem a formação de soluções sólidas com BaTiO_3 , $\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$, CaTiO_3 e SrTiO_3 , BiScO_3 , BiFeO_3 , além de dopagens com os íons Li^+ , Ag^+ , Hf^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} , Ta^{5+} , Nb^{5+} , sendo constatado o aumento da temperatura de Curie, aumento dos valores das constantes piezoelétricas, porém com aumento do campo elétrico coercitivo e conseqüente dificuldade em polarização elétrica [43,44,55].

Já o titanato de bário (BaTiO_3) tem sido o principal óxido ferroelétrico livre de chumbo utilizado para a fabricação de dispositivos eletrônicos desde sua descoberta, na década de 1940 [4]. Isso ocorre porque apresenta altas polarização e constante dielétrica, bem como elevada permissividade [57–59]. Porém, por possuir alta perda dielétrica e temperatura de Curie em, aproximadamente, 120 °C, valor relativamente elevado comparado à temperatura de utilização dos dispositivos eletrônicos [57,58], variados estudos têm sido propostos para melhorar seu desempenho, almejando propriedades equivalentes e/ou superiores às apresentadas pelos ferroelétricos com presença de chumbo [37]. Para tanto, a formação de soluções sólidas e dopagens deste material tem ganhado evidência [59–61].

O titanato-zirconato de bário (BZT) é compreendido como sendo uma solução sólida formada entre o material ferroelétrico titanato de bário (BaTiO_3) e o material dielétrico zirconato de bário (BaZrO_3), sendo que ambos apresentam estrutura cristalina do tipo perovskita, representada na Figura 2.9.

Esta solução sólida é formada pela substituição dos íons de Ti^{4+} pelos íons de Zr^{4+} e pode ser representada pela fórmula $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, em que x indica a proporção molar da substituição. Devido à diferença dos tamanhos dos raios iônicos, a ocupação dos cátions de Zr^{4+} (0,086 nm) nos sítios respectivos ao Ti^{4+} (0,064 nm) propicia um aumento no parâmetro de rede da estrutura, além de promover um elevado nível de distorção e tensão na rede cristalina [59,62,63]. Por isso, comparativamente ao BaTiO_3 , o BZT pode apresentar melhorias no efeito piezoelétrico [61,64], menores perdas dielétricas em baixas frequências e a temperatura de Curie diminuída [57–59,61,62,64–66].

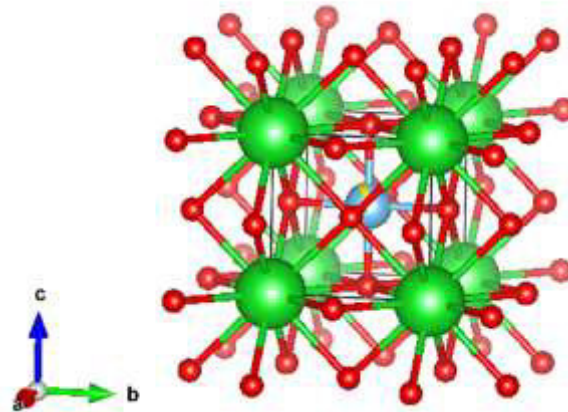


Figura 2.9 Estrutura perovskita cúbica ideal do tipo ABO_3 . As esferas verdes são a representação dos cátions Ba^{2+} , enquanto as vermelhas representam os ânions O^{2-} . A esfera central de cor azul representa os cátions Ti^{4+} , sendo a parcela amarela da esfera a representação da proporção dos cátions Zr^{4+} na estrutura do sistema $BaZr_{0,08}Ti_{0,92}O_3$ estudado nesta dissertação. Fonte: Autoria própria.

Além disso, aumentando-se a concentração de Zr^{4+} , outras propriedades podem ser alcançadas, tais quais diminuição da condução por efeito hopping devido à maior estabilidade química do cátion Zr^{4+} comparado ao Ti^{4+} , que pode ser reduzido a Ti^{3+} [6,57,62,67], diminuição de tamanho de grãos na microestrutura da peça cerâmica [57,62,64], favorecimento da transição de fase difusa e comportamento ferroelétrico relaxor, em concentrações acima de 20% [59,60,63,64,66].

Para a aplicação em compósitos magnetoelétricos particulados deseja-se trabalhar com BZT em concentrações de Zr^{4+} que propicie elevada permissividade dielétrica, baixas perdas dielétricas e elevado coeficiente piezoelétrico, propriedades essas observadas para a composição $BaZr_{0,08}Ti_{0,92}O_3$ [2,5,6], por encontrar-se na região de contorno morfotrópico.

2.2 Síntese de compósitos magnetoelétricos

O desenvolvimento de rotas de síntese que proporcionem elevado controle de propriedades finais dos pós cerâmicos é de extremo interesse para aplicações de cerâmicas avançadas. Os procedimentos mais comuns para a síntese de cerâmicas, tanto tradicionais quanto avançadas, são a coprecipitação e a reação em estado sólido [68].

O método de coprecipitação resume-se na dissolução de sais inorgânicos em uma solução aquosa em que as etapas de nucleação e crescimento de núcleos ocorrem a partir da adição de uma base que age como precipitante. É um método de síntese de pós monofásicos simples, não necessitando de altas temperaturas, e com uma elevada produtividade, porém com baixo controle de morfologia, distribuição de tamanhos de partículas não muito estreita e que pode despende, relativamente, longo período de síntese [31].

Já a rota de síntese por reação em estado sólido abrange a mistura de reagentes de elevada pureza, geralmente óxidos, nitratos ou carbonatos, em moinhos de bolas, podendo ser, ou não, dispersos em um meio líquido, devendo ser, posteriormente, calcinados em temperaturas acima de 1000 °C para que sejam possibilitadas a difusão e a ocorrência de reações em estado sólido para a formação dos compostos e fases de interesse [54,68]. Algumas desvantagens apresentadas por esse método são longo período de processamento, necessidade de várias etapas de moagem e calcinação, falta de homogeneidade e de dispersão das fases, incorporação de impurezas durante a moagem, distribuição de tamanho de partículas larga e com certo grau de porosidade [69,70]. Apesar disso, esse ainda tem sido o método mais comum para a preparação de pós multifásicos, soluções sólidas e compósitos magnetoelétricos [11,16,71,72].

Uma vez que as propriedades magnetoelétricas dependem das características intrínsecas das fases constituintes do compósito e, também, das características microestruturais, torna-se importante o desenvolvimento de rotas alternativas de síntese e processamento que otimizem as propriedades finais dos pós cerâmicos. Nesse sentido, variadas rotas químicas de síntese têm sido reportadas para a obtenção separada das fases constituintes, tais quais

sonoquímica [69], hidrotermal [73–75], autocombustão [15], sol-gel [76,77] e Pechini [19,78], além do desenvolvimento da síntese *in situ* pelos métodos sol-gel e Pechini, para a obtenção direta de compósitos magnetoelétricos particulados e saneamento dos possíveis problemas provenientes da mistura de óxidos [4,17,18,42,79].

2.2.1 Método dos Precursores Poliméricos (Pechini)

O método dos precursores poliméricos, também designado como Pechini, é um método químico de síntese reconhecidamente vantajoso por produzir pós de diferentes tipos de óxidos com estreita faixa de distribuição de tamanhos de partículas, tamanhos nanométricos e submicrométricos de partículas, elevado controle de estequiometria e dispersão a nível molecular dos constituintes, facilidade de incorporação de dopantes, baixo teor de impurezas, utilização de temperaturas relativamente baixas, baixo custo de reagentes e simplicidade [4,9,17,19,80–82].

De modo geral, esse método de síntese consiste na complexação de íons metálicos distribuídos uniformemente em uma matriz polimérica, formada pela reação de poliesterificação entre um poliálcool e um ácido α -hidroxicarboxílico, que posteriormente é submetida a um tratamento térmico para pirólise e eliminação da matéria orgânica, fazendo que, como produto final, sejam obtidos os pós de óxidos metálicos [82].

Para essa síntese, geralmente, utiliza-se o ácido cítrico como agente quelante, devido a sua estrutura molecular possuir três grupos funcionais carboxílicos e um hidroxila que proporcionam forte coordenação com os cátions presentes na solução, resultando em complexos metal-citrato bastante estáveis [4,83]. Diversas fontes de íons metálicos de interesse podem ser usadas como precursores, tais como sais inorgânicos, hidróxidos, acetatos, isopropóxidos, carbonatos e nitratos, que, ao serem dissolvidos juntamente com o ácido cítrico, formam uma solução de citrato metálico [83,84].

O agente polimerizante é um poliálcool, geralmente o etileno glicol, que promove reações de condensação ao ser acrescentado à solução de citrato

metálico, formando cadeias macromoleculares em que os cátions encontram-se dispersos homogeneamente. Em temperaturas moderadas, a poliesterificação é favorecida e forma-se a matriz polimérica [4,82]. A Figura 2.10 apresenta um esquema das reações de complexação e polimerização descritas.

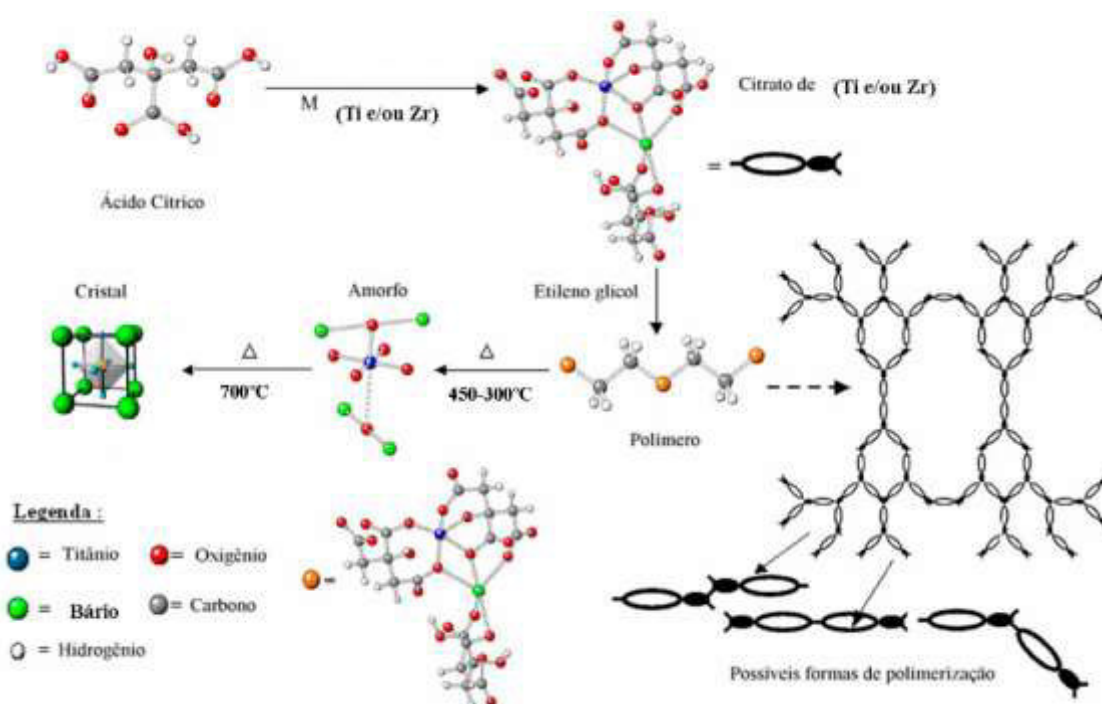


Figura 2.10 Esquema das reações de complexação entre o ácido cítrico e cátions de interesse, no caso, Ti^{4+} e Zr^{4+} , formando o complexo de citrato metálico que, ao reagir com o etileno glicol, viabiliza as reações de poliesterificação e formação da resina. Após tratamentos térmicos, tem-se sólido amorfo e o material cristalino. Fonte: Adaptado de [85].

Com o contínuo aquecimento, entre 120 e 250 °C, os solventes são eliminados, fazendo com que a viscosidade da resina polimérica seja aumentada e, conseqüentemente, a mobilidade dos cátions dispersos na malha polimérica seja baixa e, também, seja evitada a segregação dos componentes [84]. Nessa etapa, as cadeias poliméricas podem, ou não, formar ligações cruzadas entre si, sendo essa característica dependente das proporções utilizadas de ácido cítrico e etileno glicol [86].

Em uma etapa de pré-calcinação, a degradação da resina polimérica é realizada, geralmente em temperaturas menores do que 400 °C, onde uma fração da fase orgânica é eliminada na forma de gás carbônico (CO_2 (g)), diminuindo a distância entre os cátions dispersos. Então, é obtido, como produto, um material sólido amorfo. Posteriormente, com a calcinação, ocorre toda a decomposição da matéria orgânica, e os íons que, se encontravam desordenados estruturalmente, são cristalizados e os pós de óxidos são obtidos com elevados controle estequiométrico e de pureza, bem como podendo serem alcançados tamanhos de partículas nanométricos [4,82,85].

Portanto, podem ser citados como parâmetros de controle da síntese pelo método Pechini as proporções utilizadas de ácido cítrico, etileno glicol e dos cátions [19,82]; pH da solução [87]; tipo de precursores de íons metálicos; presença de catalisadores e outros agentes quelantes [17]; além do tipo de aquecimento na etapa de evaporação do solvente [80,81] e da calcinação [70,78].

Dessa forma, sabe-se que, quanto maior a quantidade de etileno glicol presente em solução, menores tamanhos de partículas são obtidos, uma vez que, na polimerização, as cadeias desse poliálcool proporcionam um maior distanciamento entre os grupos citratos do ácido carboxílico e, conseqüentemente, entre os cátions complexados, gerando maior número de núcleos para cristalização [19,82]. Outra forma de se obter tamanhos de partículas menores é através da elevação do pH da solução de síntese para valores entre 7 e 9, de modo que a estrutura da resina formada seja mais aberta e porosa, mantendo, também, distâncias maiores entre os grupos citratos [4,83,87].

Além disso, pode-se afirmar que a síntese pelo método Pechini é bastante difundida para a obtenção de materiais monofásicos, havendo diversos resultados reportados na literatura, como as sínteses de titanato de bário [70,87,88], titanato-zirconato de bário [19,85] e ferrita de cobalto [9,78], como fases isoladas. Entretanto, a síntese *in situ* de materiais bifásicos magnetoelétricos só passou a ser objeto de estudo nos últimos anos, tendo sido desenvolvidas metodologias pelo grupo de pesquisa do Laboratório de

Desenvolvimento e Processamento de Materiais por Micro-ondas (LaDProMM/UFSCar) que possibilitaram as sínteses bem sucedidas dos compósitos à base de chumbo $(1-x)(\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3)/x\text{CoFe}_2\text{O}_4$ [42], $(1-x)(0,675\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)-0,325\text{PbTiO}_3)/x\text{CoFe}_2\text{O}_4$, $(1-x)(0,9\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)-0,1\text{PbTiO}_3)/x\text{CoFe}_2\text{O}_4$ [4], e livre de chumbo $0,50\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6/0,50\text{NiFe}_2\text{O}_4$ [18].

2.2.2 Sínteses assistidas por micro-ondas

O emprego da energia de micro-ondas para a realização de síntese de materiais inorgânicos e orgânicos tem ganhado atenção desde o seu primeiro relato, em 1985, feito por Komarneni, que sintetizou esferas de xerogel de titânia pelo método sol-gel com aquecimento por micro-ondas, posteriormente ganhando muita atenção e se tornando uma técnica bem estabelecida para sínteses orgânicas (MAOS – microwave-assisted organic synthesis) [89]. Desde então, o crescente número de estudos e publicações a respeito de técnicas que aplicam a energia de micro-ondas para o desenvolvimento de materiais em escala nanométrica evidencia a importância tecnológica de sua aplicação [90].

Os principais benefícios provocados pelo uso da radiação de micro-ondas são a diminuição do tempo de síntese, elevada taxa de aquecimento, excelente controle de parâmetros de reação, aquecimento seletivo, maior rendimento e reprodutibilidade, além de não promover contato direto entre a fonte de calor e o meio de reação [90]. Isso pode ser explicado pelo aquecimento volumétrico causado pela radiação de micro-ondas, em que o aumento de temperatura é promovido no interior das soluções para todo seu volume simultânea e uniformemente, produzindo assim um aquecimento interno mais eficiente do que o convencional, que é lento e dependente de convecção e condutividade térmica, fazendo com que, frequentemente, a temperatura do recipiente em que ocorre a reação seja muito maior do que a da solução em si [90,91].

A Figura 2.11 exemplifica os perfis de temperaturas obtidos pelo aquecimento por micro-ondas e convencional para soluções de síntese de nanopartículas.

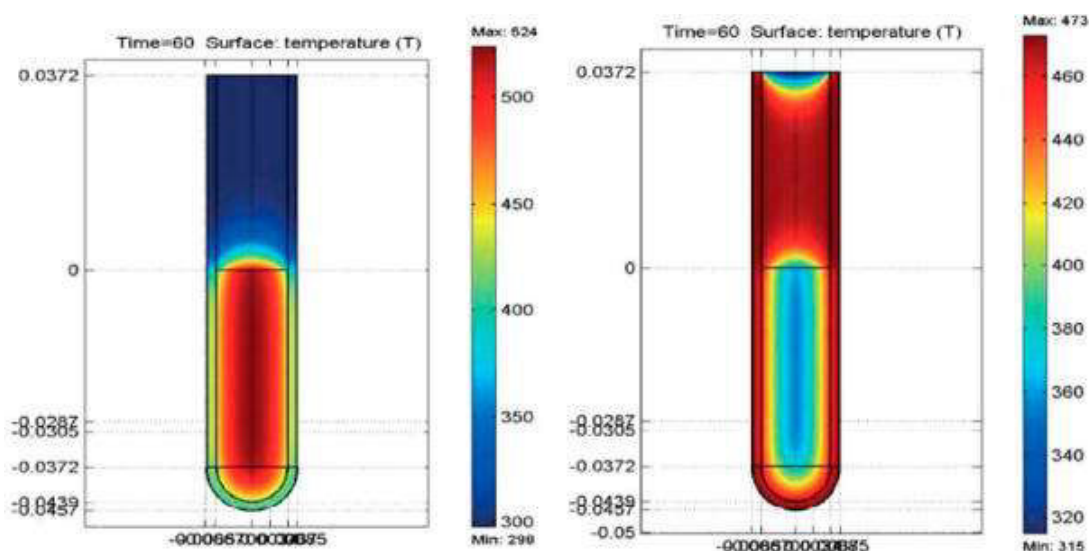


Figura 2.11 Perfil de temperatura após 1 min sob radiação de micro-ondas (à esquerda) e tratamento em banho de óleo (à direita). Escala de temperatura em Kelvin. A posição 0 da escala a esquerda indica a posição do menisco. Fonte: Adaptado de [91].

A radiação eletromagnética de micro-ondas encontra-se na faixa de frequência entre 0,3 e 300 GHz, todavia os equipamentos comercializados, tanto para eletrodomésticos quanto para laboratórios, geralmente operam em frequência de 2,45 GHz, resultando em um comprimento de onda de 12,25 cm. Dessa forma, a energia associada a esse tipo de radiação não é suficiente para quebrar ligações químicas ou induzir reações por absorção direta da radiação, afetando apenas rotações moleculares e deslocamento iônico [90].

Assim, é definido que os principais mecanismos que provocam o aquecimento por micro-ondas são a polarização dipolar e a condução iônica, em que calor é gerado pela rotação e atrito entre as moléculas polares, que tentam se orientar conforme o campo elétrico da radiação eletromagnética oscila e, também, enquanto os íons se movem através da solução conforme a frequência e oscilação do campo elétrico, causando aumento local de temperatura [90,91].

A Figura 2.12 representa os dois mecanismos de aquecimento por micro-ondas conforme a frequência do campo elétrico da radiação eletromagnética de micro-ondas incidente.

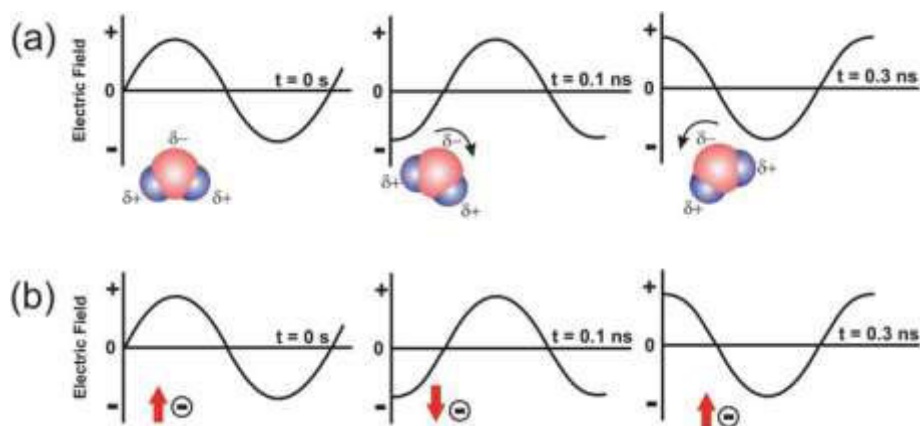


Figura 2.12 Dois mecanismos de aquecimento por micro-ondas: (a) polarização dipolar - orientação através da rotação de moléculas polares conforme oscilação do campo elétrico; (b) mecanismo de condução iônica – orientação dos íons conforme oscilação do campo elétrico. Fonte: Adaptado de [90].

Nesse sentido, reações químicas assistidas por micro-ondas dependem da efetividade de absorção da radiação de micro-ondas e da capacidade do meio reacional em converter essa energia em calor, sendo uma medida dessa habilidade os valores da tangente de perda dielétrica, $\tan \delta$, característicos de cada material, em determinada frequência e temperatura. Esse fator de perda é definido como a razão entre a constante dielétrica, ϵ' , que por sua vez representa a capacidade de um material ser polarizado pelo campo elétrico incidente, e a perda dielétrica, ϵ'' , que indica a eficiência na qual a radiação eletromagnética é convertida em calor, $\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$. Portanto, quanto maior o valor de $\tan \delta$, mais efetivos são a absorção de energia e o aquecimento [90–93].

A Tabela 2.4 apresenta os valores do fator de dissipação para determinados solventes usados em sínteses assistidas por micro-ondas, sendo que solventes que apresentam alta absorção possuem $\tan \delta > 0,5$, média absorção $0,1 < \tan \delta < 0,5$ e baixa absorção $\tan \delta < 0,1$.

Tabela 2.4 Valores da tangente de perda dielétrica para determinados solventes utilizados em sínteses assistidas por micro-ondas. Valores para temperatura ambiente e frequência 2,45 GHz. Fonte: Adaptado de [93].

Solvente	Fator de dissipação ($\tan \delta$)
Etileno glicol	1,350
Etanol	0,941
Metanol	0,659
Ácido acético	0,174
Água	0,123
Acetonitrila	0,062
Tolueno	0,040
Hexano	0,020

Entretanto, mesmo que um solvente tenha fator de dissipação muito baixo, ainda pode ser utilizado nesses procedimentos de síntese a partir da mistura com outros solventes que possuem maior absorção, ou presença de substratos, reagentes e catalisadores que sejam polares o suficiente para produzir aquecimento do meio [90].

A partir disso, muitos estudos relatam que o aquecimento de micro-ondas promove significativo aumento das taxas de reações químicas em comparação com as do aquecimento convencional. Porém, é importante salientar que o aumento das taxas de reações é dependente de diversos fatores complexos, como volume de amostra e de solvente, tipo de reação homogênea ou heterogênea, tipo e tamanho do reator empregado para reação, distribuição da radiação eletromagnética na cavidade do micro-ondas, utilização de frequência pulsada ou não, potência do micro-ondas, temperatura e taxa de aquecimento, entre outros, tornando difícil realizar comparações precisas entre a cinética de reação dos aquecimentos convencional e por micro-ondas [91,93].

Para explicar o aumento das taxas de reações, como consequência de muito debate no meio científico, dois modelos de mecanismos têm sido propostos. O primeiro afirma que a cinética e mecanismos de reações químicas não são alterados durante as sínteses assistidas por micro-ondas, tornando apenas o efeito térmico do aquecimento o responsável pela diminuição do tempo de síntese. Já o segundo modelo assume que efeitos não-térmicos de micro-ondas, decorrentes da interação direta da radiação com a matéria, influenciam

fortemente em parâmetros termodinâmicos da síntese, como variação na energia de ativação, maior eficiência nas colisões entre moléculas e possível excitação de transições rotacionais ou vibracionais [91,92].

Com esse cenário, é possível destacar que, mesmo sem um consenso dos mecanismos de influência durante as sínteses assistidas por micro-ondas, a radiação exerce influência sobre as taxas de nucleação e de crescimento de núcleos, porém sendo mais significativa sobre a nucleação, conseqüentemente, promovendo maior número de partículas com menores tamanhos médios quando comparados com os do aquecimento convencional [90–92].

Os métodos de síntese assistidos por micro-ondas mais difundidos na literatura são o hidrotermal e solvotermal; todavia, a energia de micro-ondas também tem sido estudada para otimização das sínteses através dos métodos sol-gel, como reportado por TOGASHI, M. M., FERNANDEZ, C., KIMINAMI, R. (2016), que fizeram o estudo da secagem do solvente na síntese sol-gel de partículas de ZnO [94], BARISON, S., et al. (2010), BOLDRINI, S., et al. (2011) que utilizaram o aquecimento por micro-ondas nas etapas de evaporação do solvente e formação de resina na síntese pelo método Pechini alternativo, com modificações nos reagentes utilizados como agentes quelante e esterificante, na obtenção de $\text{BaCe}_{0,65}\text{Zr}_{0,20}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$ [80], $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{Ga}_{0,83}\text{Mg}_{0,17}\text{O}_{2,815}$ [81], respectivamente, e SUAREZ, A. V., et al. (2017) que utilizou o método Pechini para síntese de BiFeO_3 [26].

Diante disso, surgiu a motivação de estudar a obtenção de pós de compósitos magnetoelétricos do sistema $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ pela metodologia de síntese *in situ* do método Pechini, com a utilização de aquecimento por micro-ondas durante as etapas de evaporação de solvente e de formação da resina polimérica, por ser verificada a necessidade de mais estudos que envolvam a compreensão acerca da influência da energia de micro-ondas durante a síntese, além de ser uma metodologia inovadora para esse material e apresentar as potenciais vantagens de se obter pós nanométricos, baixo grau de aglomeração, distribuição estreita de tamanhos de partículas, bem como redução do tempo de síntese.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção abordará os materiais que foram utilizados durante a produção desta dissertação, além da discriminação da metodologia empregada.

Inicialmente, foi realizada a síntese do sistema $\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3$ para avaliação da efetividade do método Pechini assistido por micro-ondas, assim como a análise do procedimento de síntese em pH ácido e em pH básico, com a realização de caracterização estrutural e morfológica, bem como a análise das energias de formação para o sistema. Posteriormente, foram realizadas as sínteses *in situ*, empregando os métodos Pechini com aquecimento convencional e o assistido por micro-ondas, dos compósitos livres de chumbo $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$, com $x = 0,10; 0,20; 0,30; 0,40$ e $0,50$, onde ambas as fases constituintes foram cristalizadas em uma única etapa de tratamento térmico, com realização de caracterizações estrutural e morfológica, bem como estudo da cinética de formação das fases que constituem o compósito. Por fim, foi realizada a caracterização das propriedades magnéticas dos pós dos compósitos bifásicos livres de chumbo pela obtenção de curvas de magnetização.

Ao longo do texto desta dissertação, foram empregadas algumas siglas e abreviações ao se fazer referências às amostras de materiais em estudo, sendo discriminados conforme a Tabela 3.1.

3.1 Materiais

Os materiais utilizados na síntese do sistema BZT – pelos métodos Pechini com aquecimento convencional e o assistido por micro-ondas – e na síntese *in situ* dos compósitos livres de chumbo $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$ – pelos métodos Pechini com os aquecimentos convencional e assistido por micro-ondas – estão dispostos na Tabela 3.2.

Tabela 3.1 Lista de abreviações utilizadas para fazer referência aos materiais sintetizados e estudados.

Abreviação	Nome completo
BZT	$BaZr_{0,08}Ti_{0,92}O_3$
CFO	$CoFe_2O_4$
BZT-CS-A	$BaZr_{0,08}Ti_{0,92}O_3$ obtido pelo método Pechini com aquecimento convencional e síntese em pH ácido
BZT-CS-B	$BaZr_{0,08}Ti_{0,92}O_3$ obtido pelo método Pechini com aquecimento convencional e síntese em pH básico
BZT-MWS-A	$BaZr_{0,08}Ti_{0,92}O_3$ obtido pelo método Pechini assistido por micro-ondas e síntese em pH ácido
BZT-MWS-B	$BaZr_{0,08}Ti_{0,92}O_3$ obtido pelo método Pechini assistido por micro-ondas e síntese em pH básico
(1-x)BZT/(x)CFO	Compósitos com diferentes proporções das fases $BaZr_{0,08}Ti_{0,92}O_3$ e $CoFe_2O_4$
(1-x)BZT/(x)CFO-CS	Compósitos, em diferentes proporções das fases $BaZr_{0,08}Ti_{0,92}O_3$ e $CoFe_2O_4$, obtidos <i>in situ</i> pelo método Pechini com aquecimento convencional
(1-x)BZT/(x)CFO-MWS	Compósitos, em diferentes proporções das fases $BaZr_{0,08}Ti_{0,92}O_3$ e $CoFe_2O_4$, obtidos <i>in situ</i> pelo método Pechini assistido por micro-ondas

Tabela 3.2 Reagentes utilizados nas sínteses do sistema BZT e dos sistemas bifásicos pelos métodos Pechini convencional e Pechini assistido por micro-ondas.

Reagente	Fórmula	Pureza (%)	Massa Molar (g/mol)	Marca
Acetato de Cobalto	$Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	98,0	249,08	Aldrich
Ácido Cítrico	$C_6H_8O_7$	99,5	192,12	Aldrich
Ácido Nítrico	HNO_3	65,0	63,01	Synth
Álcool Etilíco	C_2H_5OH	99,5	46,07	Synth
Butóxido de Zircônio	$C_{16}H_{36}O_4Zr$	80,0 (1-butanol)	383,68	Aldrich
Carbonato de Bário	$BaCO_3$	98,0	197,34	Aldrich
Etilenoglicol	$C_2H_6O_2$	99,5	62,07	Aldrich
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	27,0	35,05	Synth
Nitrato de Ferro	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	99,0	403,95	Merck
Tetrabutóxido de Titânio	$C_{16}H_{36}O_4Ti$	97,0	340,32	Aldrich

3.2 Síntese dos sistemas BZT e $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Pós nanoparticulados do compósito bifásico magnetoelétrico livres de chumbo $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$, com $x = 0,00; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40$ e $0,50$, foram obtidos pelo método Pechini convencional e pela metodologia modificada, utilizando-se energia de micro-ondas para aquecimento durante as etapas de evaporação do solvente e formação da resina polimérica.

Os pós nanoparticulados da fase ferroelétrica ($\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3$ – BZT), com $x = 0,00$, foram sintetizados de forma que fossem avaliadas, também, as metodologias de síntese em pH ácido e pH básico, conforme verificado através do fluxograma da Figura 3.1.

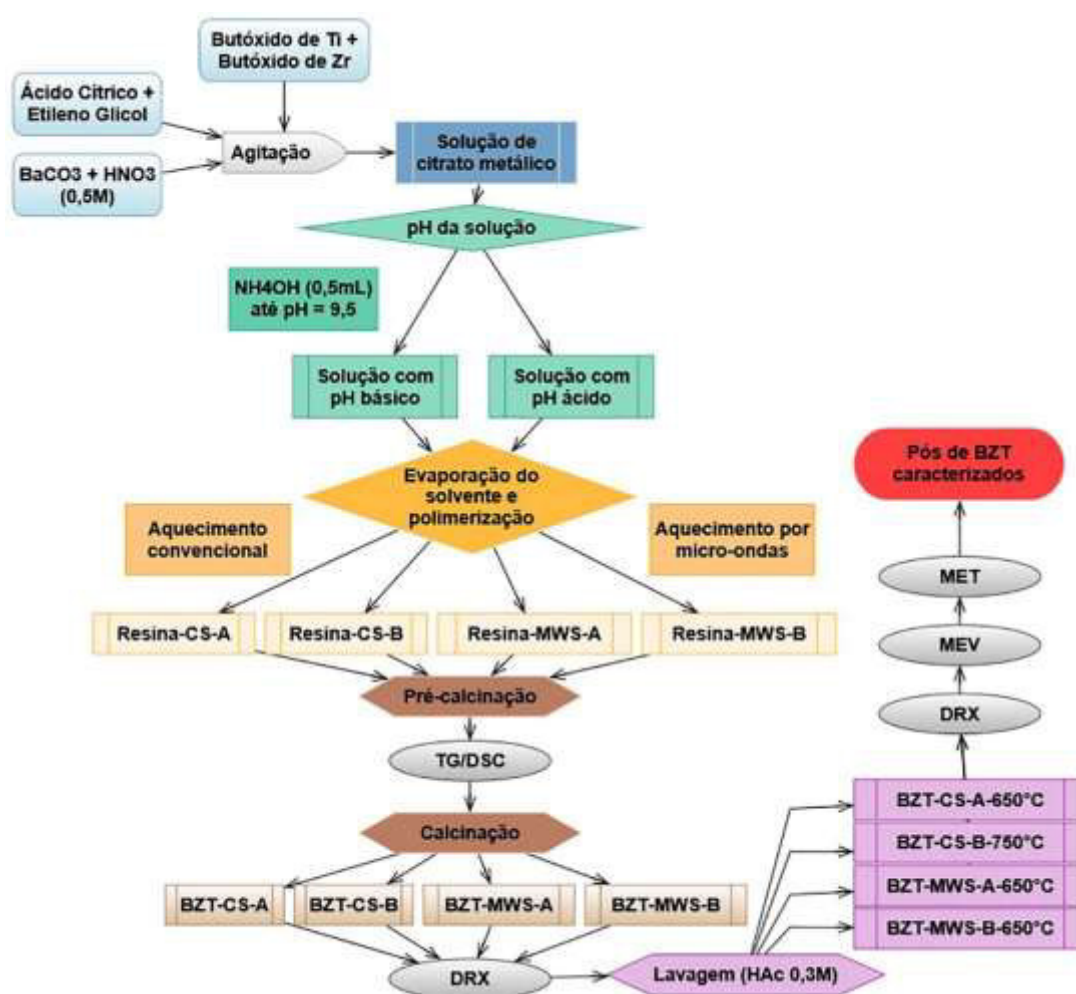


Figura 3.1 Fluxograma do procedimento experimental para a obtenção de nanopartículas de BZT e as caracterizações empregadas.

Já os compósitos bifásicos livres de chumbo $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (BZT/CFO), com $x = 0,10; 0,20; 0,30; 0,40$ e $0,50$, foram sintetizados utilizando-se a metodologia de síntese *in situ*, onde ambas as fases que constituem o compósito foram obtidas com uma única etapa de tratamento térmico. O fluxograma que resume o procedimento experimental para esta síntese está apresentado na Figura 3.2.

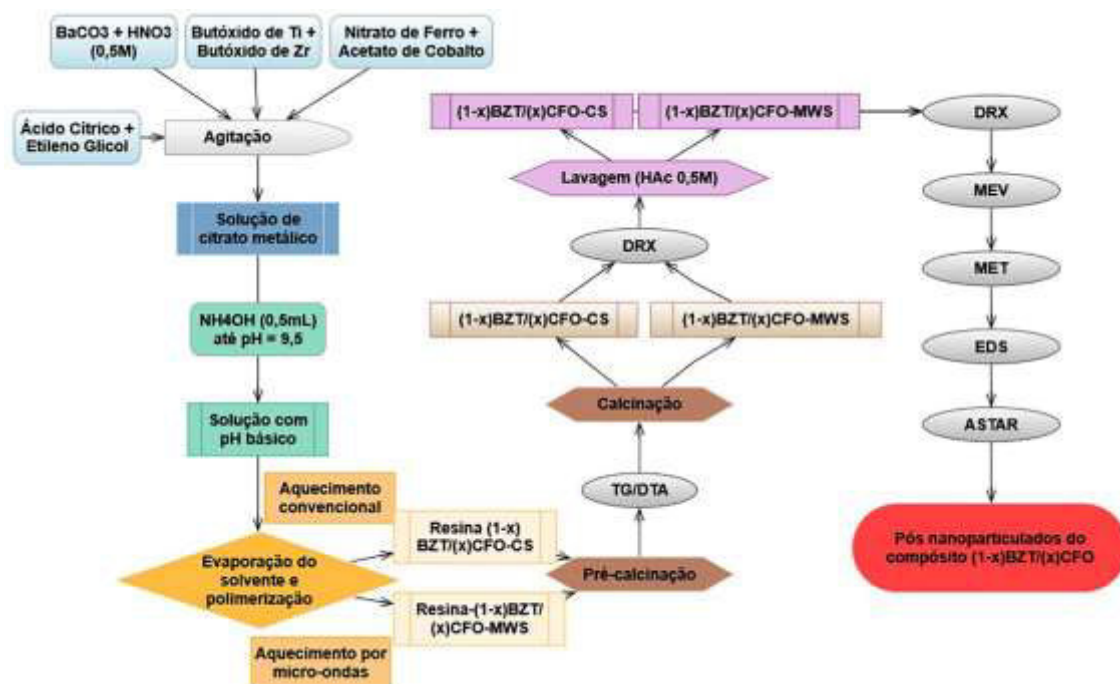
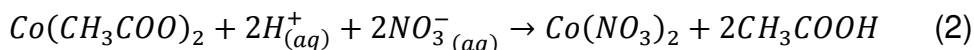
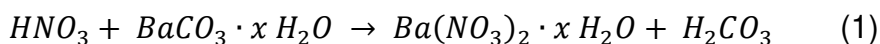


Figura 3.2 Fluxograma do procedimento experimental para a obtenção dos pós nanoparticulados dos compósitos bifásicos magnetoelétricos $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$ ($x = 0,10; 0,20; 0,30; 0,40$ e $0,50$) e a caracterização dos mesmos.

O método de síntese Pechini foi escolhido devido às suas vantagens em produzir pós com elevada pureza, controle de estequiometria e de tamanho de partículas. A metodologia modificada proposta neste trabalho é inovadora, tanto na obtenção do BZT quanto na dos compósitos $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$, e consiste na utilização da energia de micro-ondas para o aquecimento nas etapas de evaporação de solvente e formação da resina polimérica, com objetivos de compreender os mecanismos envolvidos nas etapas de reação que ocorrem durante o aquecimento utilizando-se energia de micro-ondas, bem como

comparar as propriedades dos pós obtidos pelo método Pechini convencional e pelo método modificado assistido por micro-ondas, quanto à estrutura, cristalização, morfologia e distribuição de tamanhos de partículas.

Os procedimentos de síntese pelo método Pechini e síntese *in situ* têm sido estudados pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Desenvolvimento e Processamento de Materiais por Micro-ondas (LaDProMM/UFSCar) para síntese de compósitos magnetoelétricos tanto com presença quanto livres de chumbo. Dessa forma, a partir de resultados preliminares, foi estabelecido que, para a síntese do compósito de titanato-zirconato de bário e ferrita de cobalto, a utilização de carbonato de bário e acetato de cobalto, reagentes provedores de cátions na reação, propicia a obtenção de pós com menor presença de fase secundária e cristalização em menores temperaturas [4,17]; isso porque promovem, de maneira efetiva, as seguintes reações: (1) intercâmbio da ligação de CH_3COO^- por NO_3^- formando nitrato de cobalto e ácido acético; (2) formação de nitrato de bário e ácido carbônico.



Para todas as composições, inicialmente, foi feita a mistura do etileno glicol com ácido cítrico em proporção molar de 4:1, em constante agitação e aquecimento a 70 °C, até completa dissolução do ácido cítrico e da transparência total da solução. Separadamente, foi preparada uma solução com carbonato de bário e ácido nítrico (0,5 M), sob agitação magnética até completa dissolução, conforme reação (1) acima descrita, sendo posteriormente adicionada à mistura de etileno glicol e ácido cítrico. Os reagentes precursores dos cátions Ti^{4+} e Zr^{4+} foram diluídos, nas proporções estequiométricas desejadas, em álcool etílico e, então, incorporados à solução contendo Ba^{2+} , etileno glicol e ácido cítrico.

Para a síntese dos compósitos bifásicos livres de chumbo, os reagentes promovedores dos cátions Fe^{3+} e Co^{2+} , que constam na Tabela 3.1, foram diluídos em solução de ácido nítrico (0,5 M) nas respectivas quantidades estequiométricas requeridas, sendo essas soluções lentamente acrescentadas à solução contendo os cátions Ba^{2+} , Ti^{4+} e Zr^{4+} incorporada ao etileno glicol e o ácido cítrico, conforme descrito anteriormente.

Nos casos em que a síntese foi realizada em pH básico, para promover a solução de uma condição ácida para uma básica, adicionou-se 0,50 mL em volume de hidróxido de amônio, a cada 30 segundos, até atingir o valor de pH = 9,50 referente ao pH de saturação. Para as medidas de pH, foi utilizado pHmetro da marca Hanna Edge (HI11310). Em seguida, manteve-se sob agitação por mais 15 minutos para promover uniformidade na mistura.

Decorrido esse período, a agitação foi cessada e deu-se início às etapas de evaporação do solvente e formação da resina polimérica. Pelo método Pechini convencional, a solução foi aquecida a 200 - 250 °C, em placa aquecedora, para a evaporação do solvente e ocorrência das reações de polimerização até se obter uma resina viscosa de cor escura. Pelo método Pechini assistido por micro-ondas, modificação proposta neste trabalho, foi utilizada temperatura de 120 °C, em um micro-ondas adaptado da marca BRASTEMP® de potência 1200 W.

A terceira etapa da síntese consistiu em realizar a pré-calcinação das resinas poliméricas obtidas, a 250 °C, por 12h, em um forno tipo mufla (EDG 3000). Como produto da pré-calcinação, foi obtido um material sólido amorfo, que foi desaglomerado em almofariz de ágata e submetido à análise térmica, para determinação das temperaturas ideais de calcinação.

3.2.1 Análises térmicas (TG, DSC, ATD)

As resinas pré-calcinadas do sistema $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$, $x = 0,00; 0,20$ e $0,50$, foram submetidas a análises térmicas, com o intuito de verificar as transformações físico-químicas dos materiais em função da temperatura, e, assim, determinar os parâmetros adequados para o tratamento térmico responsável pela cristalização das fases que constituem os compósitos e estudo dos eventos termodinâmicos relacionados com a cristalização e energias de formação dos materiais de estudo.

Para o BZT, as resinas pré-calcinadas, designadas como Resinas BZT-CS-A, BZT-CS-B, BZT-MWS-A e BZT-MWS-B, foram submetidas à análise de termogravimetria (TG) concomitante à calorimetria diferencial exploratória

(DSC), em equipamento NETZSCH STA 449 C, com cadinho de alumina, utilizando-se taxa de aquecimento de 5 °C/min, varrendo desde a temperatura ambiente até 900 °C, em atmosfera de ar. As medidas foram obtidas em colaboração com o Laboratório de Análises Térmicas, do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa)/UFSCar, sob coordenação do Prof^o Dr. Claudio Kiminami. A partir das curvas de TG medidas, foram obtidas as curvas associadas à primeira derivada (DTG), com o intuito de verificar as taxas de perda de massa relacionadas a cada amostra. Além disso, as curvas de DSC medidas foram utilizadas para calcular os valores das energias térmicas necessárias para a cristalização da fase perovskita do BZT. Os cálculos foram realizados através das áreas dos picos dos eventos termodinâmicos identificados, utilizando-se software Kinetics – NETZSCH.

Já as resinas dos compósitos (1-x)BZT/(x)CFO, x = 0,20 e 0,50, foram avaliadas utilizando-se termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (ATD), em equipamento SDT Q600 V20.9 Build 20, do Laboratório de Catálise (LabCat/CPqMAE), do Departamento de Engenharia Química, coordenado pelo Prof^o Dr. Ernesto Urquieta. Os ensaios foram realizados em atmosfera de ar, usando-se cadinho de alumina, variando a temperatura desde a temperatura ambiente até 1000 °C. Para esses materiais, foram obtidas medidas em diferentes taxas de aquecimento: 3 °C/min, 5 °C/min, 7 °C/min e 10 °C/min, de modo que fosse possível estudar a cristalização das fases constituintes do compósito através do cálculo das energias de formação, pelos métodos isoconversionais não isotérmicos Ozawa-Flynn-Wall, Kissinger-Akahira-Sunose e Ortega-Popescu, com objetivo de avaliar os possíveis efeitos na cristalização das fases do compósito promovidos pelo uso da energia de micro-ondas durante a síntese pelo método Pechini modificado.

3.2.1.1 Estudo cinético da formação de fases

A formação das fases constituintes dos compósitos foi analisada utilizando-se os dados de termogravimetria, através de métodos não isotérmicos isoconversionais, considerando-se que a taxa de reação para a formação das

fases BZT e CFO é controlada pela decomposição térmica dos precursores poliméricos.

Processos químicos e físicos são estimulados a partir de mudanças de temperatura; entre eles, pode-se citar reações no estado sólido, como a difusão, decomposição e a cristalização. Além disso, a temperatura também exerce forte influência sobre a velocidade com que ocorrem mudanças composicionais em um sistema, ou seja, na cinética de reação [95,96]. Assim, para reações que ocorrem em estado sólido, cuja cinética é heterogênea, é determinado que as taxas de reação dependem de duas variáveis independentes: o grau de conversão dos reagentes em produtos e a temperatura, como definido pela equação 1:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha)k(T) \quad (1)$$

Onde t é o tempo; T é a temperatura; α é o parâmetro que reflete o andamento da reação desde o estado inicial ($\alpha = 0,0$) até o estado final ($\alpha = 1,0$), também designado como grau de conversão; $f(\alpha)$ é o modelo que descreve os mecanismos de reação; e $k(T)$ é a constante de velocidade, definida através da equação de Arrhenius (equação 2):

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

sendo R a constante dos gases ($8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$); A a constante pré-exponencial que indica a frequência de colisões efetivas entre átomos em uma reação; E_a a energia de ativação para a ocorrência de uma reação, também definida como a barreira de energia que deve ser superada para transformação dos reagentes em produtos [95–97]. Assim, a equação 1 pode ser reescrita na forma da equação 3 e usada para descrever a cinética das reações em estado sólido sob condições isotérmicas e não isotérmicas:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (3)$$

Sabendo-se que o fator de conversão α é definido como a fração de mudança de qualquer propriedade mensurável associada ao progresso da reação, frequentemente utiliza-se a termogravimetria (TG) como forma de monitorar o progresso do processo reacional termicamente estimulado através

da mudança de massa, em função do tempo ou da temperatura, para determinação dos parâmetros cinéticos, e α pode ser escrito como:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (4)$$

em que m_0 é a massa inicial; m_t a massa instantânea; e m_f a massa final.

Quando o estudo cinético é realizado sob condições isotérmicas, as medidas termogravimétricas são obtidas em função do tempo e são necessárias diferentes temperaturas das isothermas, sendo utilizada a equação de Arrhenius para determinação dos parâmetros cinéticos. Todavia, quando o estudo cinético é realizado sob condições não isotérmicas, as medidas termogravimétricas são obtidas considerando-se o aumento da temperatura linear em função do tempo, ou seja, taxas de aquecimento constantes, sendo necessário realizar os experimentos com diferentes taxas de aquecimento. Para esse estudo, são necessárias aproximações lineares por cálculos diferenciais e/ou integrais, a partir da equação de Arrhenius para determinação dos parâmetros cinéticos [96,98], o que torna possível escrever a equação da taxa de reação na seguinte forma:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (5)$$

A vantagem de realizar o estudo cinético por métodos não isotérmicos reside na maior facilidade de operação e realização das medidas através da termogravimetria, sendo assim processos mais facilmente controlados, além de cada medida depender menor tempo de realização [83,95].

Além disso, ao se considerar métodos não isotérmicos isoconversionais para a determinação dos parâmetros cinéticos, como a energia de ativação da reação, assume-se que a função de conversão $f(\alpha)$ não é alterada com a variação das taxas de aquecimento para todos os valores de α . Assim, são realizadas medidas das temperaturas correspondentes aos valores fixados de α a partir de experimentos em diferentes taxas de aquecimento, não havendo a necessidade de se conhecer os mecanismos de reação da função de conversão para a determinação de E_a [99–101].

Os modelos não-isotérmicos isoconversionais para a determinação dos parâmetros cinéticos de reações heterogêneas em estado sólido, considerados

neste trabalho, utilizam métodos integrais para aproximação a partir da equação de Arrhenius, sendo que suas equações são listadas na Tabela 4.3 abaixo, e são as aproximações para a resolução da equação 6 a seguir:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT \quad (6)$$

Desse modo, a determinação das energias de ativação para a decomposição da resina polimérica e para a formação das fases constituintes dos compósitos (1-x)BZT/(x)CFO (x = 0,20 e 0,50) foi realizada considerando-se as taxas de aquecimento das análises de TG realizadas ($\beta = 3 \text{ }^\circ\text{C/min}$, $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$, $7 \text{ }^\circ\text{C/min}$ e $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$) e que as equações dispostas na Tabela 3.3 podem ser aproximadas, por regressão linear, a equações de retas cujos coeficientes angulares são aproximados por $-\frac{E_a}{R}$, quando plotados os gráficos de $\ln(\beta)$ vs $\frac{1}{T}$, para cada fator de conversão [96,97,102,103].

Tabela 3.3 Métodos não-isotérmicos isoconversionais para determinação da energia de ativação de decomposição da resina polimérica e de formação das fases constituintes dos compósitos estudados nesta dissertação.

Método	Equação
Ozawa-Flynn-Wall	$\ln(\beta) = -1,052 \left(\frac{-E_a}{RT}\right) + \left[\ln\left(\frac{AE_a}{T}\right) - \ln(g(\alpha)) - 5,331 \right]$
Kissinger-Akahira-Sunose	$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a g(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{RT}$
Ortega-Popescu	$\ln\left(\frac{\beta}{\Delta T}\right) = \ln\left(\frac{A}{g(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{RT_\varepsilon}$

3.2.2 Tratamento térmico

Todas as resinas pré-calcinadas foram submetidas a tratamentos térmicos em forno do tipo mufla, da marca EDG 3000, para promover a cristalização das fases perovskita do BZT e espinélio do CFO. Com o intuito de avaliar o efeito da temperatura em função do grau de cristalização, os tratamentos térmicos foram realizados utilizando-se diferentes temperaturas. As temperaturas iniciais para o tratamento térmico de cada amostra foram

estabelecidas através da análise das curvas TG/DTG, e correspondem às temperaturas finais de eliminação da matéria orgânica decorrente do precursor polimérico, sendo usada a taxa de aquecimento igual a 3 °C/min. A cristalização do sistema BZT foi analisada em diferentes temperaturas, em passo de 100°C com taxa de aquecimento de 5 °C/min, como pode ser visualizado na representação dos ciclos térmicos da Figura 3.3.

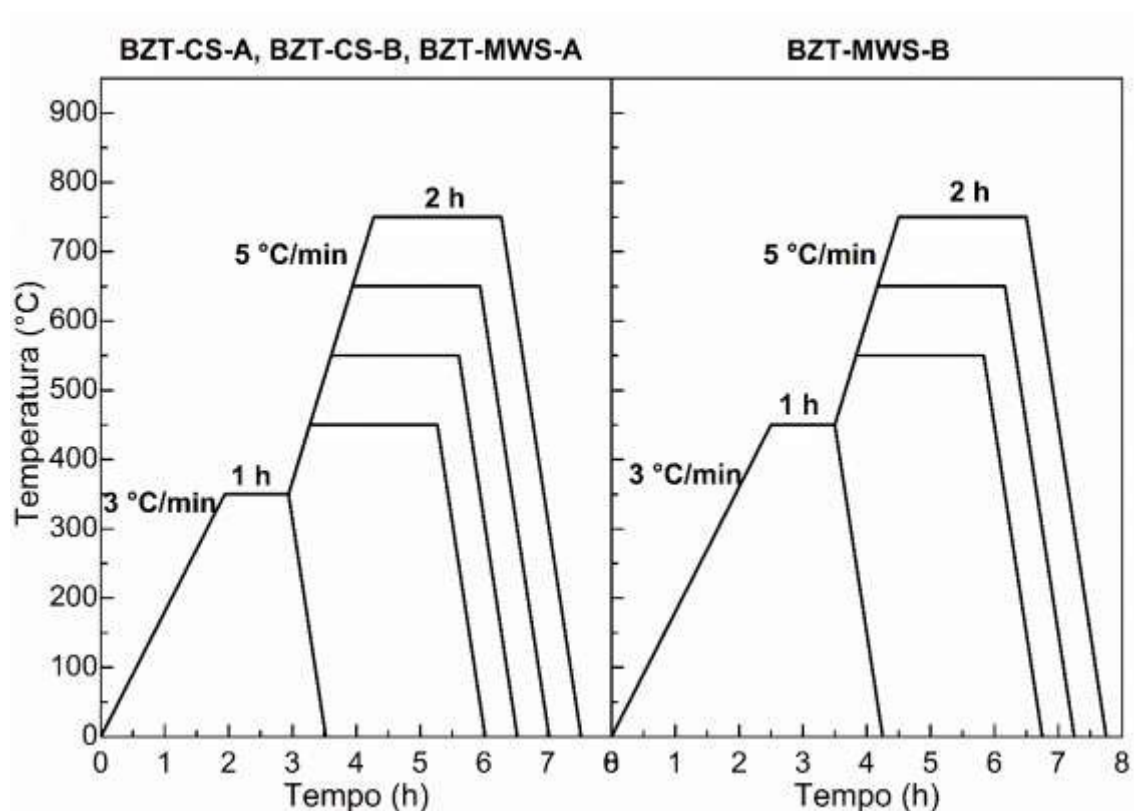


Figura 3.3 Ciclos térmicos utilizados para estudo da cristalização dos pós BZT-CS-A, BZT-CS-B, BZT-MWS-A, BZT-MWS-B.

O mesmo foi feito para os compósitos livres de chumbo $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$, $x = 0,20$ e $0,50$, tanto provenientes da síntese convencional quanto assistida por micro-ondas. Enquanto que os ciclos térmicos utilizados para estudo da cristalização dos compósitos $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$, $x = 0,10$; $0,30$ e $0,40$, foram estabelecidos conforme as semelhanças composicionais com os compósitos $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$, $x = 0,20$ e $0,50$, em passo de 50 °C com taxa de aquecimento de 5°C/min, como representado na Figura 3.4.

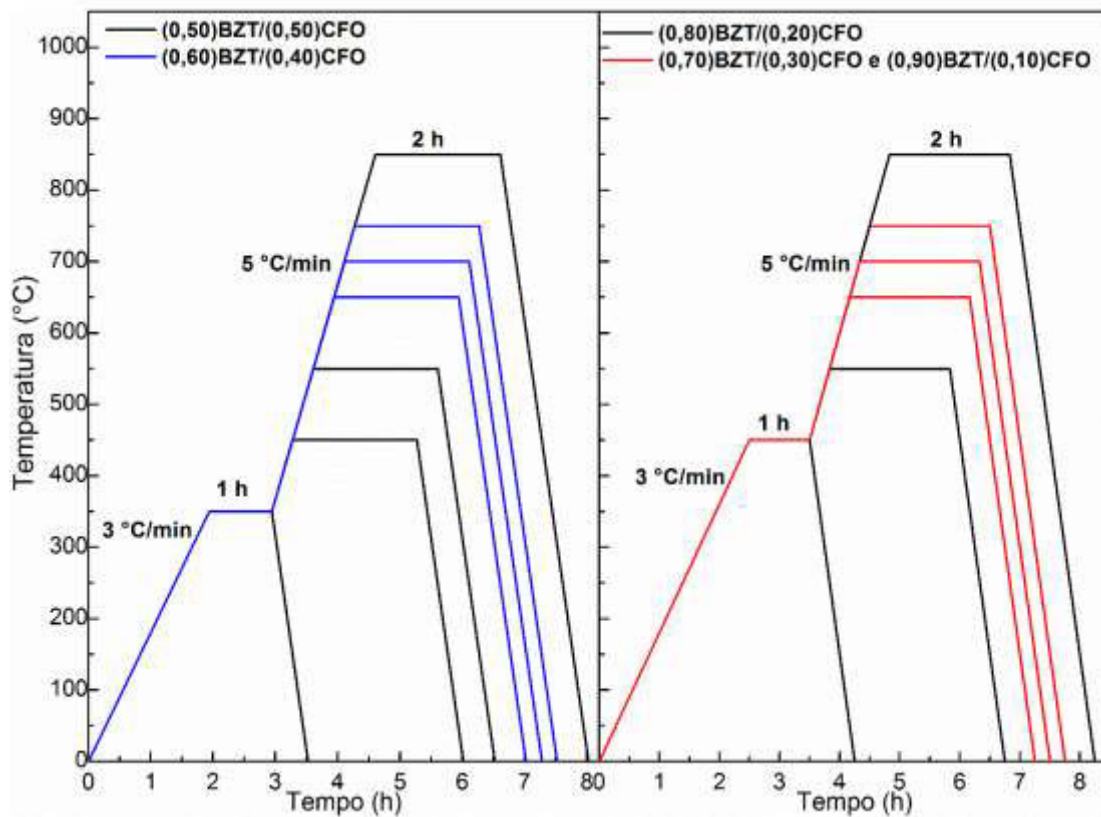


Figura 3.4 Ciclos térmicos empregados no estudo da cristalização dos compósitos $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$, $x = 0,10; 0,20; 0,30; 0,40$ e $0,50$, provenientes tanto das sínteses Pechini convencional quanto da síntese Pechini assistida por micro-ondas.

Os pós obtidos após tratamento térmico foram caracterizados através de difração de raios X (DRX) possibilitando a análise da formação das fases desejadas em função da temperatura. A Figura 3.5 apresenta o esquema geral da obtenção dos pós pela metodologia de síntese por Pechini assistido por micro-ondas.



Figura 3.5 Esquema geral resumido da obtenção de nanopartículas pelo método Pechini assistido por micro-ondas. A primeira etapa corresponde ao preparo da solução contendo os cátions Ba^{2+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Fe^{2+} e Co^{2+} . A segunda etapa do diagrama demonstra a evaporação do solvente e formação da resina polimérica com aquecimento por micro-ondas. Já a terceira etapa representa a obtenção do sólido amorfo, após pré-calcinação. Por fim, a obtenção dos pós nanoparticulados é alcançada mediante calcinação em forno do tipo mufla.

3.2.3 Lavagem

Com o intuito de remover o carbonato de bário dos pós sem utilização do método por decomposição térmica, foi realizada a etapa da lavagem dos pós que apresentaram maior porcentagem de fase perovskita do BZT cristalizada para cada amostra. Nesse procedimento, foi utilizada solução de ácido acético (0,3 M), na proporção de 100 mL para cada 1,0 g de pó, em agitação constante durante 2 horas.

Para a remoção de fases secundárias presentes nos sistemas bifásicos $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$, $x = 0,10; 0,20; 0,30; 0,40$ e $0,50$, foi realizado um estudo da lavagem para a composição do compósito que apresentou maior porcentagem de fase secundária após tratamento térmico a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ – amostras $(0,50)\text{BZT}/(0,50)\text{CFO-CS}$ e $(0,50)\text{BZT}/(0,50)\text{CFO-MWS}$. Os parâmetros analisados foram: concentração da solução de ácido acético (0,3M, 0,5M e 1,0M) e tempo de lavagem (2h, 4h, 6h e 12h). A verificação da eficiência da lavagem foi feita através da análise dos difratogramas das amostras e cálculo da porcentagem de fase perovskita.

3.3 Caracterização estrutural e morfológica dos pós

Os pós dos compósitos livres de chumbo (1-x)BZT/(x)CFO, x = 0,00; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40 e 0,50, obtidos pelas sínteses Pechini convencional e assistida por micro-ondas foram caracterizados através das técnicas descritas a seguir.

3.3.1 Difração de raios X (DRX)

A evolução da cristalização partindo do material sólido amorfo até a obtenção dos pós nanoparticulados do compósito (1-x)BZT/(x)CFO foi analisada em função de diferentes temperaturas de tratamento térmico, com uso da técnica de difração de raios X (DRX), medidas obtidas através do equipamento Difractômetro Bruker D8 Advance ECO, potência 1,0 kW (40kV x 25 mA), do Laboratório de Caracterização Estrutural LCE – DEMa/UFSCar. As condições de análise utilizadas na obtenção dos difratogramas foram: fonte de radiação Cu K α = 1,54051 Å, 2 θ variando de 0 a 90° e passo de 0,10°/s.

Os difratogramas das amostras foram analisados e comparados qualitativamente quanto às simetrias cristalinas com as fichas cristalográficas da base de dados JCPDS-ICDD, utilizando-se o software Crystallographica Search-Match.

Para o cálculo dos tamanhos de cristalitos foi utilizada a equação de Scherrer (7):

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (7)$$

Onde: D = diâmetro de Scherrer, também designado como tamanho de cristalito; k é o fator de correção, sendo considerado igual a 0,9; λ representa o comprimento de onda da radiação utilizada, sendo Cu K α = 1,54051 Å; β corresponde à largura do pico a meia altura, em radianos; θ é o ângulo de difração, também usado em notação de radianos.

Para a análise quantitativa de presença de fases secundárias nos pós dos materiais sintetizados, foram usados os difratogramas obtidos para cálculo da porcentagem de fase perovskita, através da equação 8, que representa a

relação de intensidades dos picos principais das fases presentes nos difratogramas:

$$\% \text{ Fase Perovskita} = \frac{I_{(110)(Perovskita)}}{I_{(110)(Perovskita)} + \sum_n I_{Demais\ fases}} \quad (8)$$

Onde: $I_{(110)(Perovskita)}$ representa a intensidade do pico (110) da fase perovskita e $\sum_n I_{Demais\ fases}$, a somatória das intensidades dos picos principais de todas as demais fases presentes no difratograma.

3.3.2 Microscopias eletrônicas (MEV e MET) e técnicas acessórias (EDS e ASTAR)

As microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão, MEV e MET, respectivamente, foram utilizadas para análise da morfologia dos pós obtidos e dos aglomerados de partículas que os constituem, bem como para realizar uma estimativa dos tamanhos médios de partículas. Para tanto, foram utilizados os equipamentos MEV Phillips FEG XL30, MET FEI TECNAI G2 F20 HRTEM, MET FEI TECNAI G2 S-TWIN LaB₆, do Laboratório de Caracterização Estrutural, LCE, DEMa/UFSCar.

A preparação das amostras consistiu em dispersão dos pós em álcool isopropílico, com auxílio de equipamento de ultrassom. Para a análise no MEV, as amostras foram depositadas por gotejamento sobre porta-amostras polido de alumínio e, posteriormente, realizado recobrimento com ouro pulverizado. Já para a análise no MET, foi depositada uma gota de cada amostra sobre grid de cobre com recobrimento de filme de carbono.

As imagens de micrografia de MEV foram obtidas utilizando-se detectores de elétrons secundários, para análise topográfica, e, também, de elétrons retroespalhados, para verificação da distribuição das fases constituintes do compósito. Enquanto as micrografias de MET foram obtidas em campo claro e campo escuro, HRTEM e, também, realizada a análise pelo modo varredura-transmissão (STEM), obtendo-se imagens, também, através do detector HAADF (*High Angle Annular Dark Field*), cuja formação de imagem se dá por contraste de número atômico, sendo possível verificar a distribuição, nos pós, das fases constituintes dos compósitos em estudo.

Além disso, também foi realizada micro-análise química composicional dos pós do compósito $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$ utilizando-se a espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), a partir de detectores da marca Bruker acoplado aos microscópios MEV Phillips XL-30 FEG e MET FEI TECNAI G2 F20 HRTEM supracitados, para averiguação do controle estequiométrico dos pós dos compósitos.

Com a utilização dos microscópios MET, também foram obtidos os padrões de difração de elétrons, com o intuito de caracterizar os compósitos estruturalmente. Ainda, através do uso do sistema ASTAR – NanoMegas, acoplado ao MET FEI TECNAI G2 S-TWIN LaB_6 , foi realizado o mapeamento de fase e de orientação cristalográfica da amostra $0,50\text{BZT}/0,50\text{CFO}$ sintetizada pelo método Pechini modificado. Tal sistema permite coletar padrões de difração de elétrons com precisão e realizar a indexação correlacionando-se os padrões coletados com os padrões teóricos das fases BZT e CFO analisadas neste trabalho.

3.4 Caracterização magnética dos compósitos

Os sistemas bifásicos livres de chumbo $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$ ($x = 0,10; 0,20; 0,30; 0,40$ e $0,50$) sintetizados pelo método Pechini assistido por micro-ondas e $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$ ($x = 0,20$ e $0,50$) sintetizados pelo método Pechini com aquecimento convencional foram caracterizados quanto ao comportamento magnético pela obtenção das curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado ($M \times H$). O experimento foi realizado em temperatura ambiente e com campos magnéticos aplicados de até 14 kOe. As medidas foram obtidas em um sistema VSM (*Vibrant Sample Magnetometer*), equipamento disponibilizado em colaboração com o Grupo de Supercondutividade e Magnetismo, GSM, do Departamento de Física/UFSCar, coordenado pelo Prof^o. Dr. Adílson J. A. de Oliveira.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção está destinada à apresentação dos resultados obtidos na síntese pelo método Pechini tanto com aquecimento convencional quanto assistido por micro-ondas para o sistema BZT e, também, para os sistemas bifásicos livres de chumbo $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$, os quais foram obtidos através da metodologia *in situ*. Por fim, a caracterização das propriedades magnéticas dos pós dos compósitos bifásicos livres de chumbo, quanto à obtenção de curvas de magnetização.

4.1 Síntese do sistema $\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3$ (BZT)

O sistema $\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3$ (BZT) foi eficientemente sintetizado pelos métodos Pechini convencional e Pechini assistido por micro-ondas, onde foi possível obter pós com partículas em escala nanométrica. O tempo decorrido durante as etapas de evaporação do solvente e de formação da resina polimérica para cada amostra está apresentado na Tabela 4.1 abaixo, assim como as temperaturas utilizadas no procedimento.

Tabela 4.1 Duração das etapas de evaporação do solvente e formação das resinas poliméricas e as respectivas temperaturas utilizadas no processo de obtenção das quatro resinas precursoras das amostras de BZT.

Resina	Duração das etapas de evaporação do solvente e polimerização	Temperatura
BZT-CS-A	3h 00min	250 °C
BZT-CS-B	3h 15min	250 °C
BZT-MWS-A	2h 01min	120 °C
BZT-MWS-B	2h 12min	120 °C

As etapas de evaporação do solvente e formação das resinas poliméricas utilizando-se o aquecimento convencional além de possuírem maior tempo de duração, cerca de 1h a mais, também foram realizadas em temperaturas maiores, onde a temperatura utilizada no forno de micro-ondas foi,

aproximadamente, a metade daquela utilizada na placa aquecedora, o que indica que a energia de micro-ondas proporciona um aquecimento rápido e homogêneo na solução, acarretando a aceleração da eliminação do solvente e das reações de esterificação e polimerização.

Além disso, são reportados em literatura procedimentos de evaporação do solvente e formação da resina polimérica pelo método Pechini com aquecimento convencional que variam de 4 [19] a 144 horas [81], tempos de procedimento muito superiores aos obtidos pelo método Pechini modificado com a utilização de aquecimento por energia de micro-ondas, evidenciando a vantagem de o processo modificado apresentar menor gasto energético.

4.1.1 Análise estrutural

As quatro resinas obtidas após a etapa de pré-calcinação foram analisadas por TG/DTG/DSC com o intuito de se verificar e comparar as modificações provocadas pelo aumento da temperatura durante a decomposição do precursor polimérico e formação da fase perovskita dos pós de $\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3$ (BZT). A Figura 4.1 apresenta as curvas de TG e DTG das quatro resinas pré-calcinadas.

É possível identificar as regiões de maior perda de massa correlacionadas com a decomposição do precursor polimérico a partir das curvas de TG, sendo que, de modo geral, para as quatro curvas há um comportamento similar. Todavia, as resinas obtidas a partir do aquecimento por energia de micro-ondas, tanto para solução com pH ácido quanto para com pH básico, apresentaram menores porcentagens de perda de massa em 500 °C, temperatura com a qual se garante a eliminação total da fase orgânica.

Dessa forma, infere-se que o aquecimento utilizando energia de micro-ondas, possivelmente, promove a quebra mais acelerada das cadeias de $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ que permaneceram sobressalentes após ocorrer a troca catiônica durante a complexação dos alcoóxidos usados como precursores dos íons de Ti^{4+} e Zr^{4+} , fazendo que se tenha menor presença de compostos de carbono nas resinas poliméricas e, conseqüentemente, gerando eliminação mais rápida da matéria orgânica durante o tratamento térmico.

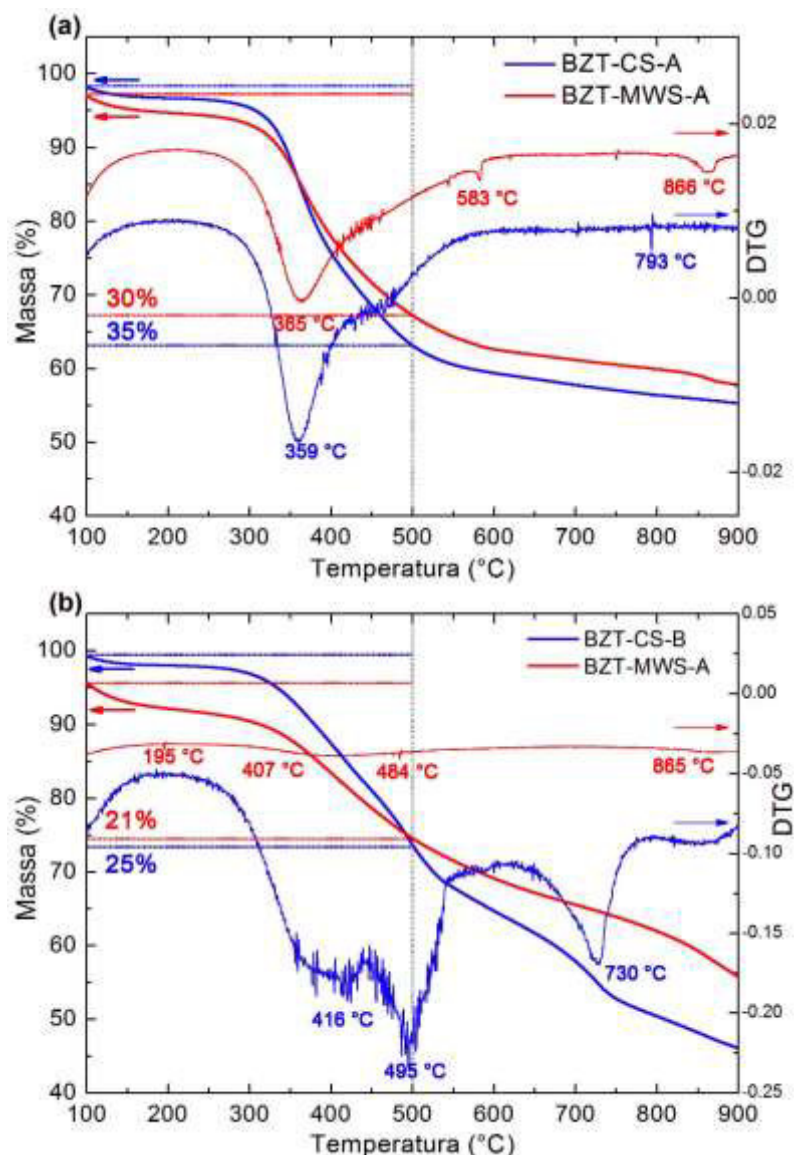


Figura 4.1 Curvas TG/DTG das amostras (a) BZT-CS-A e BZT-MWS-A; (b) BZT-CS-B e BZT-MWS-B.

Além disso, também é suposta a redução da presença de compostos do tipo NO_x que são formados pela dissolução $\text{BaCO}_3 (s) + 2\text{HNO}_3 (l) \rightarrow \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 (l) + \text{CO}_2 (g) + \text{H}_2\text{O} (l)$, usada para estabilizar a solução geral. Assim, com o processo de complexação completo e a conversão total dos nitratos, tem-se uma menor perda de massa durante o tratamento térmico das resinas obtidas por aquecimento por micro-ondas, assim como também relatado por Barison et al.

[80] na síntese por sol-gel assistida por micro-ondas do sistema $\text{BaCe}_{0,65}\text{Zr}_{0,2}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$.

As curvas de DTG, também apresentadas na Figura 4.1, representam as diferenças na taxa de perda de massa entre as amostras, e as áreas das curvas correspondem quantitativamente à perda de massa [104,105]. Para as resinas obtidas a partir do aquecimento por energia de micro-ondas (BZT-MWS-A e BZT-MWS-B) são apresentados perfis que indicam menor eliminação de massa de matéria orgânica, um processo de decomposição e formação de fase mais rápido, com menos estágios de sucessão de reações do que os perfis apresentados pelas resinas obtidas por aquecimento convencional. Assim, as hipóteses de que o aquecimento que utiliza energia de micro-ondas promove a redução de compostos como nitratos e diminuição do tamanho das cadeias poliméricas mais acentuada e em temperaturas menores são reforçadas [80,81,104].

A partir das curvas de DTG, foram determinadas as temperaturas iniciais utilizadas nos tratamentos térmicos para obtenção dos pós de BZT. Assim, as resinas foram submetidas a tratamentos térmicos entre 350 °C e 750 °C, para avaliação do efeito da temperatura em função do grau de cristalização utilizando-se difratogramas de raios X, apresentados na Figura 4.2.

A 350 °C, a fase cristalina predominante é o nitrato de bário (PDF 76-1376), que é formado a partir da dissociação dos reagentes HNO_3 e BaCO_3 , e sua decomposição ocorre em temperaturas até 590 °C. Em 450°C, a fase cristalina predominante é o carbonato de bário, na forma witherita (JCPDS 71-2394), sendo que a sua recristalização está relacionada com a formação de uma atmosfera redutora decorrente da decomposição dos compostos orgânicos [79,85]. Para as resinas obtidas pelo aquecimento de micro-ondas, nesta temperatura de 450 °C também são encontrados núcleos de cristalização de BZT (JCPDS 36-0019) que são formados completamente a 550 °C quando utilizado pH básico na síntese (BZT-MWS-B), e 650 °C para pH ácido (BZT-MWS-A). Em 650 °C, também é observada a completa formação da fase perovskita para a amostra BZT-CS-A.

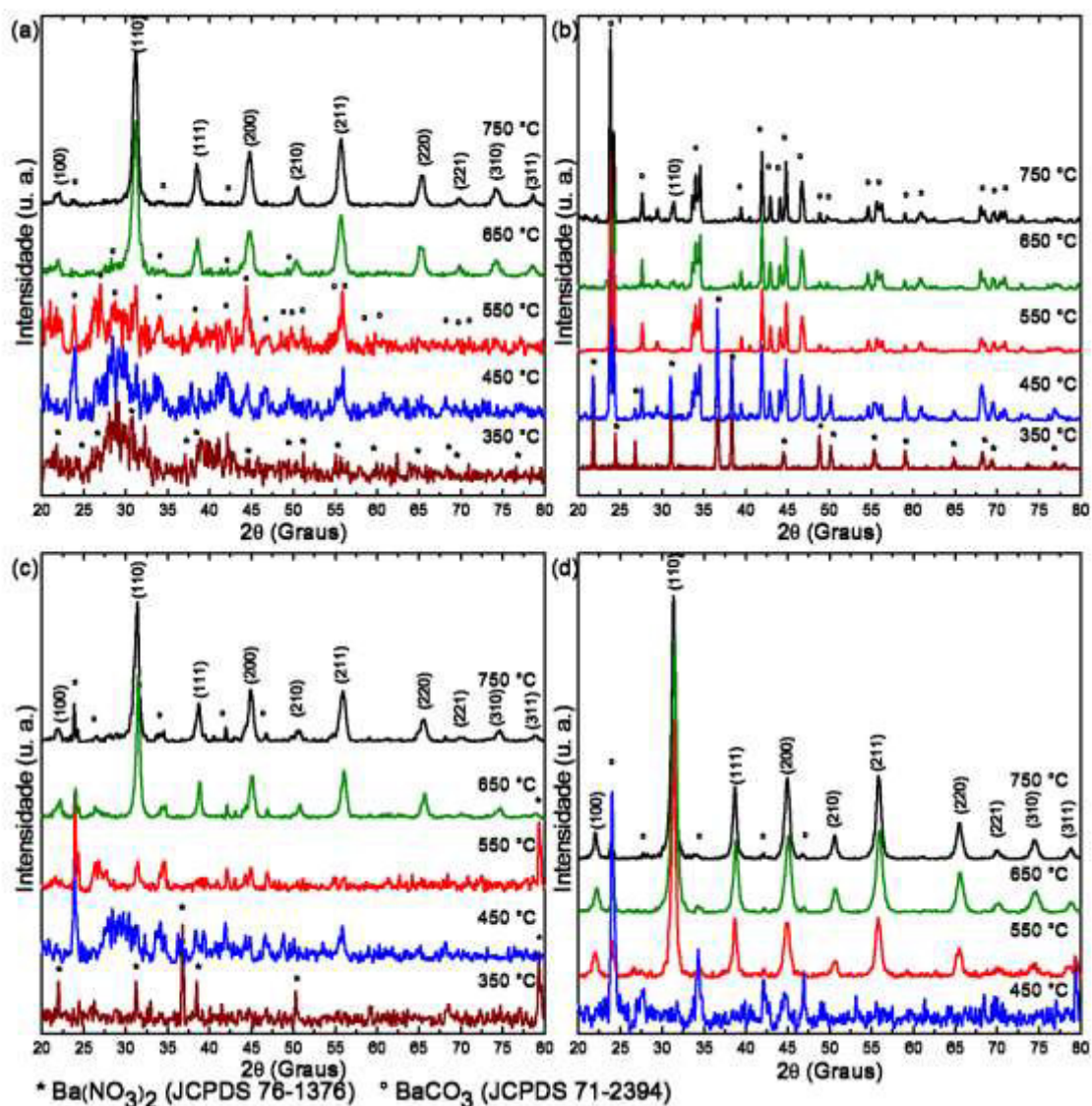


Figura 4.2 Estudo da evolução da cristalização em função do tratamento térmico dos pós de BZT das amostras (a) BZT-CS-A; (b) BZT-CS-B; (c) BZT-MWS-A; (d) BZT-MWS-B.

Todavia, para a amostra BZT-CS-B, o início da cristalização da fase perovskita tem início apenas acima de 650 °C, podendo correlacionar a sua formação com a decomposição do carbonato presente. A diminuição das temperaturas de obtenção do BZT é notável, principalmente, para os pós sintetizados utilizando-se o método Pechini assistido por micro-ondas, quando comparado com os dados reportados em literatura, onde, pelo método de reação em estado sólido, as temperaturas típicas são acima de 1200 °C [59,60], devido

à baixa reatividade dos íons de Zr [75], enquanto que para rotas químicas convencionais são, tipicamente, acima de 800 °C [57,58,66].

Utilizando-se a equação 3.4, foi realizado o cálculo das porcentagens de fase perovskita para cada amostra, cujos resultados estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Porcentagem de fase perovskita em função das temperaturas dos tratamentos térmicos para as quatro amostras dos pós de BZT sintetizados.

Temperatura	% Fase Perovskita			
	BZT-CS-A	BZT-CS-B	BZT-MWS-A	BZT-MWS-B
350 °C	01	0	30	-
450 °C	17	0	30	38
550 °C	60	0	39	84
650 °C	85	05	81	90
750 °C	88	08	89	93

A partir da comparação dos dados apresentados, é evidenciado que, mesmo com elevada porcentagem de cristalização, a 750 °C, obtida pela síntese convencional em pH ácido (BZT-CS-A), as amostras sintetizadas pelo método Pechini assistido por micro-ondas apresentam menor presença de fase secundária, além da cristalização ocorrer em temperaturas mais baixas. Dessa forma, pode ser sugerido que, uma vez que a energia de micro-ondas promove um aquecimento mais homogêneo, não somente a evaporação do solvente e a polimerização do precursor polimérico foram alcançados em menor tempo, mas também foi proporcionada uma elevada distribuição dos sítios ligantes entre as cadeias poliméricas e os cátions, assim como maior distanciamento entre os grupos citratos das cadeias poliméricas, gerando maior número de núcleos de cristalização e com maior taxa de nucleação, principalmente com a síntese em pH básico [106].

Todavia, mesmo com a formação de, aproximadamente, 90,0% de fase perovskita para as amostras BZT-CS-A, BZT-MWS-A, BZT-MWS-B, ficou constatada a necessidade de se eliminar a fase secundária de carbonato de bário presente em todas as amostras, para se alcançar maior pureza dos pós sintetizados. Para tanto, foi realizada a lavagem usando solução de ácido acético

em concentração de 0,3 M. Os pós selecionados para a lavagem foram aqueles tratados termicamente a 650 °C, por apresentarem alta porcentagem de fase perovskita, com exceção da amostra BZT-CS-B, cujo tratamento térmico, que resultou em maior formação de BZT, foi a 750 °C. Os difratogramas das quatro amostras estão apresentados na Figura 4.3.

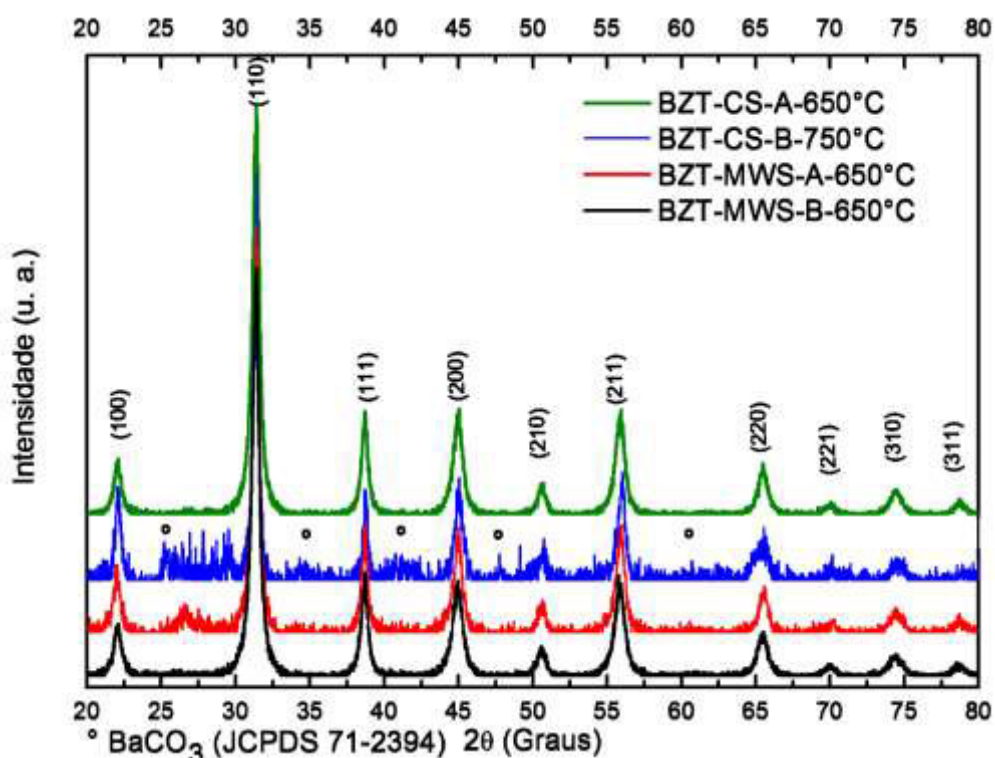


Figura 4.3 Difratogramas das amostras dos pós de BZT após etapa de lavagem para remoção de carbonato de bário como fase secundária.

Na Tabela 4.3, são apresentados os cálculos das porcentagens de fase perovskita após a lavagem, assim como as porcentagens de eliminação do carbonato de bário, tamanho de cristalito calculado pela equação de Scherrer (equação 3.3), e parâmetros de rede da estrutura perovskita.

A partir dos resultados apresentados, é possível verificar a eficiência na eliminação do BaCO_3 , sendo considerado satisfatório o procedimento de lavagem, ainda mais pelo fato de ocorrer em curto período de tempo e por não haver a necessidade de se utilizar temperaturas elevadas para decomposição térmica da fase secundária.

Tabela 4.3 Porcentagem de fase perovskita, porcentagem de eliminação de carbonato de bário, diâmetro de cristalito calculado pela equação de Scherrer e parâmetro de rede (a) calculados a partir dos dados dos difratogramas para os pós de BZT sintetizados.

Amostra	% Fase Perovskita	Eliminação de BaCO ₃ (%)	Diâmetro de Scherrer's (nm)	Parâmetro de rede - a (Å)
BZT-CS-A (650 °C)	99	14	13	4,0279
BZT-CS-B (750 °C)	90	82	19	4,0230
BZT-MWS-A (650 °C)	93	12	15	4,0255
BZT-MWS-B (650 °C)	99	9	12	4,0352

Em trabalhos que reportam a obtenção de BaTiO₃, puro ou dopado, geralmente realiza-se a remoção do BaCO₃, formado durante a cristalização, através do aumento das temperaturas dos tratamentos térmicos [107–109]. Porém, com isso, pode-se propiciar um crescimento descontrolado de partículas e, em alguns casos, formação de agregados de partículas pré-sinterizados, o que prejudica as etapas posteriores de processamento e sinterização, problemas que são evitados através do procedimento escolhido de lavagem.

Todavia, a lavagem de óxidos com ácidos fortes e durante longos períodos de tempo pode acarretar mudanças estruturais no material, como aumento das distâncias interplanares e mudanças nos parâmetros de rede [108,110–112], o que não foi constatado através dos difratogramas da Figura 4.3 para os pós de BZT lavados através do procedimento descrito.

4.1.2 Energia de formação do composto BZT

Uma vez que foi verificado, através da análise do grau de cristalização em função da temperatura, pelos difratogramas da Figura 4.2, que os pós sintetizados a partir do método Pechini assistido por micro-ondas apresentam cristalização com características diferentes daqueles obtidos a partir do aquecimento convencional, foram utilizadas as curvas de DSC, apresentadas na Figura 4.4, para avaliação da cristalização e cálculo das energias térmicas

necessárias para a formação do composto para cada amostra, com o intuito de avaliar a influência da utilização das micro-ondas durante a síntese pelo método Pechini na cristalização da fase perovskita. A partir da Figura 4.4, constataram-se as sucessões de reações em função da temperatura, e obtidos os valores das energias necessárias para a cristalização através das áreas dos picos das curvas, que estão listados na Tabela 4.4.

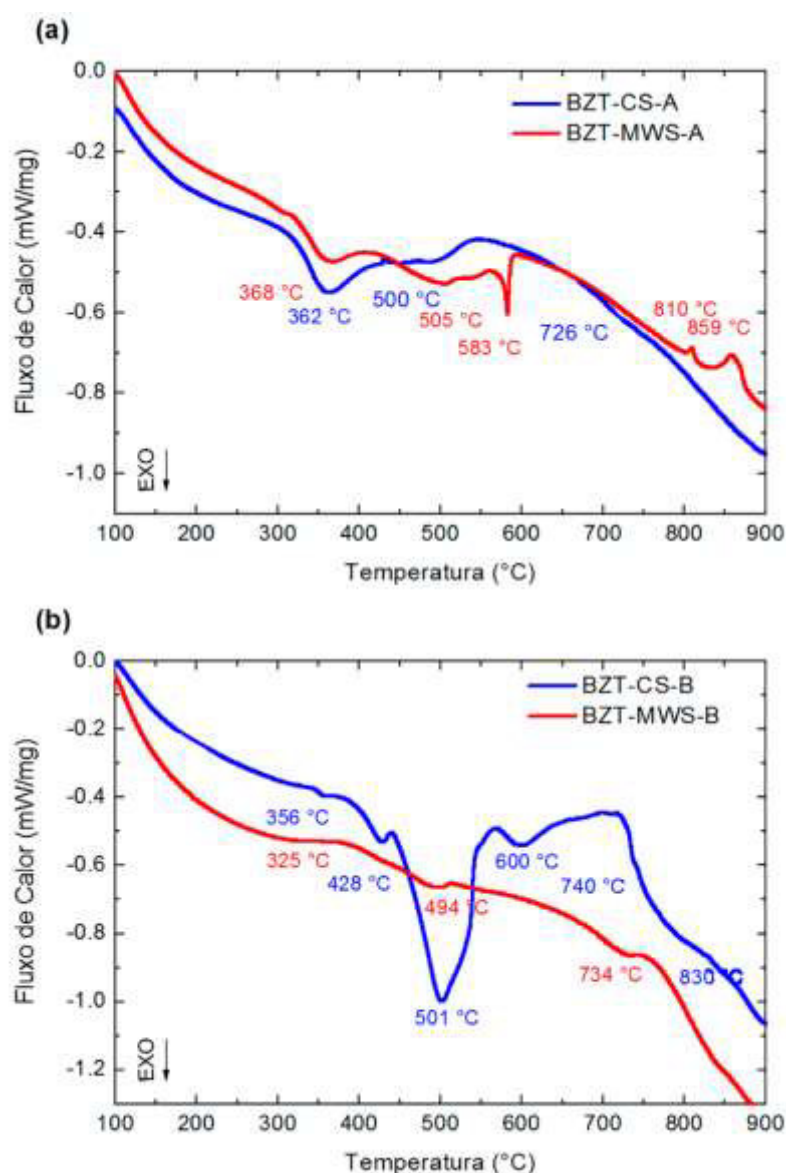


Figura 4.4 Curvas DSC com a indicação das temperaturas dos eventos termodinâmicos para as amostras (a) BZT-CS-A e BZT-MWS-A; (b) BZT-CS-B e BZT-MWS-B.

A decomposição da resina polimérica é identificada como um processo lento, com picos exotérmicos largos, na faixa de 325 °C a 400 °C, onde ocorrem as etapas de desidratação, oxidação do composto orgânico com liberação de CO_2 (g), formação de fases intermediárias, como oxi-carbonatos de Ba e Ti, com sequência da combustão da fase orgânica [70,113]. Até 400 °C, como verificado através dos difratogramas da Figura 4.2, além da presença de compostos orgânicos oriundos da resina polimérica, há $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ cristalizado, cujo pico exotérmico associado à cristalização aparece definido apenas para a amostra BZT-CS-B, em (b) 356 °C.

A cristalização da fase witherita do BaCO_3 pode ser relacionada aos picos exotérmicos em (a) 362 °C para BZT-CS-A; 368 °C para BZT-MWS-A; (b) 428 °C para BZT-CS-B, enquanto que esse evento termodinâmico pode encontrar-se sobreposto pelo pico exotérmico do processo de decomposição da resina polimérica, em 325 °C, para a amostra BZT-MWS-B. O processo de recristalização do BaCO_3 [105,114–116] pode ser associado aos eventos termodinâmicos exotérmicos em (a) 583 °C para BZT-MWS-A; e (b) 501 °C para BZT-CS-B, que assim como consta nos difratogramas da Figura 4.2 e na Tabela 4.2, tais amostras apresentam maior porcentagem de presença de BaCO_3 , enquanto que para as amostras BZT-CS-A e BZT-MWS-B, não foi possível observar picos nas curvas DSC que estejam relacionados a esse evento termodinâmico, o que corrobora o fato de que tais amostras apresentam menor presença de BaCO_3 .

A cristalização do composto BZT é relacionada aos picos exotérmicos em 500 °C para BZT-CS-A; 600 °C para BZT-CS-B; 505 °C para BZT-MWS-A; e 494° para BZT-MWS-B, reafirmando as análises realizadas através dos difratogramas da Figura 4.2. Os picos que aparecem em temperaturas acima de 700 °C podem estar associados à decomposição do carbonato de bário remanescente [80,117–119]. Todas as reações citadas, assim como as temperaturas e as energias necessárias para que ocorram, que foram calculadas conforme apresentado por Jia L, et al. (2004) [120], utilizando-se a área dos picos das curvas de DSC, são listadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 Energias térmicas necessárias para as reações envolvidas na formação do composto BZT.

Amostra	Reação	Faixa de temperatura (°C)	Evento	Energia térmica – área do pico (J/g)
BZT-CS-A	(I) Decomposição da resina e cristalização Ba(NO ₃) ₂	100 – 300	Exotérmico	680,5
	(II) Cristalização de BaCO ₃ e decomposição Ba(NO ₃) ₂	300 – 425	Exotérmico	711,9
	(III) Cristalização BZT	425 – 540	Exotérmico	638,0
	(IV) Decomposição BaCO ₃	650 – 800	Exotérmico	1088,7
BZT-CS-B	(I) Decomposição da resina	100 – 340	Exotérmico	887,6
	(II) Cristalização Ba(NO ₃) ₂	340 – 400	Exotérmico	315,1
	(III) Cristalização de BaCO ₃	400 – 440	Exotérmico	286,2
	(IV) Recristalização de BaCO ₃ e decomposição Ba(NO ₃) ₂	440 – 550	Exotérmico	1100,9
	(V) Cristalização BZT	570 – 660	Exotérmico	619,5
	(VI) Decomposição BaCO ₃	730 – 830	Exotérmico	1029,0
BZT-MWS-A	(I) Decomposição da resina e cristalização Ba(NO ₃) ₂	100 – 300	Exotérmico	512,4
	(II) Cristalização de BaCO ₃ e decomposição Ba(NO ₃) ₂	300 – 420	Exotérmico	615,7
	(III) Cristalização BZT	440 – 530	Exotérmico	547,5
	(IV) Recristalização de BaCO ₃	550 – 600	Exotérmico	299,4
	(V) Decomposição BaCO ₃	620 – 810	Exotérmico	1350,7
BZT-MWS-B	(I) Decomposição da resina e cristalização BaCO ₃	100 – 400	Exotérmico	1515,9
	(II) Cristalização de BZT	440 – 510	Exotérmico	536,3
	(III) Decomposição BaCO ₃	700 – 780	Exotérmico	828,5

A primeira faixa de temperaturas analisada, para todas as resinas, corresponde às regiões de maior perda de massa das respectivas curvas de TG, e as energias calculadas estão associadas à formação do gás CO_{2(g)}, decorrente da decomposição das ligações entre carbonos, assim como à eliminação de

compostos de nitratos de bário e de amônio, que são decorrentes das reações de complexação entre o ácido cítrico e os cátions dispersos [79].

Além disso, para as resinas preparadas utilizando-se pH ácido, independentemente do tipo de aquecimento do método de síntese, tem-se maior perda de massa nessa faixa de temperaturas e menor energia térmica necessária para a decomposição da matéria orgânica quando comparadas às energias necessárias para a decomposição das resinas obtidas a partir de soluções com pH básico. Isso acontece, possivelmente, porque, em pH básico, o processo de esterificação e polimerização entre o etileno glicol e o citrato metálico é favorecido, fazendo que se tenha pouca ou nenhuma concentração de cadeias O-CH₂-CH₂ sem reagir, ou seja, ocorre a ocupação total dos sítios ativos da cadeia polimérica.

Quando comparadas as energias térmicas necessárias para a ocorrência da cristalização do BZT, fica evidente que as resinas obtidas através do método Pechini assistido por micro-ondas, BZT-MWS-A e BZT-MWS-B, possuem valores menores e em faixas de temperaturas mais baixas. Isso indica que há um aumento na taxa de decomposição da fase orgânica bem como na taxa de nucleação da fase perovskita. A isso pode-se associar o fato de o aquecimento por energia de micro-ondas não gerar grandes gradientes de temperatura, como ocorre através do aquecimento convencional, além de haver grande absorção e conversão em calor da radiação eletromagnética de micro-ondas pelo etileno glicol, que possui elevado fator de dissipação ($\tan \delta = 1,350$), o que promoveu maior taxa de aquecimento e, conseqüentemente, aumento das taxas de reação [81,106].

4.1.3 Análise morfológica

A síntese pelo método Pechini proporciona, tipicamente, pós com tamanhos de aglomerados micrométricos, que são mostrados nas micrografias de varredura da Figura 4.5. Na literatura, alguns trabalhos indicam que o procedimento de síntese em pH básico proporciona partículas com menores tamanhos e, também, uma distribuição de partículas mais estreita em comparação com a síntese em pH ácido [79,87], o que é reafirmado através da

Figura 4.5, onde tanto as amostras BZT-CS-B quanto BZT-MWS-B apresentaram aglomerados de tamanhos menores do que as amostras BZT-CS-A e BZT-MWS-A.

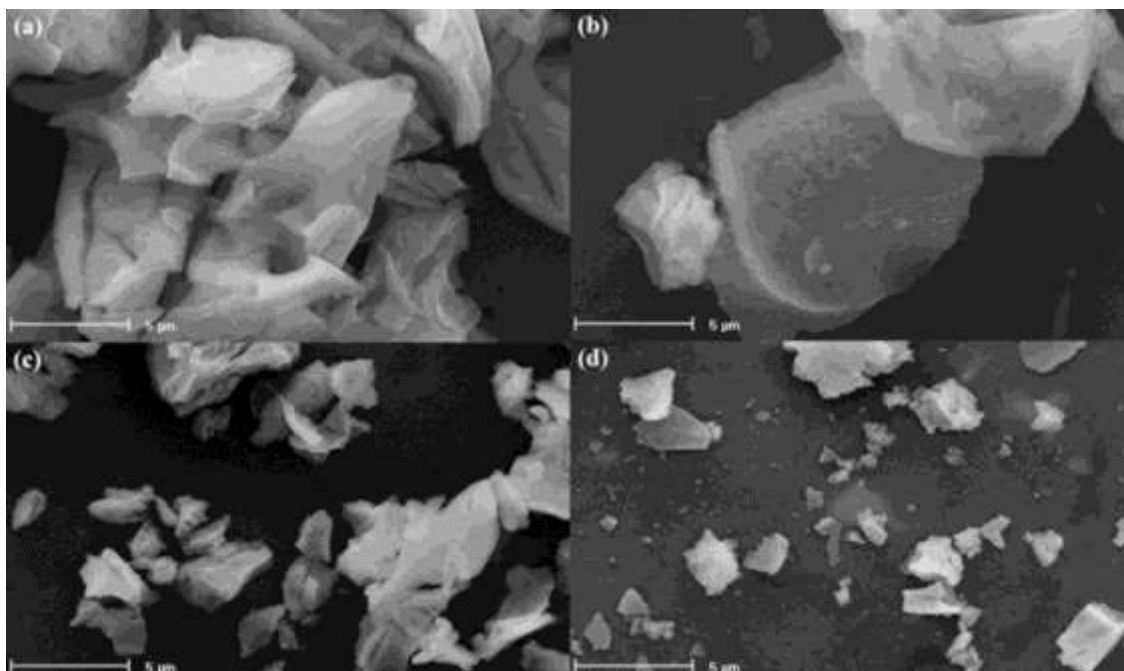


Figura 4.5 Micrografias eletrônicas de varredura, com magnificação de 5000x, onde são evidenciados a morfologia e tamanhos dos aglomerados de nanopartículas de BZT das amostras (a) BZT-CS-A, (b) BZT-CS-B, (c) BZT-MWS-A e (d) BZT-MWS-B.

Todavia, a maior diferença entre os tamanhos de aglomerados é constatada ao se comparar os tipos de aquecimento utilizados na formação da resina, de forma que as amostras obtidas através do método Pechini assistido por micro-ondas possuem aglomerados de nanopartículas menores, tanto em pH ácido quanto em pH básico. A partir disso, atribui-se que o uso de energia de micro-ondas permitiu a formação de um polímero reticulado que pode fornecer uma mistura mais homogênea dos cátions metálicos e menor tendência à segregação durante a etapa de calcinação. Somado a isso, pode-se afirmar que foi conseguido um maior controle durante o processo de cristalização, possivelmente por gerar uma resina mais homogênea, facilitando o controle de exatidão dos gases durante a calcinação.

As morfologias das nanopartículas das amostras sintetizadas em pH básico são verificadas na Figura 4.6, através das micrografias eletrônicas de transmissão.

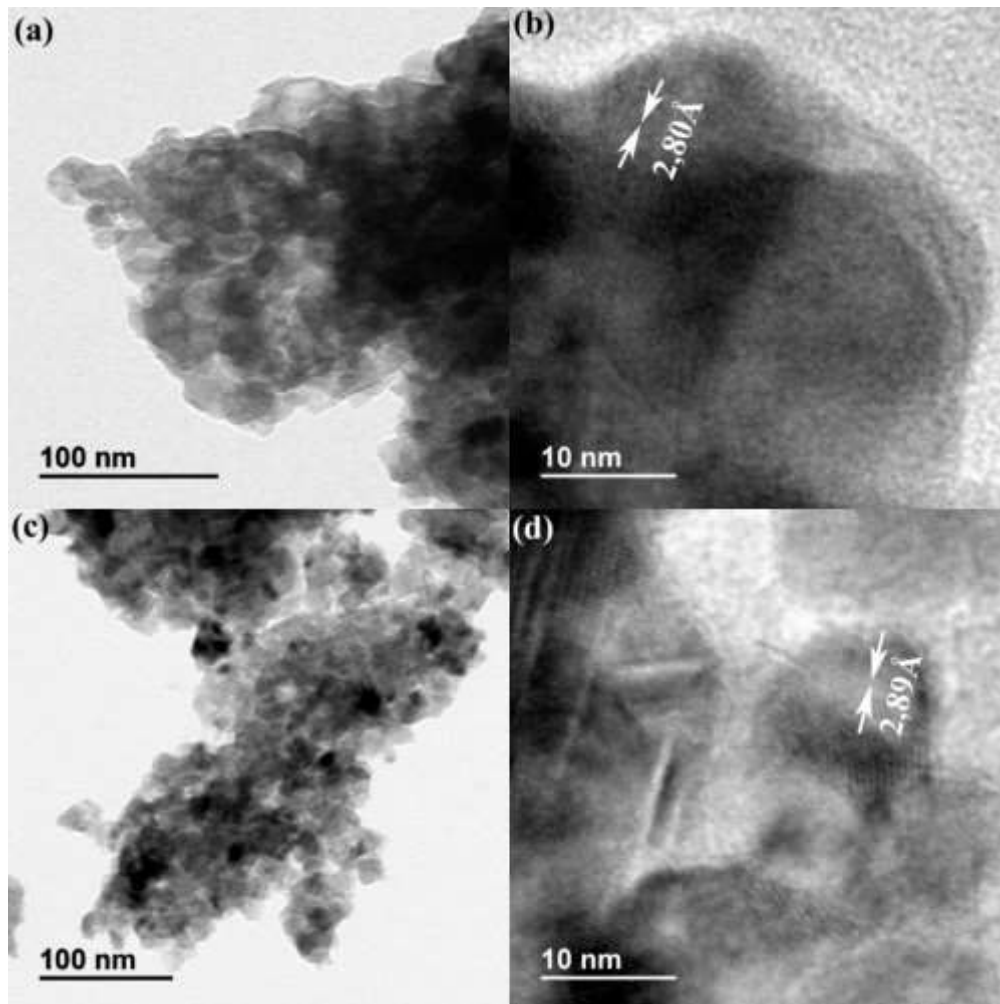


Figura 4.6 Micrografias de MET e HRTEM para as amostras (a) e (b) BZT-CS-B, (c) e (d) BZT-MWS-B, respectivamente.

A partir das micrografias de alta resolução (HRTEM), foi possível determinar as distâncias interplanares das amostras, sendo que para a amostra BZT-CS-B foi de 2,80 Å, enquanto para BZT-MWS-B foi de 2,89 Å. Isso indica que a utilização da energia de micro-ondas para a obtenção das resinas poliméricas precursoras dos pós de BZT não causou mudanças estruturais ao material, uma vez que ambos os resultados são condizentes com o espaçamento de 2,865 Å dos planos (110) da estrutura cúbica da fase perovskita do BZT, cujo

parâmetro de rede reportado é igual a 4,052 Å [121]. Com base nas micrografias de transmissão, verifica-se que não somente os aglomerados, mas também as nanopartículas que os constituem, se tornam substancialmente menores para a amostra BZT-MWS-B, indicando que o uso da energia de micro-ondas somente nas etapas de evaporação de solvente e de formação da resina polimérica influenciou significativamente tanto na taxa de nucleação quanto na taxa de crescimento de tamanhos de partículas [106].

4.2 Síntese do compósito magnetoelétrico $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Nanopartículas dos sistemas compósitos livres de chumbo $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$ foram sintetizadas via *in situ* através dos métodos Pechini convencional e Pechini assistido por micro-ondas. Os efeitos que as micro-ondas proporcionam na obtenção do sistema bifásico pelo método Pechini, durante as etapas de evaporação do solvente e de formação do precursor polimérico, foram estudados através de análises térmicas (TG/ATD), análise estrutural (DRX, difração de elétrons e mapeamento cristalográfico), cálculo das energias de formação das fases dos compósitos e análise morfológica (MEV, EDS e MET).

De forma similar à obtenção do sistema BZT, os tempos decorridos para a evaporação do solvente e formação das resinas poliméricas precursoras do sistema multicatiônico foram cronometrados e encontram-se listados na Tabela 4.5, assim como as temperaturas utilizadas em cada procedimento.

Todavia, diferentemente da síntese do sistema BZT, onde a diferença do tempo de duração das etapas de evaporação do solvente e polimerização entre os procedimentos com uso dos aquecimentos convencional e por micro-ondas foi de apenas 1 hora; no caso da obtenção das resinas precursoras do sistema $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$ a diferença no tempo de duração dessas etapas foi mais acentuada, sendo praticamente 3 horas a menos quando se utilizou o aquecimento por energia de micro-ondas, o que proporciona, ainda, mais diminuição do gasto energético.

Tabela 4.5 Tempo de duração das etapas de evaporação do solvente e formação das resinas poliméricas precursoras das amostras de (1-x)BZT/(x)CFO, pelo método convencional (CS) e pelo método assistido por micro-ondas (MWS), e as respectivas temperaturas utilizadas.

Resina	Tempo de duração das etapas de evaporação do solvente e polimerização	Temperatura
0,50BZT/0,50CFO_CS	4h58min	200 °C
0,50BZT/0,50CFO_MWS	2h24min	120 °C
0,60BZT/0,40CFO_CS	5h16min	200 °C
0,60BZT/0,40CFO_MWS	2h50min	120 °C
0,70BZT/0,30CFO_CS	5h02min	200 °C
0,70BZT/0,30CFO_MWS	2h22min	120 °C
0,80BZT/0,20CFO_CS	5h07min	200 °C
0,80BZT/0,20CFO_MWS	2h06min	120 °C
0,90BZT/0,10CFO_CS	5h12min	200 °C
0,90BZT/0,10CFO_MWS	2h09min	120 °C

Assim, constata-se que a utilização da energia de micro-ondas no aquecimento proporcionou uma redução de 51,7% do tempo para a obtenção da resina do compósito 0,50BZT/0,50CFO, em comparação com o aquecimento convencional; 46,2% para a resina do compósito 0,60BZT/0,40CFO; 53,0% para a resina do compósito 0,70BZT/0,30CFO; 59,0% para a resina do compósito 0,80BZT/0,20CFO; e 58,7% para a resina do compósito 0,90BZT/0,10CFO. Isso reforça o fato de que o aquecimento por energia de micro-ondas promove taxas de reação mais elevadas, assim como homogeneidade no aquecimento da solução, podendo alcançar baixos níveis de gradientes térmicos no sistema [106], auxiliando no processo de evaporação do solvente e polimerização, gastando menos energia térmica para o aquecimento em menor tempo de processo [80,81].

4.2.1 Análises térmicas

As resinas poliméricas pré-calcinadas dos compósitos (1-x)BZT/(x)CFO, $x = 0,20$ e $0,50$, foram caracterizadas por termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (ATD), de forma que fosse possível determinar as etapas de reações de decomposição da matéria orgânica e cristalização das fases constituintes do

compósito em função da temperatura. A Figura 4.7 apresenta as curvas TG/ATD, realizadas em diferentes taxas de aquecimento, para as resinas dos compósitos 0,50BZT/0,50CFO obtidas através dos aquecimentos convencional e por micro-ondas, enquanto a Tabela 4.6 apresenta as porcentagens de perda de massa e as respectivas faixas de temperatura em que ocorrem.

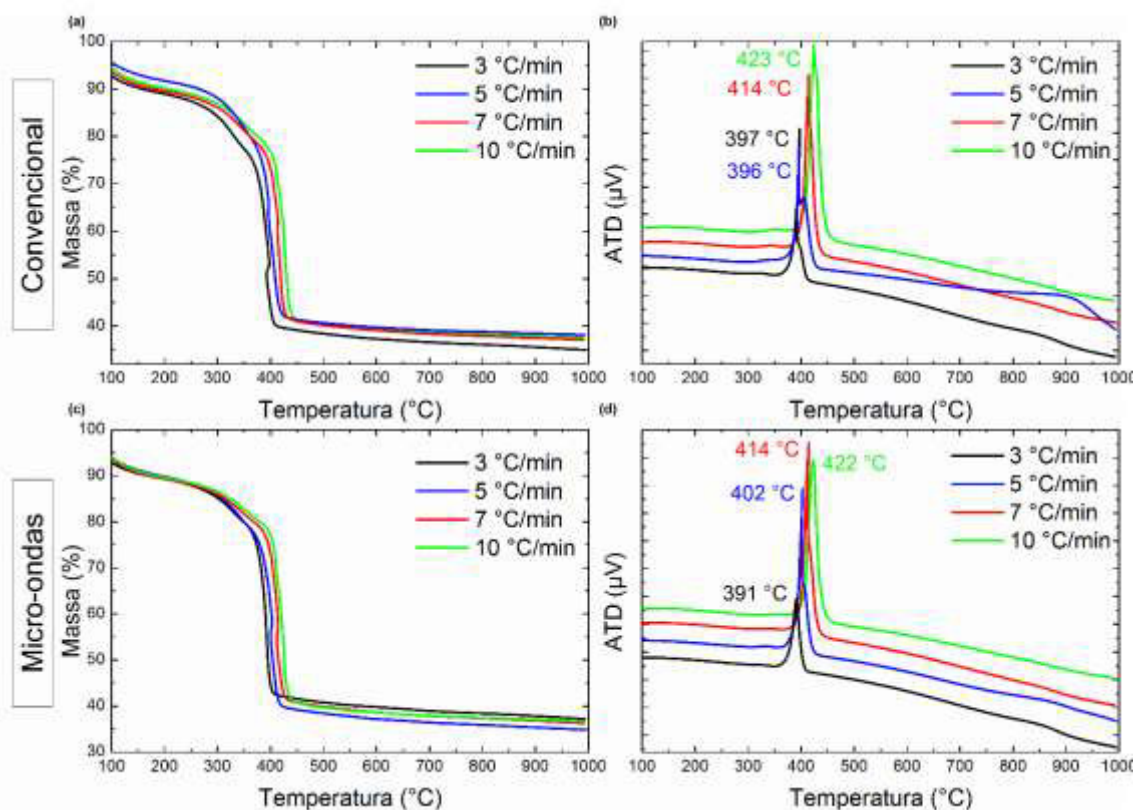


Figura 4.7 Curvas de TG ((a) e (c)) e ATD ((b) e (d)) das resinas pré-calcinadas obtidas por aquecimento convencional e aquecimento por energia de micro-ondas do compósito 0,50BZT/0,50CFO.

A partir das curvas de TG, verifica-se que, para todas as taxas de aquecimento utilizadas, 3°C/min, 5 °C/min, 7 °C/min e 10 °C/min, os comportamentos das curvas são similares, ocorrendo, basicamente, três etapas de eliminação de massa, sendo perceptível apenas um deslocamento da curva em direção a temperaturas mais elevadas conforme se aumenta a taxa de aquecimento. Segundo Aquino (2010), que realizou a síntese e estudo da cinética de decomposição do precursor polimérico para os óxidos PrCoO_3 e

PrNiO₃, ao se utilizar taxas mais elevadas de aquecimento, a distribuição de temperaturas nos pós torna-se menos uniforme, fazendo que haja deslocamentos da curva de TG para temperaturas maiores [83].

Assim como discutido para as resinas de BZT, as principais etapas de perda de massa que constam nas curvas TG dos compósitos (1-x)BZT/(x)CFO, são relacionadas à eliminação de compostos como água adsorvida, água de hidratação, compostos NO_x, hidróxido de amônio, álcoois, CO₂ e CO. Estes últimos decorrentes da pirólise da resina polimérica [4,39,83,85].

Tabela 4.6 Porcentagens de massa e de perda de massa, relativas às curvas de TG nas diferentes taxas de aquecimento utilizadas, para as resinas do compósito 0,50BZT/0,50CFO obtidas por aquecimentos convencional e por energia de micro-ondas.

Convencional				Micro-ondas			
Taxa	T (°C)	% Massa	% Perda	Taxa	T (°C)	% Massa	% Perda
3 °C/min	100	92,72	7,28	3 °C/min	100	92,85	7,15
	300	84,24	15,76		300	85,20	14,80
	370	73,96	26,04		362	78,33	21,67
	420	39,74	60,26		420	42,20	57,80
	500	38,41	61,59		500	40,81	59,19
5 °C/min	100	95,56	4,44	5 °C/min	100	94,03	5,97
	300	88,09	11,91		300	85,75	14,25
	378	76,61	23,39		370	77,21	22,79
	430	42,17	57,83		430	39,66	60,34
	500	40,70	59,30		500	38,42	61,58
7 °C/min	100	93,68	6,32	7 °C/min	100	93,62	6,38
	300	86,09	13,91		300	85,95	14,05
	376	77,11	22,89		386	77,86	22,14
	430	42,05	57,95		440	41,04	58,96
	500	40,19	59,81		500	39,91	60,09
10 °C/min	100	94,55	5,45	10 °C/min	100	94,12	5,88
	300	86,93	12,07		300	86,56	13,44
	402	76,28	23,72		400	77,05	22,95
	461	41,06	58,94		455	40,55	59,45
	500	40,36	59,64		500	39,69	60,31

Diferentemente do que foi constatado para o composto BZT, as curvas de TG das resinas pré-calcinadas dos sistemas compósitos que foram obtidas

pelo aquecimento por energia de micro-ondas não apresentaram menor porcentagem de perda de massa em comparação com os resultados das resinas obtidas pelo aquecimento convencional. Isso pode ser decorrente do fato de que, para a síntese dos compósitos, foram necessários maior volume de solventes e maior quantidade de reagentes, de modo que a eliminação de compostos NO_x e a quebra de cadeias sobressalentes de $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ não ocorressem em proporções tão evidentes como as que ocorreram para a síntese do BZT e as que foram descritas por Barison (2010) e Boldrini (2011), nas sínteses por sol-gel assistidas por micro-ondas dos pós de $\text{BaCe}_{0,65}\text{Zr}_{0,20}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{Ga}_{0,83}\text{Mg}_{0,17}\text{O}_{3-\delta}$, respectivamente.

Cabe destacar que, para a síntese *in situ* dos compósitos livres de chumbo $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$, proporcionalmente, foi utilizada maior concentração de cátions dispersos na solução sem alteração da proporção de ácido cítrico e etileno glicol utilizados para complexar os íons e formar a resina polimérica, quando comparada com a síntese do composto BZT. Dessa forma, pode ser sugerido que, na síntese dos compósitos, há uma maior ocupação dos sítios dos grupos ativos da cadeia polimérica, o que torna as resinas mais estáveis e sua degradação ocorra em temperaturas maiores [83].

Somado a isso, ao se comparar as temperaturas e as porcentagens de perda de massa apresentadas pelas resinas obtidas pelos aquecimentos convencional e por energia de micro-ondas, mostradas na Tabela 4.6, verifica-se que há uma tendência de que as regiões de perda de massa das curvas TG ocorram em temperaturas ligeiramente inferiores para as resinas obtidas pelo aquecimento por energia de micro-ondas, o que pode estar associado ao fato de que a interação das micro-ondas durante a formação da resina polimérica proporcione maior distanciamento entre os grupos citratos, fazendo que a eliminação desses compostos de carbono seja facilitada [39,83,84].

Enquanto isso, nas curvas de ATD, para a resina pré-calcinada obtida pelo aquecimento convencional, são observados picos exotérmicos de baixa intensidade em, aproximadamente, $350\text{ }^\circ\text{C}$, que podem estar associados à eliminação de compostos orgânicos; picos exotérmicos intensos em aproximadamente $400\text{ }^\circ\text{C}$, com desdobramentos evidentes para as taxas de

aquecimento 3 °C/min e 5 °C/min, e menos evidentes para as taxas de aquecimento 7 °C/min e 10 °C/min, sendo esses eventos termodinâmicos possivelmente associados à maior eliminação da fase orgânica seguida pela cristalização das fases do compósito. Também é verificado que, com o aumento da taxa de aquecimento, há o deslocamento dos picos dos eventos termodinâmicos para temperaturas superiores, fator esse que também torna a distinção entre o desdobramento dos picos menos evidente.

Já nas curvas de ATD da resina pré-calcinada obtida pelo aquecimento por micro-ondas, o primeiro pico exotérmico de baixa intensidade, próximo a 350 °C, relativo à decomposição de compostos orgânicos, é observado como uma leve mudança na linha de base. Além disso, os picos exotérmicos bem definidos e de elevada intensidade ocorrem em temperaturas ligeiramente inferiores às da resina obtida pelo aquecimento convencional, assim como discutido para as curvas de TG.

O principal comportamento distinto entre as curvas de ATD das duas resinas do compósito 0,50BZT/0,50CFO estudadas reside nas intensidades dos picos exotérmicos e em seus desdobramentos, uma vez que é observado que, para a resina obtida por aquecimento por energia de micro-ondas, não é constatado desdobramento dos picos das curvas de ATD, cujas taxas de aquecimento utilizadas para a medida foram 3 °C/min e 10 °C/min, possivelmente indicando uma sobreposição dos picos e ocorrência, praticamente, simultânea da maior eliminação de matéria orgânica e a cristalização das fases do compósito.

A Figura 4.8 mostra as curvas TG/ATD, também realizadas em diferentes taxas de aquecimento, para as resinas dos compósitos 0,80BZT/0,20CFO, obtidas através dos aquecimentos convencional e por micro-ondas.

Distintamente de como ocorre para as resinas do compósito 0,50BZT/0,50CFO, em que tanto a resina obtida por aquecimento convencional quanto a resina obtida pelo aquecimento por micro-ondas apresentam curvas de TG com comportamento similares, as curvas de TG para as resinas do compósito 0,80BZT/0,20CFO apresentam certas diferenças, principalmente pelo fato de

que, para a resina obtida pelo aquecimento por micro-ondas, são evidenciadas, basicamente, quatro regiões de perda de massa, sendo a região com perda mais significativa entre 450 e 500 °C, como apontado também na Tabela 4.7; enquanto que as curvas de TG da resina obtida pelo aquecimento convencional apresentam, basicamente, três regiões de perda de massa, mas também com maior eliminação de matéria orgânica ocorrendo entre 450 e 500 °C.

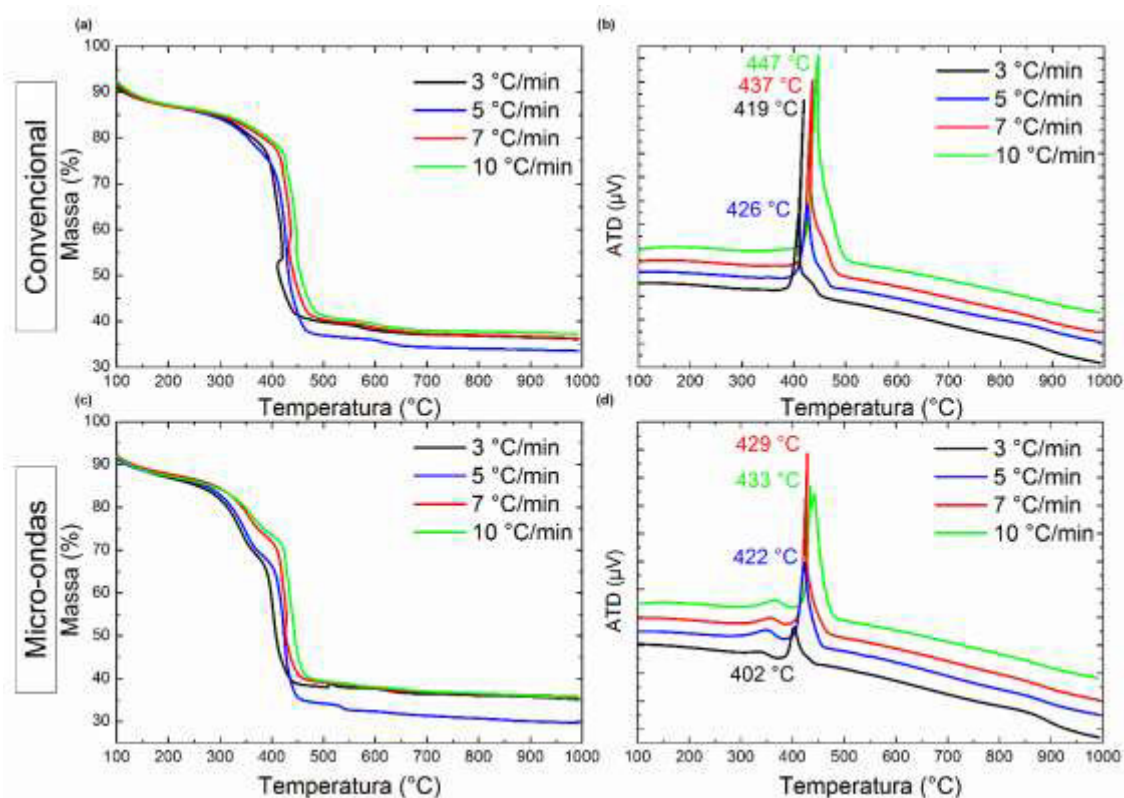


Figura 4.8 Curvas de TG ((a) e (c)) e ATD ((b) e (d)) das resinas pré-calcinadas obtidas por aquecimento convencional e aquecimento por energia de micro-ondas do compósito 0,80BZT/0,20CFO.

A mesma tendência em relação ao deslocamento das curvas para temperaturas superiores é verificada conforme aumentam as taxas de aquecimento das medidas de TG/ATD, além de também ser verificado que as porcentagens de eliminação de fase orgânica para as resinas obtidas por aquecimentos convencional e por energia de micro-ondas possuem valores aproximados, divergindo do que foi exposto e evidenciado para a síntese dos

pós de BZT, sendo possível inferir a mesma hipótese proposta para as resinas do compósito 0,50BZT/0,50CFO.

Tabela 4.7 Porcentagens de massa e de perda de massa, relativas às curvas de TG nas diferentes taxas de aquecimento utilizadas, para as resinas do compósito 0,80BZT/0,20CFO obtidas por aquecimentos convencional e por energia de micro-ondas.

Convencional				Micro-ondas			
Taxa	T (°C)	% Massa	% Perda	Taxa	T (°C)	% Massa	% Perda
3 °C/min	100	91,06	8,94	3 °C/min	100	91,79	8,21
	300	84,54	15,46		300	81,92	18,08
	384	77,74	22,26		355	71,17	28,83
	419	53,53	46,47		390	64,85	35,15
	465	40,75	59,25		450	38,83	61,17
	500	39,90	60,10		500	38,09	61,91
	600	38,07	61,93		600	37,71	62,29
5 °C/min	100	91,81	8,19	5 °C/min	100	91,40	8,60
	300	84,16	15,84		300	82,93	17,07
	404	73,05	26,95		365	70,97	29,03
	500	36,97	63,03		401	66,10	33,90
	600	35,94	64,06		460	34,98	65,02
	670	34,58	65,42		600	32,38	67,62
7 °C/min	100	91,68	8,32	7 °C/min	100	92,27	7,73
	335	83,34	16,66		300	84,47	15,53
	410	77,26	22,74		369	75,54	24,46
	500	40,44	59,56		405	71,05	28,95
	577	39,25	60,75		476	39,54	60,46
	640	37,98	62,02		600	37,74	62,26
10 °C/min	100	92,48	7,52	10 °C/min	100	92,03	7,97
	340	83,63	16,37		300	84,23	15,77
	420	77,16	22,84		375	76,15	23,85
	500	41,31	58,69		419	71,18	28,82
	575	40,00	60,00		480	39,92	60,08
	650	38,52	61,48		600	38,09	61,91

Ainda, nas curvas de ATD apresentadas para as resinas do compósito 0,80BZT/0,20CFO, fica mais evidente a diferença das temperaturas em que ocorrem os eventos termodinâmicos nas resinas obtidas por aquecimento convencional e por energia de micro-ondas, sendo que para esta última as temperaturas são inferiores. É constatado, também, que para essa resina os

picos exotérmicos de maior intensidade não apresentam um desdobramento evidente, porém são picos largos caracterizando a sobreposição dos possíveis eventos de decomposição da fase orgânica, quebra das ligações entre os grupos carboxilas da resina e os cátions, e cristalização das fases, com exceção para a curva cuja taxa de aquecimento foi de 10 °C/min, que possui desmembramento do pico exotérmico em 433 °C e 441 °C.

4.2.2 Análise estrutural

Tendo sido realizadas as análises térmicas das resinas poliméricas precursoras dos pós dos compósitos $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,20$ e $0,50$), foram definidas as condições para o tratamento térmico de obtenção dos pós para todas as composições. Para a análise estrutural das fases do compósito magnetoelétrico, foram realizadas medidas por difração de raios X, sendo que, para as composições $x = 0,20$ e $0,50$, foi realizado o acompanhamento da mudança estrutural dos pós através da obtenção de difratogramas desde 450 °C e 350 °C, respectivamente, até 850 °C, enquanto, para as outras composições, $x = 0,10$; $0,30$ e $0,40$, desde 650°C até 750 °C. Além disso, para as composições $x = 0,20$ e $0,50$, também foram obtidos os padrões de difração de elétrons (SAED) e imagens HRTEM para a análise estrutural dos pós. A obtenção do mapeamento cristalográfico, utilizando-se o sistema ASTAR, foi realizada para complementar a análise estrutural do sistema compósito $0,50\text{BZT}/0,50\text{CFO}$ - MWS.

4.2.2.1 Compósitos $(0,50)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(0,50)\text{CoFe}_2\text{O}_4$

A Figura 4.9 apresenta os difratogramas obtidos para as amostras do compósito $(0,50)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(0,50)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ sintetizados pelo método Pechini convencional (a), e pelo método Pechini assistido por micro-ondas (b).

Os difratogramas das amostras tratadas termicamente a 350 °C e a 450 °C indicam que, para ambos os tipos de síntese, os pós estão predominantemente em estado amorfo, também sendo observada a ocorrência de cristalização de nitrato de bário ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ - PDF 76-1376) e TiO_2 (PDF 75-1537), que pode ser decorrente de um processo de autocombustão durante a

etapa de pré-calcinação, uma vez que os íons NO_3 não eliminados durante a evaporação dos solventes atuam como combustíveis ao longo da expansão da resina, podendo precipitar alguns óxidos metálicos cujos cátions encontram-se dispersos na malha polimérica [4].

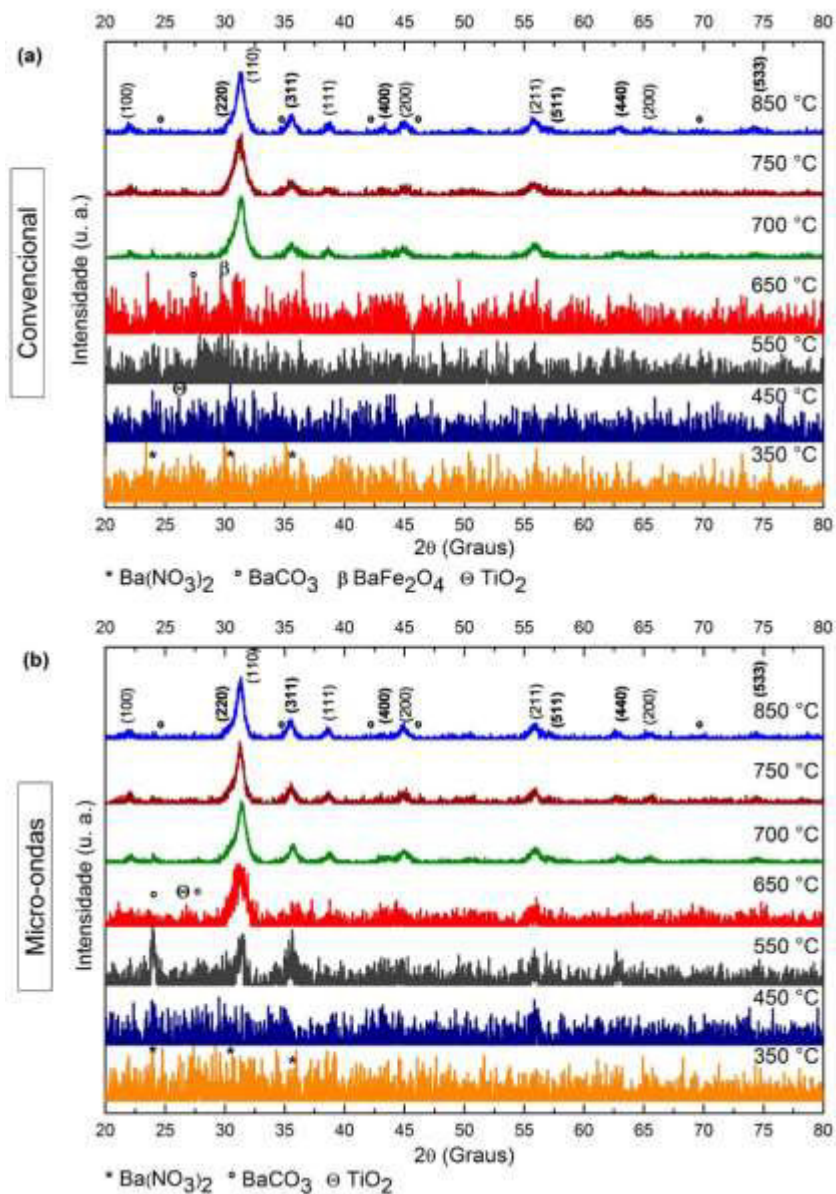


Figura 4.9 Difratogramas de raios X das amostras (0,50)BZT/(0,50)CFO tratadas termicamente em diferentes temperaturas sintetizadas pelo método Pechini (a) convencional e (b) assistido por micro-ondas. São apresentados os principais planos cristalográficos da estrutura perovskita (BZT) e da estrutura espinélio (CFO) (em negrito), assim como fases intermediárias e secundárias.

Para as amostras sintetizadas pelo método Pechini convencional, Figura 4.9 (a), a partir de 550 °C é possível identificar picos dos planos cristalográficos da fase BaCO_3 , na forma witherita (PDF 71-2394), além de indícios do início da cristalização da fase espinélio da ferrita de cobalto (CoFe_2O_4 PDF 22-1086) e, também, traços de BaFe_2O_4 (PDF 26-159). A fase ferroelétrica BZT (PDF 36-19) começa a ser cristalizada a partir de 650 °C, sendo que, com o tratamento térmico de 700 °C, ambas as fases do compósito magnetoelétrico estão cristalizadas, porém ainda com traços de carbonato de bário como fase secundária. À medida que as temperaturas do tratamento térmico aumentam, verifica-se a redução da presença da fase secundária de BaCO_3 , que, geralmente, é termicamente decomposto acima de 1000 °C.

Por outro lado, para as amostras sintetizadas utilizando-se o método Pechini modificado, Figura 4.9 (b), a cristalização de BaCO_3 assim como o início da cristalização da fase ferrimagnética CFO ocorrem com o tratamento térmico à temperatura de 450 °C, sendo que, também nesta temperatura, são verificados traços da fase TiO_2 que ainda não reagiu para a formação do composto BZT.

Com o aumento da temperatura do tratamento térmico, em 550 °C, a fase CFO é majoritária na fração de matéria cristalizada, sendo também evidente o início da cristalização da fase BZT, além da presença de carbonato de bário. A partir de 650 °C, ambas as fases do compósito magnetoelétrico encontram-se cristalizadas e com presença de carbonato de bário como fase secundária.

As porcentagens de fase perovskita para cada temperatura utilizada no tratamento térmico, calculadas utilizando-se a equação 8, estão dispostas na Tabela 4.8.

Dessa forma, a partir dos difratogramas da Figura 4.9 e dos dados dispostos na Tabela 4.8, fica evidenciado que, para os pós do compósito $(0,50)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(0,50)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ sintetizados pelo método Pechini assistido por micro-ondas, a cristalização de ambas as fases foi iniciada em temperaturas inferiores àquelas apresentadas pela amostra do compósito sintetizado pelo método Pechini com aquecimento convencional.

Tabela 4.8 Porcentagens de fase perovskita em função das temperaturas utilizadas no tratamento térmico para a obtenção dos pós dos compósitos 0,50BZT/0,50CFO com resina precursora obtida pelo método Pechini convencional (CS) e pelo método Pechini assistido por micro-ondas (MWS).

Temperatura	% Fase Perovskita	
	0,50BZT/0,50CFO-CS	0,50BZT/0,50CFO-MWS
550 °C	0	45
650 °C	49	85
700 °C	88	88
750 °C	91	91
850 °C	91	91

Essa diminuição da temperatura de cristalização para ambas as fases do compósito pode estar associada ao fato de a resina polimérica precursora obtida pelo aquecimento por energia de micro-ondas possuir temperaturas inferiores para degradação em comparação com a resina obtida pelo aquecimento convencional, como constatado através das análises térmicas.

Assim como discutido para a síntese dos compostos BZT, a geração de um menor gradiente térmico durante o aquecimento utilizando micro-ondas, juntamente com o fato de o etileno glicol ter um elevado fator de dissipação, possivelmente possibilitam uma distribuição mais homogênea entre os sítios ligantes das cadeias poliméricas com os cátions, tanto quanto maior distância entre os grupos citratos e quebra mais acentuada das cadeias carbônicas da resina polimérica, antes mesmo da etapa de pré-calcinação, fazendo que as taxas de nucleação sejam maiores assim como sejam gerados mais núcleos de cristalização.

Além disso, cabe destacar que a síntese *in situ* pelo método Pechini, tanto com aquecimento convencional quanto com aquecimento por energia de micro-ondas, proporcionou a formação completa, em uma única etapa de tratamento térmico, de ambas as fases do compósito bifásico magnetoelétrico a 700 °C.

Essa temperatura é consideravelmente baixa quando comparada com dados reportados em literatura para a obtenção de compósitos magnetoelétricos livres de chumbo, tanto para a obtenção das fases isoladas com formação do

compósito em etapa posterior à mistura dos pós, como proposto por Sahoo, M. P. K., et al (2016), que sintetizaram CoFe_2O_4 e $\text{BaZr}_{0,4}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_3$ por reação em estado sólido com temperatura de calcinação de $\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$ [122], quanto para a obtenção de compósitos particulados magnetoelétricos com mistura *in situ* dos pós de $(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90}\text{O}_3)$ e CoFe_2O_4 , descrita por Reddy, et al (2016), em que as partículas da fase ferrimagnética foram obtidas por autocombustão, utilizando-se calcinação a $800\text{ }^\circ\text{C}$ e, posteriormente, acrescentadas à síntese sol-gel da fase ferroelétrica, em etapa de formação do gel, com segundo tratamento térmico ocorrendo também a $800\text{ }^\circ\text{C}$ [123].

Todavia, de modo divergente do que foi constatado para as sínteses do composto BZT puro, em que, além de reduzir as temperaturas de cristalização, também houve um aumento nas porcentagens de fase perovskita cristalizada em todas as temperaturas de calcinação utilizadas, os pós do compósito de proporções 50:50 sintetizados utilizando-se a metodologia modificada do método Pechini apresentaram porcentagens de cristalização da fase perovskita similares às apresentadas pelos pós sintetizados pelo método com aquecimento convencional, ambas acima de 90,00% de cristalização, indicando que as sínteses *in situ* do compósito $(0,50)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(0,50)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ pelos métodos Pechini convencional e modificado produzem pós bifásicos do compósito com apenas traços de fase secundária.

A presença de carbonato de bário como fase secundária na síntese de compostos como $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ e BaTiO_3 é recorrente ao sistema, devido à grande concentração de carbono presente na resina e à grande estabilidade termodinâmica do carbonato de bário. Ceron, D. M. S. (2015) constatou que a presença de BaCO_3 em pós do compósito magnetoelétrico $(1-y)\text{BaTiO}_3/(y)\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sintetizados *in situ* pelo método sol gel, está relacionada com o tamanho da cadeia orgânica dos agentes quelantes utilizados na síntese, sendo que, quanto maior a cadeia carbônica, maior a formação de BaCO_3 , assim como quanto maiores as proporções usadas de agente quelante em relação ao agente esterificante, maior a formação deste óxido como fase secundária, ademais, o pH da síntese também interfere na quantidade formada de carbonato de bário, uma vez que em pHs ácidos as soluções possuem menor

força iônica do que em pH básico, sendo desfavorecido o processo de complexação dos cátions pelos grupos carboxilas presentes na estrutura molecular dos agentes quelantes e, conseqüentemente, são formadas mais fases secundárias [124].

Uma vez que ambas as fases do compósito magnetoelétrico 0,50BZT/0,50CFO são completamente formadas a 700 °C, como verificado pelos difratogramas da Figura 4.9, e que a utilização de temperaturas elevadas para o tratamento térmico de calcinação propicia o crescimento de tamanhos de partículas, foram escolhidas as amostras calcinadas a 700 °C para realizar o estudo das melhores condições reprodutíveis no laboratório (LaDProMM) para a lixiviação ácida dos pós e conseqüente remoção da fase secundária remanescente de carbonato de bário.

Sabendo que o BaCO_3 reage com ácidos formando sais de bário solúveis em meio aquoso, foi escolhido o ácido acético para este procedimento de lavagem, uma vez que é um ácido orgânico fraco, com pouca potencialidade de causar mudanças na estrutura cristalina das fases do compósito quando comparado com ácidos fortes, como o ácido clorídrico, cujos íons podem distorcer a rede cristalina do composto de estudo [110,124–126], ou o ácido nítrico, onde as soluções precisam de um adequado controle de pH, assim como possível tratamento térmico extra para eliminar os radicais NO_x do sistema [127].

Os parâmetros de estudo analisados na lixiviação ácidas dos pós foram a concentração da solução e o tempo de lavagem. A eficiência da eliminação do BaCO_3 foi verificada através da obtenção de difratogramas, que estão apresentados nas Figuras 4.10-12, e do cálculo das porcentagens de fase perovskita usando-se a equação 7, que estão apresentadas na Tabela 4.9, juntamente com os cálculos de porcentagem de carbonato de bário removido.

A partir da observação dos difratogramas das Figuras 4.10 a 4.12, constata-se que os picos relativos à fase de carbonato de bário, witherita (PDF 71-2394), cujo pico principal ocorre em $2\theta = 23,91^\circ$, foram significativamente reduzidos em comparação com os difratogramas da Figura 4.9, para ambos procedimentos de síntese.

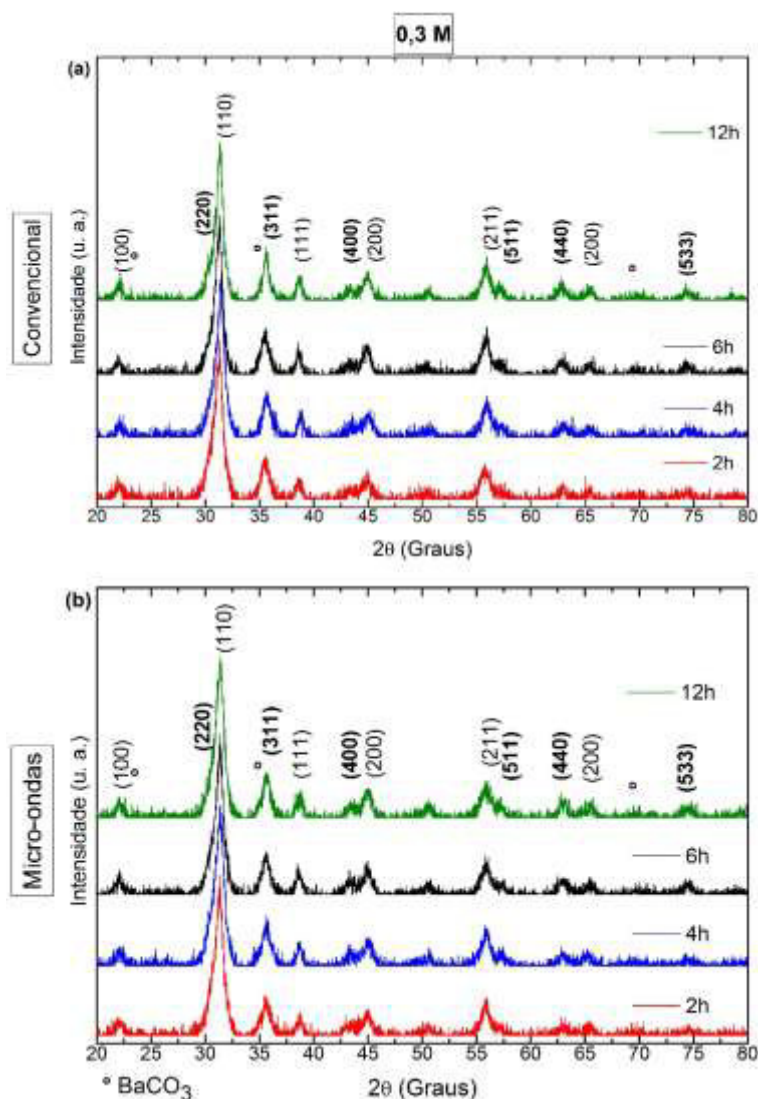


Figura 4.10 Estudo da lixiviação ácida dos pós do compósito 0,50BZT/0,50CFO sintetizados *in situ* pelos métodos Pechini convencional (a) e assistido por micro-ondas (b), calcinados a 700 °C, para remoção de BaCO₃ remanescente. Utilização de soluções de ácido acético na concentração 0,3 M, em proporção de 100 mL/g, além dos tempos de lavagem de 2h, 4h, 6h e 12h.

Também é possível verificar que, para as lavagens utilizando-se solução de ácido acético 1,0 M (Figura 4.12), os difratogramas apresentam aspecto mais ruidoso quando comparado com os difratogramas das lavagens utilizando-se soluções de 0,3 M e 0,5 M, Figuras 4.10 e 4.11, respectivamente. Isso pode ser decorrente da maior concentração de ácido na solução, que não foi

suficientemente removida através das posteriores etapas de lavagem com água destilada.

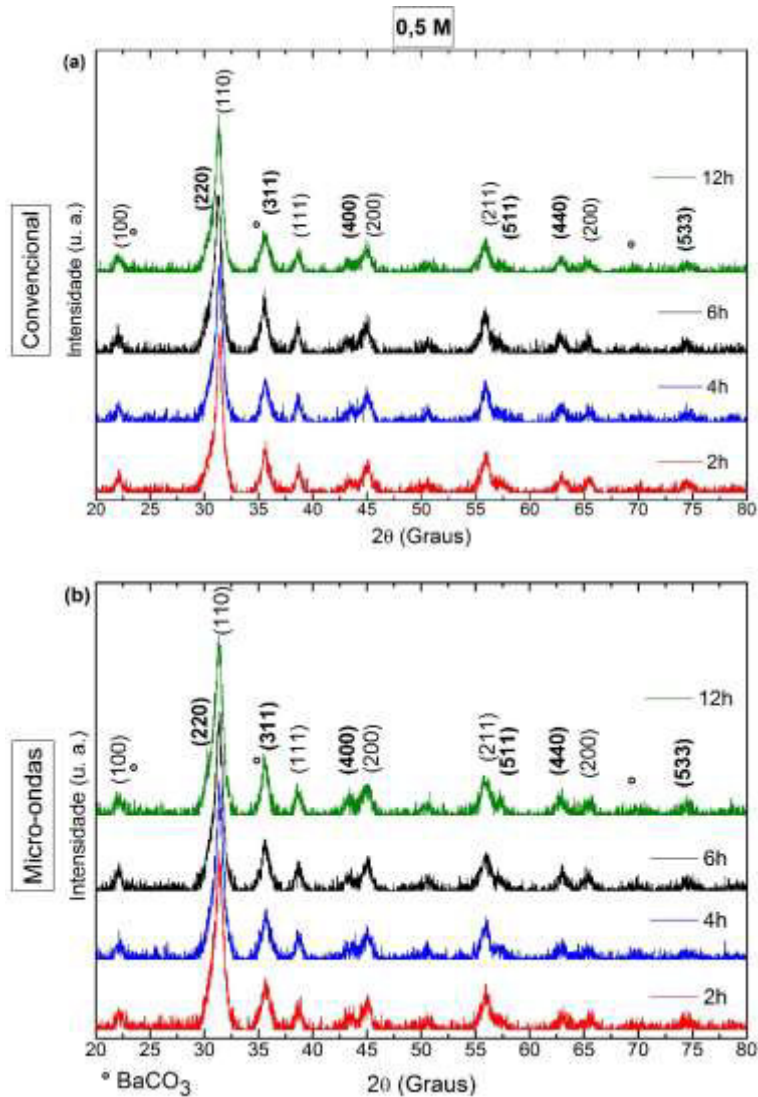


Figura 4.11 Estudo da lixiviação ácida dos pós do compósito 0,50BZT/0,50CFO sintetizados *in situ* pelos métodos Pechini convencional (a) e assistido por micro-ondas (b), calcinados a 700 °C, para remoção de BaCO₃ remanescente. Utilização de soluções de ácido acético na concentração 0,5 M, em proporção de 100 mL/g, além dos tempos de lavagem de 2h, 4h, 6h e 12h.

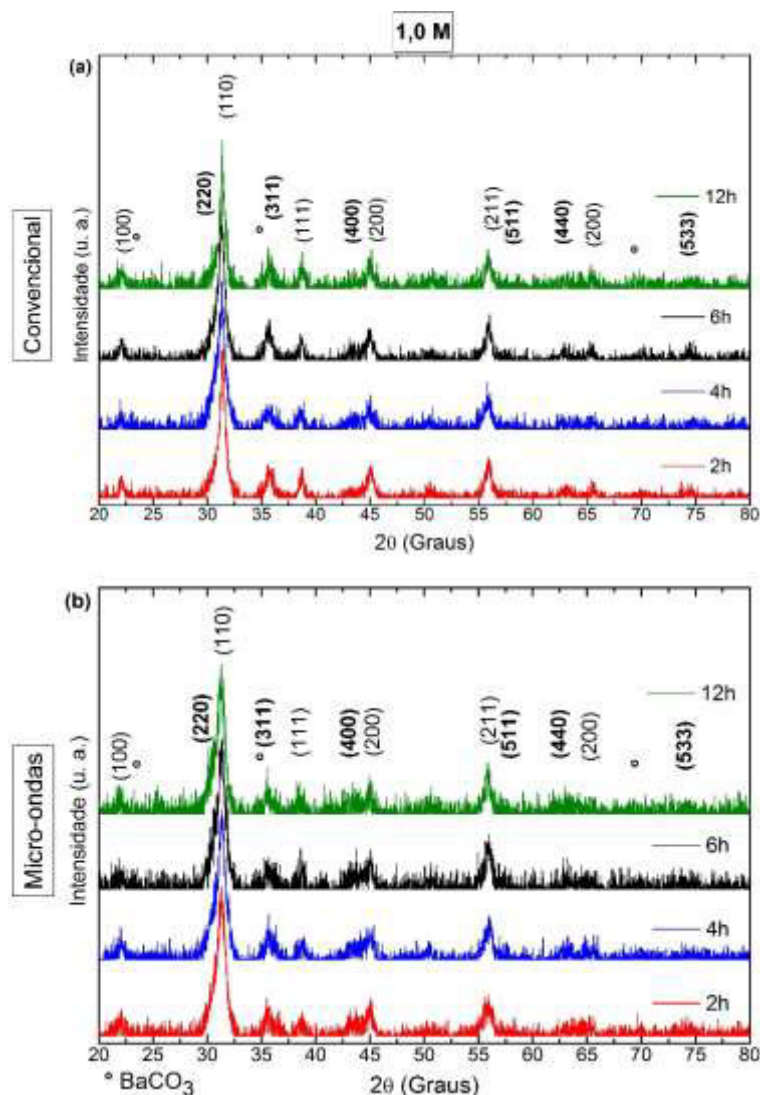


Figura 4.12 Estudo da lixiviação ácida dos pós do compósito 0,50BZT/0,50CFO sintetizados *in situ* pelos métodos Pechini convencional (a) e assistido por micro-ondas (b), calcinados a 700 °C, para remoção de BaCO₃ remanescente. Utilização de soluções de ácido acético na concentração 0,5 M, em proporção de 100 mL/g, além dos tempos de lavagem de 2h, 4h, 6h e 12h.

Como apresentado na Tabela 4.8, as porcentagens de fase perovskita para os pós do compósito 0,50BZT/0,50CFO obtidos pelos métodos Pechini convencional e assistido por micro-ondas, com tratamento térmico de 700 °C, foi de 88% para ambos. Com a realização do procedimento de lixiviação dos pós, conseguiu-se alcançar porcentagens de pureza entre, aproximadamente, 91 % a 97 % para os pós obtidos pelo método Pechini com aquecimento convencional,

e 93 % a 97 % para os pós obtidos pelo método Pechini assistido por micro-ondas.

Tabela 4.9 Porcentagens de fase perovskita e de remoção de carbonato de bário para os pós dos compósitos 0,50BZT/0,50CFO obtidos pelos métodos Pechini convencional (CS), e pelo método Pechini assistido por micro-ondas (MWS), sintetizados a 700 °C, em função da concentração da solução de ácido acético e do tempo de lavagem.

Ácido (M)	Tempo (h)	CS		MWS	
		% Fase Perovskita	% Remoção BaCO ₃	% Fase Perovskita	% Remoção BaCO ₃
0,3	2	92	4	96	8
	4	97	9	97	9
	6	96	8	95	7
	12	94	6	93	5
0,5	2	96	8	96	8
	4	97	9	97	9
	6	94	6	94	6
	12	93	5	94	6
1,0	2	94	6	93	5
	4	94	6	96	8
	6	93	5	93	5
	12	91	3	94	6

Ainda, sugere-se que, em decorrência do modo com que a cristalização é promovida durante o tratamento térmico de calcinação dos pós obtidos pelo método de síntese Pechini, a fase secundária de carbonato de bário é geralmente formada, devido à grande concentração de carbono presente na resina e a grande estabilidade termodinâmica do carbonato de bário, como já exposto, sendo encontrada nas superfícies das nanopartículas da fase de BZT, modificando as condições de dispersão em água, requerendo maiores tempos e temperaturas, acima de 1000 °C para sua completa eliminação.

Com o propósito de evitar a utilização de temperaturas elevadas no tratamento térmico para não comprometer as características nanoestruturadas dos pós, a realização de lixiviação dos pós com ácido fraco é apresentada como

uma alternativa altamente viável para a eliminação da fase de BaCO_3 e, conseqüentemente, aumentar a pureza dos pós.

Entretanto, quando comparados os dados dos procedimentos de lavagem dos pós do composto BZT e dos pós do compósito 0,50BZT/0,50CFO, verifica-se que, possivelmente, as partículas da fase ferrimagnética de ferrita de cobalto, que se encontram dispersas e em contato com as partículas da fase ferroelétrica BZT, dificultem a eliminação completa da fase secundária remanescente de BaCO_3 , e por esta razão, porcentagens de fase perovskita da ordem de 99% não foram alcançadas.

Ademais, comparando-se os dados apresentados nas Tabelas 4.9, os parâmetros do processo de lixiviação definidos como aqueles que proporcionam maiores porcentagens de fase perovskita e, conseqüentemente, pós dos compósitos com menores porcentagens de fase secundária de carbonato de bário, foram: concentração de solução ácida de 0,5M, com duração de 2h de lavagem. Estes parâmetros foram escolhidos para a reprodução do processo de lixiviação ácida dos pós dos compósitos para todas as composições em estudo, $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$ ($x = 0,10; 0,20; 0,30; 0,40$ e $0,50$) por apresentarem elevada efetividade na remoção de BaCO_3 em curto tempo de duração e bons níveis de reprodutibilidade nas condições de operação no LaDProMM.

Os compósitos livres de chumbo de composição 0,50BZT/0,50CFO sintetizados pelos métodos Pechini com os aquecimentos convencional e assistido por micro-ondas, após lixiviação ácida, também foram caracterizados estruturalmente a partir da difração de elétrons de área selecionada (SAED), cujos padrões de difração foram obtidos utilizando-se o microscópio eletrônico de transmissão (MET) do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE/DEMa/UFSCar), que estão apresentados na Figura 4.13.

Ambos padrões de difração apresentam características típicas de materiais nanoparticulados, uma vez que estão sob a forma de anéis (anéis de Debye). A formação de anéis nos padrões de difração de elétrons, ao invés da formação de spots discretos bem definidos, é resultado da aleatoriedade da orientação espacial dos grãos, em materiais policristalinos, ou das nanopartículas, cujas contribuições de diferentes posições de difração do feixe

de elétrons formam um padrão de difração em anéis contínuos. Quanto menores os tamanhos de grãos ou menores os tamanhos de partículas, os anéis de difração tornam-se mais contínuos, assim como mais espessos [128–130].

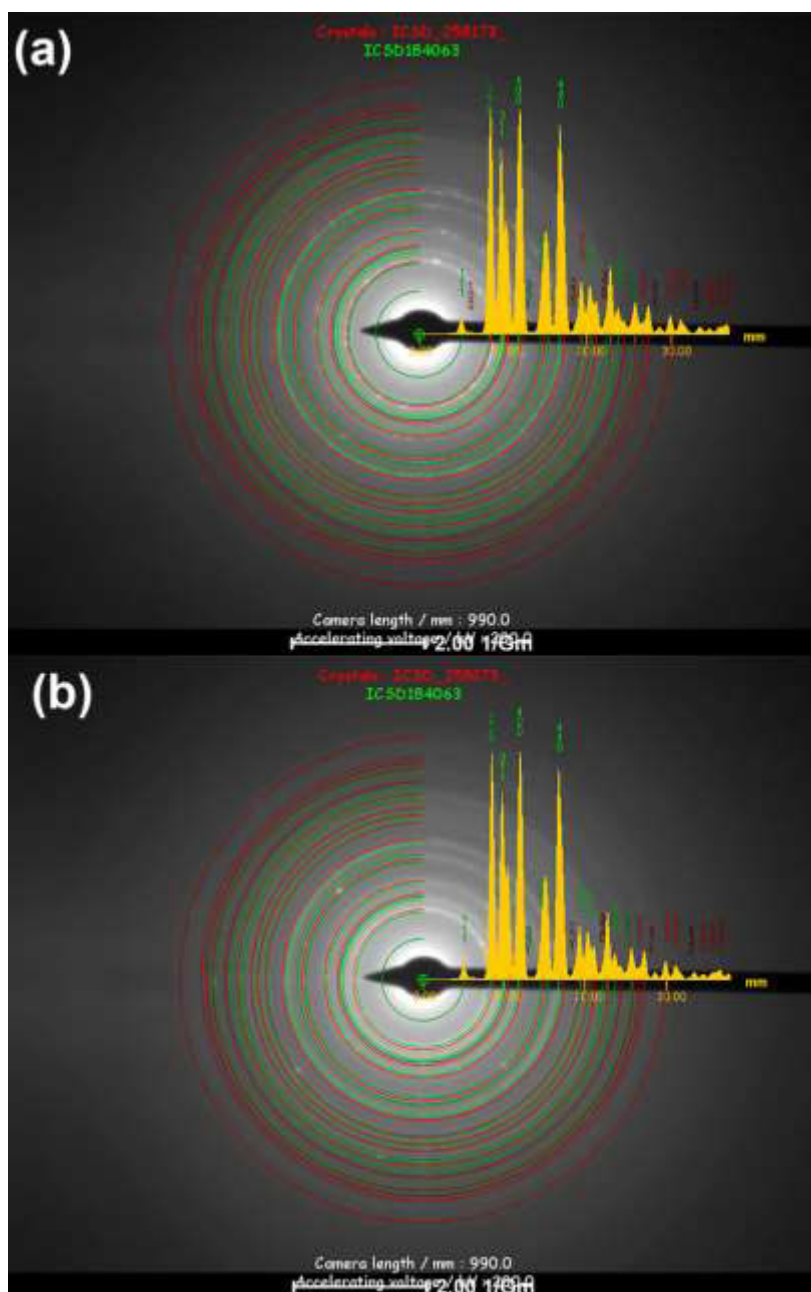


Figura 4.13 Padrões de difração de elétrons dos pós do compósito 0,50BZT/0,50CFO calcinados a 700 °C, com posterior etapa de lixiviação ácida, obtidos *in situ* pelos métodos Pechini convencional (a) e assistido por micro-ondas (b). Indexação das fases BZT (CIF ICSD-257183 – vermelho) e CFO (CIF ICSD-184063 – verde).

Assim, é permitido sugerir que, ao se comparar os padrões de difração (a) e (b), os pós obtidos pelo método Pechini assistido por micro-ondas, por apresentarem anéis com comportamento mais difuso, possivelmente, apresentam tamanhos de partículas menores do que os pós obtidos pelo método Pechini com aquecimento convencional, porém ambos em escala nanométrica.

A indexação dos planos cristalográficos das fases constituintes do compósito 0,50BZT/0,50CFO foi realizada a partir do software JEMS® disponibilizado no LCE (DEMa/UFSCar), utilizando-se CIF ICSD-257183 para a fase BZT, relativa à simetria cúbica da estrutura perovskita, e CIF ICSD-184063 para a fase CFO, relativa à simetria cúbica da estrutura espinélio. A partir da Figura 4.13, constata-se que ambas as fases coexistem para os pós dos compósitos, não sendo observado padrões relativos a fases secundárias remanescentes após lixiviação ácida e às intensidades de difração dos planos cristalográficos indexados para ambos pós do compósito são similares, reforçando a eficiência da síntese *in situ* do compósito bifásico magnetoelétrico e também da etapa de lavagem.

Nas Figuras 4.14 e 4.15, são apresentadas as micrografias HRTEM para os pós dos compósitos 0,50BZT/0,50CFO sintetizados *in situ* pelos métodos Pechini com aquecimento convencional e assistido por micro-ondas, respectivamente, onde são mostradas as distâncias interplanares da fase BZT (Figuras 4.14 (a) e 4.15 (a)), referentes aos planos cristalográficos (110), e da fase CFO (Figuras 4.14 (b) e 4.15 (b)), referentes aos planos cristalográficos (311).

Esses valores das distâncias interplanares são condizentes com os dados apresentados pelas fichas cristalográficas de cada fase constituinte do material, sendo os valores teóricos iguais a 2,8650 Å para os planos (110) do BZT (PDF 36-19), e 2,5310 Å para os planos (311) da CFO (PDF 22-1086), e podem ser comparados com os parâmetros estruturais calculados a partir dos dados dos difratogramas de raios X apresentados na Tabela 4.10.

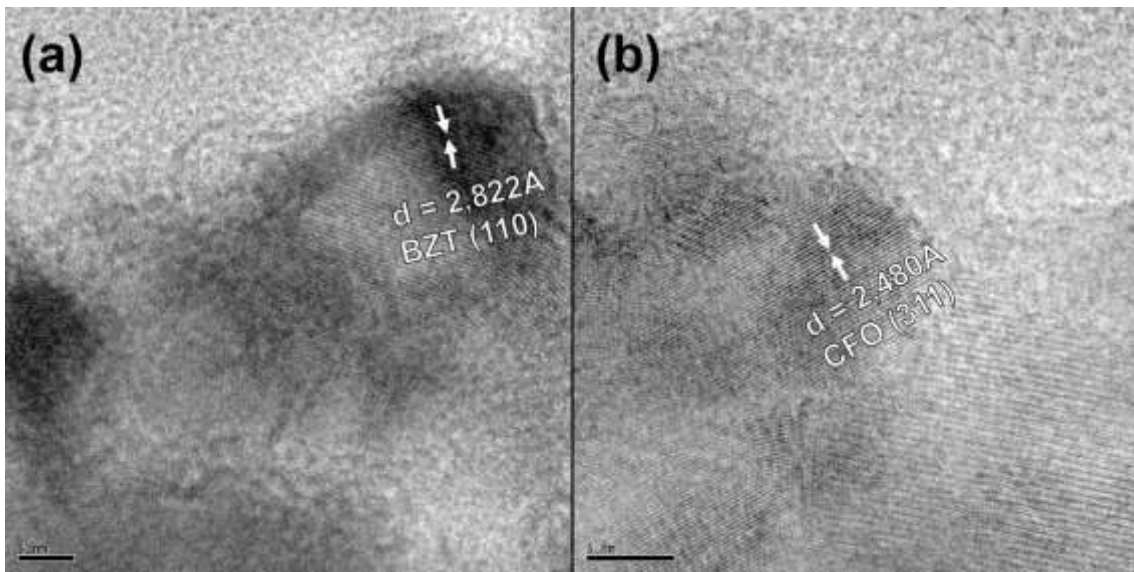


Figura 4.14 Micrografias HRTEM dos pós do compósito 0,50BZT/0,50CFO obtidos pelo método Pechini com aquecimento convencional. Em (a), é evidenciada a distância interplanar de 2,822 Å do plano cristalográfico (110) da fase ferroelétrica do compósito, enquanto em (b) a distância interplanar de 2,480 Å do plano cristalográfico (311) referente à ferrita de cobalto.

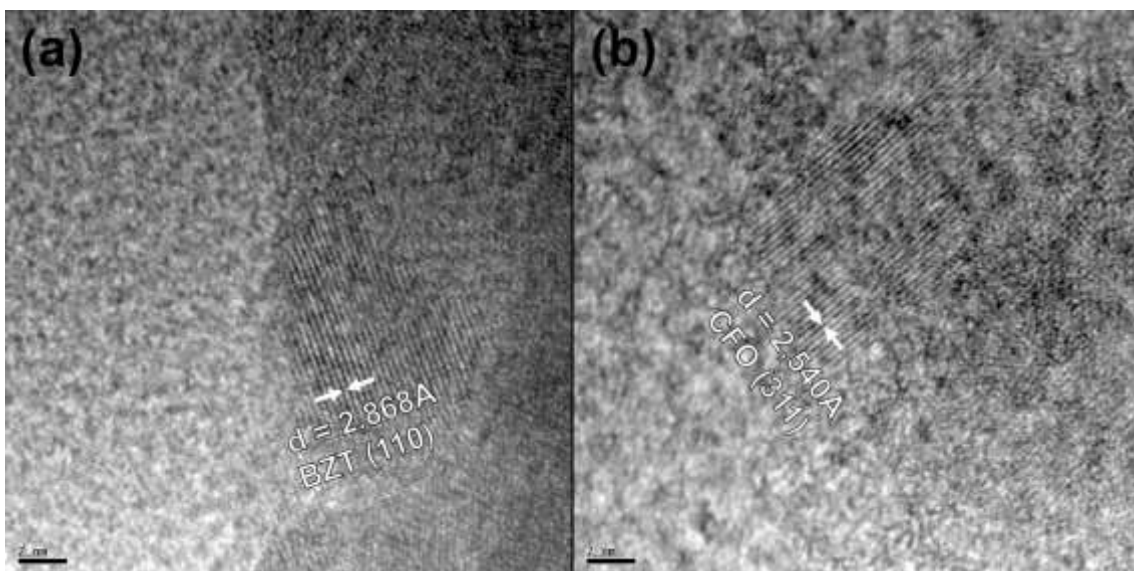


Figura 4.15 Micrografias HRTEM dos pós do compósito 0,50BZT/0,50CFO obtidos pelo método Pechini assistido por micro-ondas. Em (a), é evidenciada a distância interplanar de 2,868 Å do plano cristalográfico (110) da fase ferroelétrica do compósito, enquanto em (b) a distância interplanar de 2,540 Å do plano cristalográfico (311) referente à ferrita de cobalto.

Tabela 4.10 Valores de distância interplanar, parâmetro de rede e densidade das fases BZT e CFO dos pós sintetizados pelos métodos Pechini com aquecimento convencional (CS) e assistido por micro-ondas (MWS). Valores calculados a partir dos dados de DRX.

	BZT (110)				CFO (311)			
	d_{HRTEM} (Å)	d_{DRX} (Å)	a_{DRX} (Å)	ρ_{DRX} (g/cm ³)	d_{HRTEM} (Å)	d_{DRX} (Å)	a_{DRX} (Å)	ρ_{DRX} (g/cm ³)
CS	2,822	2,851	4,032	5,997	2,480	2,518	8,351	5,352
MWS	2,868	2,854	4,036	5,978	2,540	2,516	8,344	5,366

Comparando-se os valores das distâncias interplanares obtidas através da micrografia de HRTEM e a partir dos dados dos difratogramas, observa-se a similaridade entre eles, com ambos valores dentro de um erro razoável em relação aos valores das fichas cristalográficas. Já os valores teóricos dos parâmetros de rede de ambas as fases constituintes do compósito são 4,052 Å para o BZT, e 8,3919 Å para CFO, conforme respectivas fichas cristalográficas, sendo que para os pós sintetizados pelos dois métodos descritos nesta dissertação são apresentadas diminuições desses valores. Isso pode ser decorrente tanto da tensão na rede cristalina do BZT gerada pela incorporação dos cátions de Zr⁴⁺ [6].

Portanto, fica constatado que os parâmetros estruturais dos pós do compósito 0,50BZT/0,50CFO sintetizados, tanto pelo método Pechini com aquecimento convencional quanto pelo método assistido por micro-ondas, não possuem grandes discrepâncias e são condizentes com os valores teóricos, podendo ser inferido que a utilização da energia de micro-ondas durante as etapas de evaporação do solvente e formação do precursor polimérico na síntese *in situ* dos compósitos não provocou alterações na estrutura cristalina das fases.

Com o intuito de verificar a distribuição das fases constituintes do compósito 0,50BZT/0,50CFO-MWS, bem como caracterizar o material quanto às orientações cristalográficas, foi utilizado o sistema ASTAR, acoplado ao microscópio eletrônico de transmissão MET FEI TECNAI G2 S-TWIN LaB₆, para

a obtenção do mapeamento cristalográfico e de fases, apresentados na Figura 4.16. Esta técnica consiste em fazer a varredura de uma área da amostra com precessão do feixe de elétrons incidente no modo *nanoprobe*, de forma que se permite a aquisição de uma coleção de padrões de difração, que é, posterior e automaticamente, indexada a partir da correlação dos padrões coletados com os padrões teóricos das fases constituintes do material. A grande vantagem dessa técnica é a resolução espacial da ordem de 1 nm, proporcionando a obtenção de mapeamentos com resultados confiáveis mesmo para cristais com simetrias de estruturas cristalinas idênticas [131,132].

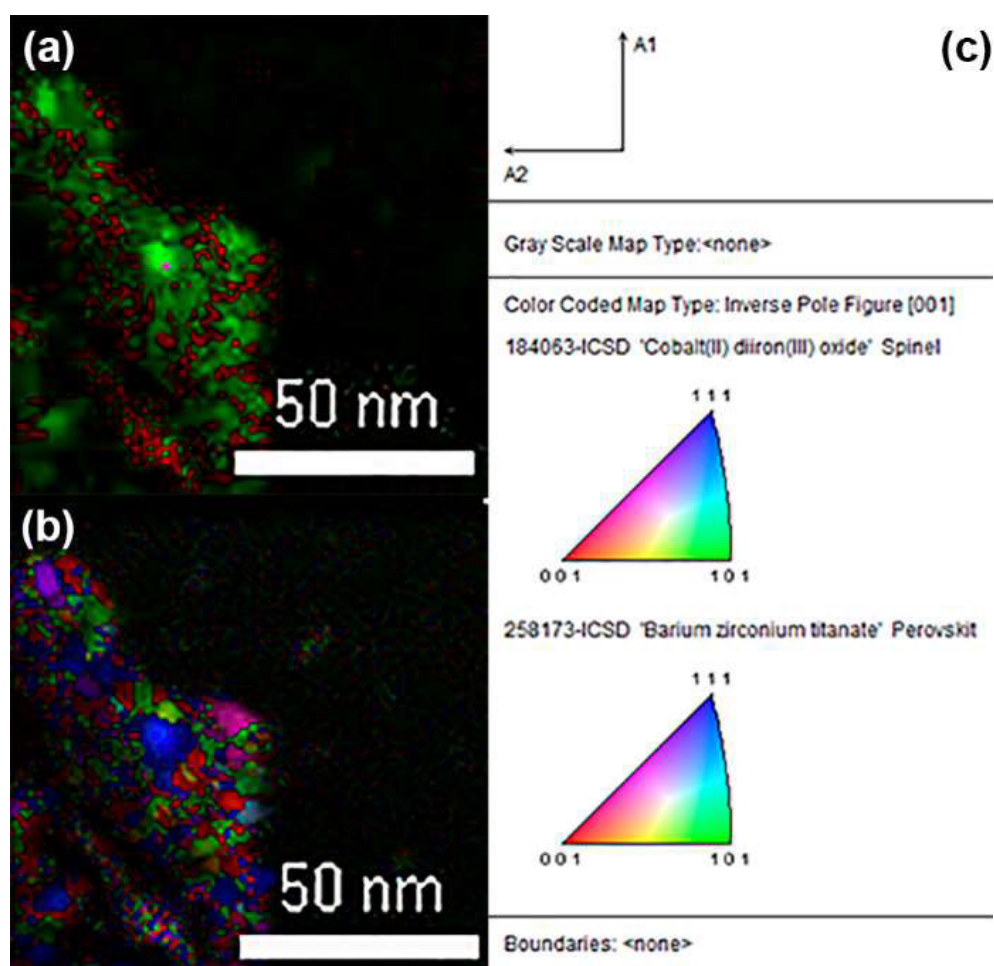


Figura 4.16 (a) Mapeamento de fases com BZT em vermelho e CFO em verde, (b) mapeamento de orientação cristalográfica e (c) mapa IPF indicando a orientação cristalográfica das partículas para ambas as fases do composto 0,50BZT/0,50CFO-MWS.

Observa-se, na Figura 4.16, a coexistência de ambas as fases BZT e CFO na amostra, com uma distribuição bastante homogênea, em que são visualizadas partículas de tamanhos inferiores a 10 nm com orientações cristalográficas aleatórias. Ainda, é possível observar que a fase BZT, identificada com a cor vermelha, apresenta tamanhos de partículas inferiores à fase CFO, identificada com a cor verde; isso, possivelmente, é decorrente do fato de que a fase CFO é completamente formada em temperaturas inferiores à fase BZT, fazendo que a energia térmica do sistema promova o crescimento do tamanho de partículas desta fase.

Além disso, também é possível identificar que, além de promover a formação de ambas as fases do compósito em uma única etapa de tratamento térmico, a síntese *in situ* pelo método Pechini possibilita a obtenção de pós nanoparticulados em que as fases constituintes do compósito magnetoelétrico livre de chumbo encontram-se homogeneamente dispersas e com elevado nível de pureza.

Esses aspectos fazem que esse método de síntese seja bastante viável para a obtenção de pós desses materiais, eliminando incorporação de impurezas e baixa distribuição das fases advindas das etapas de moagem e mistura realizadas na síntese por reação em estado sólido e, principalmente, destacando-se o fato de que, por apresentarem uma distribuição mais homogênea das fases, possivelmente, a formação de agregados da fase ferrita, devido à interação magnética, seja diminuída. Assim, conseqüentemente, os pós tenham as características otimizadas para utilização nas posteriores etapas de processamento, e propriedades do material sejam aperfeiçoadas, como a diminuição da corrente de fuga que reduz efeitos piezoelétricos [4,123].

Outro fator que cabe destaque ao se utilizar esses compósitos nanoparticulados obtidos pela síntese *in situ* é a possível capacidade de obtenção de corpos cerâmicos com estrutura retida a nível nanométrico que viabilize o estudo das propriedades magnetoelétricas para aplicações em dispositivos eletrônicos em escalas reduzidas, como aqueles voltados à spintrônica [25].

4.2.2.2 Compósitos (0,80)BaZr_{0,08}Ti_{0,92}O₃/(0,20)CoFe₂O₄

A Figura 4.17 apresenta os difratogramas obtidos para as amostras do compósito (0,80)BaZr_{0,08}Ti_{0,92}O₃/(0,20)CoFe₂O₄ sintetizados pelo método Pechini convencional (a), e pelo método Pechini assistido por micro-ondas (b).

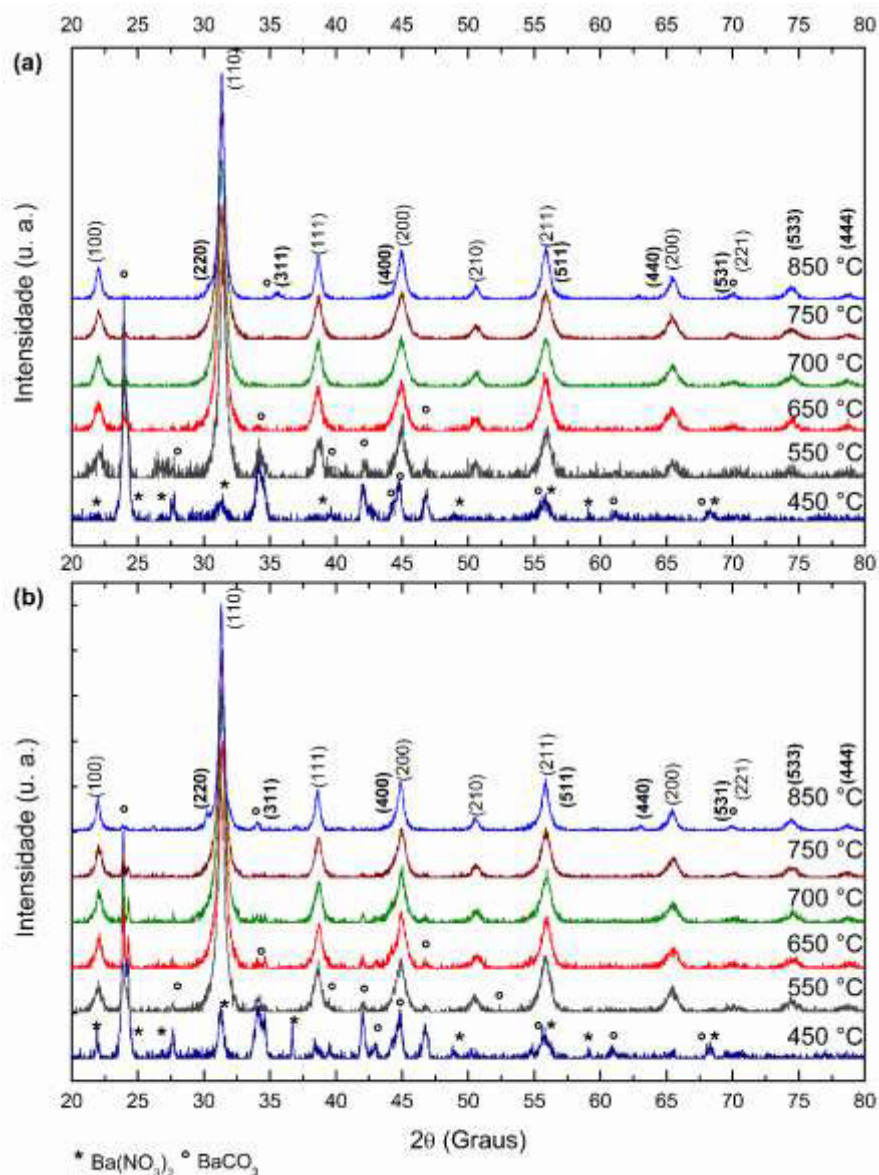


Figura 4.17 DRX dos pós dos compósitos 0,80BZT/0,20CFO sintetizados *in situ* pelos métodos Pechini (a) convencional e (b) assistido por micro-ondas, submetidos a diferentes temperaturas de calcinação. São apresentados os principais planos cristalográficos da estrutura perovskita (BZT) e da estrutura espinélio (CFO) (em negrito), assim como fases intermediárias e secundárias.

Na Tabela 4.11, estão dispostas as porcentagens de fase perovskita de cada amostra em função das temperaturas usadas nos tratamentos térmicos de calcinação.

Tabela 4.11 Porcentagens de fase perovskita em função das temperaturas utilizadas no tratamento térmico para a obtenção dos pós dos compósitos 0,80BZT/0,20CFO com resina precursora obtida pelo método Pechini convencional (CS) e pelo método Pechini assistido por micro-ondas (MWS).

Temperatura	% Fase Perovskita	
	0,80BZT/0,20CFO-CS	0,80BZT/0,20CFO-MWS
550 °C	67	82
650 °C	92	80
700 °C	94	83
750 °C	97	90
850 °C	98	98

Tendo os difratogramas das Figuras 4.9 e 4.17 como base, é perceptível a diferença das intensidades dos picos relacionados aos planos cristalográficos da fase ferrimagnética (CFO) entre os compósitos 0,50BZT/0,50CFO e 0,80BZT/0,20CFO, sendo que, para esta última composição, os picos nos difratogramas são pouco distinguíveis, estando em grande parte deslocados em alguns decimais de 2θ , e sobrepostos com os picos relacionados aos planos cristalográficos da fase também cúbica de BZT e BaCO_3 , promovendo um alargamento desses picos, o que não é observado para a composição do compósito de proporção 50:50. Esse fato já era esperado, uma vez que conforme aumenta a proporção da fase ferrimagnética, diminui a intensidade dos picos dos planos difratados da fase ferroelétrica, também sendo verdadeiro o inverso [7,15,133,134].

Semelhante como observado para a síntese dos pós de BZT-MWS-B, o tratamento térmico a 450 °C para esse compósito promove a cristalização de carbonato de bário (PDF 71-2394) devido à decomposição da resina polimérica e formação de uma atmosfera redutora, sendo a fase majoritária para esta temperatura. Porém, para os compósitos 0,80BZT/0,20CFO, também são observados traços da fase de nitrato de bário (PDF 76-1376), que foi

completamente decomposta até 550 °C, que não são verificados nos difratogramas da amostra BZT-MWS-B, o que torna viável supor que, como verificado pela análise térmica (curvas TG/ATD apresentadas na Figura 4.8), para os compósitos a eliminação de compostos do tipo NO_x ocorreu em menores proporções durante as etapas de evaporação do solvente e formação da resina polimérica, justificando, também, a maior perda de massa entre 450 °C e 500 °C, como apontado pelas análises térmicas.

A partir dos difratogramas da Figura 4.17 e dos dados da Tabela 4.11, é possível inferir que a cristalização de BZT a partir da resina obtida pelo aquecimento convencional é iniciada em 550 °C e há um contínuo aumento das proporções de cristalização, de, aproximadamente, 25% de cristalização entre 550 °C e 650 °C e obtendo um elevado grau de pureza em temperaturas superiores a 750 °C. Comparando-se com os pós do compósito obtidos pelo método Pechini assistido por micro-ondas (0,80BZT/0,20CFO-MWS), estes últimos possuem maior porcentagem de cristalização à temperatura de 550 °C, podendo ser justificada pela distribuição mais homogênea dos cátions ao longo da malha polimérica e distribuição espacial dos grupos funcionais dos compostos orgânicos proporcionados pelo aquecimento por micro-ondas.

Todavia, para tal procedimento de síntese do compósito 0,80BZT/0,20CFO é verificado um fenômeno distinto do que foi encontrado para a obtenção dos pós de BZT puro e do compósito 0,50BZT/0,50CFO, em que carbonato de bário (PDF 76-1376) é recristalizado, possivelmente, na superfície dos núcleos de BZT já cristalizados, determinando que a porcentagem de fase perovskita seja diminuída entre 550 e 650 °C.

Na curva de TG da resina pré-calcunada obtida por micro-ondas, entre 550 e 600 °C, também é observada uma perda de massa de, aproximadamente, 3 %, quando a taxa de aquecimento usada é 5 °C/min (Figura 4.8 (c)). Essa perda de massa pode ser associada ao término da eliminação de matéria orgânica, cujos compostos CO₂ e CO reagem, quase que instantaneamente, com os núcleos de BZT, propiciando a formação do BaCO₃ como proposta a hipótese acima. Para a resina pré-calcunada obtida pelo aquecimento convencional, a curva de TG, com taxa de aquecimento de 5 °C/min, também

apresenta uma perda de massa de 2 %, porém em uma faixa maior de temperatura, 500 a 670 °C; dessa forma, os gases liberados mais lentamente durante o tratamento térmico não favoreceram a recristalização do BaCO₃ superficialmente às partículas de BZT.

Ainda para os pós 0,80BZT/0,20CFO-MWS, acima de 650 °C, verifica-se o aumento contínuo da porcentagem de fase perovskita, indicando que o carbonato de bário que foi recristalizado está sendo decomposto termicamente e a reação para nova formação de BZT é favorecida, alcançando elevada porcentagem de cristalização em 850 °C.

Baseado no que foi exposto acerca da lixiviação dos pós dos compósitos 0,50BZT/0,50CFO-CS e 0,50BZT/0,50CFO-MWS, foi realizada a lixiviação ácida para os pós dos compósitos 0,80BZT/0,20CFO-CS e 0,80BZT/0,20CFO-MWS com solução de ácido acético em 0,5 M, por 2 horas. Os difratogramas dos pós dos compósitos 0,80BZT/0,20CFO-CS e 0,80BZT/0,20CFO-MWS, calcinados a 700 °C, após o procedimento de lavagem encontram-se na Figura 4.18.

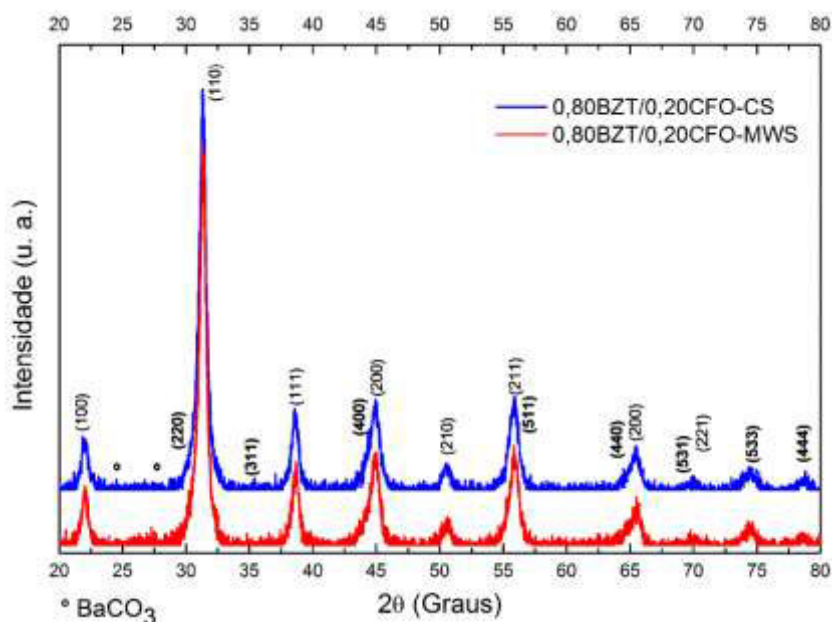


Figura 4.18 Difratogramas dos pós dos compósitos 0,80BZT/0,20CFO-CS e 0,80BZT/0,20CFO-MWS, calcinados a 700 °C, após lixiviação ácida com solução de ácido acético 0,5M, por 2h.

As porcentagens de fase perovskita e de remoção de carbonato de bário são dispostas na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 Porcentagens de fase perovskita e de remoção de carbonato de bário após procedimento de lixiviação dos pós dos compósitos 0,80BZT/0,20CFO CS e MWS, calcinados a 700 °C.

	% Perovskita antes lixiviação	% Perovskita após lixiviação	% Remoção de BaCO₃
0,80BZT/0,20CFO-CS	94	97	3
0,80BZT/0,20CFO- MWS	83	98	15

É possível verificar que, após o processo de lixiviação ácida, ambos pós sintetizados *in situ* pelos métodos Pechini com aquecimento convencional e assistido por micro-ondas apresentaram porcentagem de fase perovskita acima de 97,0%, indicando apenas traços de fase secundária e eficiência do processo de lavagem também para essa composição dos compósitos. Cabe destacar que a grande redução da presença de segunda fase de carbonato de bário para a amostra 0,80BZT/0,20CFO MWS fornece bases para apoiar a hipótese de que, a 700 °C, a fase de BaCO₃ que havia sido recristalizada encontrava-se superficialmente disposta sobre as partículas formadas de BZT e que as reações de formação de sais de bário pela dissolução do carbonato foram favorecidas, também, por haver menor proporção de fase CFO.

O compósito 0,80BZT/0,20CFO-MWS, sintetizado *in situ* pelo método Pechini assistido por micro-ondas também foi caracterizado estruturalmente por difração de elétrons de área selecionada (SAED), cujo padrão de difração foi obtido utilizando-se o microscópio eletrônico de transmissão (MET) do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE/DEMa/UFSCar), e está apresentado na Figura 4.19.

A difração de elétrons de área selecionada da amostra 0,80BZT/0,20CFO-MWS forneceu um padrão de difração cujo domínio cristalino encontra-se na forma de anéis de Debye, mostrando a existência de difração pelos planos cristalográficos em diferentes posições e, pela aparência contínua

e difusa dos anéis, infere-se que o material possui partículas e cristalitos em escala nanométrica [129,135], da mesma forma como exposto para as amostras 0,50BZT/0,50CFO-CS e 0,50BZT/0,50CFO-MWS.

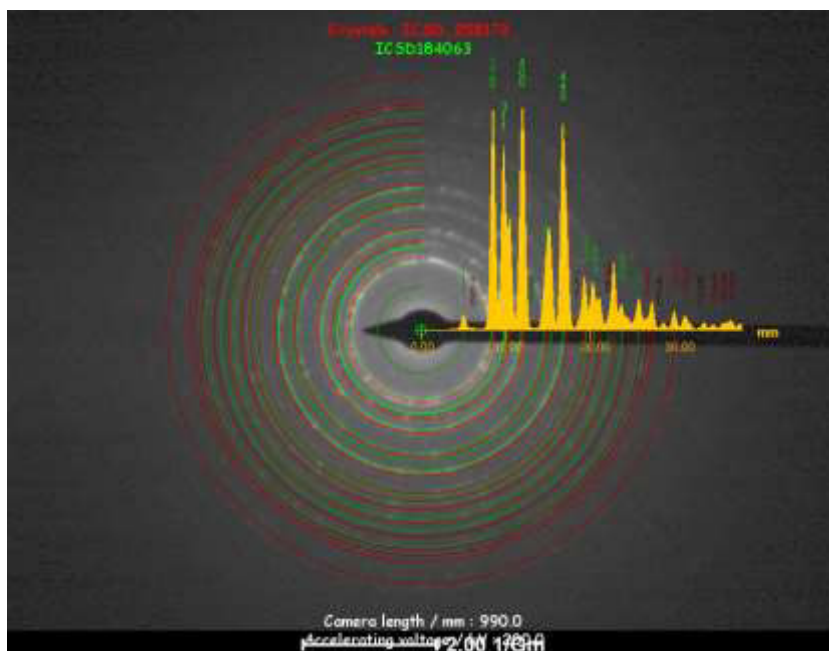


Figura 4.19 Padrão de difração de elétrons obtido para a amostra 0,80BZT/0,20CFO-MWS após lixiviação dos pós. Indexação das fases BZT (CIF ICSD-257183) e CFO (CIF ICSD-184063).

Além do mais, a indexação das fases BZT (CIF ICSD-257183) e CFO (CIF ICSD-184063), através do software JEMS®, permitiu constatar a coexistência de ambas as fases do compósito. Destaca-se o fato de que a identificação da fase CFO através dessa técnica de caracterização foi mais eficiente do que por DRX, indicando que a fase ferrimagnética encontra-se dispersa entre a fase ferroelétrica. Do mesmo modo como na difração de raios X, observa-se que as intensidades dos anéis presentes no padrão de difração referentes aos planos cristalográficos da fase CFO são menores do que as intensidades apresentadas nos padrões de difração de elétrons dos pós 0,50BZT/0,50CFO-CS e 0,50BZT/0,50CFO-MWS, principalmente pelo fato da menor proporção desta fase na composição dos pós.

As micrografias de HRTEM para os pós do compósito 0,80BZT/0,20CFO sintetizados *in situ* pelo método Pechini assistido por micro-ondas são apresentadas na Figura 4.20, onde são evidenciadas as distâncias interplanares das fases BZT em (a) e CFO em (b). Para a fase BZT, a distância interplanar de 2,87 Å é relativa aos planos cristalográficos (110), enquanto para a fase CFO a distância interplanar igual a 2,51 Å está relacionada aos planos cristalográficos (311). Os valores calculados com base nos difratogramas da Figura 4.18 para distância interplanar, parâmetro de rede e densidade de ambas as fases são mostrados na Tabela 4.13.

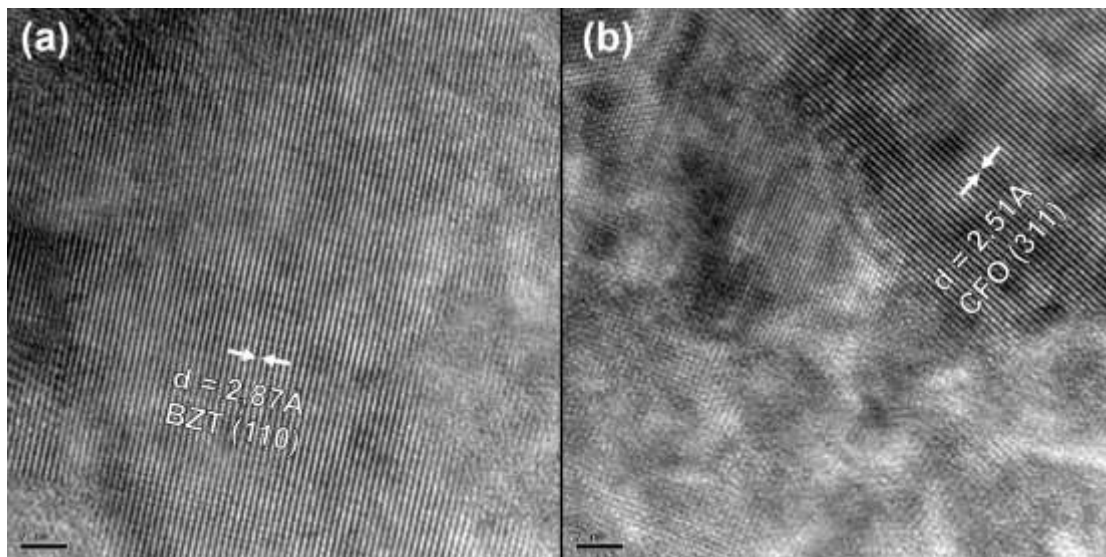


Figura 4.20 Micrografias HRTEM dos pós do compósito 0,80BZT/0,20CFO obtidos pelo método Pechini assistido por micro-ondas. Em (a) é evidenciada a distância interplanar de 2,87 Å do plano cristalográfico (110) da fase ferroelétrica do compósito, enquanto em (b)) a distância interplanar de 2,51 Å do plano cristalográfico (311) referente à ferrita de cobalto.

Igualmente constatado para os compósitos 0,50BZT/0,50CFO, os valores dos parâmetros estruturais, obtidos pelos cálculos usando-se os dados de DRX e HRTEM, são condizentes com os valores teóricos das respectivas fichas cristalográficas de cada fase constituinte do compósito 0,80BZT/0,20CFO. Também é observado que, para o compósito de proporções 80:20, há uma menor constrição da fase ferroelétrica, o que indica que, de fato, a fase

ferrimagnética proporciona tensionamento na rede cristalina e por essa composição ter menor proporção de fase ferrimagnética, há também menor tensão entre as fases constituintes do compósito [6,133].

Tabela 4.13 Valores de distância interplanar, parâmetro de rede e densidade das fases BZT e CFO dos pós sintetizados pelos métodos Pechini convencional (CS) e assistido por micro-ondas (MWS) de composição 0,80BZT/0,20CFO. Valores calculados a partir dos dados de DRX.

	BZT (110)				CFO (311)			
	d_{HRTEM}	d_{DRX}	a_{DRX}	ρ_{DRX}	d_{HRTEM}	d_{DRX}	a_{DRX}	ρ_{DRX}
	(Å)	(Å)	(Å)	(g/cm ³)	(Å)	(Å)	(Å)	(g/cm ³)
CS	-	2,854	4,037	5,974	-	2,535	8,407	5,25
MWS	2,87	2,854	4,036	5,979	2,51	2,576	8,544	5,00

5.2.2.3 Compósitos (1-x)BaZr_{0,08}Ti_{0,92}O₃/(x)CoFe₂O₄ (x = 0,10; 0,30 e 0,40)

Para a análise estrutural dos compósitos (1-x)BaZr_{0,08}Ti_{0,92}O₃/(x)CoFe₂O₄, x = 0,10; 0,30 e 0,40, foram tomados por base os resultados obtidos para os compósitos (1-x)BaZr_{0,08}Ti_{0,92}O₃/(x)CoFe₂O₄, x = 0,20 e 0,50, que apresentaram elevada porcentagem de cristalização da fase perovskita em 700 °C, e foram realizados tratamentos térmicos utilizando-se as temperaturas 650 °C, 700 °C e 750 °C.

Os difratogramas dos pós dos compósitos obtidos *in situ* pelos métodos Pechini com aquecimento convencional e com aquecimento por energia de micro-ondas estão dispostos nas Figuras 4.21-23, (a) e (b), respectivamente, e as porcentagens de fase perovskita em função das temperaturas usadas no tratamento térmico estão apresentadas na Tabela 4.14.

Pela observação dos difratogramas das Figuras 4.21-23, fica evidente que com o aumento da concentração de fase ferrita nos compósitos (1-x)BZT/(x)CFO, os picos relacionados à estrutura espinélio ficam cada vez mais evidentes.

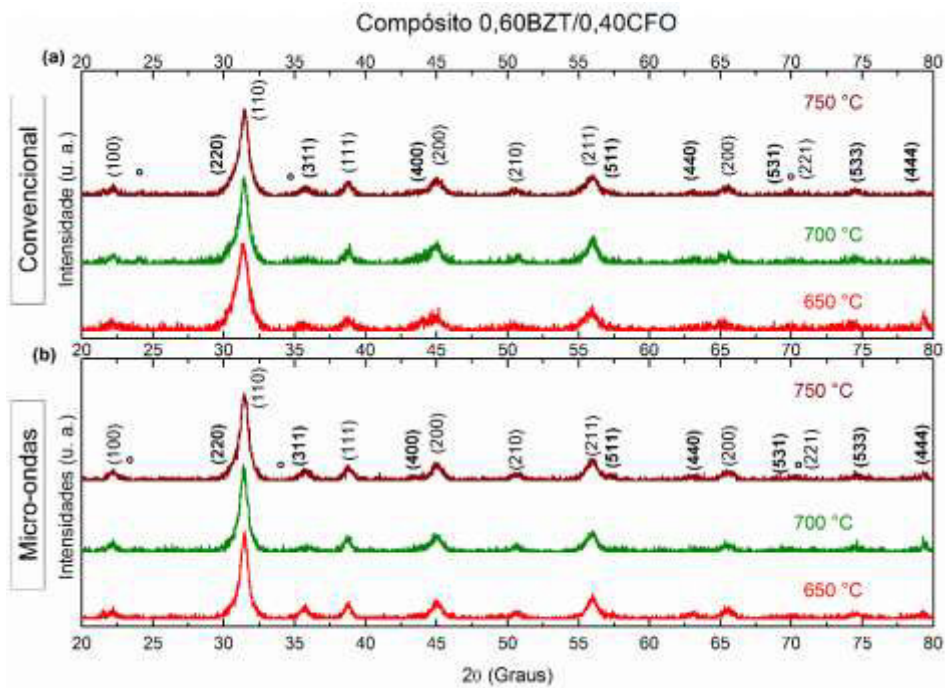


Figura 4.21 Difratomogramas dos compostos (a) 0,60BZT/0,40CFO-CS e (b) 0,60BZT/0,40CFO-MWS. Planos cristalográficos da estrutura perovskita (BZT) e da estrutura espinélio (CFO) (em negrito). BaCO_3 está identificada por $^\circ$.

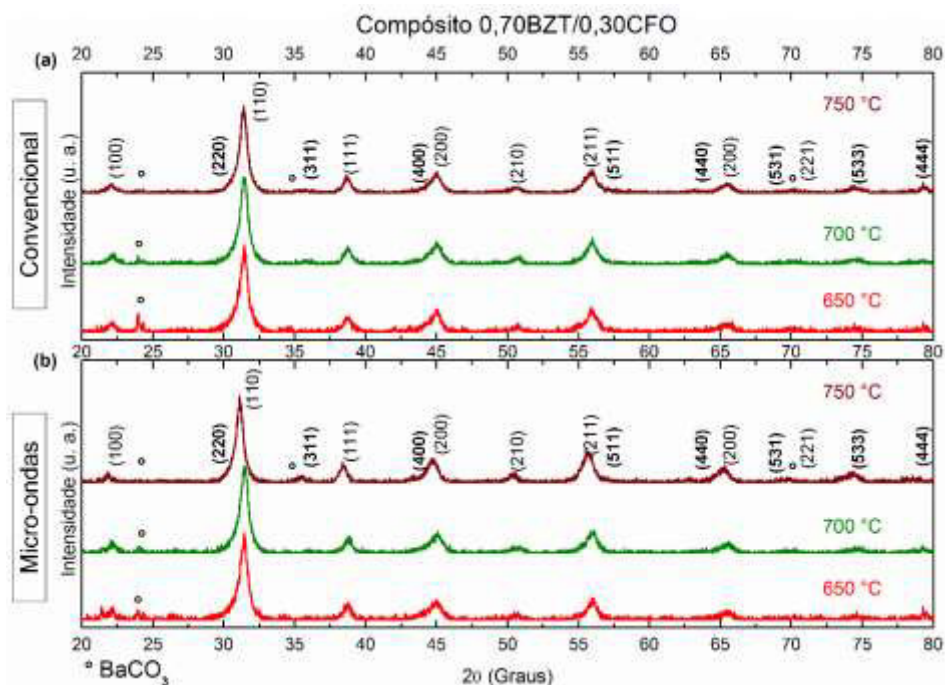


Figura 4.22 Difratomogramas dos compostos (a) 0,70BZT/0,30CFO-CS e (b) 0,70BZT/0,30CFO-MWS. Planos cristalográficos da estrutura perovskita (BZT) e da estrutura espinélio (CFO) (em negrito). BaCO_3 está identificada por $^\circ$.

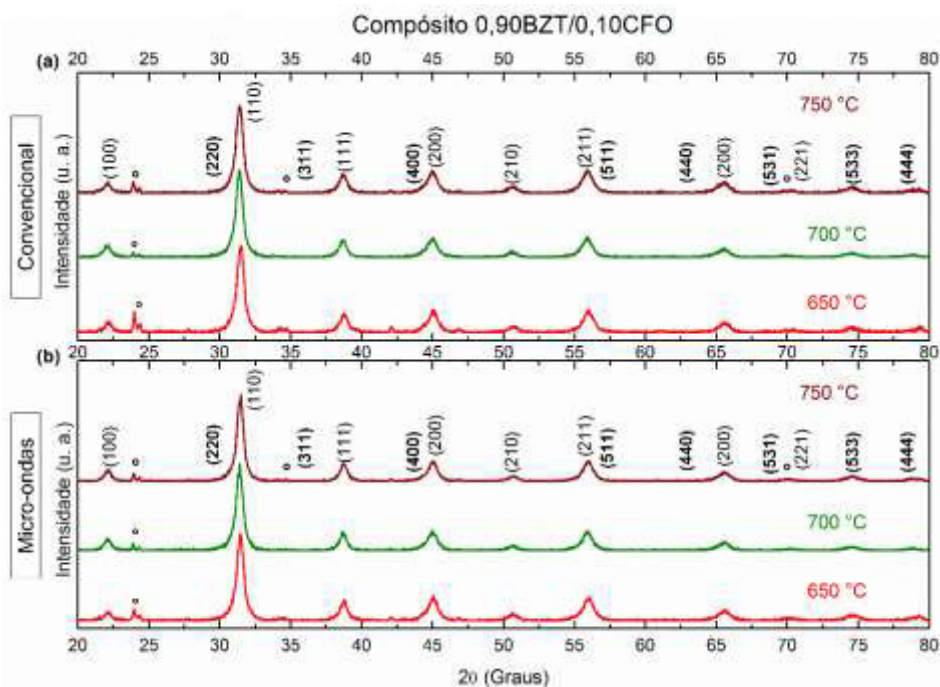


Figura 4.23 Difratomogramas dos compósitos (a) 0,90BZT/0,10CFO-CS e (b) 0,90BZT/0,10CFO-MWS. Planos cristalográficos da estrutura perovskita (BZT) e da estrutura espinélio (CFO) (em negrito). BaCO_3 está identificada por $^\circ$.

Tabela 4.14 Porcentagens de fase perovskita para os compósitos $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$ ($x = 0,10; 0,30$ e $0,40$) obtidos *in situ* pelo método Pechini com aquecimento convencional (CS) e assistido por micro-ondas (MWS).

x =	% Fase Perovskita					
	0,40		0,30		0,10	
	CS	MWS	CS	MWS	CS	MWS
650 °C	91	95	83	90	81	89
700 °C	93	95	91	93	95	93
750 °C	94	97	96	97	89	92

O compósito 0,90BZT/0,10CFO apresentou um comportamento distinto das demais composições por indicar a recristalização de carbonato de bário em temperaturas entre 700 °C e 750 °C. Supõe-se que a cristalização e decomposição dessa fase secundária ocorram superficialmente às partículas de BZT cristalizados e, uma vez que nanopartículas possuem maior reatividade devido às suas áreas superficiais e, também, nestes pós há uma maior

proporção da fase ferroelétrica, tais reações estejam sendo propiciadas nessa composição, principalmente para os pós do compósito sintetizados pelo método Pechini com aquecimento convencional, cuja resina precursora, por, possivelmente, possuir os grupos citratos mais próximos, também proporciona maior aglomeração dos núcleos de fases cristalizadas, por consequência mais reações entre as partículas de mesma fase em contato.

Desse modo, os compósitos $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$, $x = 0,10; 0,20; 0,30; 0,40$ e $0,50$, calcinados a $700\text{ }^\circ\text{C}$, foram submetidos ao processo de lixiviação com ácido acético $0,5\text{M}$ por 2 horas. Os difratogramas dos pós lavados dos compósitos estão apresentados na Figura 4.24, enquanto as porcentagens de fase perovskita, bem como a porcentagem de remoção de carbonato de bário estão dispostos na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 Porcentagens de fase perovskita e de remoção de carbonato de bário para os compósitos magnetoelétricos $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$, $x = 0,10, 0,20, 0,30, 0,40$ e $0,50$, sintetizados *in situ* pelo método Pechini com aquecimento convencional (CS) e assistido por micro-ondas (MWS).

X =	0,50		0,40		0,30		0,20		0,10	
	CS	MWS	CS	MWS	CS	MWS	CS	MWS	CS	MWS
% Fase Perovskita	96	96	97	97	98	99	97	98	99	99
% Remoção de BaCO_3	8	8	4	2	7	6	3	15	4	6

Baseando-se nos dados dispostos na Tabela 4.15, constata-se que o processo de lavagem foi eficiente para todas as proporções de fase ferrita utilizadas nos compósitos, alcançando níveis de pureza acima de $96,0\%$. Além disso, assim como reportado anteriormente, e a partir da análise dos difratogramas da Figura 4.24 e da Tabela 4.15, é evidenciado que, quanto maior a fração de fase ferrimagnética dos compósitos, maior a presença de fase secundária de BaCO_3 , uma vez que a presença das partículas de CFO distribuídas entre as partículas de BZT, em contato direto umas com as outras, dificulta as reações de decomposição da camada superficial de BaCO_3 encontrada sobre as partículas de BZT [124].

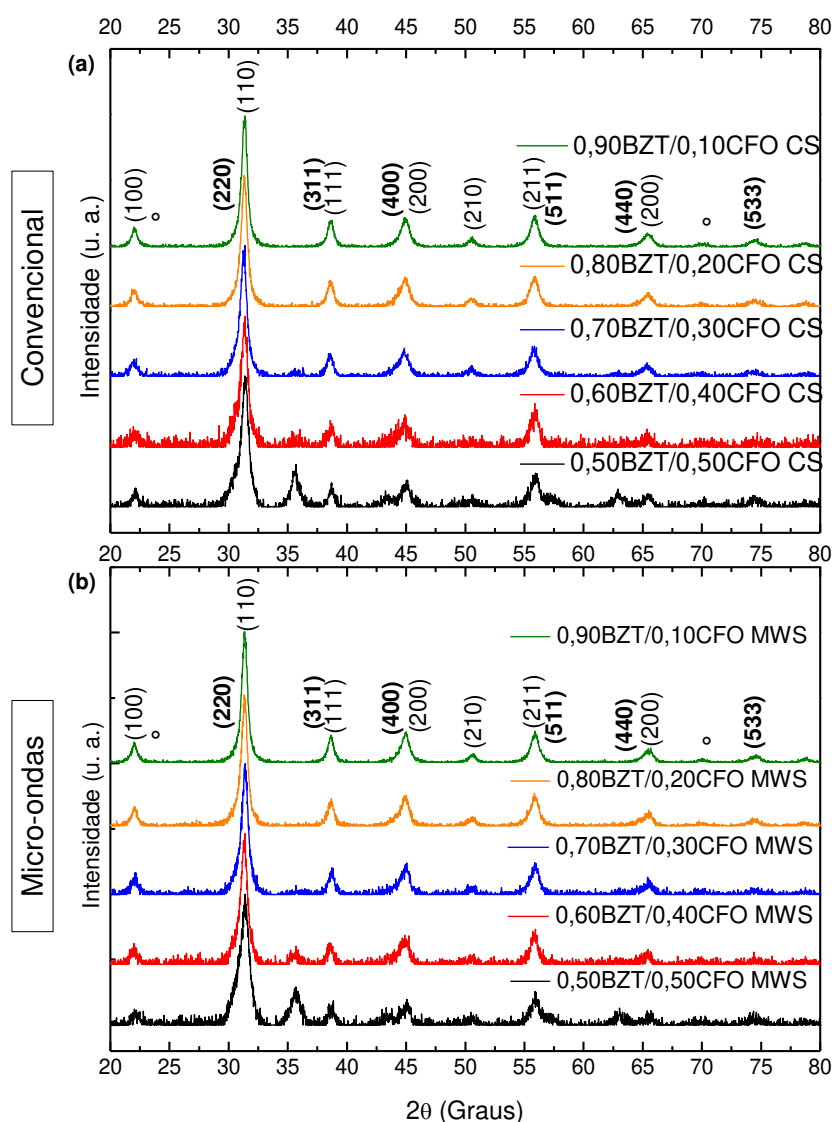


Figura 4.24 Difratomogramas dos compósitos $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$, $x = 0,10; 0,20; 0,30; 0,40$ e $0,50$ obtidos *in situ* pela síntese Pechini (a) com aquecimento convencional e (b) assistido por micro-ondas.

A Tabela 4.16 mostra os valores de parâmetro de rede e distância interplanar, densidade e tamanho de cristalito calculado pela equação de Scherrer, usando-se os dados dos difratogramas, para os compósitos $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$, $x = 0,10; 0,20; 0,30; 0,40$ e $0,50$, após etapa de lixiviação.

Tabela 4.16 Valores de distância interplanar, parâmetro de rede, densidade e tamanho de cristalito (Scherrer) dos compósitos (1-x)BZT/(x)CFO sintetizados *in situ* pelos métodos Pechini, com aquecimentos convencional (CS) e assistido por micro-ondas (MWS).

X =		BZT (110)				CFO (311)			
		d (Å)	a (Å)	ρ (g/cm ³)	D_s (nm)	d (Å)	a (Å)	ρ (g/cm ³)	D_s (nm)
0,50	CS	2,851	4,032	5,997	8,7	2,518	8,351	5,352	11,4
	MWS	2,854	4,036	5,978	7,0	2,516	8,344	5,366	8,4
0,40	CS	2,855	4,038	5,969	8,9	2,506	8,313	5,456	12,1
	MWS	2,857	4,040	5,961	9,0	2,520	8,359	5,337	12,1
0,30	CS	2,860	4,045	5,938	9,9	2,626	8,709	4,719	6,4
	MWS	2,850	4,031	6,000	9,8	2,620	8,690	4,750	5,6
0,20	CS	2,855	4,037	5,974	10,9	2,535	8,407	5,246	---
	MWS	2,854	4,036	5,979	10,8	2,576	8,544	4,998	---
0,10	CS	2,848	4,028	6,010	12,0	2,529	8,389	5,279	---
	MWS	2,852	4,033	5,992	11,9	5,531	8,394	5,271	---

As distâncias interplanares, de ambas as fases e para os dois métodos de síntese estudados, são condizentes com os valores das distâncias entre os planos (110) da fase BZT, cujo valor é igual a 2,865 Å, e aos planos (311) da fase CFO, cujo valor é igual a 2,531 Å, conforme as respectivas fichas cristalográficas. Além disso, os valores calculados para os tamanhos de cristalitos das nanopartículas pela equação de Scherrer indicam uma tendência na diminuição dos tamanhos das nanopartículas de BZT conforme aumenta a fração de fase CFO presente no compósito. Também, é possível notar que a fase CFO possui tamanhos de partículas maiores do que as da fase ferroelétrica; isso pode ocorrer devido à promoção do crescimento de tamanho de partícula com o fornecimento de energia térmica, uma vez que a fase CFO é cristalizada entre 450 e 500 °C, enquanto o tratamento térmico de calcinação ocorreu até 700 °C.

Em vista dos resultados obtidos pela análise estrutural dos compósitos $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$, $x = 0,10; 0,20; 0,30; 0,40$ e $0,50$, sintetizados *in situ* pelos métodos Pechini com aquecimento convencional e assistido por micro-ondas, é permitido inferir que ambas metodologias permitiram a obtenção dos compósitos com a presença das fases BZT e CFO. A utilização do procedimento de lixiviação ácida permitiu a remoção da fase secundária remanescente de BaCO_3 com sucesso, de forma que se garanta a retenção dos tamanhos de nanopartículas que constituem os pós. Ainda, a utilização da energia de micro-ondas para a formação das resinas precursoras dos pós promoveu diminuição das temperaturas de cristalização das fases, cujos parâmetros estruturais não foram alterados, comprovando a viabilidade e vantagens do uso desta metodologia modificada proposta para a síntese.

4.2.3 Energia de formação dos compósitos $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,20$ e $0,50$)

O estudo da cinética de cristalização das fases constituintes dos compósitos livres de chumbo $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,20$ e $0,50$) sintetizados pelos métodos Pechini com aquecimento convencional e assistido por micro-ondas foi realizado utilizando-se três métodos isoconversionais para cinética de reações heterogêneas sob condições não isotérmicas: Ozawa-Flynn-Wall, Kissinger-Akahira-Sunose e Ortega-Popescu [97]. O intuito desse estudo é a verificação de como as fases do compósito são formadas tendo sido utilizada a metodologia de síntese *in situ*.

A Figura 4.25 apresenta os fatores de conversão para os compósitos $0,50\text{BZT}/0,50\text{CFO}$ sintetizados pelos métodos com aquecimento convencional e assistido por micro-ondas. Como exposto no capítulo anterior, os métodos isoconversionais assumem que o fator de conversão não é alterado com a mudança da taxa de aquecimento; dessa forma, os valores dos fatores de conversão foram fixados em $\alpha = 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50; 0,60; 0,70; 0,80; 0,90; 0,95$ e $0,98$, sendo selecionadas as temperaturas respectivas a cada curva com taxa de aquecimento distinta para ser aplicado aos cálculos utilizando-se os

três métodos não-isotérmicos Ozawa-Flynn-Wall, Kissinger-Akahira-Sunose e Ortega-Popescu [83,136].

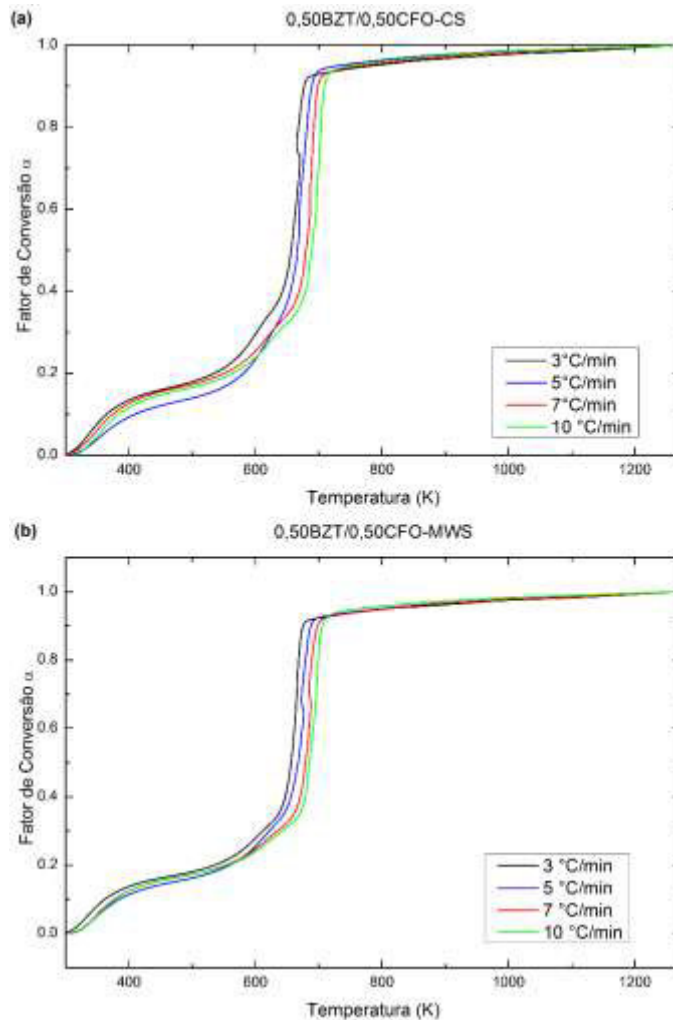


Figura 4.25 Curvas de conversão em função da temperatura para os compósitos 0,50BZT/0,50CFO-CS e MWS.

As Figuras 4.26 e 4.27 apresentam os gráficos gerados pelos modelos considerados para a obtenção dos valores das energias de cristalização das fases do compósito 0,50BZT/0,50CFO-CS e 0,50BZT/0,50CFO-MWS, respectivamente. Para cada fator de conversão estipulado, foi gerada uma reta com as temperaturas relacionadas a cada curva de taxa de aquecimento, cujo coeficiente angular serviu para calcular as variações de energia térmica das reações que estão ocorrendo nesta faixa de temperaturas, e estão apresentadas

nos gráficos de energia (kJ/mol) em função da temperatura, presentes nas Figuras 4.26 e 4.27 (d).

Para o sistema bifásico 0,50BZT/0,50CFO-CS, observa-se que os três métodos isoconversionais para cinética de reações heterogêneas sob condições não isotérmicas possuem a mesma tendência, apesar do método OP apresentar maiores variações dos valores de energia comparado com os métodos OFW e KAS. Pelo fato de os materiais em estudo se tratarem de compósitos bifásicos, constituídos por fases cujas composições são óxidos multicatiônicos, esperavam-se variadas regiões com valores distintos de energias calculadas, constatando as diversas reações do sistema, como a decomposição da cadeia polimérica, cristalização e decomposição de compostos intermediários e formação das fases desejadas.

Até, aproximadamente, 400 °C, onde o fator de conversão é de 50%, há uma tendência de aumento dos valores de energia, estando relacionadas às energias térmicas absorvidas para a quebra das ligações entre carbonos constituintes da cadeia polimérica, além de eliminação de compostos NO_x. Na faixa de temperaturas entre 400 e 410 °C, em cuja região ainda há reações de decomposição e o fator de conversão de 60%, constata-se uma diminuição dos valores de energia, que pode ser decorrente da formação de compostos intermediários, como TiO₂, que é um óxido simples, com baixa energia necessária para formação, e BaFe₂O₄. Logo em sequência, há um abrupto aumento nos valores das variações de energias calculadas, o que pode estar associado à dissociação dos compostos intermediários formados.

Em aproximadamente 490 °C, quando praticamente toda a resina polimérica já foi decomposta, como verificado nas curvas de TG da Figura 4.7 (a), observa-se um decréscimo nas variações de energia, podendo ser associado a que, nessa faixa de temperaturas, há formação da fase CFO no sistema, quando o fator de conversão do sistema está em 95%. As variações de energia térmica calculadas pelos métodos OFW, KAS e OP são, respectivamente, -45 kJ/mol, -60kJ/mol e -74 kJ/mol. Por fim, o início da formação da fase BZT pode estar relacionada à faixa de temperaturas entre 650 e 700 °C, devido ao acréscimo dos valores da variação de energia, sendo eles

estipulados em -66 kJ/mol, -85 kJ/mol e -79 kJ/mol para os métodos OFW, KAS e OP, respectivamente, para um fator de conversão de 98%.

Para o compósito 0,50BZT/0,50CFO-MWS, tomando-se por base a Figura 4.27 (d), verifica-se que, para os três modelos utilizados para cálculo das energias das reações do sistema durante tratamento térmico, há a mesma tendência, assim como citado para o compósito 0,50BZT/0,50CFO-CS, em que o modelo OP apresenta as maiores discrepâncias nos valores de variação de energia. Ainda, verifica-se que até à temperatura de 385 °C, quando o fator de conversão é igual a 50%, o aumento gradativo das variações de energia pode indicar a decomposição da resina polimérica, conforme exposto acima.

Na região seguinte, até 450 °C é possível observar mudanças nos valores das variações de energia, indicando uma sequência de reações. Supõe-se que, em, aproximadamente 400 °C tem-se a formação de BaCO₃, seguida da formação da fase CFO, cujos valores das variações de energia relacionadas à cristalização apontaram ser 136 kJ/mol (modelo OFW), 131 kJ/mol (modelo KAS) e 111 kJ/mol (modelo OP), conjuntamente com o final da etapa de decomposição da resina polimérica, uma vez que o fator de conversão está em 70%.

A formação da fase BZT para o sistema 0,50BZT/0,50CFO-MWS é suposta ocorrer na faixa de temperaturas entre 450 e 520 °C, região relacionada ao fator de conversão igual a 95%, apresentando os valores de variação de energia iguais a -80 kJ/mol (modelo OFW), -98 kJ/mol (modelo KAS) e -200 kJ/mol (modelo OP), sendo que, como observado nas curvas de TG da Figura 4.7, não há mais reações de decomposição, podendo ser associada à liberação de energia para a cristalização.

Observa-se que, para todas as regiões de formação de fase para o compósito sintetizado pelo método Pechini assistido por micro-ondas, houve uma redução das temperaturas associadas às reações que ocorrem durante o tratamento térmico, assim como constatado para a síntese do sistema BZT puro, descrita na seção anterior.

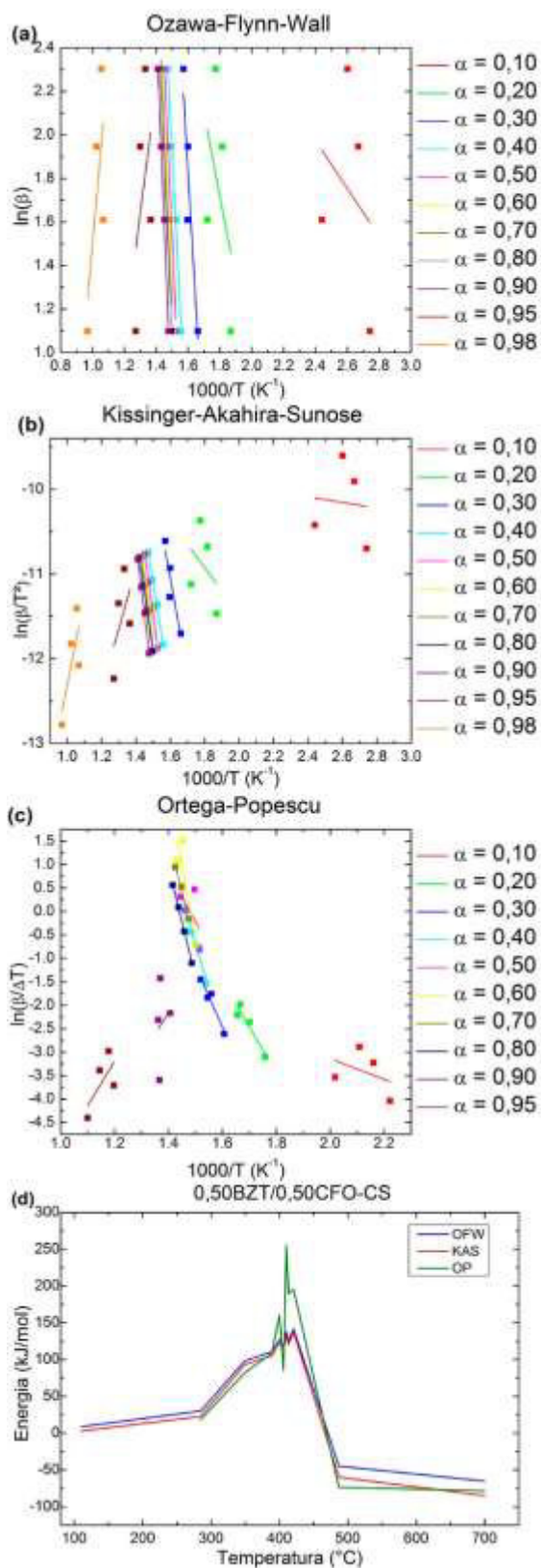


Figura 4.26 (a)-(c) Ln da razão de aquecimento, seguindo os modelos propostos. Em (d) são apresentadas as variações de energia calculadas em função da temperatura.

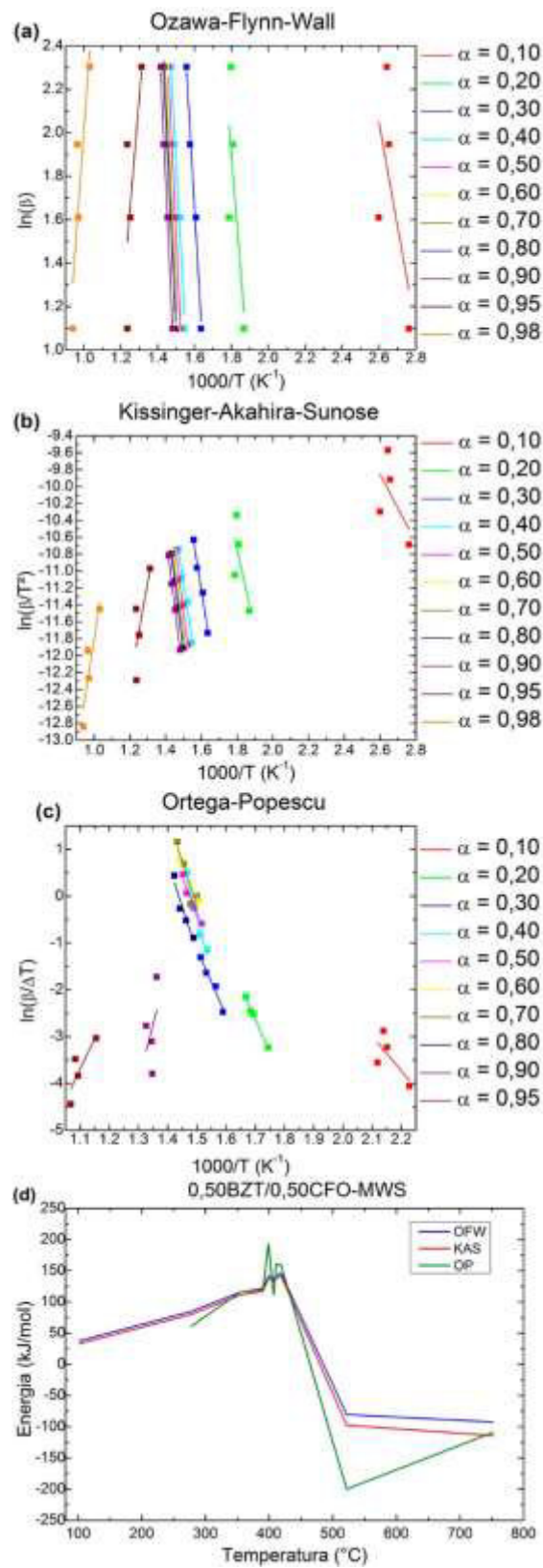


Figura 4.27 (a)-(c) Ln da razão de aquecimento, seguindo os modelos propostos. Em (d) são apresentadas as variações de energia calculadas em função da temperatura.

A Figura 4.28 apresenta os fatores de conversão para os compósitos 0,80BZT/0,20CFO sintetizados pelos métodos com aquecimento convencional (CS) e assistido por micro-ondas (MWS).

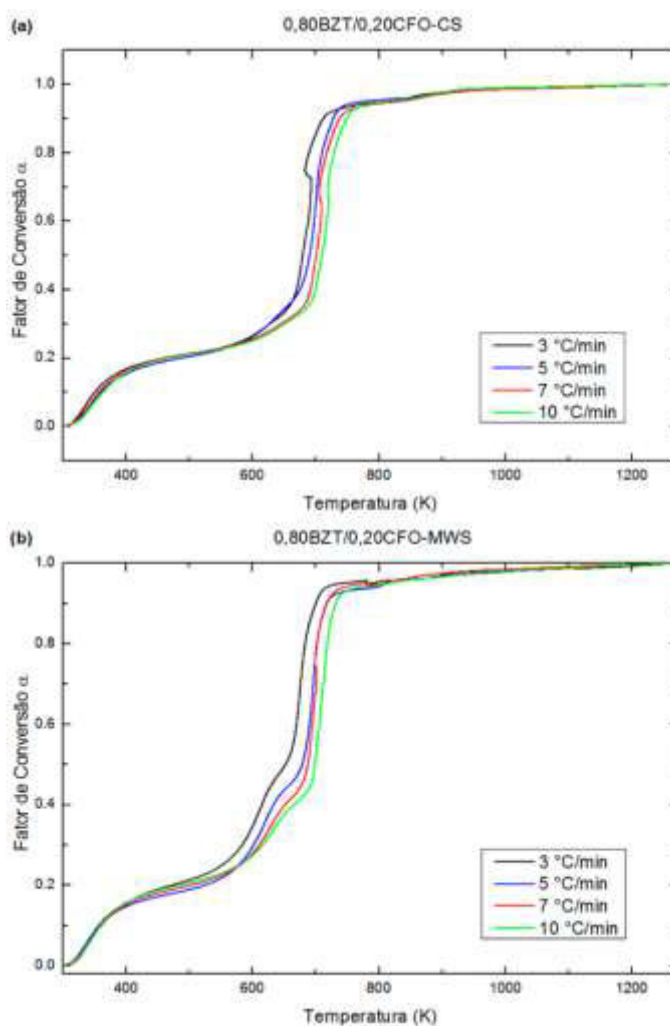


Figura 4.28 Curvas de conversão em função da temperatura para os compósitos 0,80BZT/0,20CFO-CS e MWS.

As Figuras 4.29 e 4.30 apresentam os gráficos gerados pelos modelos considerados para a obtenção dos valores das energias de cristalização das fases do compósito 0,80BZT/0,20CFO-CS e 0,80BZT/0,20CFO-MWS, respectivamente, como descrito anteriormente para os compósitos 0,50BZT/0,50CFO.

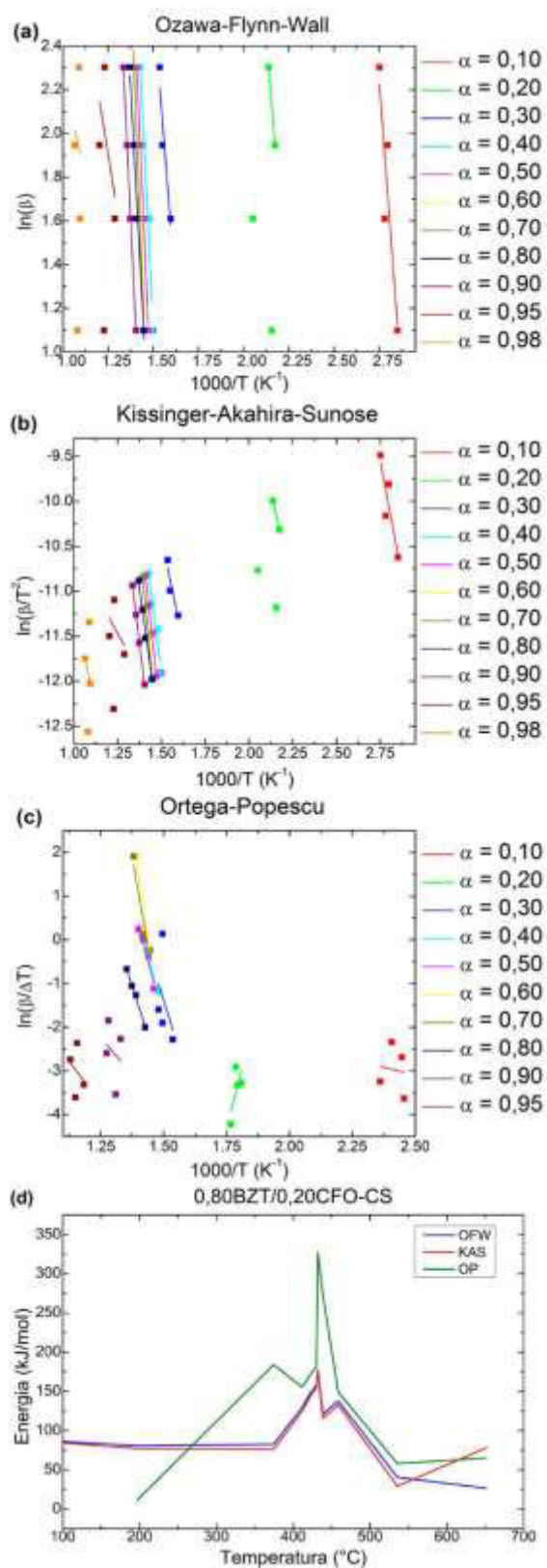


Figura 4.29 (a)-(c) Ln da razão de aquecimento, seguindo os modelos propostos. Em (d) são apresentadas as variações de energia calculadas em função da temperatura.

A partir da Figura 4.29 (d), é possível verificar que o modelo OP possui a maior divergência dos valores calculados das variações de energia das reações que ocorrem durante o tratamento térmico; todavia, apresenta tendência similar às curvas apresentadas pelos modelos OFW e KAS. Para o sistema bifásico 0,80BZT/0,20CFO-CS, assim como constatado pelos difratogramas, observa-se, logo no início do tratamento térmico, a formação do composto nitrato de bário, cuja energia para a formação pode ser associada à faixa de temperatura próximo a 200 °C, com fator de conversão da ordem de 20%.

Quando cerca de 40% da massa do material estudado foi convertido através das reações em tratamento térmico, em temperatura aproximada de 410 °C, tem-se a formação da fase carbonato de bário. Já por volta de 440 °C, o fator de conversão do sistema é da ordem de 80%, sendo as variações de energia calculadas associadas à formação da fase CFO, com valores iguais a 121 kJ/mol (modelo OFW), 116 kJ/mol (modelo KAS) e 272 kJ/mol (modelo OP). Atribuem-se os valores de variações de energia à concorrência entre as reações de decomposição da matéria orgânica e das fases secundárias descritas acima e a cristalização da estrutura complexa da fase CFO.

Já a formação da fase BZT é atribuída à faixa de temperatura próxima de 535 °C, em que o fator de conversão é igual a 95%, praticamente não existindo mais reações de decomposição no sistema, havendo apenas energia térmica associada à cristalização da fase; assim, é possível verificar a tendência de decréscimo dos valores das variações de energia nas curvas apresentadas na Figura 4.29 (d). Os valores das variações de energia calculados para essa reação são iguais a 41 kJ/mol (modelo OFW), 29 kJ/mol (modelo KAS) e 58 kJ/mol (modelo OP).

Enquanto isso, para o compósito bifásico 0,80BZT/0,20CFO-MWS, baseando-se no que foi exposto pela análise dos difratogramas e na Figura 4.30 (d), a formação dos compostos nitrato de bário e carbonato de bário também é associada aos fatores de conversão iguais a 20% e 40%, respectivamente, similar ao constatado para 0,80BZT/0,20CFO-CS. Todavia, observa-se que a faixa de temperaturas para a ocorrência da formação dessas fases é inferior, sendo de aproximadamente 200 °C para $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ e de 390 °C para BaCO_3 .

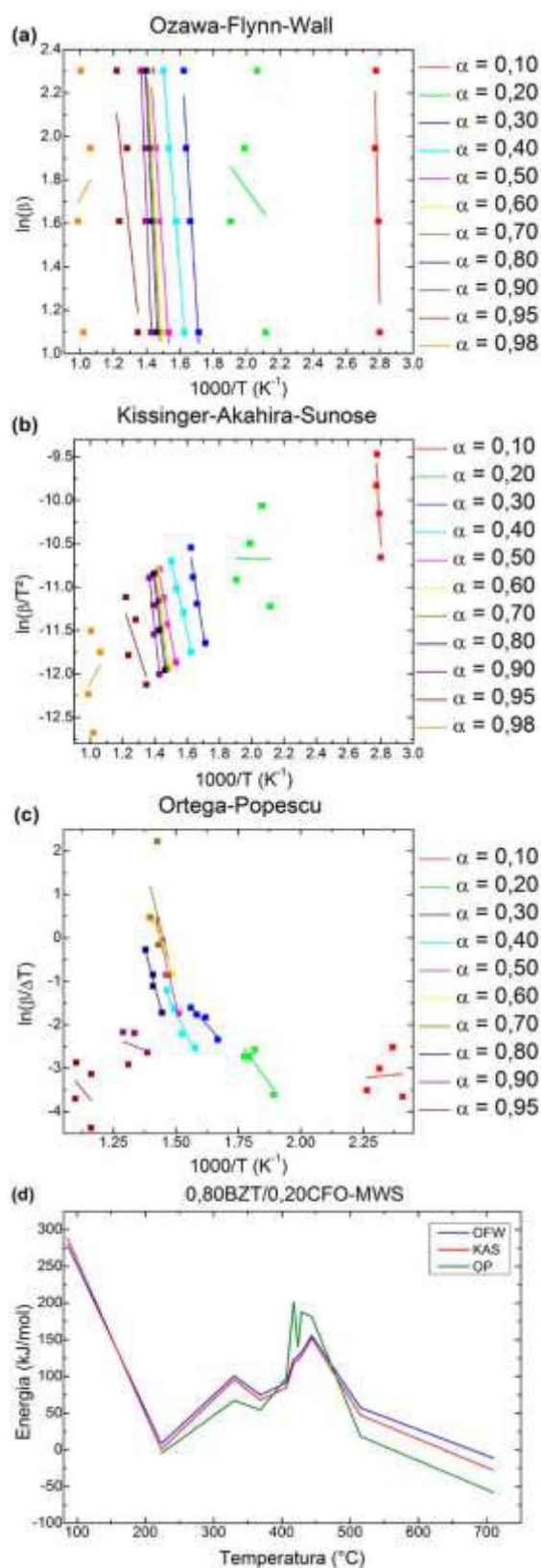


Figura 4.30 (a)-(c) Ln da razão de aquecimento, seguindo os modelos propostos. Em (d) são apresentadas as variações de energia calculadas em função da temperatura.

Já a formação da fase CFO é, supostamente, associada ao fator de conversão da ordem de 70%, em temperatura na faixa de 420 °C, cujos valores de variação de energia calculados são 127 kJ/mol (modelo OFW), 122 kJ/mol (modelo KAS) e 140 kJ/mol (modelo OP). Ainda, a formação da fase BZT é associada ao fator de conversão igual a 95%, cuja temperatura correspondente é 510 °C, e os valores das variações de energia calculadas iguais a 57 kJ/mol (modelo OFW), 48 kJ/mol (modelo KAS) e 19 kJ/mol (modelo OP).

Novamente, é verificada a tendência de diminuição das faixas de temperaturas de ocorrência das reações tanto de decomposição quanto de formação das fases constituintes do sistema bifásico livre de chumbo BZT/CFO sintetizados pelo método Pechini assistido por micro-ondas. Ou seja, em temperaturas inferiores são alcançados maiores graus de conversão durante os tratamentos térmicos. Isso, possivelmente, está associado ao fato de que o aquecimento por energia de micro-ondas proporcionou a obtenção de resinas poliméricas com menores estabilidades térmicas, mesmo com a possível ocupação total dos sítios ligantes pelo sistema multicatiónico decorrente da síntese *in situ* dos compósitos bifásicos.

4.2.4 Análise morfológica dos compósitos

Com o propósito de verificar as características morfológicas e composicionais dos pós dos compósitos $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$, $x = 0,10; 0,20; 0,30; 0,40$ e $0,50$, sintetizados *in situ* pelos métodos Pechini com aquecimento convencional e assistido por micro-ondas, foram utilizadas as microscopias eletrônicas de varredura (MEV) e de transmissão (MET) para a obtenção das micrografias, além da microanálise qualitativa por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS).

As micrografias utilizando-se MEV foram obtidas com o detector de elétrons secundários (SE) para verificação topográfica e caracterização dos aspectos morfológicos dos aglomerados de nanopartículas, utilizando-se as ampliações de 10000x, 20000x, 25000x, 50000x. Também foi utilizado o

detector de elétrons retroespalhados (BSE) para tentar promover a identificação da distribuição das fases cristalinas na composição do pó, uma vez que o sinal captado por esse detector é decorrente do contraste químico entre os elementos constituintes da amostra, ou seja, proporcional ao número atômico do elemento. Desse modo, a formação da imagem em escalas de cinza fornece informações de composição, onde as regiões mais claras são aquelas as quais mais elétrons foram emitidos e, por isso, possuem maior número atômico; enquanto as regiões mais escuras são formadas por elementos com números atômicos menores e que fornecem menor emissão de elétrons a partir da interação do feixe de elétrons do microscópio com a amostra.

As micrografias obtidas pelo MEV para todos os compósitos estão dispostas nas Figuras 4.31-40, bem como o espectro obtido por EDS para cada uma delas, cujas porcentagens atômicas encontram-se apresentadas na Tabela 4.17.

Da mesma maneira como relatado para os pós do composto BZT obtidos pelos métodos Pechini convencional e modificado, para todos os compósitos são observados grandes aglomerados, de tamanhos micrométricos, com elevada porosidade, constituídos por partículas em escala nanométrica. Além disso, também é possível observar que os aglomerados são formados por espécies de lamelas finas, com espessura da ordem de algumas dezenas de nanômetros, como verificado nas Figuras 4.32 (d) do compósito 0,50BZT/0,50CFO-MWS; 4.33 (d) do compósito 0,60BZT/0,40CFO-CS; 4.34 (c) e (d) do compósito 0,60BZT/0,40CFO-MWS; 4.36 (c) 0,70BZT/0,30CFO-MWS; 4.37 (b) e (d) do compósito 0,80BZT/0,20CFO-CS; 4.39 (c) do compósito 0,90BZT/0,10CFO-CS.

Essas lamelas que formam os aglomerados de nanopartículas, por vezes, possuem espessura tão fina que é possível visualizar através delas os aglomerados que estão localizados abaixo, como demonstrado nas Figuras 4.33 (b) e (c) do compósito 0,60BZT/0,40CFO-CS; 4.34 (b) do compósito 0,60BZT/0,40CFO-MWS; 4.35 (b) do compósito 0,70BZT/0,30CFO-CS; 4.37 (c) do compósito 0,80BZT/0,20CFO-CS; 4.38 (c) do compósito 0,80BZT/0,20CFO-MWS e 4.39 (b) do compósito 0,90BZT/0,10CFO-CS.

Observa-se também a possível influência da concentração de fase ferrimagnética nos tamanhos de partículas, sendo que quanto maior proporção de CFO no compósito, aparentemente menores são as nanopartículas formadas. Isso também foi verificado por Perdomo (2015), na síntese *in situ* pelo método Pechini de compósitos magnetoelétricos PMN-PT/CFO e PZN-PT/CFO [4].

Outro ponto a ser levantado acerca dos tamanhos de aglomerados e de tamanhos de partículas está na dependência com as características químicas e físicas da resina polimérica precursora dos pós. Ao comparar a formação dos aglomerados, a partir das micrografias, são observadas diferenças entre os pós sintetizados utilizando-se o método Pechini com aquecimento convencional e aqueles sintetizados pelo método Pechini assistido por micro-ondas, sendo que, para os primeiros, são notadas espécies de rachaduras provenientes da exaustão dos gases durante etapa de calcinação, enquanto que para os últimos são encontradas saliências em formatos de poros, indicando um processo mais controlado [80,81] com geração de menores gradientes térmicos durante degradação da cadeia polimérica.

Nas imagens formadas através dos detectores de BSE, Figuras 4.31-40 (b), possivelmente, as regiões mais claras seriam formadas pela fase BZT, enquanto as regiões mais escuras, pela fase CFO. Todavia, sabendo-se que a interação do feixe de elétrons incidente com a amostra promove a emissão de elétrons retroespalhados oriundos de um volume de interação de, aproximadamente, algumas centenas de nanômetros, é possível que as diferenças de contrastes das micrografias não sejam somente reflexo da diferença de contraste químico, mas também da geração de mais sinais de BSE em regiões mais espessas dos aglomerados, dificultando a definição entre ambas fases, uma vez que, como verificado no mapeamento cristalográfico e de fases da Figura 4.16, a distribuição da fase CFO entre as partículas de BZT ocorre de forma bem dispersa e homogênea, onde as nanopartículas de ambas fases encontram-se em contato umas com as outras.

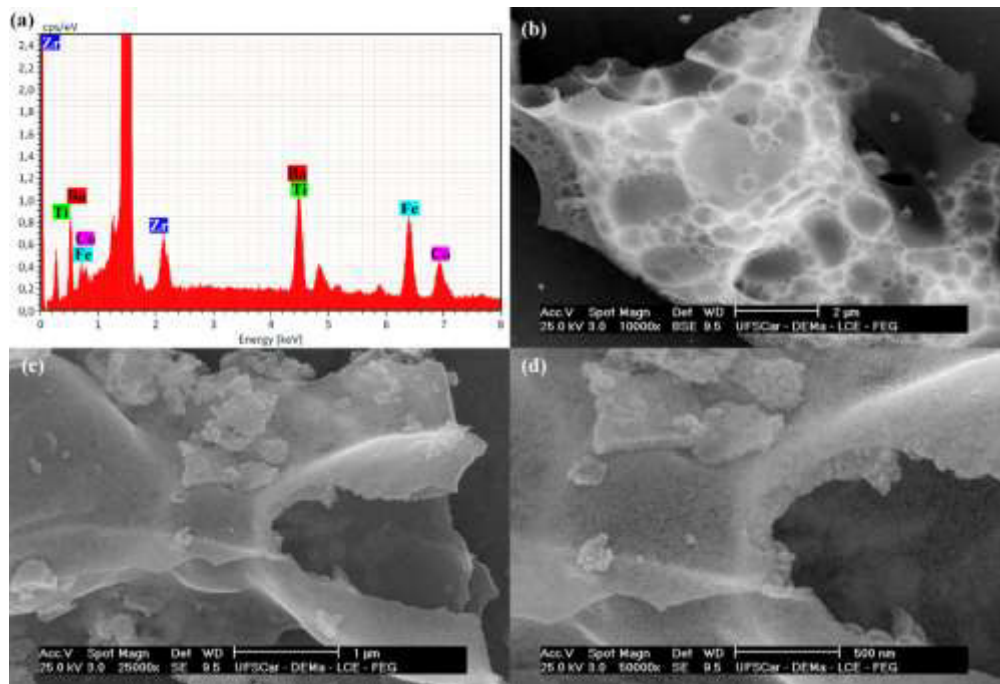


Figura 4.31 (a) Espectro de EDS; Micrografias obtidas por MEV dos pós 0,50BZT/0,50CFO-CS: (b) BSE (magnificação de 10.000x); (c) SE (magnificação de 25.000x); (d) micrografia SE (magnificação de 50.000x).

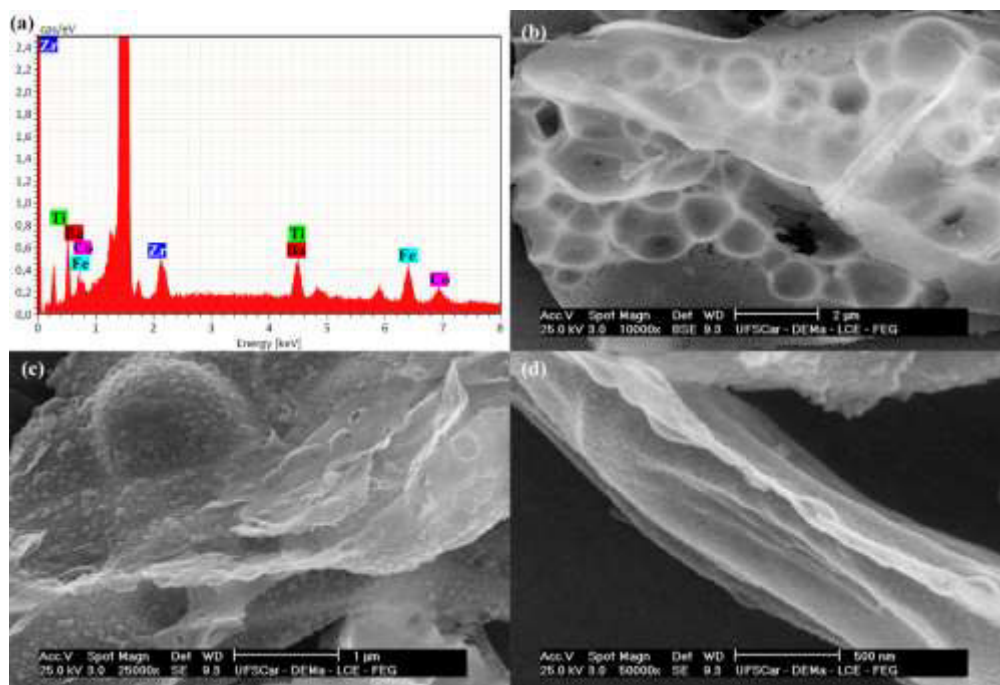


Figura 4.32 (a) Espectro de EDS; Micrografias obtidas por MEV dos pós 0,50BZT/0,50CFO-MWS: (b) BSE (magnificação de 10.000x); (c) SE (magnificação de 25.000x); (d) SE (magnificação de 50.000x).

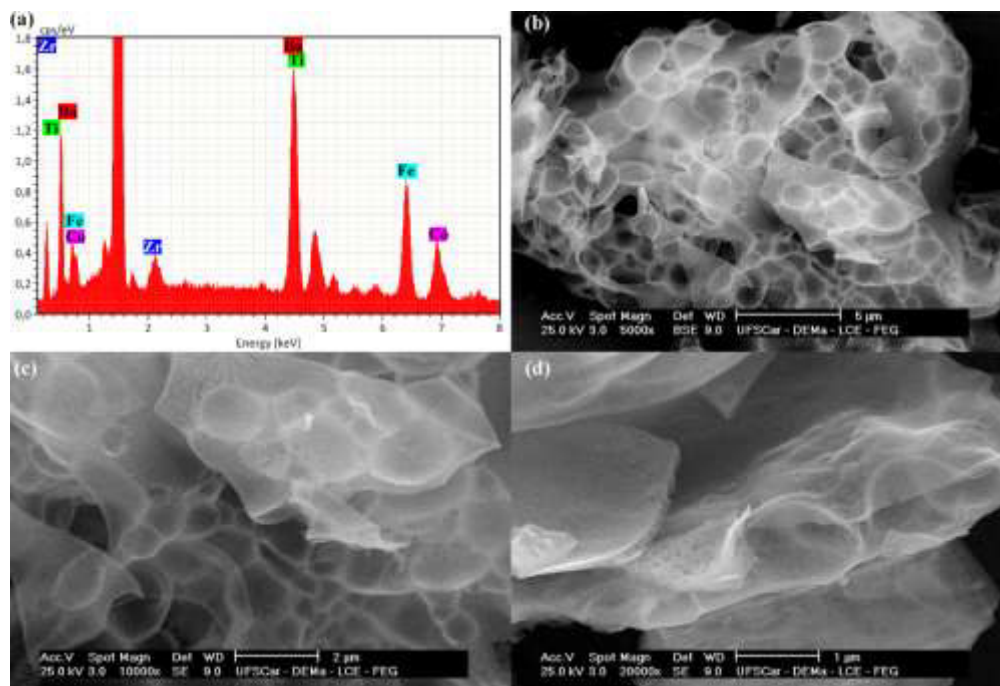


Figura 4.33 (a) Espectro de EDS; Micrografias obtidas por MEV dos pós 0,60BZT/0,40CFO-CS: (b) BSE (magnificação de 5.000x); (c) SE (magnificação de 10.000x); (d) SE (magnificação de 20.000x).

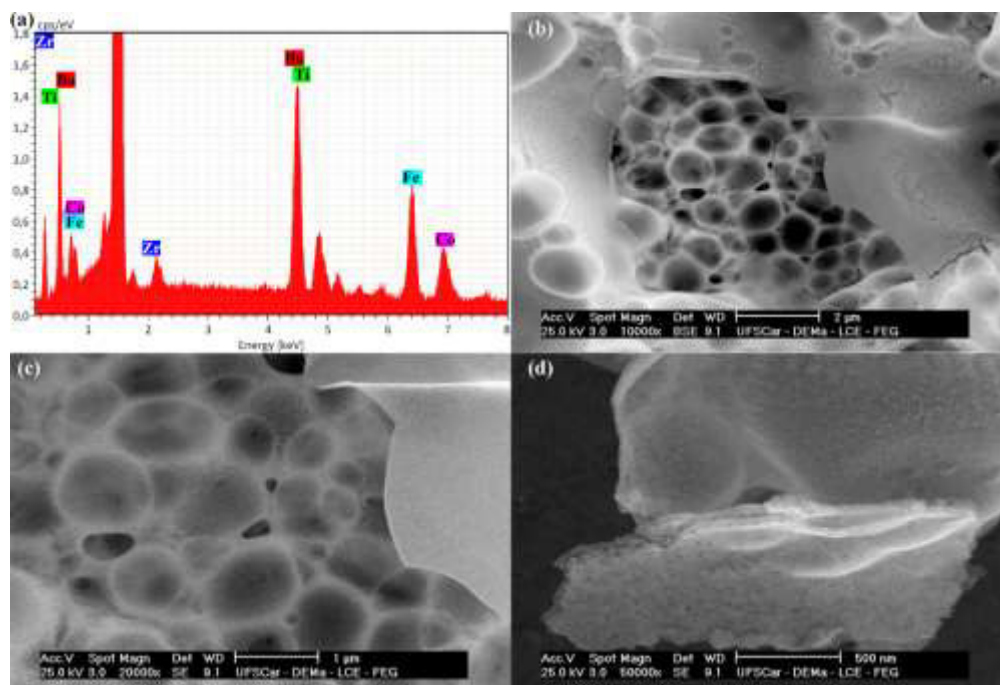


Figura 4.34 (a) Espectro de EDS; Micrografias obtidas por MEV dos pós 0,60BZT/0,40CFO-MWS: (b) BSE (magnificação de 10.000x); (c) SE (magnificação de 20.000x); (d) SE (magnificação de 50.000x).

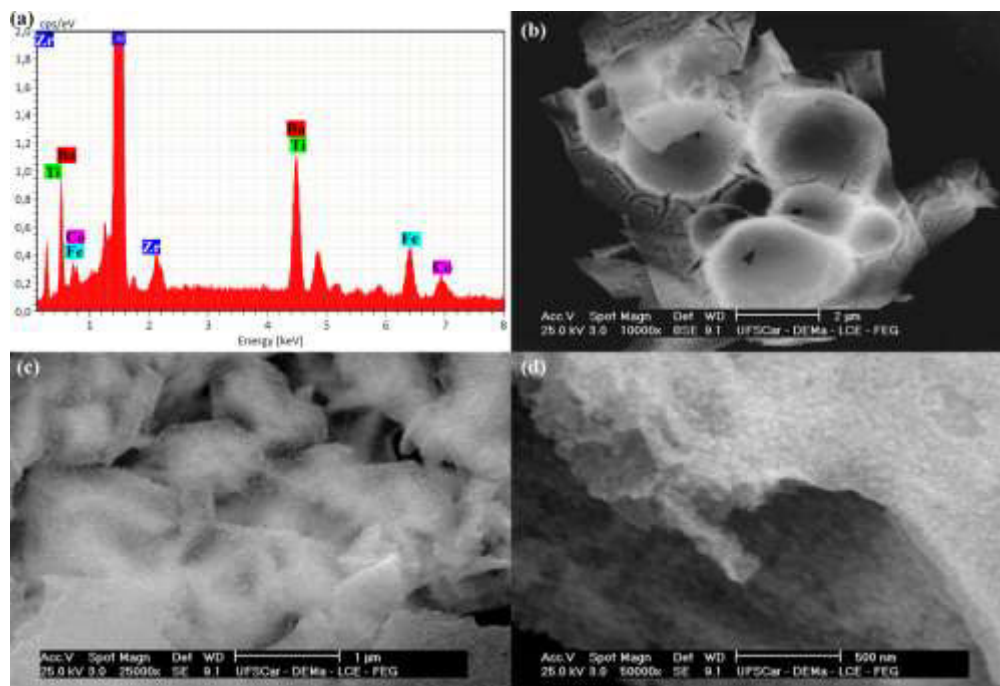


Figura 4.35 (a) Espectro de EDS; Micrografias obtidas por MEV dos pós 0,70BZT/0,30CFO-CS: (b) BSE (magnificação de 10.000x); (c) SE (magnificação de 25.000x); (d) SE (magnificação de 50.000x).

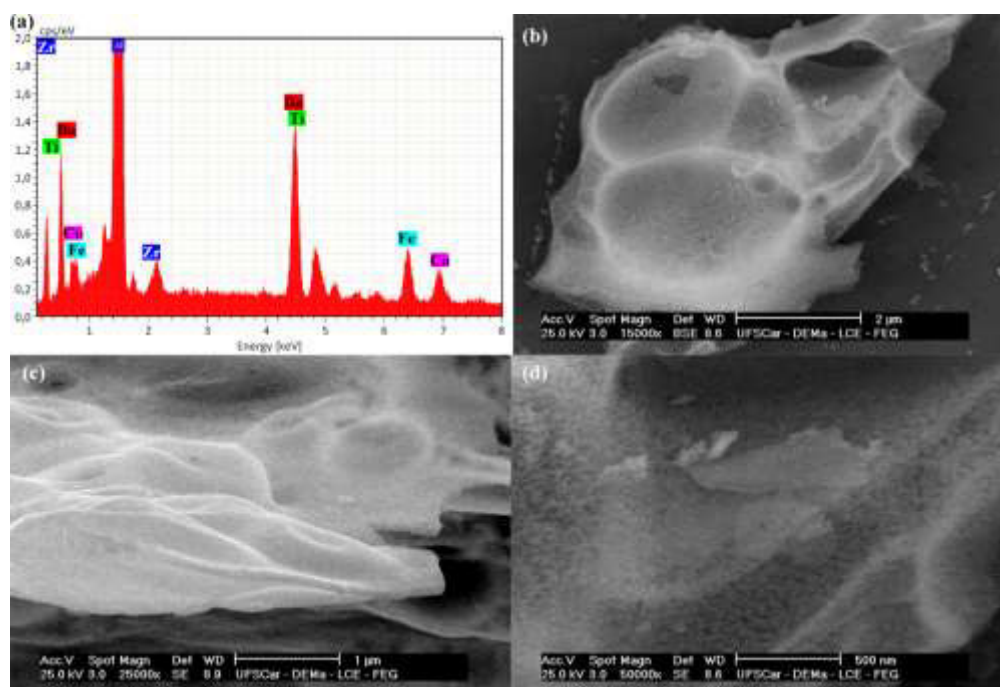


Figura 4.36 (a) Espectro de EDS; Micrografias obtidas por MEV dos pós 0,70BZT/0,30CFO-MWS: (b) BSE (magnificação de 15.000x); (c) SE (magnificação de 25.000x); (d) SE (magnificação de 50.000x).

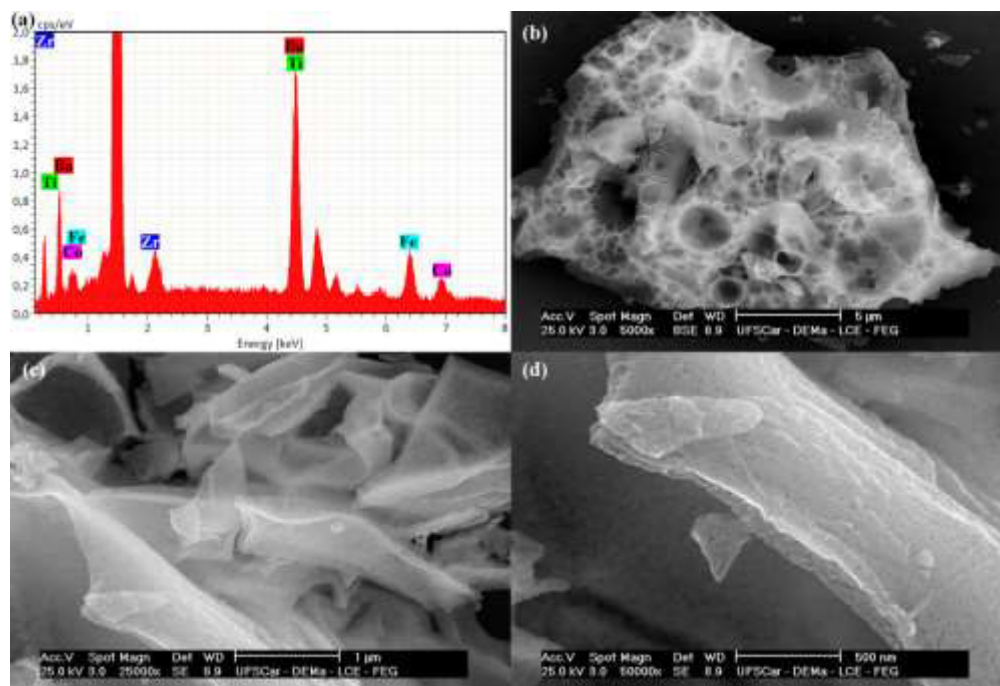


Figura 4.37 (a) Espectro de EDS; Micrografias obtidas por MEV dos pós 0,80BZT/0,20CFO-CS: (b) BSE (magnificação de 5.000x); (c) SE (magnificação de 25.000x); (d) SE (magnificação de 50.000x).

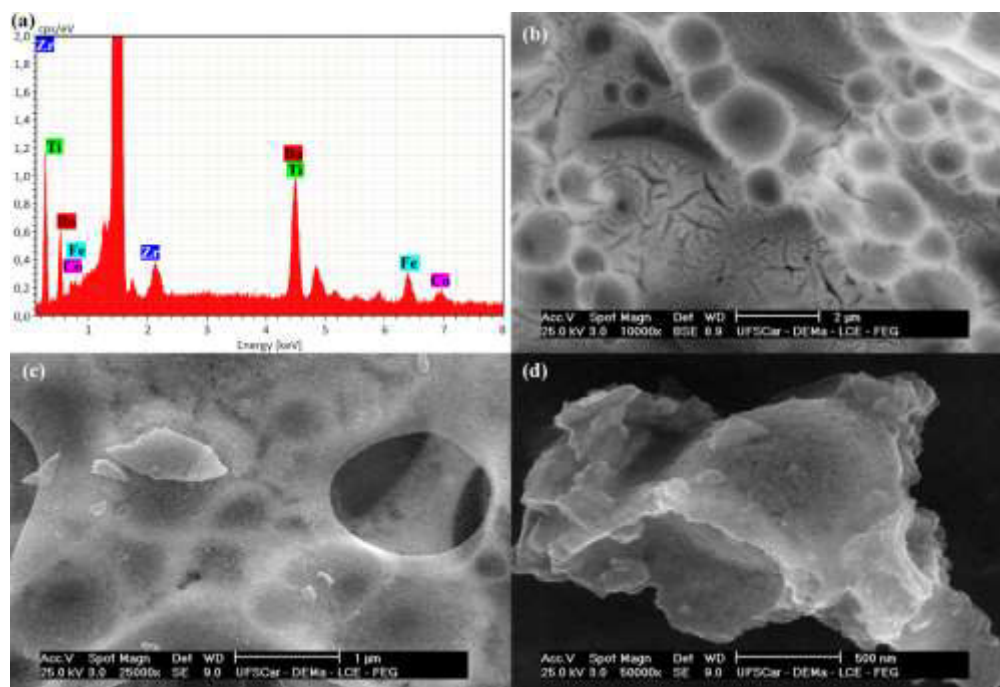


Figura 4.38 Micrografias obtidas por MEV dos pós 0,80BZT/0,20CFO-MWS. (a) Espectro de EDS; (b) BSE (magnificação de 10.000x); (c) SE (magnificação de 25.000x); (d) SE (magnificação de 50.000x).

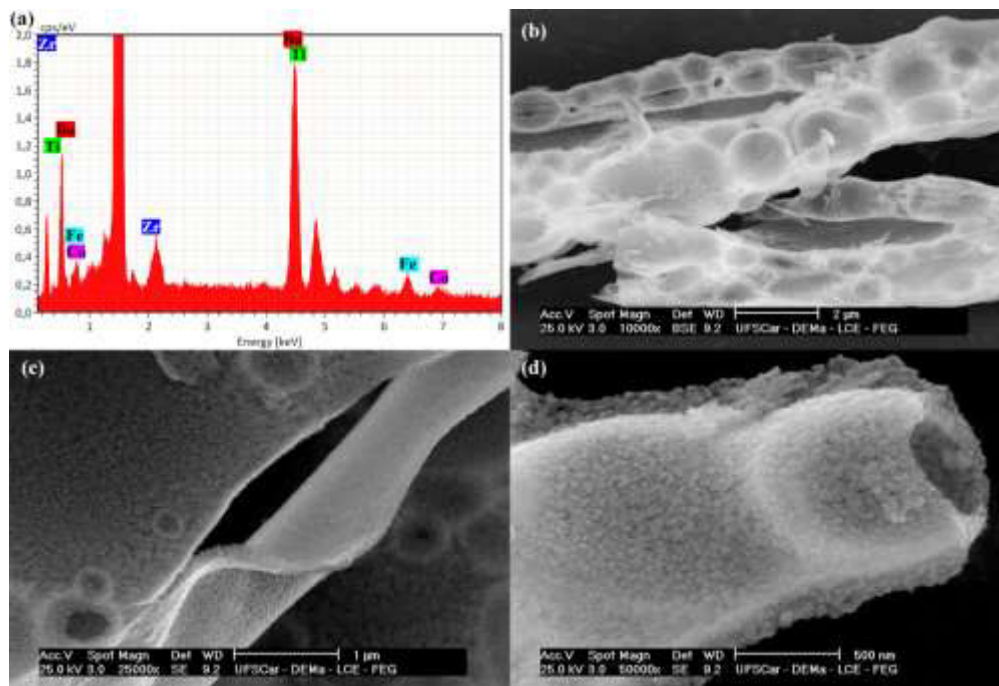


Figura 4.39 (a) Espectro de EDS; Micrografias obtidas por MEV dos pós 0,90BZT/0,10CFO-CS: (b) BSE (magnificação de 10.000x); (c) SE (magnificação de 25.000x); (d) SE (magnificação de 50.000x).

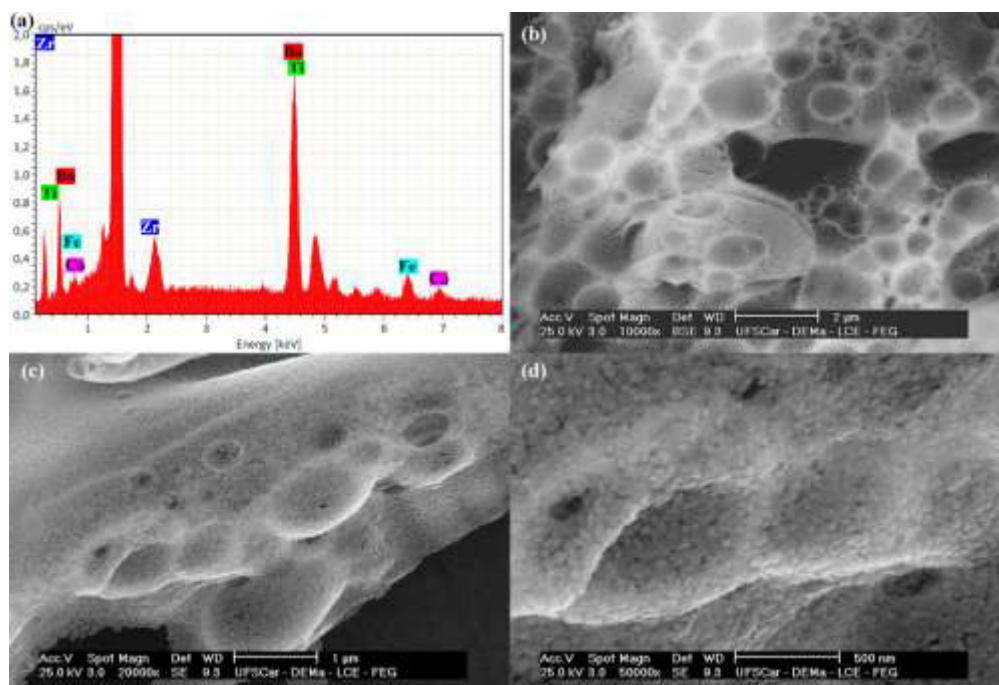


Figura 4.40 (a) Espectro de EDS; Micrografias obtidas por MEV dos pós 0,90BZT/0,10CFO-MWS: (b) BSE (magnificação de 10.000x); (c) SE (magnificação de 20.000x); (d) SE (magnificação de 50.000x).

Os espectros de EDS apresentados nas Figuras 4.31-40 (a) exibem a presença dos elementos Ba, Ti, Zr, Fe, Co, em todos os pós dos compósitos (1-x)BZT/(x)CFO, x = 0,10; 0,20; 0,30; 0,40 e 0,50, indicando que a fase CFO foi eficientemente cristalizada utilizando-se a síntese *in situ* em todas as proporções estudadas, mesmo com a dificuldade de identificação através da difração de raios X, como apontado na seção anterior. A Tabela 4.17 apresenta os resultados da análise de EDS para todas as composições sintetizadas, relacionando as porcentagens atômicas presentes nas amostras com o valor teórico correspondente aos valores das fórmulas estequiométricas.

Tabela 4.17 Análise por EDS das diferentes composições sintetizadas.

% Massa										
x =	0,10		0,20		0,30		0,40		0,50	
	CS	MWS	CS	MWS	CS	MWS	CS	MWS	CS	MWS
Ba	58	55	51	47	45	45	37	39	24	20
<i>Teórico</i>	52		47		41		35		29	
Dif.	6	3	4	0	4	4	2	4	-5	-9
Ti	25	27	22	26	22	22	19	20	12	12
<i>Teórico</i>	17		15		13		11		9	
Dif.	8	10	7	11	9	9	8	9	3	3
Zr	9	6	7	4	4	3	3	3	18	23
<i>Teórico</i>	3		3		2		2		2	
Dif.	6	3	4	1	2	1	1	1	16	21
Fe	6	8	13	16	21	18	27	28	30	32
<i>Teórico</i>	5		10		14		19		24	
Dif.	1	3	3	6	7	4	8	9	6	8
Co	3	4	7	7	9	12	14	14	16	14
<i>Teórico</i>	3		5		8		10		13	
Dif.	0	1	2	2	1	4	4	4	3	1

A partir da compreensão de que os sinais de raios X característicos emitidos são decorrentes da interação do feixe de elétrons com a amostra, em um volume de interação com profundidade chegando até 1 μm , assim como suposto para as micrografias formadas por sinais BSE, acredita-se que há uma superposição dos volumes de interação na amostra. Além de os valores das

energias das bandas de absorção $K\alpha$, $K\beta$ e $L\alpha$ dos elementos Ba, Ti, Zr serem aproximados, podem ocorrer superposições dos picos nos espectros obtidos e incertezas nas associações das porcentagens representadas para cada elemento. Em virtude disso, a microanálise química fornecida por EDS neste trabalho tem papel qualitativo mais determinante do que quantitativo, indicando a presença dos elementos na composição dos pós dos compósitos.

Tendo sido constatado que as partículas dos pós dos compósitos sintetizados *in situ* pelos métodos Pechini com aquecimentos convencional e assistido por micro-ondas possuem tamanhos nanométricos; para melhor caracterização morfológica foram obtidas micrografias utilizando-se microscópios eletrônicos de transmissão (MET). Essa técnica também foi escolhida com o objetivo de distinguir a distribuição das fases constituintes do compósito, uma vez que possibilita obter micrografias com menores resoluções, tornando possível a caracterização mais precisa em escalas nanométricas.

Na Figura 4.41, são apresentadas imagens de MET em modo STEM, tanto em campo claro (a) quanto em campo escuro (b), obtidas para os pós do compósito 0,50BZT/0,50CFO-CS.

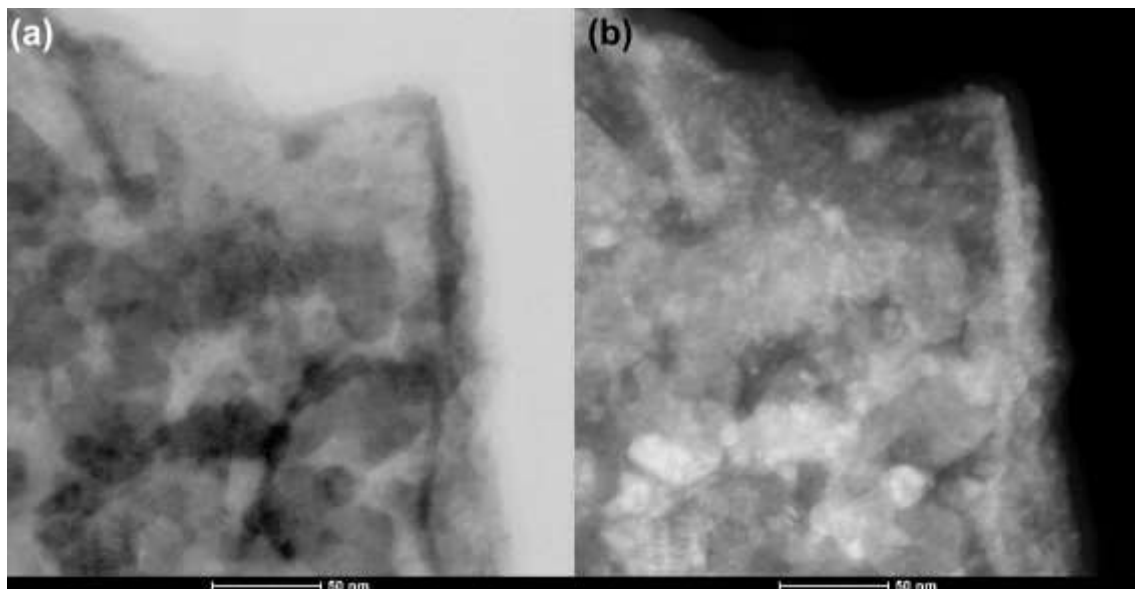


Figura 4.41 Micrografias obtidas em modo STEM campo claro (a) e campo escuro (b) para os pós do compósito 0,50BZT/0,50CFO-CS.

A Figura 4.42 também apresenta as micrografias obtidas em modo STEM (a) em campo claro e (b) em campo escuro, porém para os pós do compósito 0,50BZT/0,50CFO-MWS.

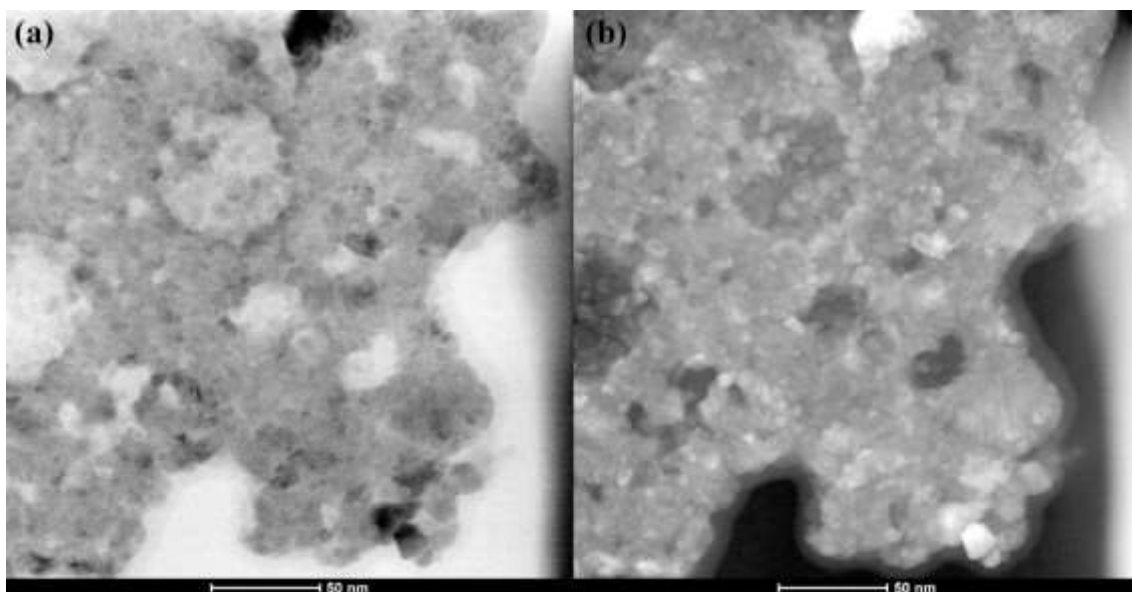


Figura 4.42 Micrografias obtidas em modo STEM campo claro (a) e campo escuro (b) para os pós do compósito 0,50BZT/0,50CFO-MWS.

Já as Figuras 4.43 e 4.44 apresentam as micrografias obtidas no modo STEM com detector HAADF para os pós dos compósitos 0,50BZT/0,50CFO-CS e MWS, respectivamente. Como apresentado anteriormente, as imagens geradas utilizando-se os detectores HAADF são formadas pelo contraste de número atômico, onde os elétrons dos elementos com maior número atômico são emitidos com maior ângulo de espalhamento.

Os *insets* em (b), em ambas as figuras, apresentam os histogramas da distribuição estatística do tamanho de partículas sem diferir as fases constituintes, cujo tamanho médio de partícula foi definido em 5 nm para a amostra 0,50BZT/0,50CFO-CS e 4 nm para a amostra 0,50BZT/0,50CFO-MWS. Ambos resultados condizentes com os valores médios obtidos para o tamanho de cristalito calculados pela equação de Scherrer.

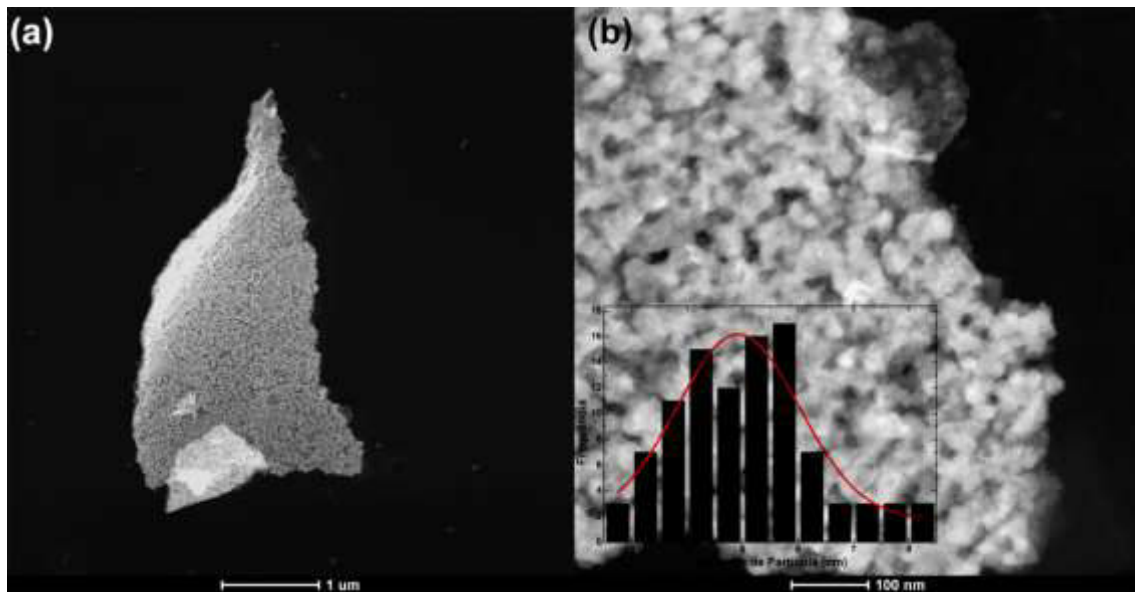


Figura 4.43 Micrografias HAADF-STEM dos pós do compósito 0,50BZT/0,50CFO-CS. Regiões mais claras são definidas como sendo partículas de ferrita de cobalto, enquanto as regiões mais escuras, partículas de titanato-zirconato de bário. *Inset* em (b) referente ao histograma da distribuição estatística dos tamanhos médios de partículas = 5 nm.

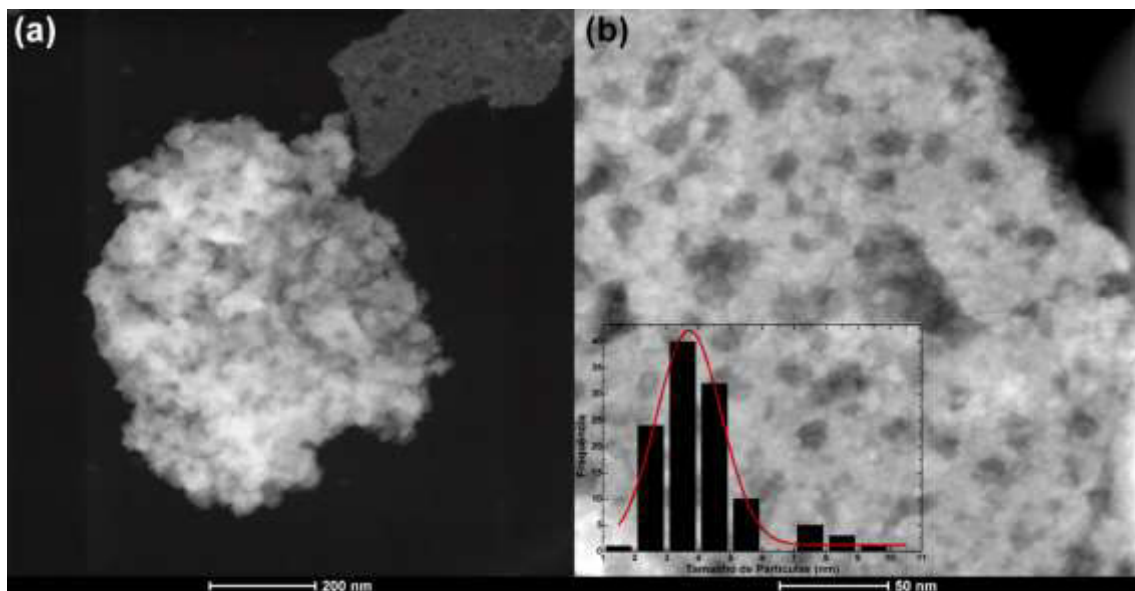


Figura 4.44 Micrografias HAADF-STEM dos pós do compósito 0,50BZT/0,50CFO-MWS. Regiões mais claras são definidas como sendo partículas de ferrita de cobalto, enquanto as regiões mais escuras, partículas de titanato-zirconato de bário. *Inset* em (b) referente ao histograma da distribuição estatística dos tamanhos médios de partículas = 4 nm.

Desse modo, as partículas mais claras evidenciadas nas Figuras 4.43 e 4.44 são respectivas à fase BZT e encontram-se homoganeamente distribuídas ao longo dos aglomerados analisados, para ambos os pós sintetizados *in situ* pelos métodos Pechini com aquecimento convencional e assistido por micro-ondas, indicando a perfeita cristalização de ambas as fases em uma única etapa de tratamento térmico e a obtenção de compósitos particulados com distribuição homogênea e regularmente dispersa das duas fases constituintes.

Os pós do compósito 0,80BZT/0,20CFO sintetizados *in situ* pelo método Pechini assistido por micro-ondas também foram analisados morfologicamente, a partir de micrografias de STEM campo claro, campo escuro e HAADF, que estão apresentadas nas Figuras 4.45 e 4.46. Para essa composição também foi realizada a microanálise elementar por EDS, com o intuito de demonstrar a presença de ambas as fases do compósito.

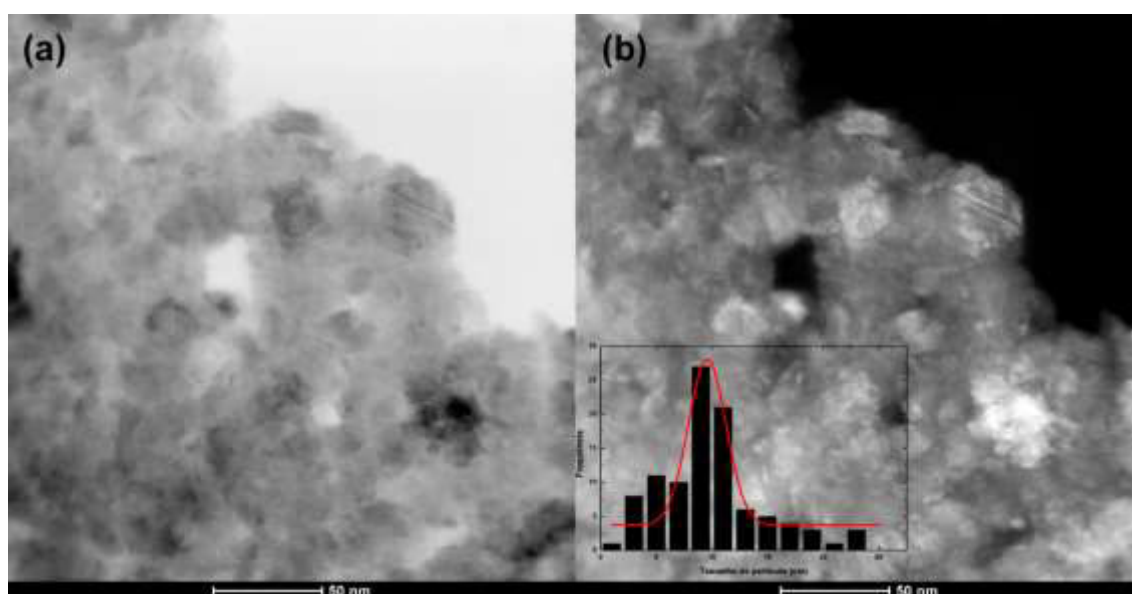


Figura 4.45 Micrografias obtidas em modo STEM campo claro (a) e campo escuro (b) para os pós do compósito 0,80BZT/0,20CFO-MWS. *Inset*, em (b), representa o histograma da distribuição de tamanhos de partículas, cujo tamanho de partícula médio constatado foi 9,6 nm.

A partir da distribuição do tamanho de partículas da fase BZT, cujo tamanho médio de partícula obtido para o compósito 0,80BZT/0,20CFO-MWS foi de 9,6 nm, é possível determinar que, de fato, a presença de fase ferrita promove influência sobre o tamanho de partícula dos compósitos, sendo que quanto menor a fração de ferrita na composição, maiores tamanhos de partículas são evidenciados, concordando com os dados apresentados acerca dos tamanhos de cristalitos calculados pela equação de Scherrer e pelo que foi exposto a partir das micrografias de MEV.

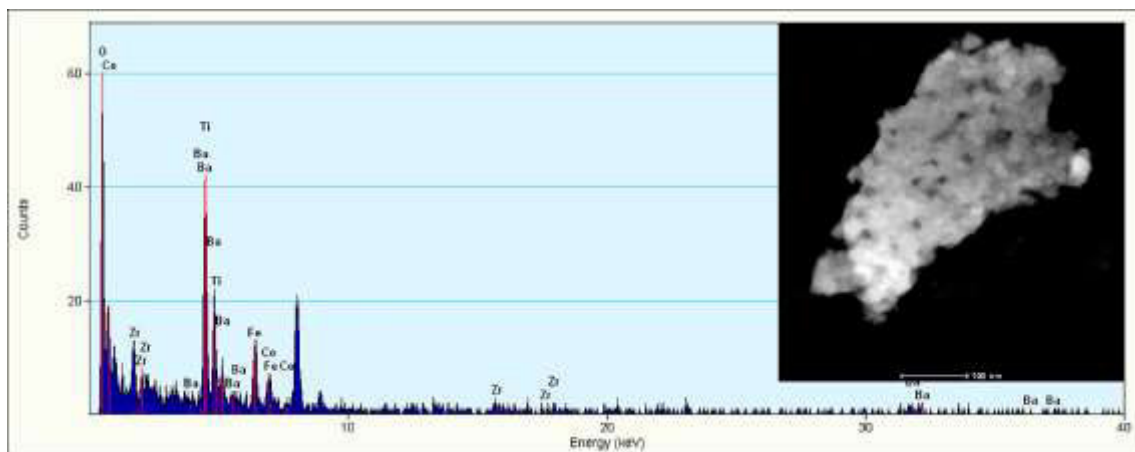


Figura 4.46 Espectro de EDS e micrografia HAADF-STEM dos pós do compósito 0,80BZT/0,20CFO-MWS. Regiões mais escuras são definidas como sendo partículas de ferrita de cobalto, enquanto as regiões mais claras, como partículas de titanato-zirconato de bário.

É possível identificar, através do espectro de EDS, a presença dos elementos Ba, Ti, Zr, Fe e Co na composição das partículas do compósito 0,80BZT/0,20CFO-MWS; além disso, pela micrografia formada através do detector HAADF, verifica-se a presença de ambas fases do compósito, com as regiões escuras sendo identificadas como a fase CFO. Percebe-se, quando comparada com as micrografias HAADF-STEM dos pós dos compósitos 0,50BZT/0,50CFO-CS e MWS, que a dispersão da fase ferrimagnética é menor, porém ainda com característica homogênea.

Portanto, baseando-se no que foi exposto, é possível inferir que a síntese *in situ* pelo método Pechini é um método de síntese eficaz na obtenção

de compósitos nanoparticulados, com elevada dispersão entre as fases ferroelétrica e ferrimagnética, independentemente do método utilizado para a formação dos precursores poliméricos, sendo exposta, então, como uma alternativa viável e com resultados vantajosos perante as rotas de síntese usuais, como reação em estado sólido. Além do mais, a utilização do aquecimento por energia de micro-ondas na síntese *in situ* pelo método Pechini promoveu a obtenção de pós com tamanhos de partículas menores da fase ferroelétrica, com valores próximos aos tamanhos críticos, além de uma distribuição de fases mais homogênea e dispersa, tal qual pós com tamanhos de aglomerados menores e com maior facilidade de dispersão.

4.3 Propriedades magnéticas dos compósitos

Os pós dos compósitos magnetoelétricos livres de chumbo do sistema $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,092}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$, $x = 0,10; 0,20; 0,30; 0,40$ e $0,50$, sintetizados *in situ* pelo método Pechini assistido por micro-ondas foram caracterizados, quanto às propriedades magnéticas, pela obtenção das medidas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado em temperatura ambiente, a fim de se determinar o comportamento magnético em função da fração de fase ferrita presente no compósito. Além disso, os pós dos compósitos $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,092}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$, $x = 0,20$ e $0,50$, sintetizados *in situ* pelo método Pechini com aquecimento convencional também foram caracterizados utilizando-se equipamento VSM (*Vibrant Sample Magnetometer*).

A Figura 4.47 apresenta o comportamento geral das amostras em estudo, enquanto a Figura 4.48 dispõe as curvas separadas conforme o método de obtenção: em (a), síntese com aquecimento convencional; e em (b), síntese assistida por micro-ondas.

No processo de magnetização de um material classificado como ferrimagnético, o movimento e rotação dos domínios magnéticos, assim como das paredes de domínios, são responsáveis pela característica da curva de magnetização em função do campo magnético aplicado. A partir dessa curva,

alguns parâmetros que caracterizam as propriedades magnéticas do material podem ser observadas: a magnetização de remanência (\vec{M}_R), que pode ser definida como o quanto o material permanece magnetizado após a remoção do campo magnético aplicado; a coercividade (\vec{H}_C), que mede o quão difícil é reduzir a magnetização do material a zero, após este ter atingido a magnetização de saturação (\vec{M}_R), quando todos os momentos magnéticos do material encontram-se alinhados conforme o campo magnético externo aplicado [28,33,137,138].

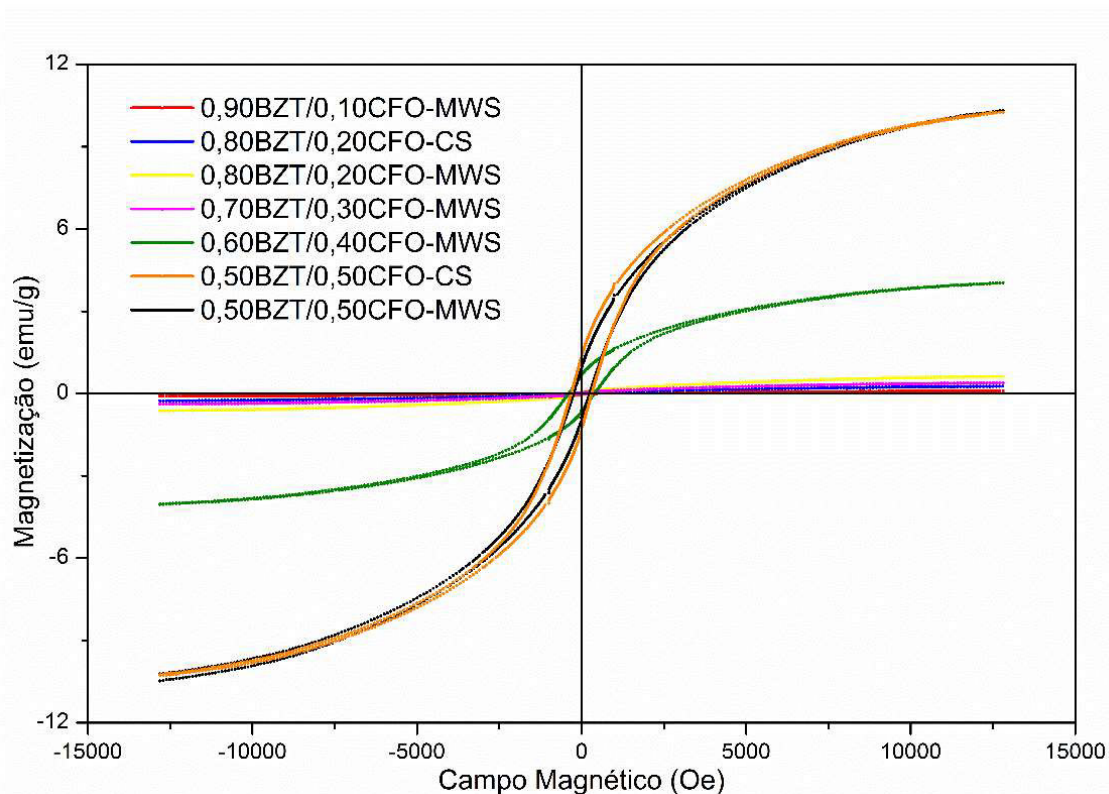


Figura 4.47 Curvas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado para as amostras em pó dos compostos $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO-MWS}$ com $x = 0,10; 0,20; 0,30; 0,40$ e $0,50$, e $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO-CS}$ com $x = 0,20$ e $0,50$.

Pela análise das curvas apresentadas nas Figuras 4.47 e 4.48, é possível inferir que todos os compostos apresentaram comportamento ferrimagnético, mesmo aqueles cuja fração de fase CFO é baixa, tais quais os compostos $0,90\text{BZT}/0,10\text{CFO-MWS}$ e $0,80\text{BZT}/0,20\text{CFO-CS}$ e MWS . Além

disso, as curvas de histerese dos pós dos compósitos magnetoelétricos dependem fortemente das frações de fase ferrimagnética, sendo que, quanto maior a proporção de fase CFO, maiores valores apresentados de magnetização de saturação e de remanência.

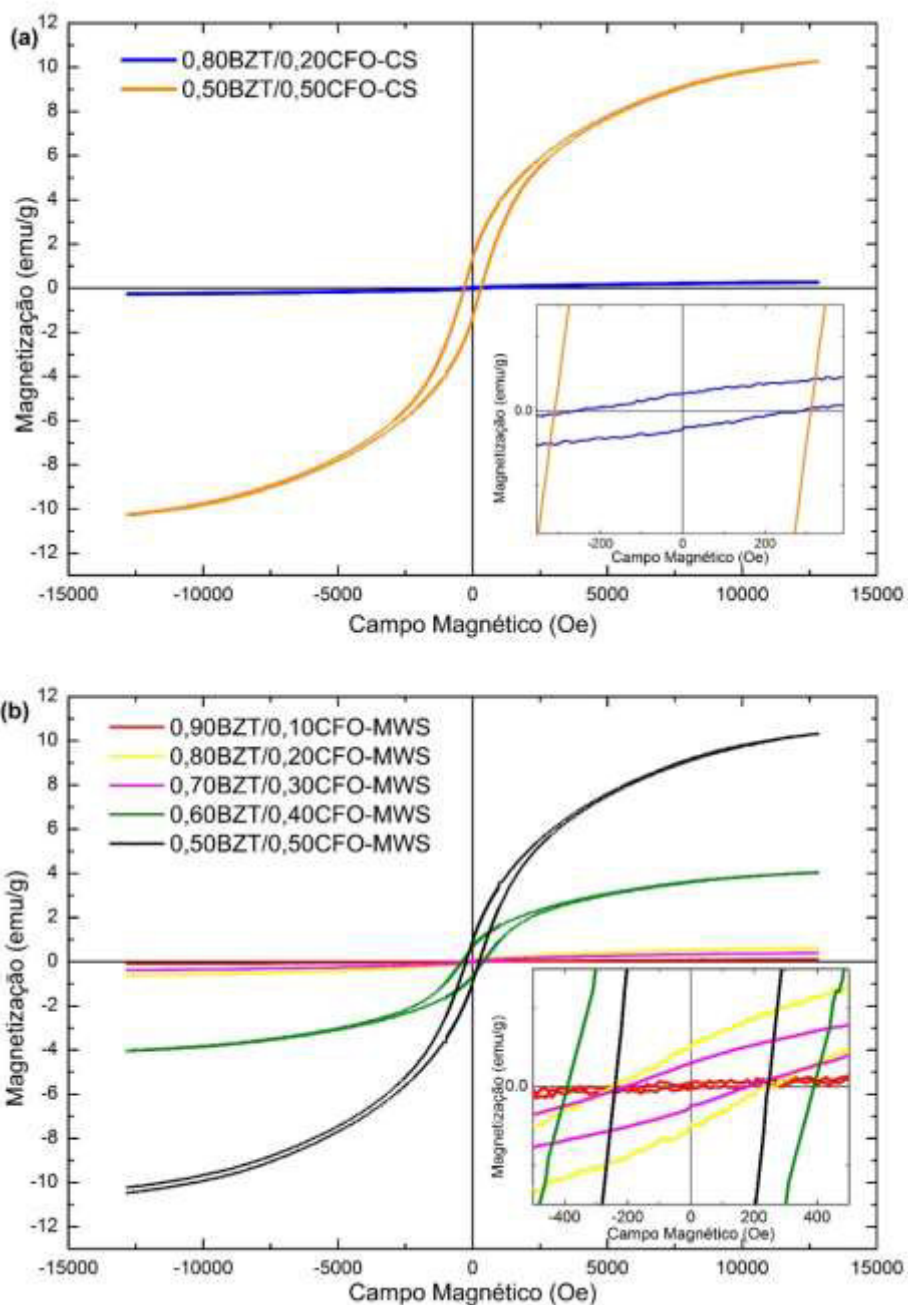


Figura 4.48 Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado. Em (a), pós sintetizados pelo método com aquecimento convencional; e em (b), pelo método assistido por micro-ondas.

Assim, os pós dos compósitos 0,50BZT/0,50CFO-CS, 0,50BZT/0,50CFO-MWS e 0,60BZT/0,40CFO-MWS foram aqueles que apresentaram maiores valores de saturação, enquanto para as outras composições, verifica-se que as curvas de histerese tornam-se menos evidentes, além de possuírem menores valores de \vec{M}_R e \vec{M}_S .

Os valores de \vec{M}_R , \vec{M}_S e \vec{H}_C obtidos através das curvas de magnetização são apresentados na Tabela 4.18.

Tabela 4.18 Valores das medidas de magnetização de saturação, magnetização remanente e campo coercitivo para os pós dos compósitos (1-x)BZT/(x)CFO.

	\vec{M}_S (emu/g)	\vec{M}_R (emu/g)	\vec{H}_C (Oe)
0,80BZT/0,20CFO-CS	0,264	0,0242	270
0,50BZT/0,50CFO-CS	10,261	1,3128	310
0,90BZT/0,10CFO-MWS	0,100	0,0070	159
0,80BZT/0,20CFO-MWS	0,627	0,0573	250
0,70BZT/0,30CFO-MWS	0,386	0,0294	210
0,60BZT/0,40CFO-MWS	4,046	0,6520	390
0,50BZT/0,50CFO-MWS	10,321	0,9024	240

É possível notar que, para os pós dos compósitos sintetizados pelo método Pechini com aquecimento convencional (Figura 4.46 (a)), os valores de magnetização de saturação e remanência são distintos devido à proporção de fase CFO que constitui o compósito, enquanto os valores de coercividade possuem valores próximos. Isso também foi verificado por Sahoo, M. P. K., et al. (2016), para os corpos cerâmicos, sinterizados convencionalmente, do compósito $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$, $x = 0,10; 0,15; 0,20$ e $0,25$, em que as fases foram sintetizadas por reação em estado sólido, cujos aumentos da magnetização de saturação e remanência, sem alteração nos valores de coercividade, foram atribuídos ao fato de que o aumento do conteúdo de ferrita aumenta o ordenamento magnético, uma vez que, para o compósito, a magnetização de saturação é tida como o somatório das contribuições individuais das partículas de ferrita, resultando no aumento da magnetização da rede [122].

Para os pós dos compósitos (1-x)BZT/(x)CFO sintetizados pelo método assistido por micro-ondas, nota-se que a magnetização de saturação, assim

como a magnetização remanente, também aumentam conforme a fração de fase ferrimagnética presente no compósito. Todavia, percebe-se que o compósito 0,80BZT/0,20CFO-MWS apresentou maiores valores dessas propriedades quando comparado com o compósito 0,80BZT/0,20CFO-CS, que pode estar associado à distribuição de tamanhos de partículas mais homogênea para os compósitos obtidos pela síntese assistida por micro-ondas. Além disso, a coercividade também é influenciada pelo tamanho de partículas da fase ferrimagnética, sendo que, quanto maiores tamanhos de partículas, menores valores são atribuídos à coercividade [8]. Assim, pode-se inferir que, possivelmente, ocorreu um aumento nos tamanhos de partículas devido à cristalização da fase CFO acontecer em temperaturas inferiores para a síntese assistida por micro-ondas, fazendo que somente esta fase seja constituída por nanopartículas de tamanhos ligeiramente maiores, quando comparada com a síntese Pechini com aquecimento convencional.

Quando comparados os valores das propriedades dos compósitos 0,50BZT/0,50CFO obtidos pelas duas metodologias de síntese estudadas, verifica-se que, para o compósito com síntese assistida por micro-ondas, há uma redução no valor da coercividade. Esse fato pode ser decorrente da distribuição dos tamanhos de partículas desses pós, uma vez que, como constatado pela distribuição de partículas baseadas nas micrografias de MET e mapeamento de fases pelo sistema ASTAR, os compósitos 0,50BZT/0,50CFO-MWS possuem elevada dispersão e homogeneidade de distribuição das fases constituintes, além de os tamanhos de partículas da fase CFO serem ligeiramente maiores, como sugerido anteriormente. Segundo Costa, M. H. C. (2015), tanto a coercividade quanto a remanência podem ser influenciadas pela distribuição do tamanho de partículas e, também, pela distância média entre as partículas, sendo que, para materiais com a formação de aglomerados e/ou clusters da fase CFO, devido às forças de magnetização, tais valores são maiores [137].

Segundo Singh, A. (2018), a magnetização em materiais com estrutura espinélio é influenciada pelos parâmetros cristalinidade, anisotropia magnética, forma e tamanho das partículas. Constatou também que, para o compósito magnetoelétrico $(1-x)\text{BaZr}_{0,15}\text{Ti}_{0,85}\text{O}_3/(x)\text{NiFe}_2\text{O}_4$, cujas fases foram sintetizadas

por reação em estado sólido e sinterizados por MARH (*microwave assisted radiant heating*), a coercividade aumentou conforme aumentou a fração de fase ferroelétrica, indicando que, possivelmente, houve um aumento da energia de barreira do deslocamento das paredes de domínios ao reduzir a magnetização do material [139]. Fato também observado por Praveen, J. P., et al. (2017), para os compósitos (1-x)BCZT/(x)CFO [140].

Outro fator que pode influenciar diretamente a coercividade de um material, em forma bulk, está no tensionamento ocasionado pelas fases constituintes do material, assim como verificado por Staruch, M, et al. (2011), em que a fase ferroelétrica $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}$ gera uma compressão na fase ferrimagnética tanto de CoFe_2O_4 quanto de $\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, reduzindo a coercividade [141].

De forma geral, infere-se que a metodologia *in situ* e a modificação do método Pechini pelo uso do aquecimento por energia de micro-ondas, propostas nesta dissertação, possibilitaram a obtenção de sistemas bifásicos livres de chumbo nanoparticulados com comportamentos ferrimagnéticos para todas as composições estudadas do sistema (1-x)BZT/(x)CFO, $x = 0,10; 0,20; 0,30; 0,40$ e $0,50$. Ainda, os compósitos livres de chumbo $0,50\text{BZT}/0,50\text{CFO-MWS}$ e $0,80\text{BZT}/0,20\text{CFO-MWS}$, obtidos pelo método Pechini assistido por micro-ondas, apresentaram valores de magnetização de saturação ligeiramente maiores e valores de coercividade ligeiramente menores do que para os compósitos de mesmas proporções de fases, obtidos pelo método Pechini com aquecimento convencional.

Uma vez que as curvas de magnetização são decorrentes apenas da resposta da fase ferrimagnética constituinte do compósito, ou seja, a fase ferrita de cobalto (CFO), esses resultados indicam que, possivelmente, as partículas de CFO que compõem os compósitos (1-x)BZT/(x)CFO-MWS são maiores devido à sua cristalização ocorrer em temperaturas inferiores, fazendo com que a energia térmica do sistema possibilite o crescimento de tamanho de partículas durante o tratamento térmico até $700\text{ }^\circ\text{C}$, como sugerido anteriormente.

Além disso, a distribuição e dispersão homogênea da fase ferrimagnética entre a fase ferroelétrica propiciam os baixos valores de

magnetização obtidos para ambos procedimentos de síntese; todavia, são fatores que podem promover influências significativamente positivas sobre propriedades magnetoelétricas, como a conectividade entre as fases e o acoplamento magnetoelétrico do material [41].

5 CONCLUSÕES

A síntese pelo método Pechini assistido por micro-ondas possibilitou a obtenção bem-sucedida do sistema $BaZr_{0,08}Ti_{0,92}O_3$. Além de promover diminuição do tempo de síntese, ficou constatado que o aquecimento por micro-ondas possibilitou a cristalização completa de titanato-zirconato de bário em temperaturas inferiores às aquelas provenientes do aquecimento convencional, principalmente para quando foram usadas soluções com pH básico, com diminuição da presença de $BaCO_3$ como fase secundária remanescente, que foi eficientemente removida através da etapa de lavagem.

As energias requeridas para o tratamento térmico da cristalização para as amostras do BZT foram menores ao se utilizar a síntese com aquecimento por micro-ondas, tornando viável apoiar a hipótese de que é promovida elevada distribuição dos sítios ligantes entre as cadeias poliméricas e os cátions, tal qual maior distanciamento entre os grupos citratos, fazendo que seja gerado maior número de núcleos de cristalização.

O aquecimento não convencional por micro-ondas também proporcionou obtenção de nanopós do sistema BZT com morfologia regular e homogênea, o que sustenta a eficiência do método modificado para controle da obtenção de propriedades desejáveis para pós cerâmicos, além de tornar o método Pechini mais rápido e com menor gasto energético.

A síntese *in situ* dos compósitos bifásicos livres de chumbo pelo método Pechini com aquecimento convencional e com aquecimento por micro-ondas proporcionou a formação completa, em uma única etapa de tratamento térmico, de ambas as fases do compósito bifásico magnetoelétrico a 700 °C. Por meio dos dados analisados de DRX e dos cálculos das energias de formação verificou-se que a síntese *in situ* assistida por micro-ondas proporciona redução da temperatura de início de formação das fases, além de ocorrer simultaneamente com as reações de decomposição da resina, enquanto, para a síntese *in situ* convencional, a cristalização das fases foi iniciada após a decomposição completa da resina polimérica precursora.

Os nanopós dos compósitos sintetizados *in situ* apresentaram como característica a distribuição altamente homogênea das fases, sendo constatado, tanto por cálculos utilizando-se os dados de DRX, quanto pelo mapeamento das fases pelo sistema ASTAR, que a fase BZT é constituída por nanopartículas de tamanhos médios da ordem de 5 nm, sendo inferiores às da fase CFO, que está na ordem de 10-20 nm. É suposto que as nanopartículas da fase CFO apresentaram maior tamanho médio de partícula por sua cristalização ocorrer em temperaturas mais baixas comparada com a da fase BZT, e, assim, ocorre o crescimento delas durante o tratamento térmico de calcinação.

Os resultados alcançados pela síntese *in situ* pelos métodos Pechini convencional e assistido por micro-ondas, como elevada pureza dos pós, partículas nanométricas com elevada distribuição homogênea das fases constituintes do compósito magnetoelétrico favorecem as etapas posteriores de processamento, visando obtenção de propriedades magnetoelétricas otimizadas para viabilizar aplicações tecnológicas.

Além disso, todos os pós dos compósitos particulados bifásicos livres de chumbo das composições estudadas $(1-x)\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3/(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$, $0,10 \leq x \leq 0,50$, apresentaram comportamento ferrimagnético com magnetização de saturação variando desde 0,10 emu/g para 0,90BZT/0,10CFO-MWS, até 10,321 emu/g para 0,50BZT/0,50CFO-MWS. Esses são dados inéditos de caracterização magnética de compósitos particulados magnetoelétricos, uma vez que, na literatura, somente são apresentados dados de magnetização do compósito após a sua sinterização.

Dessa maneira, infere-se que o protocolo estabelecido para a síntese *in situ* pelo método Pechini, com utilização da energia de micro-ondas apenas na etapa de evaporação do solvente e formação das resinas poliméricas, promoveu grande redução do tempo desse processo, gerando assim menor gasto energético. Ainda, essa metodologia é apresentada como alternativa viável às rotas de obtenção de materiais compósitos bifásicos livres de chumbo, uma vez que garantiu reprodutibilidade e controle da síntese.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudo da síntese *in situ* de compósitos magnetoelétricos pelo método Pechini utilizando-se a energia de micro-ondas na etapa de calcinação para verificar os efeitos na cristalização das fases constituintes.

Sinterização dos compósitos particulados bifásicos $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$, $x = 0,10; 0,20; 0,30; 0,40$ e $0,50$, e estudo das propriedades dielétricas, magnéticas e magnetoelétricas.

Estudo da cinética de sinterização dos compósitos magnetoelétricos particulados bifásicos, livres de chumbo, $(1-x)\text{BZT}/(x)\text{CFO}$, $x = 0,10; 0,20; 0,30; 0,40$ e $0,50$.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] CHOUGULE, B. K.; BEGUM, S. Magnetolectric Composites. **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**, n. January, p. 12–14, 2016.

[2] JARUPOOM, P. et al. High magnetic and ferroelectric properties of BZT-LSM multiferroic composites at room temperature. **Ceramics International**, v. 44, n. 8, p. 8768–8776, 2018.

[3] BUURMA, A. J. C. et al. Multiferroic Materials: Physics and Properties. In: **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**. Elsevier Ltd., 2016. p. 1–17.

[4] PERDOMO, C. P. F. **Síntese *in situ* pelo método Pechini e sinterização por métodos não convencionais de compósitos magnetoelétricos particulados**. 2015. 260 f. Universidade Federal de São Carlos. 2015.

[5] KAMBALE, R. C. et al. Studies on magnetic, dielectric and magnetolectric behavior of $(x)\text{NiFe}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_4$ and $(1-x)\text{BaZr}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_3$ magnetolectric composites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 489, n. 1, p. 310–315, 2010.

[6] SAHOO, M. P. K. et al. Composition control of magnetolectric relaxor behavior in multiferroic $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ composites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 657, p. 12–20, 2016.

[7] CHAVAN, P.; NAIK, L. R.; KOTNALA, R. K. Study of electric, magnetic properties and improvements in ME effects of NMFO + BZT particulate composites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 433, p. 24–28, 2017.

[8] FERNANDEZ, C. P. et al. Sinterização ultra-rápida de pós submicrométricos de CoFe_2O_4 por micro-ondas. **Cerâmica**, v. 60, n. 353, p. 57–62, 2014.

[9] GHARAGOZLOU, M. Synthesis, characterization and influence of calcination temperature on magnetic properties of nanocrystalline spinel Co-ferrite prepared by polymeric precursor method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 486, n.

1–2, p. 660–665, 2009.

[10] DELGADO, E. et al. Growth and characterization of BLZT-CFO composite thin films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 113, n. 2–3, p. 702–706, 2009.

[11] ZABOTTO, F. L. et al. Effect of Ferrite Concentration on Dielectric and Magnetoelectric Properties in $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.68}\text{Ti}_{0.32}\text{O}_3 + (x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ Particulate Composites. **Ferroelectrics**, v. 428, n. 1, p. 122–128, 2012.

[12] ZABOTTO, F. L. et al. Angular dependence of the magnetoelectric effect on PMN-PT/CFO particulate composites. **Integrated Ferroelectrics**, v. 131, n. 1, p. 127–133, 2011.

[13] ZABOTTO, F. L. et al. Grain coarsening and its effects on the properties of magnetoelectric $0.675(\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3)-0.325\text{PbTiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ particulate composites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 676, p. 80–85, 2016.

[14] ZABOTTO, F. L. et al. Effect of different ferroelectric phases on magnetoelectric properties of Co-ferrite particulate composites. **Ferroelectrics**, v. 497, n. 1, p. 92–99, 2016.

[15] KAMBALE, R. C. et al. Studies on dielectric and magnetoelectric behavior of 25% CMFO ferrite and 75% BZT ferroelectric multiferroic magnetoelectric composites. **Materials Letters**, v. 64, n. 4, p. 520–523, 2010.

[16] AZIZAR RAHMAN, M.; GAFUR, M. A.; AKTHER HOSSAIN, A. K. M. Structural, magnetic and transport properties of magnetoelectric composites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 345, n. September 2014, p. 89–95, 2013.

[17] MAZETTO, M.; FERNANDEZ, C. P.; KIMINAMI, R. H. G. A. **Efeito do precursor na síntese *in situ* do sistema bifásico $\text{BaTi}_{0.92}\text{Zr}_{0.08}\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{CoO}_4$** . 59° Congresso Brasileiro de Cerâmica - Barra dos Coqueiros. **Anais**. São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2015

[18] MUÑOZ HOYOS, J. R. et al. Síntese *in situ* pelo método Pechini para obtenção do compósito SBN61/NFO sem crescimento anormal de grão.

Cerâmica, v. 63, p. 478–484, 2017.

[19] BERNARDI, M. I. B. et al. BaTi_{1-x}Zr_xO₃ nanopowders prepared by the modified Pechini method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, n. 3, p. 725–730, 2007.

[20] ZHOU, Z.; SUN, N. X. Multiferroic nanostructures. **Composite Magnetoelectrics**, v. 1, p. 71–86, 2015.

[21] FUENTES-COBAS, L. E.; MATUTES-AQUINO, J. A.; FUENTES-MONTERO, M. E. Magnetoelectricity. In: BUSCHOW, K. H. J. **Handbook of magnetic materials**. 1. ed. North Holland, 2011. v. 19p. 129–229.

[22] ACHARY, S. N.; JAYAKUMAR, O. D.; TYAGI, A. K. **Multiferroic materials**. Elsevier Inc., 2012.

[23] HE, Q. et al. Nanoscale characterization of emergent phenomena in multiferroics. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 16, n. 5, p. 216–226, 2012.

[24] KHOMSKII, D. Classifying multiferroics: Mechanisms and effects. **Physics**, v. 2, p. 20, 2009.

[25] SPALDIN, N. A.; RAMESH, R. Advances in magnetoelectric multiferroics. **Nature Materials**, v. 18, n. March, p. 203–212, 2019.

[26] SUÁREZ, A. V. et al. Síntese Pelo Método Do Precursor Polimérico Modificado Da Ferrita De Bismuto. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, n. 8, p. 1131–1135, 2017.

[27] FRANCISQUINI, E.; SCHOENMAKER, J.; SOUZA, J. A. Nanopartículas Magnéticas e suas Aplicações. p. 269–289, 1959.

[28] HALLIDAY, D. **Fundamentos de física: Eletromagnetismo**. 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

[29] SOUZA, A. T. DE. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro para aplicações biomédicas – um estudo**

citotóxico em linhagem celular de carcinoma cervical humano (células HeLa). 2011. 131 f. Universidade Estadual Paulista (UNESP). 2011.

[30] RIBEIRO, G. A. P. As Propriedades Magnéticas da Matéria: um primeiro contato. **Revista Brasileira do Ensino de Física**, v. 22, n. 3, p. 299–305, 2000.

[31] CAMINATA, L. P. **Membranas inorgânicas porosas com superfícies modificadas pela deposição de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro.** 2017. 95 f. Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). 2017.

[32] SINNECKER, P. Materiais Magnéticos Doces e Materiais Ferromagnéticos Amorfo. **Revista Brasileira do Ensino de Física**, v. 22, n. 3, p. 396–405, 2000.

[33] CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução.** 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

[34] DAMJANOVIC, D. Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics. **Reports on Progress in Physics**, v. 61, n. 9, p. 1267–1324, 1998.

[35] IVANOV, M. et al. General view of ferroelectrics. In: **Magnetic, Ferroelectric, and Multiferroic Metal Oxides.** Elsevier Inc., 2018. p. 5–33.

[36] RAVEZ, J. Ferroelectricity in solid state chemistry. **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry**, v. 3, p. 267–283, 2000.

[37] KUMARI, P. et al. State-of-the-art of lead free ferroelectrics: A critical review. **Advanced Materials Letters**, v. 6, n. 6, p. 453–484, 2015.

[38] DAMJANOVIC, D. Hysteresis in piezoelectric and ferroelectric materials. In: MAYERGOYZ, I.; BERTOTTI, G. **The Science of Hysteresis.** Elsevier Inc., 2006. v. 3p. 337–465.

[39] MESQUITA, A. **Preparação e caracterização de materiais ferroelétricos de composição $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ em escala nanométrica.** 2007. 117 f. Universidade de São Paulo. 2007.

[40] GUERRA, J. DE L. S. **Dispersão dielétrica em materiais ferroelétricos.**

2005. 125 f. Universidade de São Carlos (UFSCar). 2005.

[41] PALNEEDI, H. et al. Status and Perspectives of Multiferroic Magnetolectric Composite Materials and Applications. **Actuators**, v. 5, n. 1, p. 9, 2016.

[42] PERDOMO, C. P. F. **Síntese, sinterização e caracterização de nanocompósitos magnetoelétricos particulados de PZT/Fe-Co**. 2011. 178 f. Universidade Federal de São Carlos. 2011.

[43] ZHENG, T. et al. Science Recent development in lead-free perovskite piezoelectric bulk materials. **Progress in Materials Science**, v. 98, p. 552–624, 2018.

[44] BICHURIN, M. et al. Magnetolectric Interactions in Lead-Based and Lead-Free Composites. **Materials**, v. 4. p. 651–702, 2011.

[45] CHU, Z. et al. Review of multi-layered magnetolectric composite materials and devices applications. **Journal of Physics D: Applied Pshysics**, v. 58, p 1-22, 2018.

[46] PATIL, S. D. et al. Enhanced magnetolectric effect in Metglas/K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃/metglas lead-free ME laminates. **Functional Materials Letters**, v. 10, n. 2, p. 1–5, 2017.

[47] YOUSSEF, G.; LOPEZ, M.; NEWACHECK, S. On the effect of polarization direction on the converse magnetolectric response of multiferroic composite rings. **Smart Materials and Structures**, v. 26, n. 037003, 2017.

[48] JI, X. H. G. H.; CHEN, Y. L. J. K. Large resonance magnetolectric response in Ni (Terfenol-D)/Pb(Zr,Ti)O₃ bilayer laminate composites. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, p. 15252–15257, 2017.

[49] NEWACHECK, S.; YOUSSEF, G. Synthesis and characterization of polarized novel 0 – 3 Terfenol-D / PVDF-TrFE composites. **Composites Part B**, v. 172, p. 97–102, 2019.

[50] BRITO-PEREIRA, R. et al. Magnetolectric response on Terfenol-D/P(VDF-

- TrFE) two-phase composites. **Composites Part B**, v. 120, p. 97–102, 2017.
- [51] PRIYA, S. et al. Recent advancements in magnetoelectric particulate and laminate composites. **Journal of Electroceramics**, v. 19, n. 1, p. 147–164, 2007.
- [52] GAO, M. et al. Magnetoelectricity of CoFe_2O_4 and tetragonal phase BiFeO_3 nanocomposites prepared by pulsed laser deposition. **Scientific Reports**, v. 3, n. June 2017, p. 1–7, 2018.
- [53] WALTHER, T.; ROBERTO, K.; EBBINGHAUS, S. G. Novel magnetoelectric composites of cobalt iron alloy and barium titanate. **Journal of American Ceramic Society**, v.00, p. 1–6, 2017.
- [54] CARVALHO, F. M. **Síntese e caracterização estrutural dielétrica e magnética dos compósitos cerâmicos multifuncionais $(1-x)\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{Nb}_{0,7}\text{Ta}_{0,3}\text{O}_3 - x\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 0,3$)**. 2016. 72 f. Universidade Federal de Goiás. 2016.
- [55] BABU, S. N.; MALKINSKI, L. Large converse magnetoelectric effect multiferroic composites. **Journal of applied physics**, v. 111, n. 07D919, p. 109–112, 2012.
- [56] NA, L. et al. High Curie temperature and enhanced magnetoelectric properties of the laminated. **Nature Publishing Group**, n. September 2016, p. 1–10, 2017.
- [57] SARANGI, S. et al. Frequency and temperature dependence dielectric behavior of barium zirconate titanate nanocrystalline powder obtained by mechanochemical synthesis. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 24, n. 10, p. 4033–4042, 2013.
- [58] ELBASSET, A. et al. Influence of Zr on Structure and Dielectric Behavior of BaTiO_3 Ceramics. **Indian Journal of Science and Technology**, v. 8, n. 13, 2015.
- [59] JIAN, X. D. et al. Large electrocaloric effect in lead-free $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thick film ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 742, p. 165–171, 2018.

- [60] JIAN, X.-D. et al. Direct Measurement of Large Electrocaloric Effect in $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ Ceramics. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 10, n. 5, p. 4801–4807, 2018.
- [61] SREENIVAS PULI, V. et al. Structure, dielectric tunability, thermal stability and diffuse phase transition behavior of lead free BZT-BCT ceramic capacitors. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 74, n. 3, p. 466–475, 2013.
- [62] MOURA, F. et al. Dielectric and ferroelectric characteristics of barium zirconate titanate ceramics prepared from mixed oxide method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 462, n. 1–2, p. 129–134, 2008.
- [63] MAITI, T.; GUO, R.; BHALLA, A. S. Structure-Property Phase Diagram of $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ System. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 6, p. 1769–1780, 2008.
- [64] CAI, W. et al. Microstructure, dielectric and ferroelectric properties of barium zirconate titanate ceramics prepared by microwave sintering. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 25, n. 11, p. 4841–4850, 2014.
- [65] WEYLAND, F. et al. Long term stability of electrocaloric response in barium zirconate titanate. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 2, p. 551–556, 2018.
- [66] KORNPOM, C.; BONGKARN, T. The Effect of Firing Temperatures on Phase Evolution, Microstructure, and Electrical Properties of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ Ceramics Prepared via Combustion Technique. **Materials Science**, v. 20, n. 4, p. 479–484, 2014.
- [67] JHA, P. A.; JHA, A. K. Influence of processing conditions on the grain growth and electrical properties of barium zirconate titanate ferroelectric ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 513, p. 580–585, 2012.
- [68] SEGAL, D. **Chemical synthesis of advanced ceramic materials**. 1 ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1989.
- [69] WIRUNCHIT, S.; CHAROONSUK, T.; VITTAYAKORN, N. Facile

sonochemical synthesis of near spherical barium zirconate titanate ($\text{BaZr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$; BZT); perovskite stability and formation mechanism. **RSC Adv.**, v. 5, n. 48, p. 38061–38074, 2015.

[70] VINOTHINI, V.; SINGH, P.; BALASUBRAMANIAN, M. Synthesis of barium titanate nanopowder using polymeric precursor method. **Ceramics International**, v. 32, n. 2, p. 99–103, 2006.

[71] ZABOTTO, F. L. et al. Grain coarsening and its effects on the properties of magnetoelectric $0.675(\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3)-0.325\text{PbTiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ particulate composites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 676, p. 80–85, 2016.

[72] VERMA, V. K. et al. Origin of enhanced magnetoelectric coupling in $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ multilayers studied by x-ray magnetic circular dichroism. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 89, n. 11, p. 1–7, 2014.

[73] ISMAIL, M. M et al. Structure and Morphology of Nanocrystalline BZT Powders Prepared Using Hydrothermal Method. **Proceeding of the First Scientific Conference on Nanotechnology , Advanced Materials and Their Applications**. 2009.

[74] LEE, H. W. et al. Synthesis and size control of tetragonal barium titanate nanopowders by facile solvothermal method. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 8, p. 2429–2434, 2012.

[75] BAEK, C. et al. Facile hydrothermal synthesis of $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ nanoparticles and their application to a lead-free nanocomposite generator. **RSC Adv.**, v. 7, p. 2851–2856, 2017.

[76] PULI, V. S. et al. Barium zirconate-titanate/barium calcium-titanate ceramics via sol-gel process: Novel high-energy-density capacitors. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 44, n. 39, 2011.

[77] THANACHAYANONT, C. et al. Microstructural investigation of sol-gel BZT powders. **Materials Letters**, v. 82, p. 205–207, 2012.

- [78] GHARIBSHAHIAN, M.; NOURBAKHS, M. S.; MIRZAEI, O. Evaluation of the superparamagnetic and biological properties of microwave assisted synthesized Zn & Cd doped CoFe_2O_4 nanoparticles via Pechini sol-gel method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 85, n. 3, p. 684–692, 2018.
- [79] FERNÁNDEZ, C. P. et al. In situ sol-gel co-synthesis at as low hydrolysis rate and microwave sintering of PZT/ Fe_2CoO_4 magnetoelectric composite ceramics. **Ceramics International**, v. 43, n. 8, p. 5925–5933, 2017.
- [80] BARISON, S. et al. A microwave-assisted sol-gel Pechini method for the synthesis of $\text{BaCe}_{0.65}\text{Zr}_{0.20}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ powders. **Materials Research Bulletin**, v. 45, n. 9, p. 1171–1176, 2010.
- [81] BOLDRINI, S. et al. Influence of microwave-assisted pechini method on $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{3-\sigma}$ ionic conductivity. **Fuel Cells**, v. 12, n. 1, p. 54–60, 2012.
- [82] QUINELATO, A. L. et al. Synthesis of nanocrystalline tetragonal zirconia by a polymeric organometallic method. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 13, n. 7, p. 501–507, 1999.
- [83] AQUINO, F. M. **Síntese, caracterização e cinética da decomposição térmica dos materiais cerâmicos PrMO_3 (M= Ni ou Co)**. 2010. 97 f. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2010.
- [84] BRITO, S. L. M. **Síntese, caracterização e modificação superficial de nano partículas de titanato de bário produzidas pelo método Pechini**. 2009. 158 f. Universidade de São Paulo. 2009.
- [85] CAVALCANTE, L. S. **Ordem-Desordem: Uma Avaliação Estrutural do $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$** . 2009. 132 f. Universidade Federal de São Carlos. 2009.
- [86] MARCOS, P. J. B. **Efeitos de superfície na síntese e estabilização de materiais cerâmicos à base de ZrO_2 sintetizados pelo método Pechini**. 2006. 139 f. Universidade de São Paulo. 2006.
- [87] KUMAR, S.; MESSING, G. L. Synthesis of Barium Titanate by a Basic pH

Pechini Process. **MRS Proceedings**, v. 271, p. 95–100, 1992.

[88] BRITO, S. L.; GOUVÊA, D. Caracterização superficial de nanopartículas de BaTiO₃ preparado pelo método dos precursores poliméricos. **Cerâmica**, v. 56, p. 228–236, 2010.

[89] LEONELLI, C.; KOMARNENI, S. Inorganic Syntheses Assisted by Microwave Heating. **Inorganics**, v. 3, n. 4, p. 388–391, 2015.

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

[91] ZHU, Y.; CHEN, F. Microwave-Assisted Preparation of Inorganic Nanostructures in Liquid Phase. **Chemical Reviews**, 2014.

[92] DE LA HOZ, A.; DÍAZ-ORTIZ, Á.; MORENO, A. Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. **Chemical Society Reviews**, v. 34, n. 2, p. 164–178, 2005.

[93] GAWANDE, M. B. et al. Microwave-assisted chemistry: Synthetic applications for rapid assembly of nanomaterials and organics. **Accounts of Chemical Research**, v. 47, n. 4, p. 1338–1348, 2014.

[94] TOGASHI, M. M.; FERNANDEZ, C. P.; KIMINAMI, R. H. G. A. **Secagem por micro-ondas durante a síntese sol-gel do ZnO**. 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica - Águas de Lindoia. Anais. São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2016

[95] GALWEY, A. K.; BROWN, M. E. **Thermal decomposition of ionic solids**. 1 ed. ed. Amsterdã: Elsevier Science B. V., 1999.

[96] VYAZOVKIN, S. **Isoconversional kinetics of thermally stimulated processes**. 1ª ed. Springer, 2015.

[97] POPESCU, C. Integral method to analyze the kinetics of heterogeneous reactions under non-isothermal conditions A variant on the Ozawa-Flynn-Wall method. **Thermochimica Acta**, v. 285, p. 309–323, 1996.

- [98] VYAZOVKIN, S. Evaluation of Activation Energy of Thermally Stimulated Solid-State Reactions under Arbitrary Variation of Temperature. **Journal of Computational Chemistry**, v. 18, n. 3, p. 393-402, 1997.
- [99] SIMON, P. Isoconversional methods - Fundamentals, meaning and application. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 76, p. 123–132, 2004.
- [100] IOANNOU, M. et al. Solid-state synthesis of Mg₂Si via short-duration ball-milling and low-temperature annealing. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 197, p. 172–180, 2013.
- [101] GORDINA, N. E. et al. The study of the thermal behavior of solid mixtures of metakaolin and sodium hydroxide by isoconversional model-free analyzes. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 110, n. May, p. 297–306, 2017.
- [102] ORTEGA, A. A simple and precise linear integral method for isoconversional data. **Thermochemica Acta**, v. 474, p. 81–86, 2008.
- [103] VYAZOVKIN, S. Modification of the Integral Isoconversional Method to Account for Variation in the Activation Energy. **Journal of Computational Chemistry**, v. 22, n. 2, p. 178–183, 2001.
- [104] SANTOS, S. F. et al. Thermal study of TiO₂-CeO₂ yellow ceramic pigment obtained by the Pechini method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, n. 3, p. 743–746, 2007.
- [105] BROWN, M. E. **Introduction to thermal analysis: Techniques and Applications**. 2 ed. ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2001.
- [106] ZHU, Y.; CHEN, F. Microwave-Assisted Preparation of Inorganic Nanostructures in Liquid Phase. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 12, p. 6462–6555, 2014.
- [107] CILENSE, M. et al. Barium strontium titanate powder obtained by polymeric precursor method. **Materials Characterization**, v. 50, p. 217–221, 2003.

[108] ASHIRI, R. On the solid-state formation of BaTiO₃ nanocrystals from mechanically activated BaCO₃ and TiO₂ powders : Innovative mechanochemical processing, mechanism involved, phase and nanostructure evolutions. **RSC Adv.**, v. 6, p. 17138–17150, 2016.

[109] BRZOZOWSKI, E.; CASTRO, M. S. Synthesis of barium titanate improved by modifications in the kinetics of the solid state reaction. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, p. 2347–2351, 2000.

[110] ASHIRI, R. et al. Low temperature synthesis of carbonate-free barium titanate nanoscale crystals: Toward a generalized strategy of titanate-based perovskite nanocrystals synthesis. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 7, p. 2027–2031, 2014.

[111] AL-NABOULSI, T. et al. Elaboration and characterization of barium titanate powders obtained by th mechanical activation of barium nitrate and titanate oxide, and electrical properties of the ceramics sintered by SPS. **Journal of Ceramic Processing Research**, v. 17, n. 8, p. 870–875, 2016.

[112] OHNO, T. et al. Preparation of barium titanate hollow particle by two-step chemical solution deposition. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 121, n. 1, p. 80–83, 2013.

[113] CHAKRABARTI, N.; MAITI, H. S. Chemical synthesis of barium zirconate titanate powder by an autocombustion technique. **Journal of Materials Chemistry**, v. 6, n. 7, p. 1169, 1996.

[114] WHITTAKER, M. L. et al. Multi-Step Crystallization of Barium Carbonate: Rapid Interconversion of Amorphous and Crystalline Precursors. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 56, n. 50, p. 16028–16031, 2017.

[115] SPEYER, R. F. **Thermal Analysis of Materials**. 1 ed. New York: Marcel Dekker, 1994.

[116] DEAN, J. S. **Lange's Handbook of chemistry**. 14^a ed., New York: McGraw Hill, 1999.

- [117] EUN JEON, J. et al. The effect of pH control on synthesis of Sr doped barium titanate nanopowder by oxalate precipitation method. **Ceramics International**, v. 44, n. 2, p. 1420–1424, 2018.
- [118] DENG, X. L. et al. Barium Zirconium Titanate Powders Prepared by Sol–Gel Method. **Advanced Materials Research**, v. 412, p. 86–89, 2012.
- [119] HENNINGS, D.; MAYR, W. Thermal decomposition of (BaTi) citrates into barium titanate. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 26, n. 4, p. 329–338, 1978.
- [120] JIA, L. et al. Carbonation of Magnesium Silicate Minerals : an Experimental Study. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 82, n. December, p. 1289–1295, 2004.
- [121] HENNINGS, D.; SCHNELL, A.; SIMON, G. Diffuse Ferroelectric Phase Transitions in $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 65, n. 11, p. 539–544, 1982.
- [122] SAHOO, M. P. K. et al. Composition control of magnetoelectric relaxor behavior in multiferroic $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ composites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 657, p. 12–20, 2016.
- [123] REDDY, M. V. et al. Magneto-electric properties of in-situ prepared $x\text{CoFe}_2\text{O}_4-(1-x)(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.10}\text{Ti}_{0.90})\text{O}_3$ particulated composites. **Ceramics International**. v. 42, p. 17827–17833, 2016.
- [124] CERON, D. M. S. **Desenvolvimento de um dilatômetro por micro-ondas e estudo da cinética de sinterização por método não isotérmico de materiais multiferroicos**. 2015. 184 f. Universidade Federal de São Carlos. 2015.
- [125] SASIREKHA, N.; RAJESH, B.; CHEN, Y. Hydrothermal Synthesis of Barium Titanate : Effect of Titania Precursor and Calcination Temperature on Phase Transition. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 6, p. 1868–1875, 2008.
- [126] CORRAL-FLORES, V.; BUENO-BAQUÉS, D.; ZIOLO, R. F. Synthesis and

characterization of novel $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ multiferroic core-shell-type nanostructures. **Acta Materialia**, v. 58, p. 764–769, 2010.

[127] BRITO, S. L. M.; GOUVÊA, D. Obtenção de BaTiO_3 livre de resíduos de carbonato de bário pelo método dos precursores poliméricos. **Cerâmica**, v. 57, p. 338–347, 2011.

[128] SILVA JR., E. **Estudo da relação de ordem-desordem estrutural em nanopartículas de TiO_2** . 2015. 224 f. Universidade Estadual Paulista (UNESP). 2015.

[129] AMORÍN, H. et al. Nanopowders of ferroic oxides for magnetoelectric composites. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, p. 4189–4200, 2011.

[130] WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science**. 2. ed. Nova Iorque: Springer US, 2009.

[131] VILADOT, D. et al. Orientation and phase mapping in the transmission electron microscope using precession-assisted diffraction spot recognition: state-of-the-art results. **Journal of Microscopy**, v. 252, n. 1, p. 23–34, 2013.

[132] ANTUNES, F. C. **Eletrólitos sólidos homogêneos e heterogêneos: obtenção e caracterização visando aplicação em células a combustível de temperatura intermediária**. 2016. 218 f. Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). 2016.

[133] NEGI, N. S. et al. Structural, multiferroic, dielectric and magnetoelectric properties of $(1-x)\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_3\text{-}(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ lead-free composites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, n. x, p. 0–25, 2017.

[134] SAHOO, M. P. K. et al. Composition control of magnetoelectric relaxor behavior in multiferroic $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ composites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 657, p. 12–20, 2016.

[135] CHAUDHURI, A.; MANDAL, K. Journal of Magnetism and Magnetic Materials Large magnetoelectric properties in $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{:BaTiO}_3$ core – shell nanocomposites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 377, p.

441–445, 2015.

[136] CAPARROS, S. F. M. C. M. C. C. Effect of filler size and concentration on the structure and properties of poly(vinylidene fluoride)/BaTiO₃ nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 3, p. 1378–1388, 2012.

[137] COSTA, M. H. C. **Coercividade de nanopartículas de CoFe₂O₄ dispersas em uma matriz de SiO₂**. 2015. 64 f. Universidade Federal de Sergipe. 2015.

[138] COSTA, L. J. D. **Dependência da anisotropia magnética efetiva em função da temperatura e concentração de níquel de amostras nanoparticuladas de Ni_xCo_{1-x}Fe₂O₄**. 2018. 89 f. Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). 2018.

[139] SINGH, A. et al. Enhanced electrical and magnetic properties in BZT/NFO multiferroic ceramics derived by MARH. **Journal of Materials Science: Materials in Eletronics**. 2018.

[140] PAUL, J. P. et al. Synthesis, characterization, and magneto-electric properties of (1-x)BCZT- xCFO ceramic particulate composites. **International journal of applied ceramic technology**, v. 14, p. 200–210, 2017.

[141] STARUCH, M. et al. Structural and Magnetic Properties of CoFe₂O₄ and Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ Nanoparticles for the Magnetoelectric Composite Films. **Integrated Ferroelectrics**, v. 131, p. 102–109, 2011.