

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE MECÂNICA  
CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

EVERTON FERNANDO REIS DA SILVA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÕES DO BaTiO<sub>3</sub> OBTIDO PELO  
PROCESSO HIDROTÉRMICO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CORNÉLIO PROCÓPIO

2016

EVERTON FERNANDO REIS DA SILVA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÕES DO BaTiO<sub>3</sub> OBTIDO PELO  
PROCESSO HIDROTÉRMICO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina Trabalho de Conclusão de Curso, do curso de Engenharia Mecânica do Departamento Acadêmico de Mecânica – DAMEC – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel.

Orientador: Prof. Dr. Yuri Vinicius Bruschi de Santana

CORNÉLIO PROCÓPIO

2016



**Universidade Tecnológica Federal do Paraná**  
**Campus Cornélio Procópio**  
**Departamento Acadêmico de Mecânica**  
**Curso de Engenharia Mecânica**



## **FOLHA DE APROVAÇÃO**

**Everton Fernando Reis da Silva**

**Síntese e caracterizações do BaTiO<sub>3</sub> obtido pelo processo hidrotérmico assistido por micro-ondas.**

Trabalho de conclusão de curso apresentado às 18:00hs do dia 16/11/2016 como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheiro Mecânico no programa de Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. O candidato foi arguido pela Banca Avaliadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Avaliadora considerou o trabalho aprovado.

---

Prof(a). Dr(a). Yuri Vinicius Bruschi de Santana - Presidente (Orientador)

---

Prof(a). Dr(a). Ricardo Augusto Mascarello Gotardo - (Membro)

---

Prof(a). Dr(a). Joao Roberto Sartori Moreno - (Membro)

---

Prof(a). Dr(a). Carlos Elias da Silva Junior - (Membro)

A folha de aprovação assinada encontra-se na coordenação do curso.

Dedico este trabalho à minha família.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Yuri Vinicius Bruschi de Santana pela orientação.

Ao Prof. Dr. Ricardo Augusto Mascarello Gotardo pela oportunidade concedida a minha primeira iniciação científica.

Ao departamento acadêmico de mecânica e professores desta instituição.

Aos meus colegas de sala, república e intercâmbio.

Aos meus familiares, em especial meus pais, pelo apoio e confiança.

A minha namorada Lorena, pela paciência e companheirismo.

Aos meus amigos Ademir Carlos Blanco, Francesco Curioni e Maria Aparecida Ribeiro Curioni.

Enfim, a todos os que por algum motivo contribuíram nessa jornada.

## RESUMO

SILVA, Everton Fernando R. da. **Síntese e caracterizações do BaTiO<sub>3</sub> obtido pelo processo hidrotérmico assistido por micro-ondas.** 2016. 48 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Engenharia Mecânica. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Cornélio Procópio, 2016.

O presente trabalho visa a síntese de micro ou nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub> (titanato de bário) através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas. O BaTiO<sub>3</sub> é uma perovskita do tipo ABO<sub>3</sub>, de estrutura tetragonal em temperatura ambiente e é também conhecido por suas excelentes propriedades dielétricas, ferroelétricas e piezoelétricas, sendo utilizado em capacitores dielétricos, sensores, atuadores e detectores de som. Soluções aquosas preparadas com tetraisopropanolato de titânio (titânio(IV) isopropóxido) (C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>TiO<sub>4</sub>), acetato de bário (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>BaO<sub>4</sub>) ou cloreto de bário (BaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) e hidróxido de potássio (KOH) ou hidróxido de sódio (NaOH), foram aquecidas em um forno micro-ondas convencional, adaptado a um controlador de temperatura. O material cerâmico foi caracterizado a partir de medidas de difratometria de raios X. A identificação de fase foi realizada a partir da indexação dos picos dos difratogramas com fichas do banco de dados internacional JCPDS e indicaram a formação de estrutura cristalina do tipo perovskita, de simetria cúbica, grupo espacial *Pm-3m* com fase secundária de carbonato de bário. Foram estimados valores do parâmetro de rede “a” a partir das relações entre a lei de Bragg e índices de Müller. Os valores de parâmetros de rede “a” foram próximos aos da literatura para todas as amostras, porém sem nenhuma relação linear com a temperatura de síntese (140 °C e 160 °C), bases (KOH e NaOH) ou fontes de bário (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>BaO<sub>4</sub> e BaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O). Pela equação de Scherrer foi possível observar a formação de cristalitos de maneira não linear com relação a temperatura de síntese (140 °C e 160 °C) ou base utilizada (KOH e NaOH). A única relação que pode ser observada é a faixa de tamanho de cristalito em relação as bases (KOH e NaOH). A amostra de maior rendimento dentre as demais (BT\_2.2) foi sintetizada com cloreto de bário (BaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) em meio básico de hidróxido de potássio (KOH) a 160 °C.

**Palavras-chave:** Titanato de bário. Método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Difração de raios X.

## ABSTRACT

SILVA, Everton Fernando R. da. **Synthesis and characterization of BaTiO<sub>3</sub> obtained by microwave-assisted hydrothermal process.** 2016. 48 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Engenharia Mecânica. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Cornélio Procópio, 2016.

The present work aims the synthesis of micro or nanoparticles of BaTiO<sub>3</sub> (barium titanate) through the microwave-assisted hydrothermal method. The BaTiO<sub>3</sub> is a ABO<sub>3</sub> perovskite, tetragonal structure at room temperature and is also known for its excellent dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties, being used in dielectric capacitors, sensors, actuators and sound detectors. Aqueous solutions prepared with tetraisopropyl orthotitanate (titanium(IV) isopropoxide) (C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>TiO<sub>4</sub>), barium acetate (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>BaO<sub>4</sub>) or barium chloride (BaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O), and potassium hydroxide (KOH) or sodium hydroxide (NaOH) were heated in a microwave oven, adapted to a temperature controller. The ceramic material was characterized from measurements of X-ray diffraction. The phase identification was carried from the indexation of the diffraction peaks with tokens international database JCPDS and indicated the formation of crystal structure of perovskite, symmetry cubic, *Pm-3m* space group with secondary barium carbonate phase. Network parameter values were estimated "a" from the relationship between the Bragg's law and Müller indexes. The values of the network parameters "a" were close to those of the literature for all the samples, but without any linear relation with respect to the synthesis temperature (140 °C and 160 °C), bases (KOH and NaOH) or barium sources (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>BaO<sub>4</sub> and BaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O). By the Scherrer's equation it was possible to observe the formation of crystallites in a non-linear way with respect to the synthesis temperature (140 °C and 160 °C) or base used (KOH and NaOH). The only relation that can be observed is the range of crystallite size relative to the bases (KOH and NaOH). The highest yield sample among the others (BT\_2.2) was synthesized with barium chloride (BaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) in basic potassium hydroxide (KOH) medium at 160 °C.

**Keywords:** Barium titanate. Hydrothermal microwave method. X-ray diffraction.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – REPRESENTAÇÃO DA CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS COM AUXÍLIO DE UM TETRAEDRO.....	16
FIGURA 2 – O EMPILHAMENTO DE UM PLANO COMPACTO (EM AZUL) DE ESFERA (ÂNIONS) SOBRE OUTRO (ESFERAS EM VERMELHO); AS GEOMETRIAS DAS POSIÇÕES TETRAÉDRICAS E OCTAÉDRICAS ENTRE OS PLANOS ESTÃO DESTACADAS. ....	20
FIGURA 3 – EXEMPLOS DE ESTRUTURAS CRISTALINAS DAS CERÂMICAS. ESTRUTURA CRISTALINA (A) DO SAL DE ROCHELLE (CLORETO DE SÓDIO), (B) DA ESFARELITA (BLENDA DE ZINCO) E (C) DA PEROVSKITA (TITANATO DE BÁRIO).....	21
FIGURA 4 – POSSÍVEL COMBINAÇÃO DE ELEMENTOS QUE PODEM OCUPAR SÍTIOS NA GRADE CRISTALINA PEROVSKITA. ....	22
FIGURA 5 – ESTRUTURA PEROVSKITA DO BaTiO <sub>3</sub> (A) EM PROJEÇÃO ISOMÉTRICA E (B) SE NOTA O DESLOCAMENTO ENTRE OS ÍONS Ti <sup>4+</sup> E O <sup>2-</sup> .....	24
FIGURA 6 – FASES POLIMÓRFICAS RELACIONADAS COM A ESTRUTURA PEROVSKITA CÚBICA PARA O BaTiO <sub>3</sub> . ....	25
FIGURA 7 – FLUXOGRAMA GENÉRICO DO MÉTODO DE SÍNTESE HIDROTÉRMICA CONVENCIONAL E HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS PARA O BaTiO <sub>3</sub> . ....	29
FIGURA 8 – DESCRIÇÃO ESQUEMÁTICA DO SISTEMA HIDROTÉRMICO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS. ....	31
FIGURA 9 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X POR PLANOS DE ÁTOMOS (A-A' E B-B')..	33
FIGURA 10 – REPRESENTAÇÃO DE UM PICO DE DIFRAÇÃO, BEM COMO A MÁXIMA INTENSIDADE E A LARGURA DE MEIA ALTURA (FWHM). ....	35
FIGURA 11 – RESULTADOS DE DRX DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS COM CLORETO DE BÁRIO.....	37
FIGURA 12 – RESULTADOS DE DRX DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS COM ACETATO DE BÁRIO.....	38



## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – NÚMEROS DE COORDENAÇÃO E GEOMETRIAS PARA VÁRIAS RAZÕES ENTRE OS RAIOS DO CÁTION E DO ÂNION ( $r_c/r_a$ ). .....	19
TABELA 2 – ALGUMAS ESTRUTURAS CRISTALINAS CERÂMICAS. ....	20
TABELA 3 – COMPARAÇÃO ENTRE TÉCNICAS DE OBTENÇÃO DO BaTiO <sub>3</sub> . ....	26
TABELA 4 – REAGENTES UTILIZADOS NA SÍNTESE DO BaTiO <sub>3</sub> . ....	30
TABELA 5 – DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS. ....	32
TABELA 6 – PADRÕES INDEXADOS PARA A IDENTIFICAÇÃO DAS FASES DAS AMOSTRAS. ....	38
TABELA 7 – VALORES ESTIMADOS PARA O PARÂMETRO DE REDE “a” DAS AMOSTRAS DE BaTiO <sub>3</sub> . ....	40
TABELA 8 – VALORES ESTIMADOS PARA O TAMANHO DO CRISTALITO ( $t_c$ ) MÉDIO DAS AMOSTRAS DE BaTiO <sub>3</sub> . ....	40
TABELA 9 – RENDIMENTO DA SÍNTESE DAS AMOSTRAS. ....	41

## LISTA DE SIGLAS

BT	Titanato de bário
CFC	Cúbica de face centrada
DRX	Difração de raios X
FWHM	Largura de meia altura ( <i>Full Width at Half Maximum</i> )
HC	Hexagonal compacta
JCPDS	<i>Joint Committee of Powders Diffraction Studies</i>
LA	Largura de meia altura do pico da amostra
LP	Largura de meia altura do pico de uma amostra padrão
SHC	Síntese hidrotérmica convencional
SHM	Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas

## LISTA DE SÍMBOLOS

$r_a$	Raio iônico dos ânions
$r_c$	Raio iônico dos cátions
$r_A$	Raio do íon A
$r_B$	Raio do íon B
$r_X$	Raio do íon X
$t$	Fator de tolerância da estrutura perovskita
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
nm	Nanômetro (1 nm = $10^{-9}$ m)
$\mu\text{m}$	Micrômetro (1 $\mu\text{m}$ = $10^{-6}$ m)
mol	Aproximadamente $6,023 \times 10^{23}$ moléculas de uma dada substância
mL	Mililitro (1 mL = $10^{-3}$ L)
mol/L	Mol por litro
pH	Potencial hidrogeniônico
MPa	Megapascal (1 MPa = $10^6$ Pa)
atm	Atmosfera (1 atm = 101.325 Pa)
GHz	Gigahertz (1 GHz = $10^9$ Hz)
kW	Kilowatt (1 kW = $10^3$ W)
$^{\circ}\text{C}/\text{min}$	Graus Celsius por minuto
$2d$	2 vezes a distância interplanar do cristal
$\theta$	Ângulo de incidência
$n$	Ordem da interferência (número inteiro)
$\lambda$	Comprimento de onda de radiação
$\epsilon_{1/2}$	Largura de meia altura
$tc$	Tamanho de cristalito ou de partícula

Å	Angstrom ( $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ )
g	Gramma ( $1 \text{ g} = 10^{-3} \text{ kg}$ )
η	Rendimento

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
1.1 OBJETIVOS .....	17
1.1.1 Objetivo geral .....	17
1.1.2 Objetivos específicos.....	17
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>18</b>
2.1 ESTRUTURA CRISTALINA DAS CERÂMICAS .....	18
2.2 ESTRUTURA PEROVSKITA.....	21
2.3 TITANATO DE BÁRIO.....	23
2.4 MÉTODOS DE SÍNTESE DO TITANATO DE BÁRIO .....	25
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>30</b>
3.1 PREPARAÇÃO DOS REAGENTES.....	30
3.2 MÉTODO HIDROTÉRMICO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS (SHM).....	31
3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) .....	33
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>37</b>
<b>5 CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>42</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>44</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, as tecnologias se tornaram parte essencial do cotidiano do ser humano, oferecendo amplos benefícios para a realização de suas tarefas diárias, bem como, para o seu entretenimento em momentos de lazer. Esse avanço pode ser observado desde os equipamentos eletrônicos utilizados no dia a dia, computadores, televisores entre outros, até os modernos e sofisticados sistemas eletrônicos empregados nas indústrias médicas, automobilísticas e aeroespaciais (SCZANCOSKI, 2011; SANTANA, 2013). O desenvolvimento de tecnologias capazes de trazer um conforto a nossa existência está intensamente associado a acessibilidade a determinados materiais. O avanço dos estudos na área de Materiais traz a possibilidade de manipular materiais e avaliar novas viabilidades de aplicações (BARRA, 2013).

Os estudos sobre cerâmicas avançadas, por exemplo, já fazem parte do cotidiano e são os principais responsáveis pela remoção de muitas das barreiras tecnológicas que permitiram atingir o estágio atual de desenvolvimento da sociedade. Estas cerâmicas desempenham um papel fundamental na miniaturização de componentes funcionais importantes para o desenvolvimento industrial. Remover barreiras tecnológicas significa abrir nosso caminho rumo a um futuro, onde as oportunidades se multiplicam e o conhecimento se torna um benefício cada vez mais acessível a todos (SOUZA, 2011).

Grande progresso tem ocorrido na área de materiais cerâmicos em especialidades que até algum tempo atrás eram menos valorizadas, como no método de processamento dos pós, na modificação e entendimento de suas superfícies. Isso se deve, em grande parte, pelo enorme desenvolvimento e interesse de nanomateriais. Nanomateriais cerâmicos são geralmente materiais particulados coloidais com grande área de superfície específica que intensificam os efeitos das interfaces tanto no uso, como nas aplicações e processos de fabricação. Encontram-se efeitos das interfaces na preparação de dispersões, na estabilidade de fases, na sinterização bem como na própria estabilidade do crescimento das partículas, o que permite fabricar partículas de tamanho muito reduzido (BRITO, 2009).

É importante ressaltar que em escalas nanométricas os materiais mudam algumas de suas propriedades. A energia de superfície das nanopartículas, por

exemplo, difere daquelas dos sólidos. A forma, o ponto de fusão e a estrutura de bandas também são geralmente afetadas à medida que ela vai atingindo escala nanométrica. Em suma, os materiais nanoestruturados apresentam propriedades com comportamento quântico que diferem drasticamente daquelas apresentadas pelo mesmo material de mesma composição química em escalas maiores (SOUZA, 2011).

O desempenho de componentes cerâmicos é fortemente influenciado pelas características dos precursores utilizados. A pureza, a composição química, o tamanho de partículas, a porosidade e a distribuição de seus tamanhos afetam fortemente os processos de prensagem e sinterização e conseqüentemente as propriedades finais dos dispositivos (PEREIRA, 2004). Incrementar propriedades é de importância estratégica para as grandes companhias da área de eletrônicos, devido à crescente demanda de gerar novas tecnologias e de aumentar a eficiência de dispositivos ou de equipamentos que possam suprir as necessidades da sociedade moderna (TRANQUILIN, 2013).

A preparação de materiais por novas rotas pode acarretar na descoberta de características morfológicas distintas, que podem interagir e mudar as propriedades desses materiais. O estudo de novas rotas de preparação e processamento pode acarretar em uma redução na temperatura e no tempo de processamento, quando comparados com métodos convencionais. Para a obtenção de materiais cerâmicos, suas sínteses, normalmente envolvem tratamentos térmicos em temperaturas elevadas (MARQUES et al., 2005; THONGTEM; PHURUANGRAT; THONGTEM, 2008).

Uma das possibilidades que pode ser utilizada é a rota de síntese em solução, que tem se mostrado um caminho adequado para a fabricação de materiais cerâmicos avançados com formas e tamanhos desejados (YU, 2001). Desse modo, o método de síntese hidrotérmica tem se mostrado uma rota potencialmente atrativa para a produção de pós cerâmicos. Nos últimos anos o processo hidrotérmico para a síntese de materiais tem chamado atenção devido, principalmente, a sua versatilidade e baixo consumo de energia (DAWSON, 1988).

Em suma a figura 1 apresenta um tetraedro no qual é possível observar a interdependência das variáveis no desempenho dos materiais. O método de síntese e processamento dado a um material irá influenciar diretamente na organização de sua estrutura cristalográfica e composição. Essa, por sua vez refletirá sobre suas propriedades, delimitando o seu desempenho e aplicação.

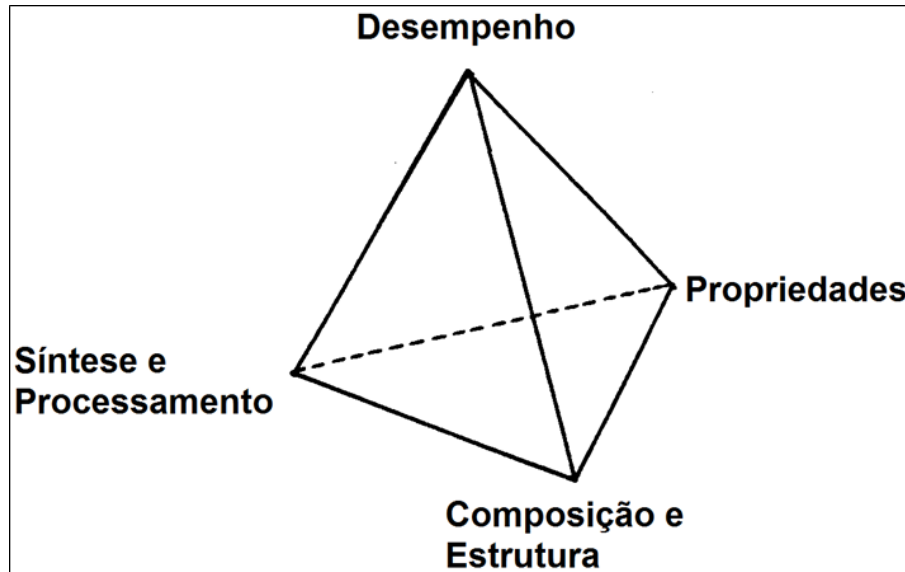


Figura 1 – Representação da Ciência e Engenharia de Materiais com auxílio de um tetraedro.

Fonte: Padilha (2000, p. 31).

O titanato de bário é um material muito utilizado na indústria eletrônica sendo uma das principais dificuldades de seu processamento a presença de impurezas e fases indesejadas oriundas da sua síntese. Em geral, pode-se destacar como principal impureza o carbonato de bário. A presença dessa fase secundária pode ser determinante nas características de controle de processamento e propriedades do produto obtido. Considerando em particular que qualquer impureza presente no material pode alterar as propriedades reológicas, trazer mudanças na estabilidade e nas forças atuantes no material, promover aglomeração e reduzir assim a máxima fração de sólido, gerando baixa densidade de corpos e dificultando o controle do processo (HÉRARD; FAIVRE; LEMAÎTRE, 1995).

A sinterização do titanato de bário, por exemplo, é outra etapa que pode ser afetada, pois alterações na porosidade do produto final e ainda, mudança de tamanho de grãos com variações na energia de superfície, afetam a reprodutibilidade das características elétricas, comprometendo-o (BRITO, 2009). De fato, as propriedades físicas e químicas desses materiais podem ser governadas ou modificadas por diversos fatores, porém, a literatura carece de explicações mais contundentes sobre a influência desses fatores morfológicos e estruturais nas propriedades finais dos materiais. Compreender esses conceitos pode significar mais um pequeno passo no caminho do conhecimento científico ou contribuir para o desenvolvimento das futuras gerações de dispositivos.



## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

O presente trabalho visa à síntese do titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) obtido pelo processo hidrotérmico assistido por micro-ondas.

### 1.1.2 Objetivos específicos

Como objetivos específicos, pode-se citar:

- a) Estudo detalhado da estrutura cristalina do  $\text{BaTiO}_3$ ;
- b) Compreender o método de síntese;
- c) Síntese do material pelo processo hidrotérmico assistido por micro-ondas;
- d) Caracterizações do  $\text{BaTiO}_3$ .

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesse capítulo são apresentados de forma resumida uma revisão bibliográfica que serviu como base para a compreensão do trabalho realizado, além de uma breve revisão dos trabalhos reportados na literatura quanto ao estudo de sistemas que são a base do trabalho.

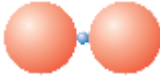
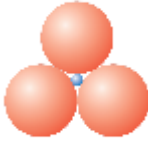
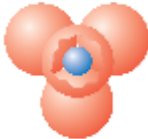
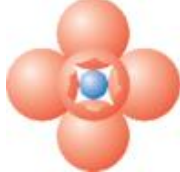

### 2.1 ESTRUTURA CRISTALINA DAS CERÂMICAS

A estrutura cristalina de um sólido é a designação dada da forma de como os átomos, moléculas ou íons estão espacialmente ordenados. Esse espaço é delimitado por arranjos de átomos, que definem a estrutura básica de um cristal. O cristal de um elemento ou de um composto é constituído de unidades regularmente repetidas em curta, média e longa distância (SHRIVER; ATKINS, 2003).

Todo material cerâmico apresenta um arranjo coordenado de átomos. Tais arranjos variam desde modelos cristalinos altamente repetitivos até materiais amorfos e vítreos, com coordenação somente com o átomo mais próximo. As cerâmicas são compostas por elementos metálicos e não metálicos, onde a ligação atômica nesses materiais varia desde puramente iônica até totalmente covalente (VAN VLACK, 1973).

Nas cerâmicas, a estrutura cristalográfica é influenciada por duas características dos íons: o cristal deve ser eletricamente neutro, ou seja, todas as cargas positivas dos cátions devem ser contrabalançadas por um número igual de cargas negativas dos ânions e o tamanho dos raios iônicos determinam o número de coordenação e geometrias a partir da relação entre o raio iônico do cátion ( $r_c$ ) e o raio iônico do ânion ( $r_a$ ) ( $r_c/r_a$ ). A tabela 1 apresenta o número de coordenação e geometrias entre os raios do cátion e do ânion (CALLISTER; RETHWISCH, 2009; PADILHA, 2000).

**Tabela 1 – Números de coordenação e geometrias para várias razões entre os raios do cátion e do ânion ( $r_c/r_a$ ).**

Número de coordenação	Razão entre raios Cátion-Ânion	Geometria da coordenação
2	<0,155	
3	0,155-0,225	
4	0,225-0,414	
6	0,414-0,732	
8	0,732-1,0	

Fonte: Adaptado de Callister; Rethwisch (2009, p. 455).

Nas cerâmicas cristalinas a estrutura é fundamentada no empacotamento de pelo menos um de seus constituintes atômicos e são baseadas nas redes HC (hexagonal compacta) ou CFC (cúbica de face centrada). As duas estruturas compactas são formadas por camadas sequenciais de átomos e dependendo de como essas camadas são superpostas, ocorre a formação de interstícios que serão preenchidos pelos cátions. Existem dois tipos diferentes de posições intersticiais: posição tetraédrica constituída por quatro átomos, onde três deles estão em um mesmo plano e um único átomo em um plano adjacente e a posição octaédrica, que envolve seis íons, três em cada um dos planos. Dessa forma, os números de coordenação para os cátions que estão preenchendo as posições tetraédricas e octaédricas são 4 e 6, respectivamente (CALLISTER; RETHWISCH, 2009). A figura 2 apresenta as posições intersticiais tetraédricas e octaédricas.

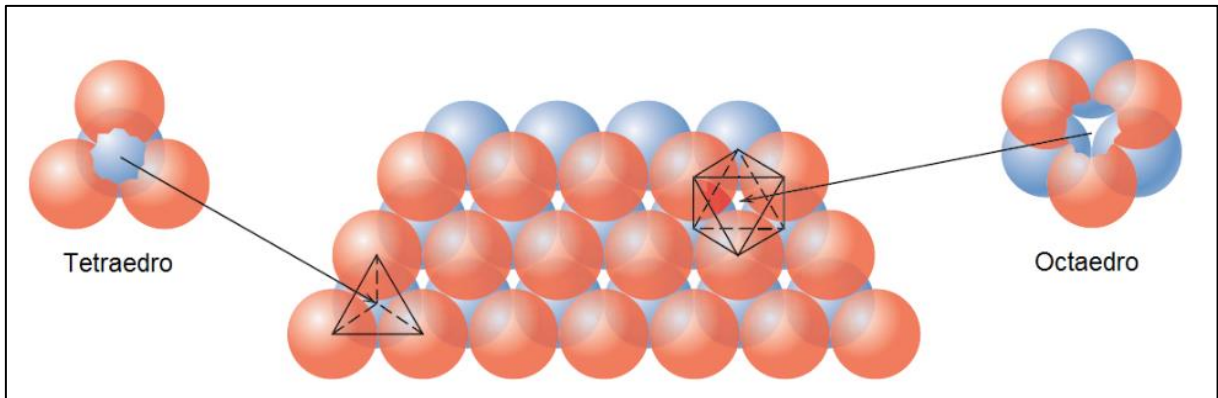


Figura 2 – O empilhamento de um plano compacto (em azul) de esfera (ânions) sobre outro (esferas em vermelho); as geometrias das posições tetraédricas e octaédricas entre os planos estão destacadas.

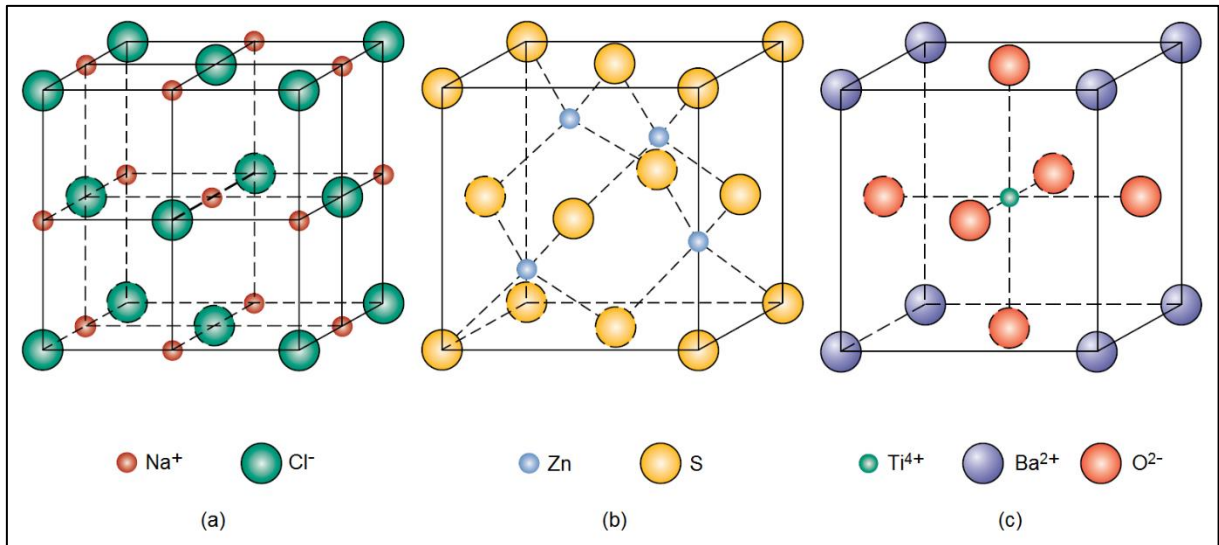
Fonte: Adaptado de Callister; Rethwisch (2009, p. 461).

Como exemplo, tem-se a estrutura sal de rochelle, que é uma rede CFC com todos os seus sítios octogonais ocupados por cátions. Outra estrutura CFC com todos os sítios tetragonais ocupados é a antifluorita. A estrutura esfarelita tem apenas metade dos sítios de sua rede CFC ocupados. A perovskita é uma estrutura baseada em uma rede CFC, formada por cátions e ânions. A tabela 2 mostra a relação das principais estruturas e algumas delas são exemplificadas na figura 2 (GOTARDO, 2008).

Tabela 2 – Algumas estruturas cristalinas cerâmicas.

Nome da estrutura	Tipo da estrutura	Empacotamento dos ânions	Número de coordenação		Exemplos
			Cátion (A, B)	Ânion (X)	
Sal de rochelle	AX	CFC	6	6	NaCl, KCl, LiF, KBr, MgO
Esfarelita	AX	CFC	4	4	ZnS, SiC, BN, CaAs, CdS, InSb
Wurtzita	AX	HC	4	4	ZnO, ZnS, AlN, SiC, BeO
Antifluorita	A <sub>2</sub> X	CFC	4	8	Li <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O, Rb <sub>2</sub> O
Rutilo	AX <sub>2</sub>	HC distorcida	6	3	TiO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> , GeO <sub>2</sub> , MnO <sub>2</sub> , VO <sub>2</sub> , NbO <sub>2</sub>
Coríndon	A <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	HC	6	4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Perovskita	ABX <sub>3</sub>	A e X formam a rede CFC	12, 6	6	CaTiO <sub>3</sub> , BaTiO <sub>3</sub> , PbTiO <sub>3</sub> , BiFeO <sub>3</sub>

Fonte: Adaptado de Gotardo (2008, p. 18).



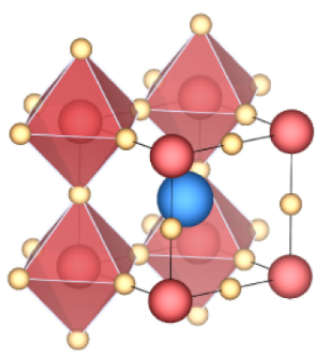
**Figura 3 – Exemplos de estruturas cristalinas das cerâmicas. Estrutura cristalina (a) do sal de rochelle (cloreto de sódio), (b) da esfarelita (blenda de zinco) e (c) da perovskita (titanato de bário).**

Fonte: Adaptado de Callister; Rethwisch (2009, p. 457-458).

## 2.2 ESTRUTURA PEROVSKITA

O termo perovskita é originário de um mineral relativamente raro na natureza, o titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ) e é utilizado para designar um grupo de cristais que apresentam essa mesma estrutura cristalina. Como materiais cerâmicos, a família mais geral das perovskitas é constituída de elementos metálicos e não-metálicos, tendo uma fórmula ideal descrita pela estequiometria  $\text{ABX}_3$  e estrutura protótipo cúbica, ou seja, estrutura de maior simetria, formada pelos elementos A, B e X na proporção 1:1:3. Os átomos A e B são cátions, no qual o átomo A é o maior deles e pode ser um íon terra-rara, metal alcalino, alcalino terroso ou qualquer íon maior que se ajuste num sítio de coordenação 12. O íon B pode ser constituído por um número ainda maior de elementos, cerca da metade da tabela periódica, inclusive os metais de transição 3d, 4d ou 5d, os quais ocupam sítios octaédricos. O átomo X, por sua vez, pode ser um membro da família dos halogênios, como flúor, cloro, bromo ou oxigênio (CHIANG; BIRNIE; KINGERY, 1997; JUNQUEIRA, 2004). A figura 4 ilustra as possíveis combinações de elementos que podem ocupar sítios na grade cristalina da perovskita.

**ABX<sub>3</sub>**



IA	H	IIA											III	IV	V	VI	VII	VIII	He
I	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
II	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
III	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
IV	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
V	Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
VI	Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt										
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Figura 4 – Possível combinação de elementos que podem ocupar sítios na grade cristalina perovskita.

Fonte: Adaptado de Rondinelli; Fennie (2012).

As estruturas perovskitas podem sofrer distorções devido às diferenças nos tamanhos dos raios iônicos, provocando deformação na rede que variam da simetria cúbica para ortorrômbica ou romboédrica. São justamente estas deformações as responsáveis pelas diversas propriedades apresentadas pelos materiais com estrutura perovskita. Em geral, a estrutura é formada se o fator de tolerância  $t$  estiver entre 0,8 e 1,0, que pode ser expresso pela equação 1 (GOLDSCHMIDT, 1958):

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(r_A + r_X)}{r_B + r_X} \quad (1)$$

onde  $r$  é o raio dos íons A, B e X.

Este fator possui valor unitário para íons de tamanho ideal numa estrutura cúbica. Para raios iônicos que divergem do ideal, o fator de tolerância  $t$  se torna diferente da unidade, provocando alterações para a estrutura romboédrica ou para a ortorrômbica. Se  $t$  tem valor próximo da unidade, pode haver uma leve distorção para a estrutura romboédrica devido a uma rotação do octaedro  $BX_6$ , enquanto para valores mais afastados da unidade surge uma estrutura ortorrômbica (JUNQUEIRA, 2004; SOUZA, 2009).

Nas diversas aplicações possíveis das perovskitas, pode-se citar detectores de infravermelho, displays sólidos, sensores piro e piezelétricos, memórias não voláteis, memórias de acesso dinâmico randômico, equipamentos para micro-ondas, equipamentos eletro-ópticos e ópticos integrados (LINES; GLASS, 1977; PARKER; TASCH, 1990; LIN et al., 2009). Também podem ser empregados na obtenção de aparatos óptico-eletrônicos aplicáveis no desenvolvimento de diodos emissores de luz ou diodos lasers (MILANEZ, 2009).

### 2.3 TITANATO DE BÁRIO

O titanato de bário ( $BaTiO_3$ ) é um dos materiais mais conhecidos e amplamente utilizados devido à suas excelentes propriedades dielétricas, ferroelétricas e piezoelétricas (JOSHI et al., 2012). Foi o primeiro material cerâmico com propriedades ferroelétricas descoberto por volta dos anos 40 e tem sido usado como material base em uma série de aplicações, principalmente na área de eletro-cerâmica (MOULSON; HERBERT, 2003; BUCHANAN, 2004). Dentre suas aplicações se destacam, por exemplo, a utilização em capacitores dielétricos, transdutores, sensores, atuadores e detectores de som (SAHOO; PANDA, 2012).

A ferroeletricidade do  $BaTiO_3$  é proveniente de sua estrutura cristalina e está diretamente relacionada com a microestrutura como: tamanho e distribuição de grãos, densidade, porosidade, tamanho e distribuição de poros, impurezas e outros (BRITO, 2009). Esse material apresenta uma estrutura perovskita do tipo  $ABO_3$  que pode ser considerada genericamente como uma estrutura CFC formadas pelo Ba (bário) e O (oxigênio). Acima de  $120\text{ }^\circ\text{C}$  o  $BaTiO_3$  denota simetria cúbica e comportamento paraelétrico, com íons de  $Ba^{2+}$  ocupando as posições do vértice do

cubo, íons de  $O^{2-}$  ocupando os centros das faces, um íon de  $Ti^{4+}$  no centro da célula e esse, possui somente oxigênios como átomos adjacentes (VAN VLACK, 2000).

Em temperatura ambiente, esse material passa de uma estrutura cúbica para uma tetragonal, onde o íon de  $Ti^{4+}$  pode escolher até duas posições. Como nenhuma das posições está no centro da célula unitária, o centro de cargas positivas não coincide com o das cargas negativas, formando um dipolo elétrico (VAN VLACK, 2000). A figura 5 exibe a estrutura cristalina do  $BaTiO_3$  com simetria tetragonal.

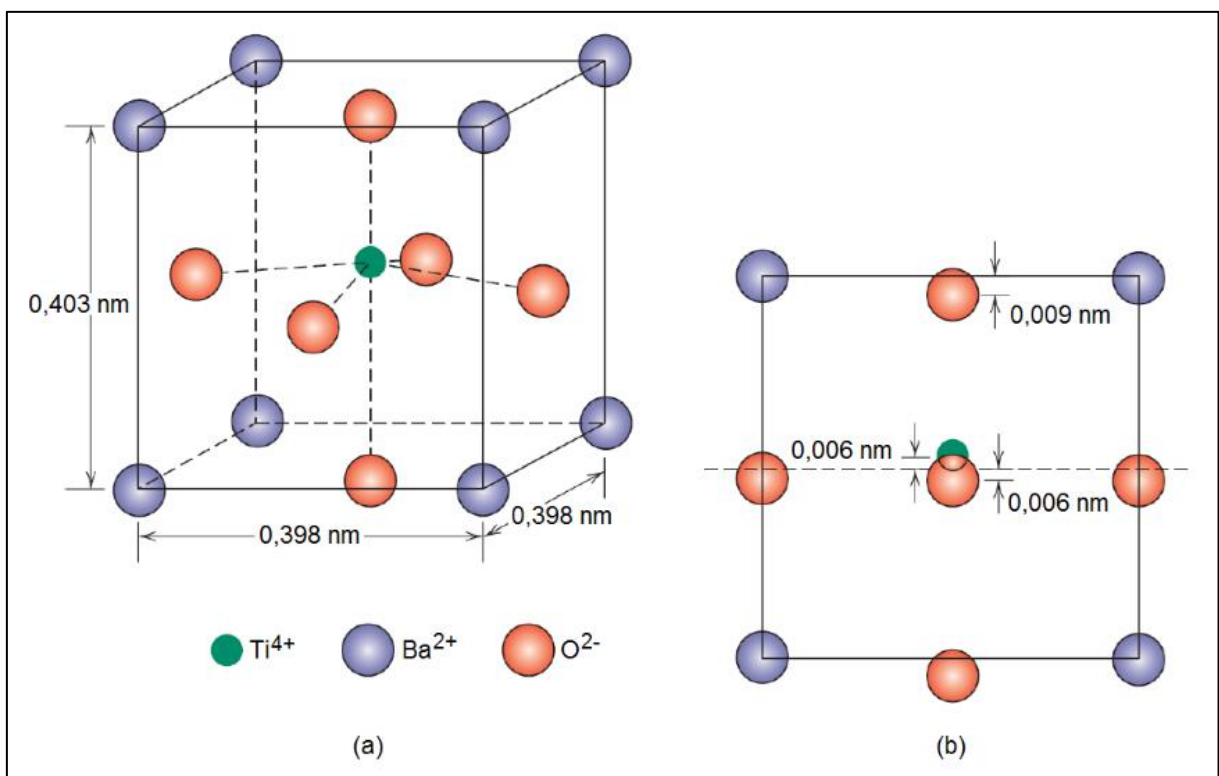


Figura 5 – Estrutura perovskita do  $BaTiO_3$  (a) em projeção isométrica e (b) se nota o deslocamento entre os íons  $Ti^{4+}$  e  $O^{2-}$ .

Fonte: Adaptado de Callister; Rethwisch (2009, p. 766).

O  $BaTiO_3$  apresenta ainda outras diferentes estruturas cristalográficas, que frequentemente apresentam propriedades dielétricas distintas. Três fases de transição são possíveis neste material, de acordo com a temperatura: de romboédrica para ortorrômbica em  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , de ortorrômbica para tetragonal em  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  e de tetragonal para cúbica em  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  (PRADO et al., 2016). A figura 6 indica as possíveis direções cristalográficas do titanato de bário.



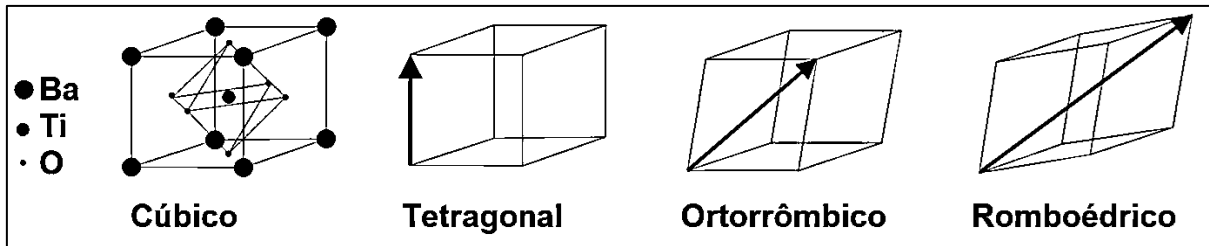


Figura 6 – Fases polimórficas relacionadas com a estrutura perovskita cúbica para o BaTiO<sub>3</sub>.  
Fonte: Adaptado de Kwei et al. (1993).

Vários autores têm estudado a transição de fase para o BaTiO<sub>3</sub> e um fator comum demonstrado é a dependência com o tamanho de partícula primária ou tamanho de cristalito. Daí a importância dada ao controle de tamanho de cristalito nesses materiais (BRITO, 2009).

Schlag e Eicke (1994) referenciaram trabalhos com a idéia de que existe um tamanho de cristalito crítico para que o BaTiO<sub>3</sub> apresente simetria tetragonal com transição ferroelétrica-paraelétrica. Dentre as referências, o tamanho crítico determinado experimentalmente varia entre 5 nm e 200 nm. Devido à grande faixa encontrada nos trabalhos experimentais, buscaram-se evidências teóricas para a afirmação. A partir de experimentos, juntamente com um trabalho teórico de Wang, Zhong e Zhang (1994a, 1994b), utilizando a teoria fenomenológica de Landau-Devonshire, concluíram que o tamanho crítico de cristalito deve estar entre 44 nm e 49 nm.

O tamanho do cristalito é influenciado diretamente pelo método de síntese, como uso de diferentes precursores, reações químicas relacionadas, temperatura e tempo de síntese, tornando os trabalhos que referenciam sobre regras para o tamanho crítico de cristalito ou simetria passíveis de questionamentos (BRITO, 2009).

## 2.4 MÉTODOS DE SÍNTESE DO TITANATO DE BÁRIO

Convencionalmente esse material é sintetizado por reação no estado sólido tendo por precursores os compostos TiO<sub>2</sub> (dióxido de titânio) e BaCO<sub>3</sub> (carbonato de bário). Porém, para ocorrer a reação é necessária uma mistura muito homogênea dos precursores e uma reação de difusão acelerada, que para tal são necessárias

temperaturas acima de 900 °C, resultando em aglomerados de baixo grau de pureza e de morfologia não controladas, influenciando diretamente em suas propriedades (BRITO, 2009; WANG et al., 2013).

Devido a sua ampla gama de aplicações, a síntese controlada desse material é de fundamental interesse tecnológico. Nas últimas décadas, muitos estudos relacionados ao seu método de síntese foram realizados, nos quais trouxeram por resultado grande controle da morfologia, da composição e elevado grau de pureza (JOSHI et al., 2012). Dentre esses métodos de síntese, destacam-se técnicas como a de coprecipitação, método sol-gel e processo hidrotérmico (UPADHYAY; ARGEKAR; DESHMUKH, 2014), e elas são comparadas na tabela 3.

**Tabela 3 – Comparação entre técnicas de obtenção do BaTiO<sub>3</sub>.**

	<b>Convencional</b>	<b>Sol-Gel</b>	<b>Coprecipitação</b>	<b>Hidrotérmico</b>
<b>Custo</b>	Baixo/Moderado	Alto	Moderado	Moderado
<b>Controle Composição</b>	Razoável	Excelente	Bom	Bom/Excelente
<b>Controle Morfológico</b>	Razoável	Moderado	Moderado	Bom
<b>Reatividade</b>	Razoável	Boa	Boa	Boa
<b>Pureza (%)</b>	<99,5	>99,9	>99,5	>99,5
<b>Calcinação</b>	Sim	Sim	Sim	Não
<b>Moagem</b>	Sim	Sim	Sim	Não

Fonte: Mendes Filho (1998).

Em relação às cerâmicas, o método hidrotérmico vem apresentando muitos pontos favoráveis como a eficiência a temperaturas brandas, que permite a formação de pós com alto grau de cristalinidade e com fácil dispersão em meio aquoso. O tempo de processamento e o consumo de energia são menores em relação aos outros métodos citados na tabela 3 (TRANQUILIN, 2013).

Nesse método, a capacidade de precipitar os pós a partir de uma solução regula a taxa e a uniformidade da nucleação, ao crescimento e envelhecimento, o que proporciona à morfologia um maior controle do tamanho e agregação (TRANQUILIN, 2013). A síntese de materiais pelo processo hidrotérmico pode ser efetuada de modo convencional (SHC) ou por micro-ondas (SHM).

No método hidrotérmico convencional, a transferência de energia é baseada em processos físicos, via condução térmica entre uma fonte externa e as paredes do reator. As regiões da solução em contato com as paredes do reator irão

aquecer primeiramente, ocasionando intensos gradientes térmicos na solução. Por esse fenômeno, a solução é mantida em constante agitação até o equilíbrio térmico. Isso recai em longos tempos de processamento (de 12 horas a 24 horas) decorrentes da lenta velocidade de reação (SCZANCOSKI, 2011).

Zhu et al. (2005) sintetizaram BaTiO<sub>3</sub> utilizando a técnica hidrotérmica convencional partindo dos precursores hidróxido de titânio ou dióxido de titânio e hidróxido de bário, porém em 2 rotas diferentes utilizadas (variação da fonte de titânio) encontraram muita contaminação com carbonato de bário (BaCO<sub>3</sub>).

Uma alternativa ao aquecimento convencional que tem atraído a atenção de pesquisadores é o aquecimento por micro-ondas. Quando o campo elétrico é aplicado, as moléculas do meio que possuem momento de dipolo elétrico tendem a se alinhar com o campo. Quando o campo elétrico é removido, as moléculas tenderão a voltar para o seu estado anterior (relaxação dielétrica), dissipando a energia absorvida na forma de calor. Se um campo elétrico alternasse com certa frequência, teríamos então uma situação “parecida” com aquela onde o campo elétrico da onda eletromagnética interage com a molécula, aumentando a sua energia rotacional. A interação da micro-onda com as moléculas pode ser descrita pela mecânica quântica, que para as moléculas que possuem dipolo permanente, a rotação do dipolo (devido a rotação molecular) gera um campo elétrico que pode interagir com o componente elétrico da micro-onda. Desse modo, o calor é gerado do interior do material, o que permite a redução de tempo de processamento e do custo energético (AGRAWAL, 1998; BARBOZA et al., 2001).

Newalkar, Komarneni e Katsuki (2001) obtiveram pós de titanato de bário com tamanho médio de partícula de 0,3 µm na forma cúbica, em 3 horas a uma temperatura de 160 °C pelo processo hidrotérmico. O curto tempo e a baixa temperatura de síntese se devem ao auxílio de micro-ondas para o aquecimento. O autor destaca que o processo precisa ser otimizado, uma vez que outras fases foram encontradas nos pós obtidos.

Xu, Gao e Guo (2002) destacaram a importância dos precursores utilizados na síntese hidrotérmica para a obtenção de BaTiO<sub>3</sub> na forma tetragonal. Em seus trabalhos, utilizando tetracloreto de titânio (TiCl<sub>4</sub>), cloreto de bário (BaCl<sub>2</sub>) e hidróxido de sódio (NaOH) como precursores, foram obtidos pós com alto fator de tetragonalidade, em 12 horas e 240 °C.

Macario (2010) sintetiza pós de  $\text{BaTiO}_3$  de simetria tetragonal com formação de fase secundária de carbonato de bário, a partir dos reagentes cloreto de bário ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), isopropóxido de titânio ( $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{TiO}_4$ ) e hidróxido de potássio (KOH) em tempos de 1, 2, 4, 8 e 16 minutos a  $140^\circ\text{C}$ . Esse trabalho teve por objetivo estudar o efeito da dopagem do titanato com európio (Eu) em tempos de 1, 2 e 4 minutos. Após as dopagens, destaca-se a formação de picos estruturais de carbonato de bário na amostra dopada por 4 minutos e a não formação de picos de carbonato nas amostras de 1 e 2 minutos. Com o intuito de eliminar a presença indesejável dessa fase, toda a água deionizada utilizada para a síntese desses materiais passou por processo de ebulição.

Prado et al. (2016) observaram a formação do  $\text{BaTiO}_3$  com simetria cúbica na síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, sem formação de carbonato. Nesse estudo os precursores utilizados foram hidróxido de bário octahidratado ( $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) e dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$  P-25) com reação a  $170^\circ\text{C}$  em constante agitação por 4 horas.

Outros autores (SUN et al., 2006; MA et al., 1997) utilizaram a técnica assistida por micro-ondas, com a vantagem de ser mais eficiente, mais rápida, onde foi possível obter  $\text{BaTiO}_3$  com fase tetragonal cristalizada em temperaturas de aproximadamente  $240^\circ\text{C}$ , porém foram verificadas contaminações de cloretos além da formação de partículas irregulares com vários tamanhos e formas.

A figura 6 mostra um fluxograma de síntese pelo método hidrotérmico convencional e hidrotérmico assistido por micro-ondas.

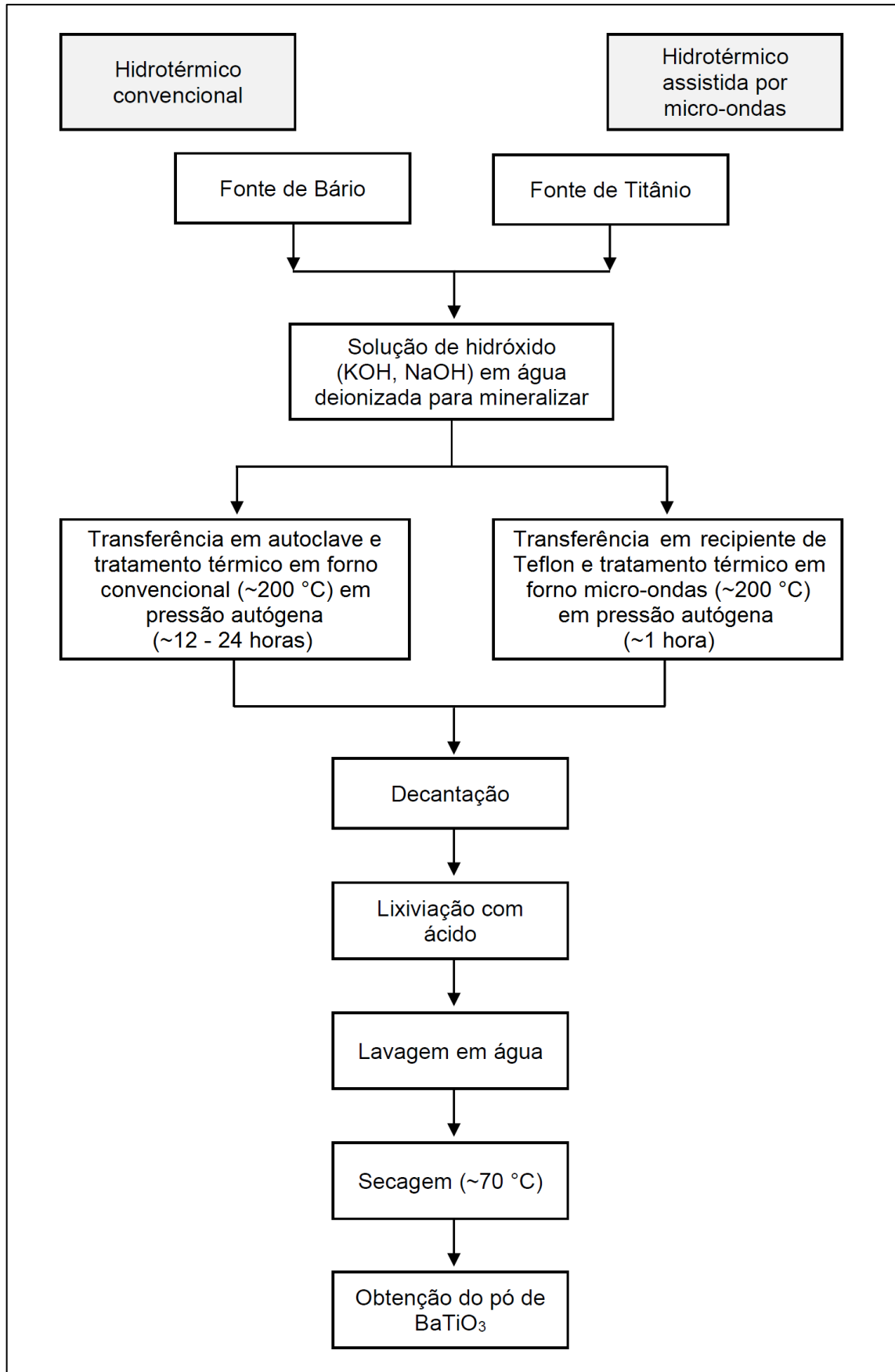


Figura 7 – Fluxograma genérico do método de síntese hidrotérmica convencional e hidrotérmica assistida por micro-ondas para o BaTiO<sub>3</sub>.

Fonte: Adaptado de Villafuerte-Castrejón et al. (2016).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo são descritos os procedimentos experimentais para o preparo, síntese e caracterizações das amostras estudadas, assim como conceitos básicos sobre as técnicas empregadas.

#### 3.1 PREPARAÇÃO DOS REAGENTES

Nesse trabalho foram preparados 0,03 mol do composto  $\text{BaTiO}_3$  com variações nas fontes de bário, acetato de bário ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{BaO}_4$ ) e cloreto de bário ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), e nas bases, hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH). Os pós cerâmicos foram sintetizados pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas, descrito no tópico 3.2. Os reagentes utilizados para a síntese estão descritos na tabela 4.

**Tabela 4 – Reagentes utilizados na síntese do  $\text{BaTiO}_3$ .**

Reagente	Fórmula Química	Forma Física	Pureza (%)	Fabricante
Acetato de Bário	$\text{C}_4\text{H}_6\text{BaO}_4$	Sólido	≥99	Sigma-Aldrich
Cloreto de Bário	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sólido	≥99	Sigma-Aldrich
Tetraisopropanalato de Titânio	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{TiO}_4$	Líquido	97	Aldrich
Hidróxido de Potássio	KOH	Sólido (flocos)	90	Sigma-Aldrich
Hidróxido de Sódio	NaOH	Sólido (grãos)	≥98	Sigma-Aldrich

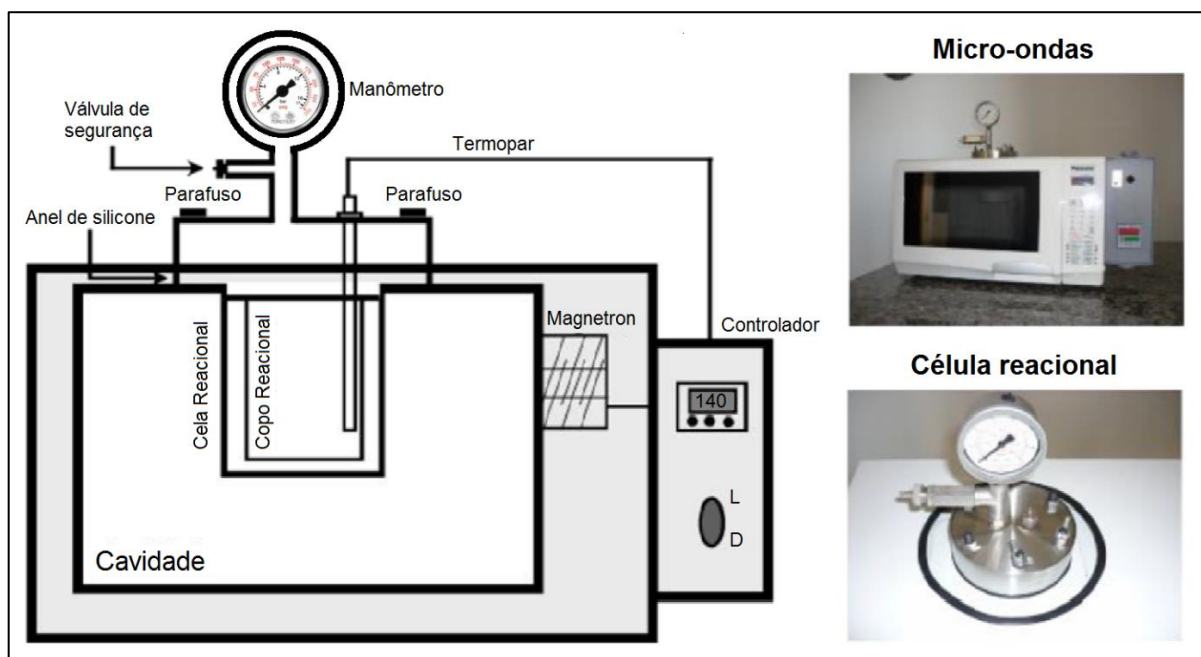
**Fonte: Autoria própria.**

Os reagentes foram pesados em uma balança analítica de massas. A molaridade do tetraisopropanalato de titânio (titânio(IV) isopropóxido) foi convertida para volume de acordo com a densidade apresentada pelo fabricante, onde para cada composto foram utilizados 8,88 mL, o que corresponde a 0,03 mol. As bases (NaOH e KOH) foram preparadas previamente em água deionizada em uma concentração de 6,0 mol/L e pH 14 (básico).

### 3.2 MÉTODO HIDROTÉRMICO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS (SHM)

O método hidrotérmico assistido por micro-ondas é uma rota a base de água, de temperatura de síntese relativamente baixa, capaz de produzir micro ou nanopartículas uniformes e de alta pureza. Basicamente as fontes de bário e de titânio são reagidas em um meio aquoso básico com a finalidade de formar hidróxidos. Sob as condições hidrotérmicas, tipicamente os pós de  $\text{BaTiO}_3$  são precipitados entre as temperaturas de 100-250 °C e pressões 0,1-3 MPa (~ 30 atm) (MOULSON; HERBERT, 2003).

Nesse sistema, algumas adaptações são feitas em um forno micro-ondas doméstico. O equipamento modificado opera, em geral em 2,45 GHz com uma potência de no máximo 1kW (KEYSON et al., 2006). Ele contém ainda uma autoclave de Teflon, hermeticamente fechada por um suporte de aço inoxidável. Nesse suporte há uma válvula de segurança, um manômetro e um suporte termopar. O termopar é ligado a um controlador de temperatura externo que, por sua vez, controla a atividade do magnetron do forno micro-ondas, segundo uma programação prévia (MARQUES et al., 2008; MOREIRA et al., 2008). A figura 8 descreve o esquema da SHM.



**Figura 8 – Descrição esquemática do sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas.**  
 Fonte: Adaptado de Santana (2013, p. 29).

Para o preparo dos pós de BaTiO<sub>3</sub> foram adicionados a uma solução contendo 0,03 mol de fonte de bário em 50,0 mL de água deionizada, o equivalente, em mol, para obtenção de 0,03 mol de titânio utilizando tetraisopropanalato de titânio. Em seguida foram adicionados 50,0 mL de base. O procedimento foi realizado com auxílio de um agitador magnético e a água deionizada utilizada foi fervida previamente à síntese para evitar a formação da fase carbonato de bário.

Quando a solução apresentou aspecto homogêneo, essa foi transferida para um recipiente de Teflon com volume total de 110 mL, posteriormente colocada dentro de uma autoclave também de Teflon e transferida para o forno micro-ondas, no qual foi programado para atingir a temperatura de 140 °C/min e mantida a 140 °C por 16 minutos. Foram também realizadas sínteses com taxa de aquecimento de 160 °C/min e mantida a 160 °C por 16 minutos.

Terminado o tempo de reação, as soluções apresentaram um sobrenadante incolor e um precipitado, pó cerâmico branco, os quais foram centrifugados e lavados diversas vezes com água deionizada e acetona até atingir o pH 7 (neutro). Posteriormente, os pós foram secados à 80 °C sendo submetidos às caracterizações.

A tabela 5 apresenta as descrições utilizadas para referenciar as amostras sintetizadas. Recorda-se que as soluções aquosas foram preparadas com tetraisopropanalato de titânio, acetato de bário ou cloreto de bário e hidróxido de potássio ou hidróxido de sódio. O tetraisopropanalato de titânio precipita partículas de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) quando reagido em meio aquoso, precursor necessário para a obtenção do BaTiO<sub>3</sub>. As bases são utilizadas para auxiliar na redução de impurezas e na formação estável das partículas de BaTiO<sub>3</sub>.

**Tabela 5 – Descrição das amostras sintetizadas.**

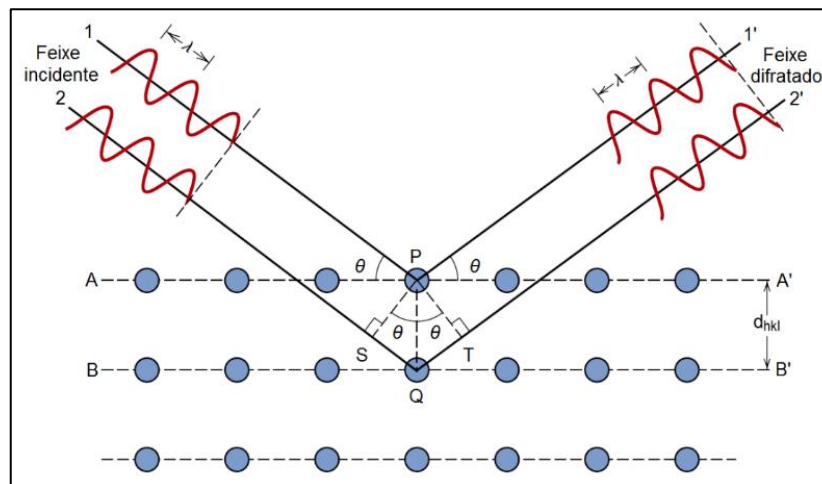
Amostra	Fonte de Titânio	Fonte de Bário	Base 6,0 mol/L	Temperatura	Tempo
BT_1.1	Tetraisopropanalato de Titânio (C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> TiO <sub>4</sub> )	Cloreto de Bário (BaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O)	Hidróxido de Sódio (NaOH)	140 °C	16 min.
BT_1.2				160 °C	
BT_2.1			Hidróxido de Potássio (KOH)	140 °C	
BT_2.2				160 °C	
BT_3.1		Acetato de Bário (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> BaO <sub>4</sub> )	Hidróxido de Sódio (NaOH)	140 °C	
BT_3.2				160 °C	
BT_4.1			Hidróxido de Potássio (KOH)	140 °C	
BT_4.2				160 °C	

Fonte: Autoria própria.



### 3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A técnica de difração de raios X consiste em uma interferência construtiva de feixes de raios X que são espalhados pelos átomos de um determinado cristal, ou seja, quando um feixe de raios X incide sobre um determinado sólido, uma fração desse feixe é dispersa em todas as direções pelos elétrons que estão associados a cada átomo ou íon que se encontra na trajetória do feixe (CALLISTER; RETHWISCH, 2009). A figura 9 exibe a trajetória dos feixes de difração sobre os planos de átomos.



**Figura 9 – Difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B').**  
 Fonte: Callister; Rethwisch (2009, p. 76).

Considerando planos paralelos separados por uma distância  $d$ , a diferença de percurso entre os raios refletidos por planos vizinhos é  $2d\sin\theta$ , onde  $\theta$  é o ângulo de incidência. Os raios refletidos interferem construtivamente quando a diferença do percurso é igual a um número inteiro  $n$  de comprimento de onda  $\lambda$  (KITTEL, 2013). As equações 2, 3 e 4 descrevem a trajetória de um feixe de difração.

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} \quad (2)$$

$$n\lambda = d_{hkl}\sin\theta + d_{hkl}\sin\theta \quad (3)$$

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (4)$$

A lei de Bragg é uma consequência da periodicidade da rede cristalina e estabelece apenas a condição para que haja interferência construtiva entre as ondas espalhadas pelos pontos da rede (KITTEL, 2013). Através da difratometria de raios X é possível identificar o valor dos parâmetros de rede do material, que para a estrutura tetragonal podem ser obtidos através da equação 5:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (5)$$

E para a estrutura cúbica pela equação 6:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (6)$$

Sendo  $h, k, l$  os índices de Müller e  $a, b, c$  os parâmetros de rede. Uma vez obtido os parâmetros de rede, é possível identificar o volume da célula unitária através da equação 7 (PADILHA, 2000):

$$V = |\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}| \quad (7)$$

Que para a célula tetragonal é dada pela equação 8:

$$V = a^2 \cdot c \quad (8)$$

E para a célula cúbica pela equação 9:

$$V = a^3 \quad (9)$$

O tamanho do cristalito ( $t_c$ ), ou domínio de coerência cristalográfica foi estimado através dos difratogramas de raios X obtidos, utilizando-se a equação de Scherrer (KLUG; ALEXANDER, 1962). Esse cálculo leva em consideração a medida da largura de um pico de difração onde a intensidade máxima cai pela metade. Essa medida é chamada de *Full Width at Half Maximum* (FWHM), ou simplesmente, *half width* (largura de meia altura  $\epsilon_{1/2}$ ) representado na figura 10 (ALVES, 2012):

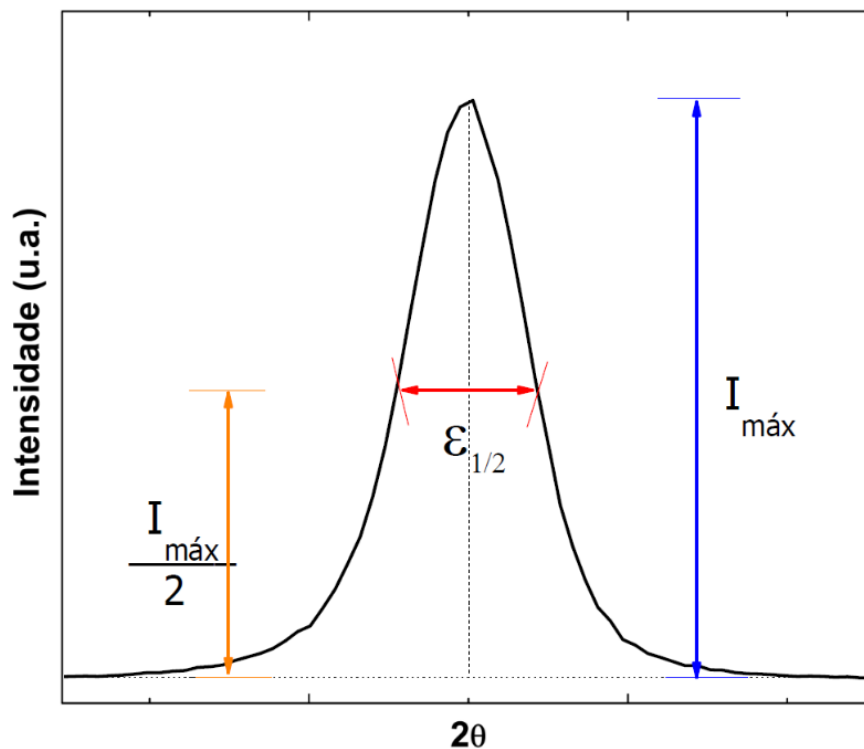


Figura 10 – Representação de um pico de difração, bem como a máxima intensidade e a largura de meia altura (FWHM).  
Fonte: Adaptado de Alves (2012, p.56).

Logo, a equação de Scherrer é dada pela equação 10 (KLUG; ALEXANDER, 1962):

$$tc = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (10)$$

Sendo,  $k$  uma constante ( $k = 0,9$ ),  $\lambda$  o comprimento de onda do raio X,  $\theta$  o ângulo do pico difratado e  $\beta$  dado pela equação 11:

$$\beta = \sqrt{LA^2 - LP^2} \quad (11)$$

Sendo  $LA$  a largura do pico da amostra a ser analisada e  $LP$  a largura do pico de uma amostra padrão (geralmente amostra de Silício).

Ressalta-se que a equação de Scherrer é utilizada apenas para amostras esféricas, nesse trabalho esse método foi utilizado apenas para se estimar o tamanho médio do cristalito.

Os dados de difratometria de raios X foram obtidos em um difratômetro de raios X Shimadzu XRD-7000, com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). A taxa de varredura foi de  $0,02^\circ/\text{s}$  para um intervalo de  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $80^\circ$ . Os picos dos difratogramas obtidos foram indexados com fichas do banco de dados internacional JCPDS (*Joint Committee of Powders Diffraction Studies*).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nas sínteses do  $\text{BaTiO}_3$  pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas, foram utilizadas baixas temperaturas e tempo relativamente curto. As fases e as estruturas dos cristais das amostras sintetizadas foram indexadas com as fichas do banco de dados internacional JCPDS (*Joint Committee of Powders Diffraction Studies*). As figuras 11 e 12 mostra os difratogramas das amostras. Observa-se a formação de duas fases:  $\text{BaTiO}_3$  com estrutura cristalina do tipo perovskita, de simetria cúbica, grupo espacial  $Pm-3m$  e carbonato de bário ( $\text{BaCO}_3$ ) (JCPDS nº 01-0506) em todas amostras, mostrando que a utilização da água deionizada fervida previamente à síntese foi insatisfatório para prevenir a formação dessa fase secundária.

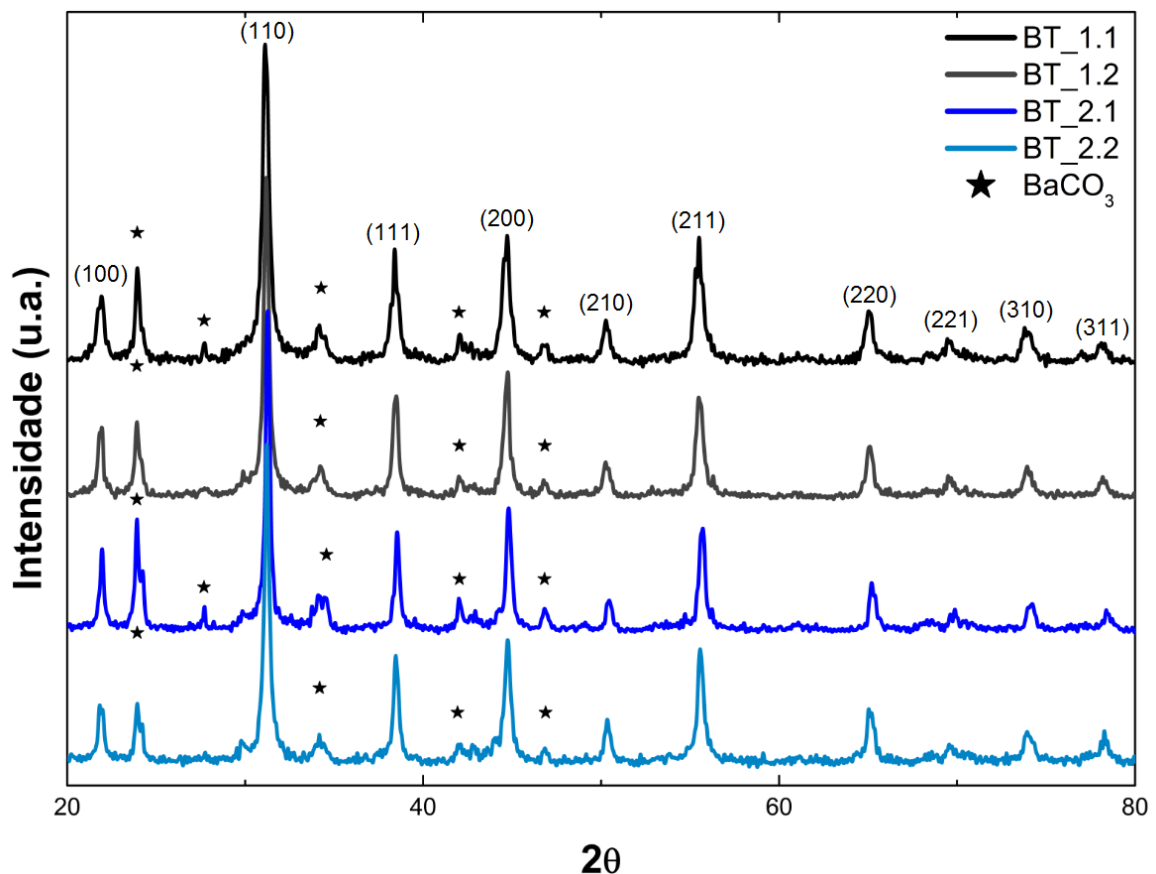


Figura 11 – Resultados de DRX das amostras sintetizadas com cloreto de bário.  
Fonte: Autoria própria.

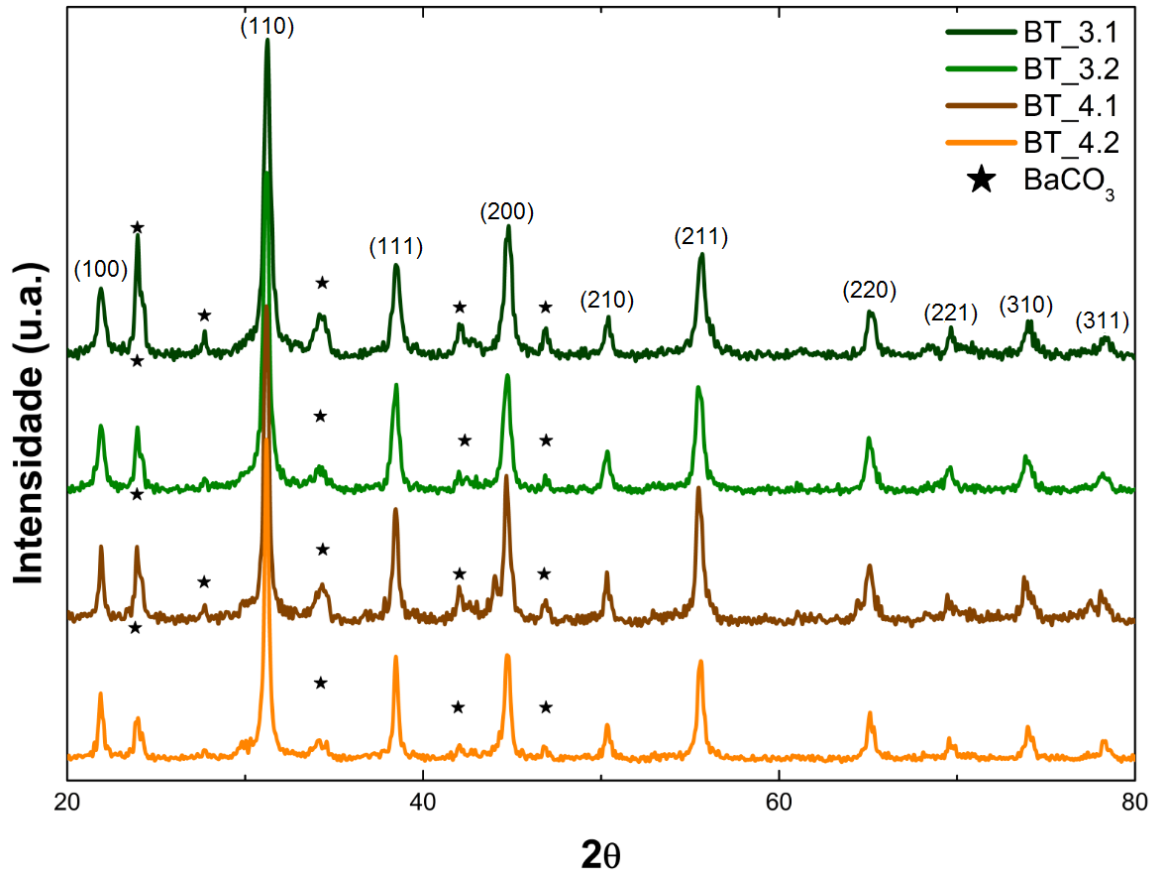


Figura 12 – Resultados de DRX das amostras sintetizadas com acetato de bário.  
Fonte: Autoria própria.

Os carbonatos podem ter sido formados pela própria reação do composto com o carbono atmosférico ou ainda, devido a presença do carbono pertencente ao reagente de titânio ( $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{TiO}_4$ ). Durante o processamento, esse reagente libera moléculas de isopropanol ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ), que por sua vez pode sofrer reações secundárias devido ao aquecimento por micro-ondas no método hidrotérmico e originar as fases de carbonatos. A tabela 6 exhibe com detalhes as amostras, seus sistemas cristalinos e a identificação JCPDS das fases.

Tabela 6 – Padrões indexados para a identificação das fases das amostras.

Amostra	Fase identificada	Sistema cristalino	Grupo espacial	JCPDS
BT_1.1 e BT_1.2	Titanato de bário	Cúbico	Pm-3m	nº 75-0215
BT_2.1 e BT_2.2	Titanato de bário	Cúbico	Pm-3m	nº 75-0214
BT_3.1 e BT_3.2	Titanato de bário	Cúbico	Pm-3m	nº 75-0216
BT_4.1 e BT_4.2	Titanato de bário	Cúbico	Pm-3m	nº 75-0215

Fonte: Autoria própria.

Nota-se na tabela 6 que a indexação dos picos dos difratogramas junto ao JCPDS revelaram que a simetria cúbica está presente em todas as amostras de BaTiO<sub>3</sub>. A variação das fichas JCPDS se deu pela variação dos picos dos difratogramas das amostras, sendo essa variação a localização em  $2\theta$  e a intensidade. As figuras 11 e 12 mostram que houve uma redução relativa dos picos de BaCO<sub>3</sub> em comparação com os de BaTiO<sub>3</sub> com o aumento da temperatura (de 140 °C para 160 °C), o que indica uma menor quantidade dessa fase na amostra, porém, esse aumento de temperatura não foi suficiente para que a fase fosse completamente solubilizada.

Elevar a temperatura de síntese também não foi suficiente para favorecer a formação de amostras de simetria tetragonal. A formação da fase tetragonal no BaTiO<sub>3</sub> é caracterizada pelo desdobramento do pico correspondente ao plano (200) da fase cúbica, próximo de  $2\theta = 45^\circ$  em um dubleto relacionado aos planos (200) e (002). A observação desse desdobramento é bastante complexa, pois a diferença dos parâmetros de rede da fase cúbica para a tetragonal é muito pequena e por hora pode passar despercebida no difratograma. Entretanto, um estudo pode ser realizado através da espectroscopia Raman para confirmar a formação ou não da fase tetragonal nesse material.

Comparando-se a variações das bases (KOH e NaOH) na síntese, percebe-se que a utilização do hidróxido de potássio (KOH) favorece a redução dos picos relativos de BaCO<sub>3</sub> em maior intensidade do que as amostras sintetizadas com hidróxido de sódio (NaOH), vide amostras BT\_2.2 (cloreto de bário) e BT\_4.2 (acetato de bário). Nessas duas amostras, verifica-se também a redução dos picos de BaTiO<sub>3</sub> próximo de  $2\theta = 22^\circ$ .

Nas amostras sintetizadas com hidróxido de sódio (NaOH) são revelados os maiores valores relativos aos picos de BaCO<sub>3</sub>, próximo  $2\theta = 25^\circ$ , como demonstrado nas amostras BT\_1.1 (cloreto de bário) e BT\_3.1 (acetato de bário). O aumento da temperatura de síntese nessas duas últimas amostras citadas revela que os picos de carbonatos foram reduzidos, mas não na mesma intensidade das amostras processadas com hidróxido de potássio (KOH), haja vista as amostras BT\_1.2 e BT\_3.2.

A tabela 7 apresenta valores estimados do parâmetro de rede "a", que foram calculados a partir das equações 4 e 6. Para o valor correto do parâmetro de rede seria necessário um estudo mais detalhado, o qual pode ser feito por meio do refinamento estrutural de Rietveld.

**Tabela 7 – Valores estimados para o parâmetro de rede “a” das amostras de BaTiO<sub>3</sub>.**

Amostra	Temperatura (°C)	Base	Parâmetro de rede “a” médio (Å)	Desvio Padrão da média (Å)
BT_1.1	140	NaOH	4,058	0,003
BT_1.2	160		4,053	0,004
BT_2.1	140	KOH	4,044	0,003
BT_2.2	160		4,050	0,006
BT_3.1	140	NaOH	4,050	0,006
BT_3.2	160		4,054	0,004
BT_4.1	140	KOH	4,057	0,006
BT_4.2	160		4,053	0,005

Fonte: Autoria própria.

O tamanho médio de cristalito estimado pela equação de Scherrer (equação 10) é apresentado na tabela 8. O cálculo foi efetuado para o pico de difração correspondente ao plano (110), próximo de  $2\theta = 30^\circ$ , por estar em proximidade com o pico da amostra padrão de silício (Si), em  $2\theta = 29^\circ$ . Pode-se observar a formação de cristalitos de maneira não linear, com relação a temperatura de síntese (140°C e 160 °C) ou a base utilizada (KOH e NaOH).

A única relação que pode ser observada é a faixa do tamanho de cristalito em relação as bases. Para amostras sintetizadas com hidróxido de potássio (KOH) se percebe uma variação entre 62 nm até 160 nm (amostras BT\_2.1, BT\_2.2, BT\_4.1 e BT\_4.2). Já para as amostras processadas com hidróxido de sódio (NaOH) as faixas de tamanho de cristalito variam entre 46 nm até 76 nm (amostras BT\_1.1, BT\_1.2, BT\_3.1 e BT\_3.2).

**Tabela 8 – Valores estimados para o tamanho do cristalito (*t<sub>c</sub>*) médio das amostras de BaTiO<sub>3</sub>.**

Amostra	Temperatura (°C)	Base	Tamanho médio do cristalito ( <i>t<sub>c</sub></i> ) (nm) – Plano (110)
BT_1.1	140	NaOH	46
BT_1.2	160		76
BT_2.1	140	KOH	160
BT_2.2	160		99
BT_3.1	140	NaOH	53
BT_3.2	160		76
BT_4.1	140	KOH	62
BT_4.2	160		160

Fonte: Autoria própria.



Para se verificar a quantidade de produto obtido na síntese, após a secagem foi realizada a medida de massa do pó obtido. A porcentagem de produto obtido foi baixa nessa rota de síntese e essa é apresentada na tabela 9. Recorda-se que a massa molar teórica para 0,03 mol de  $\text{BaTiO}_3$  é de 11,69 g.

**Tabela 9 – Rendimento da síntese das amostras.**

<b>Amostra</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Base</b>	<b><math>\eta</math> (%)</b>
BT_1.1	140	NaOH	7,5
BT_1.2	160		8,0
BT_2.1	140	KOH	8,3
BT_2.2	160		12,5
BT_3.1	140	NaOH	10,0
BT_3.2	160		11,1
BT_4.1	140	KOH	10,1
BT_4.2	160		10,4

**Fonte: Autoria própria.**

Verifica-se pela tabela 9 que o rendimento da amostra BT\_2.2 foi maior dentre as 8 amostras sintetizadas. Acredita-se que a fonte de bário (cloreto de bário), a base (KOH) e temperatura (160 °C) empregada nessa síntese favoreceram a formação de maiores quantidades de material, ou seja, observa-se que o cloreto de bário reagiu melhor em meio básico de hidróxido de potássio do que em hidróxido de sódio (BT\_1.2). Destaca-se para todas as amostras que o rendimento aumentou devido aumento da temperatura de síntese. Nas amostras onde a fonte de bário empregada foi o acetato de bário (BT\_3.1, BT\_3.2, BT\_4.1 e BT\_4.2), percebe-se rendimentos próximos, contudo, nota-se um maior rendimento da amostra BT\_3.2 diante da BT\_4.2, isto é, o acetato de bário a 160 °C reagiu melhor em meio básico de hidróxido de sódio.

## 5 CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS

- O método hidrotérmico assistido por micro-ondas sintetizou amostras de BaTiO<sub>3</sub> de simetria cúbica e grupo espacial *Pm-3m*, com formação de fase secundária carbonatos de bário (BaCO<sub>3</sub>).
- A água previamente fervida não foi suficiente para conter a formação de carbonatos.
- Os carbonatos podem ter sido formados pela utilização do reagente de titânio (C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>TiO<sub>4</sub>), que durante o processamento, esse reagente libera moléculas de isopropanol (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O), que por sua vez pode sofrer reações secundárias devido ao aquecimento por micro-ondas.
- Nota-se a diminuição dos picos de carbonatos em todas as amostras com o aumento da temperatura de síntese (de 140 °C para 160 °C), porém esse aumento não foi suficiente para a total solubilização dessa fase, sendo necessário a variação de outros parâmetros de síntese, como por exemplo o tempo de reação.
- Os parâmetros de rede “a” estimados foram próximos aos da literatura para todas as amostras, porém sem nenhuma relação linear com a temperatura de síntese, bases ou fontes de bário.
- Observa-se a formação de cristalitos de maneira não linear, com relação a temperatura de síntese ou a base utilizada. A única relação que pode ser observada é a faixa do tamanho de cristalito em relação as bases.
- A amostra BT\_2.2 apresentou maior rendimento dentre as 8 amostras sintetizadas, onde se acredita que o cloreto de bário reage melhor em meio básico de hidróxido de potássio a 160 °C.
- Para as amostras sintetizadas com acetato de bário se nota rendimentos próximos com destaque para a amostra BT\_3.2. Percebe-se que para essa amostra o acetato de bário reage melhor em meio básico de hidróxido de sódio a 160 °C.

Como possíveis alternativas para evitar a formação de  $\text{BaCO}_3$ , sugere-se algumas variações nos parâmetros de síntese:

- Aumento na temperatura de síntese;
- Aumento no tempo de síntese;
- Variação na fonte de titânio, utilizando-se tetracloreto de titânio ( $\text{TiCl}_4$ ), entretanto esse reagente é controlado pelo Exército Brasileiro.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRAWAL, Dinesh K. Microwave processing of ceramics. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 3, n. 5, p. 480-485, 1998.

ALVES, Marcos Fernando S. **Cerâmica nanoestruturadas de BaTiO<sub>3</sub>: síntese e propriedades estruturais e ferróicas**. 2012. 104 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012.

BARBOZA, A. C. R. N.; CRUZ, C. V. M. S.; GRAZIANI, M. B.; LORENZETTI, M. C.; SABADINI, E. Aquecimento em forno de microondas/desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 901-904, 2001.

BARRA, Beatriz Caroline **Titanato de bário e cálcio: influência da substituição parcial do modificador de rede nas propriedades fotoluminescentes**. 2013. 75 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Faculdade de Ciências de Bauru, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Bauru, 2013.

BRITO, Silvio Luiz Miranda **Síntese, caracterização e modificação superficial de nanopartículas de titanato de bário produzidas pelo método Pechini**. 2009. 136 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

BUCHANAN, Relva C. **Ceramic materials for electronics**. 3. ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 2004.

CALLISTER, William. D.; RETHWISCH, David. G. **Materials science and engineering: an introduction**. 8. ed. New York: John Wiley & Sons, 2009.

CHIANG, Yet-Ming.; BIRNIE, Dunbar. P.; KINGERY, W. David. **Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering**. New York: John Wiley & Sons, 1997.

DAWSON, W. J. Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 67, n. 10, p. 1673-1678, 1988.

GOLDSCHMIDT, Victor Moritz. **Geochemistry**. London: Oxford University Press, 1958.

GOTARDO, Ricardo Augusto M. **Preparação e caracterização do sistema magnetoelétrico (x)BiFeO<sub>3</sub>-(1-x)BaTiO<sub>3</sub>**. 2008. 97 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2008.

HÉRARD, Claude; FAIVRE, Annelise; LEMAÎTRE, Jacques. Surface decontamination treatments of undoped BaTiO<sub>3</sub> – part I: powder and green body properties. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 15, n. 2, p. 135-143, 1995.

JOSHI, N. J.; GREWAL, G. S.; SHRINET, V.; GOVINDAN, T. P. Synthesis and dielectric behavior of nano-scale barium titanate. **Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on**, v. 19, n. 1, p. 83-90, 2012.

JUNQUEIRA, Astrogildo de Carvalho. **Estudo de interações hiperfinas em óxidos perovskitas do tipo La(MT)O<sub>3</sub> (MT = metais de transição Fe, Cr, Mn e Co)**. 2004. 124 f. Tese (Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2004.

KEYSON, D.; LONGO, E.; VASCONCELOS, J. S., VARELA, J. A., ÉBER, S.; DERMADEROSIAN, A. Synthesis and ceramics processing by domestic microwave oven. **Cerâmica**, v. 52, n. 321, p. 50-56, 2006.

KITTEL, Charles. **Introdução à física do estado sólido**. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-Ray diffraction procedures: For polycrystalline and amorphous materials**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1962.

KWEI, G. H.; LAWSON, A. C.; BILLINGE, S. J. L.; CHEONG, S. W. Structures of the ferroelectric phases of barium titanate. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 10, p. 2368-2377, 1993.

LIN, Pao Tai; YI, Fei; HO, Seng-Tiong.; WESSELS, Bruce W. Two-dimensional ferroelectric photonic crystal waveguides: simulation, fabrication, and optical characterization. **Journal of Lightwave Technology**, v. 27, n. 19, p. 4330-4337, 2009.

LINES, Malcolm E.; GLASS, Alastair M. **Principles and applications of ferroelectrics and related materials**. Oxford: Clarendon Press, 1977.

MA, Ying; VILLENNO, Elizabeth; SUIB, Steven L.; DUTTA, Prabir K. Synthesis of tetragonal BaTiO<sub>3</sub> by microwave heating and conventional heating. **Chemistry of Materials**, v. 9, n. 12, p. 3023-3031, 1997.

MACARIO, Leilane Roberta. **Efeito das terras raras nas propriedades ópticas do BaMo<sub>3</sub> (M = Zr, Ti)**. 2010. 84 f. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2010.

MARQUES, Ana Paula A., DE MELO, Dulce M., LONGO, Edson, PASKOCIMAS, Carlos A., PIZANI, Paulo S., LEITE, Edson R. Photoluminescence properties of BaMoO<sub>4</sub> amorphous thin films. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, n. 7, p. 2346-2353, 2005.

MARQUES, V. S.; CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; VOLANTI, D. P.; ESPINOSA, J. W. M.; JOYA, M. R.; SANTOS, M. R. M. C.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Influence of microwave energy on structural and photoluminescent behavior of CaTiO<sub>3</sub> powders. **Solid State Sciences**, v. 10, n. 8, p. 1056-1061, 2008.

MENDES FILHO, Antonio A. **Titanato de bário obtido pelo processo hidrotérmico e a sua caracterização elétrica**. 1998. 134 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia

de Materiais) – Rede Temática em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 1998.

MILANEZ, Juliana. **Estrutura e propriedade luminescente da solução sólida de titanato de chumbo, estrôncio e cálcio**. 2008. 93 f. Tese. (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

MOREIRA, M. L.; MAMBRINI, G. P.; VOLANTI, D. P.; LEITE, E. R.; ORLANDI, M. O.; PIZANI, P. S.; MASTELARO, V. R.; PAIVA-SANTOS, C. O.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Hydrothermal microwave: a new route to obtain photoluminescent crystalline BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 16, p. 5381-5387, 2008.

MOULSON, Anthony J.; HERBERT, John M. **Electroceramics: materials, properties, applications**. 2. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2003.

NEWALKAR, Bharat L.; KOMARNENI, Sridhar; KATSUKI, Hiroaki. Microwave-hydrothermal synthesis and characterization of barium titanate powders. **Materials Research Bulletin**, v. 36, n. 13, p. 2347-2355, 2001.

PADILHA, Angelo Fernando. **Materiais de engenharia: microestrutura e propriedades**. 1. ed. Curitiba: Hemus livraria, distribuidora e editora S.A., 2000.

PARKER, Laureen H.; TASCH, Al F. Ferroelectric materials for 64 Mb and 256 Mb DRAMs. **IEEE Circuits and Devices Magazine**, v. 1, n. 17, p. 17-26, 1990.

PEREIRA, Renato A. **Síntese e caracterização de titanato de bário hidrotérmico dopado com lantânio e manganês**. 2004. 75 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Rede Temática em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2004.

PRADO, L. R.; RESENDE, N. S. de; SILVA, R. S.; EGUES, S. M. S.; SALAZAR-BANDA, G. R. Influence of the synthesis method on the preparation of barium titanate nanoparticles. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 103, p. 12-20, 2016.

RONDINELLI, James M.; FENNIE, Craig J. Octahedral rotation-induced ferroelectricity in cation ordered perovskites. **Advanced Materials**, v. 24, n. 15, p. 1961-1968, 2012.

SAHOO, B.; PANDA, P. K. Preparation and characterization of barium titanate nanofibers by electrospinning. **Ceramics International**, v. 38, n. 6, p. 5189-5193, 2012.

SANTANA, Yuri Vinicius B. de. **Estudo das propriedades ópticas e estruturais de nanocristais de ZnS, obtidos pelo método solvotérmico aquecido por micro-ondas**. 2013. 90 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.

SCHLAG, Stefan; EICKE, Hans-Friedrich. Size driven phase transition in nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub>. **Solid State Communications**, v. 91, n. 11, p. 883-887, 1994.

SCZANCOSKI, Júlio César. **Estudo das propriedades ópticas e morfológicas de pós de SrMoO<sub>4</sub> processados em sistemas hidrotérmicos**. 2011. 177 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

SHRIVER, Duward F.; ATKINS, Peter W. **Química inorgânica**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2003.

SOUZA, Agda Eunice de. **Fotoluminescência e mecanismo de crescimento em titanatos nanoestruturados**. 2011. 154 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Bauru, 2011.

SOUZA, Soraia C. de. **Estrutura e fotoluminescência do sistema SrSnO<sub>3</sub>: Nd<sup>3+</sup>**. 2009. 148 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

SUN, Weian; LI, Chuiha; LI, Junqin; LIU, Wen. Microwave-hydrothermal synthesis of tetragonal BaTiO<sub>3</sub> under various conditions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 97, n. 2, p. 481-487, 2006.

THONGTEM, Titipun; PHURUANGRAT, Anukorn; THONGTEM, Somchai. Characterization of MMoO<sub>4</sub> (M= Ba, Sr and Ca) with different morphologies prepared using a cyclic microwave radiation. **Materials Letters**, v. 62, n. 3, p. 454-457, 2008.

TRANQUILIN, Ricardo Luis. **Estudo das propriedades estruturais, ópticas e fotocatalíticas do PbMoO<sub>4</sub> por intermédio do método hidrotérmico**. 2013. 101 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2013.

UPADHYAY, Ravindra H.; ARGEKAR, Anant P.; DESHMUKH, Rajendra R. Characterization, dielectric and electrical behaviour of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles prepared via titanium (IV) triethanolaminato isopropoxide and hydrated barium hydroxide. **Bulletin of Materials Science**, v. 37, n. 3, p. 481-489, 2014.

VAN VLACK, Lawrence H. **Princípios de ciência dos materiais**. São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA, 2000.

VAN VLACK, L Lawrence H. **Propriedades dos materiais cerâmicos**. São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA, 1973.

VILLAFUERTE-CASTREJÓN, María Elena; MORÁN, Emilio; REYES-MONTERO, Armando; VIVAR-OCAMPO, Rodrigo; PEÑA-JIMÉNEZ, Jesús-Alejandro; REALÓPEZ, Salvador-Oliver; PARDO, Lorena. Towards lead-free piezoceramics: facing a synthesis challenge. **Materials**, v. 9, n. 1, p. 21, 2016.

WANG, Wenwen; CAO, Lixin; LIU, Wei; SU, Ge; ZHANG, Wenxing. Low-temperature synthesis of BaTiO<sub>3</sub> powders by the sol-gel-hydrothermal method. **Ceramics International**, v. 39, n. 6, p. 7127-7134, 2013.

WANG, Y. G.; ZHONG, W. L.; ZHANG, P. L. Size driven phase transition in ferroelectric particles. **Solid State Communications**, v. 90, n. 5, p. 329-332, 1994a.

WANG, Y. G.; ZHONG, W. L.; ZHANG, P. L. Size effects on the Curie temperature of ferroelectric particles. **Solid State Communications**, v. 92, n. 6, p. 519-523, 1994b.

XU, Huarui; GAO, Lian; GUO, Jinkun. Preparation and characterizations of tetragonal barium titanate powders by hydrothermal method. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 7, p. 1163-1170, 2002.

YU, Shu-Hong. Hydrothermal/solvothermal processing of advanced ceramic materials. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 109, n. 1269, p. S65-S75, 2001.

ZHU, Xinhua; ZHU, Jianmin; ZHOU, Shunhua; LIU, Zhiguo; MING, Naiben; HESSE, Dietrich. BaTiO<sub>3</sub> nanocrystals: Hydrothermal synthesis and structural characterization. **Journal of Crystal Growth**, v. 283, n. 3, p. 553-562, 2005.