



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

**Centro de Tecnologia e Ciências**

**Instituto Politécnico**

**Geysa Negreiros Carneiro**

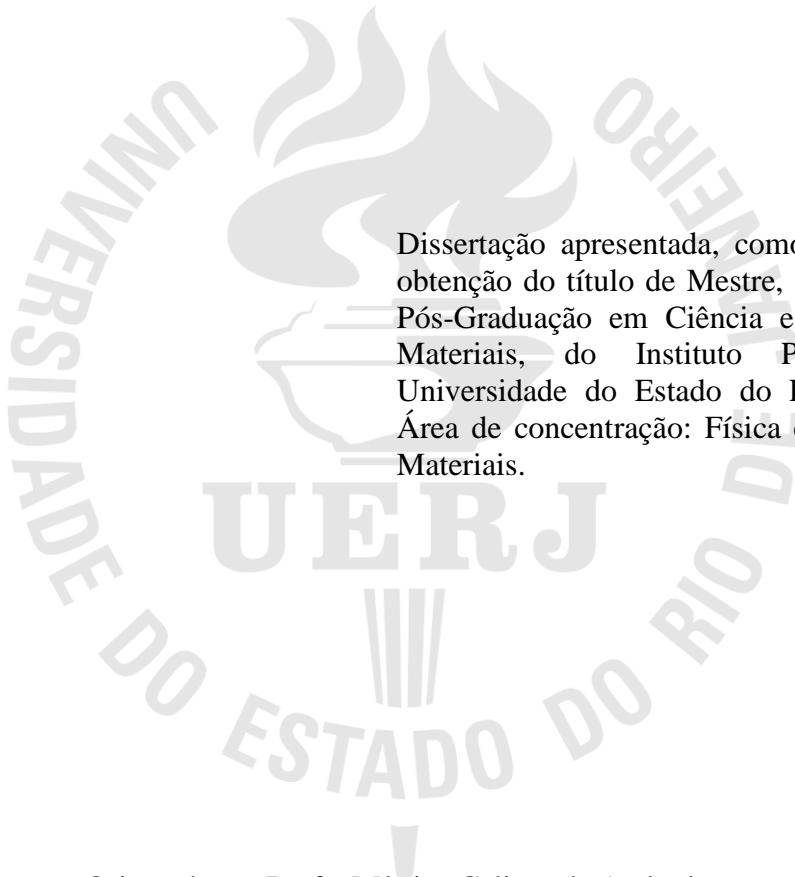
**Identificação da formação de titanato de bário a partir de mistura reacional  
calcinaada em diferentes temperaturas via difração de raios X,  
espectroscopia fotoacústica e análise térmica**

**Nova Friburgo**

**2014**

Geysa Negreiros Carneiro

**Identificação da formação de titanato de bário a partir de mistura reacional calcinada em diferentes temperaturas via difração de raios X, espectroscopia fotoacústica e análise térmica**



Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Física e Mecânica dos Materiais.

Orientadores: Profa. Mônica Calixto de Andrade  
Prof. Norberto Cella

Nova Friburgo

2014

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/E

C289 Carneiro, Geysa Negreiros.  
Identificação da formação de titanato de bário a partir de  
mistura reacional calcinada em diferentes temperaturas via difração  
de raios X, espectroscopia fotoacústica e análise térmica / Geysa  
Negreiros Carneiro.- 2014.  
92 f. : il.

Orientadores: Mônica Calixto de Andrade e Norberto Cella.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de  
Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Titanato - Teses. 2. Bário - Teses. 3. Ferroeletricidade -  
Teses. 4. Raios X - Difração - Teses. 5. Espectroscopia acustica -  
Otica - Teses. 6. Análise térmica - Teses. 7. Materiais piezoelétricos  
- Teses. 8. Óxidos de cério – Teses. I. Andrade, Mônica Calixto de.  
II. Cella, Norberto. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro.  
Instituto Politécnico. IV. Título.

CDU 621.315.612:546.43

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta  
dissertação.

---

Assinatura

---

Data

Geysa Negreiros Carneiro

**Identificação da Formação de Titanato de Bário a Partir de Mistura Reacional  
Calcinada em Diferentes Temperaturas Via Difração de Raios X, Espectroscopia  
Fotoacústica e Análise Térmica**

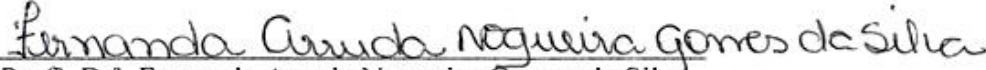
Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Física e Mecânica dos Materiais, Linha de Pesquisa: Propriedades Ópticas, Térmicas e Mecânicas.


Aprovada em 19 de fevereiro de 2014.

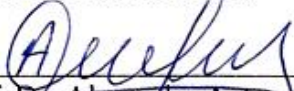
Banca examinadora:

  
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Mônica Calixto de Andrade (Orientadora)  
Instituto Politécnico - UERJ

  
Prof. Dr. Norberto Cella (Orientador)  
Instituto Politécnico - UERJ

  
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Fernanda Arruda Nogueira Gomes da Silva

UFRJ  
  
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Ana Lucia Fampa Seabra d'Almeida  
CENPES/PETROBRAS

  
Prof. Dr. Alexandre Antunes Ribeiro  
INT

Nova Friburgo

2014

## DEDICATÓRIA

À minha família, que mesmo longe me apoiou e incentivou. Meus pais: Maria Iolanda e José Isidoro. Meus irmãos: Saulo, Daiana, Sérgio e Vitória. Meus queridos avós: Maria do Carmo e Cosme Vidal.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, concededor de todas as coisas, por me permitir chegar até aqui.

À minha família, em especial minha mãe, Maria Iolanda.

Ao professor Norberto e à professora Mônica, na condição de orientadores, muito obrigada pela confiança e por aceitarem este desafio.

À professora Mônica pelo estímulo, dedicação e orientação necessária para a realização deste trabalho, em particular pela amizade e confiança.

Ao professor Norberto pela alegria em ajudar e ensinar. Bem como pelo seu ânimo científico que nos instiga, tornando possível meu amadurecimento científico, sem isso seria mais difícil a conclusão deste trabalho.

Aos demais professores do IPRJ.

À equipe do Laboratório de Biomateriais pela paciência, ajuda e espaço concedido na elaboração dos pós cerâmicos e análise térmica.

À equipe do Laboratório de Caracterização Óptica e Térmica pela disponibilidade, apoio, ajuda e amizade sempre que precisava. Muito obrigada.

Ao Antonio José (INT) pelas medidas de Difração de raios X.

Aos amigos que conheci durante a vida acadêmica, em especial a Marcenilda, ao Francis e ao Regildo.

Aos amigos que fiz nestes dois anos de mestrado e que não fizeram parte da minha vida acadêmica, mas que sempre estavam torcendo por mim nesta caminhada, em especial ao Ilício, Leilayne, Amarildo e Ellen.

Aos servidores do IPRJ que sempre estavam dispostos a ajudar.

A Capes pelo apoio financeiro.

A todos que, envolvendo-se direta ou indiretamente, participaram do processo de elaboração deste trabalho, agradeço.

Os mais poderosos intelectos da Terra não podem compreender a Deus. Os homens podem estar sempre a pesquisar, sempre a aprender, e ainda há, para além, o infinito.

*Ellen G. White*

## RESUMO

CARNEIRO, Geysa Negreiros. *Identificação da formação de titanato de bário a partir de mistura reacional calcinada em diferentes temperaturas via difração de raios X, espectroscopia fotoacústica e análise térmica*. 2014. 92 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2014.

Os materiais ferroelétricos têm sido utilizados em muitas áreas da tecnologia e da ciência, pois possuem um grande número de aplicações, como: sensores; transdutores; capacitores; dispositivos ópticos; dentre outras. A busca por novos materiais cerâmicos ferroelétricos tem sido grande. Um dos materiais cerâmicos ferroelétricos mais estudados é o titanato de bário (BT). São vários os métodos de produção e caracterização do titanato de bário. Neste trabalho, pós cerâmicos de titanato de bário foram obtidos por reação do estado sólido a partir de misturas reacionais calcinadas em diferentes temperaturas entre 400°C e 900°C. Foram três as misturas reacionais: não dopadas; dopadas com 1%; e dopadas com 5% de dióxido de cério (CeO<sub>2</sub>). A identificação da formação do BT, nos pós cerâmicos produzidos, foi feita a partir de três técnicas de caracterização: difração de raios X (DRX); espectroscopia fotoacústica (PAS); e técnicas de análise térmica. Com a técnica DRX, difratogramas mostraram que a plena formação do titanato de bário ocorreu a partir da temperatura de calcinação de 700°C. Para a amostra não dopada com cério e calcinada a 800°C, houve deslocamento de todos os picos de difração. Nas amostras dopadas com dióxido de cério houve deslocamento de todos os picos de difração, em relação as amostras não dopadas. Observou-se também que nas amostras dopadas com 5% de CeO<sub>2</sub>, e calcinadas a 700°C e 800°C, resíduos de dióxido de cério foram observados nos difratogramas. Com a técnica PAS, espectros de absorção foram obtidos. Foi possível observar uma grande diferença de absorção da amostra calcinada a 600 e 630°C, indicando a formação do titanato de bário a partir da temperatura de 630°C, nas amostras sem a dopagem dióxido de cério. Houve um alargamento nas bandas de absorção a partir da temperatura de 600°C, quando o dióxido de cério entrou na matriz. Foi também possível determinar as energias de *band-gap* das amostras utilizando o método de Tauc. Com as técnicas de análise térmica, em especial através da técnica termogravimétrica (TG/DTG), foi comprovado que até 400°C não havia formação de titanato de bário. Visto que nesta temperatura de calcinação houve a maior perda de massa durante a rampa de aquecimento. O início da formação do titanato de bário foi observado a partir da temperatura de calcinação de 500°C, assim como nas técnicas DRX e PAS. Portanto, com os resultados apresentados, foi demonstrada a identificação da formação do titanato de bário nas misturas reacionais calcinadas, com auxílio das potencialidades das três técnicas utilizadas.

Palavras-chave: Titanato de Bário. Difração de raios X. Espectroscopia fotoacústica. Análise Térmica. Dióxido de cério.



## ABSTRACT

CARNEIRO, Geysa Negreiros. *Identification of the formation of barium titanate produced by solid state reaction from reaction mixtures calcined at different temperature by X-ray diffraction, photoacoustic spectroscopy and thermal analysis*. 2014. 92 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2014.

Ferroelectric materials have been used in many areas of technology and science, because they have a large number of applications, such as sensors; transducers; capacitors; optical devices; among others. The search for new ferroelectric ceramics has been great. One of the most studied ferroelectric ceramic material is barium titanate (BT). There are several methods for production and characterization of barium titanate. In this work, ceramic powders of barium titanate were obtained by solid state reaction from reaction mixtures calcined at different temperatures between 400°C and 900°C. Three reaction mixtures were used: undoped; doped with 1%; and 5% doped with cerium dioxide (CeO<sub>2</sub>). The identification of the formation of BT, for the ceramic powders produced, was taken from three characterization techniques: X-ray diffraction (XRD); photoacoustic spectroscopy (PAS); and thermal analysis techniques. With the technique XRD diffraction patterns showed that complete formation of the barium titanate occurred after the calcination temperature of 700°C. For the sample not doped with cerium and calcined at 800°C, there was displacement of all diffraction peaks. In samples doped with cerium dioxide was no displacement of all diffraction peaks, comparing to undoped samples. It was also observed that the samples doped with 5% CeO<sub>2</sub> and calcined at 700°C and 800°C, cerium dioxide residues were observed in the diffraction pattern. The absorption spectra were obtained with the technique PAS. It was possible to observe a large difference in absorption spectra in the samples calcined at 600°C and 630°C, indicating the formation of barium titanate at temperature of 630°C in the samples without doping of cerium dioxide. There was an enlargement in the absorption band above temperature of 600°C when the cerium dioxide was introduced into the matrix. It was also possible to determine the band-gap energy of the samples using the method of TAUC. With thermal analysis techniques, in particular by thermogravimetric technique (TG/DTG), has been proven that up to 400°C there was no formation of barium titanate. Once, in this calcination temperature there was the largest mass loss during the heating ramp. The onset of formation of barium titanate was observed from the calcination temperature of 500°C, as it has been found by the XRD and PAS techniques. Therefore, with the results presented, the identification of the formation of barium titanate calcined in reaction mixtures with the aid of the potentialities of the three techniques was demonstrated.

Keywords: Barium Titanate. X-ray diffraction. Photoacoustic spectroscopy. Thermal Analysis. Cerium dioxide.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura peroviskita do titanato de bário .....	16
Figura 2 – Fluxograma do procedimento para obtenção e caracterização dos pós cerâmicos de titanato de bário .....	23
Figura 3 – Moinho de bolas com recipientes de teflon utilizados na moagem .....	26
Figura 4 – Mistura seca agregada ao corpo moedor e ao recipiente .....	27
Figura 5 – Equipamento utilizado para as difrações de raios X.....	29
Figura 6 – Equipamento para medir o sinal fotoacústico.....	31
Figura 7 – Esquema utilizado na detecção fotoacústica sob excitação de luz contínua.....	32
Figura 8 – Representação vetorial do sinal fotoacústico.....	34
Figura 9 – Espectro de absorção do carvão com fase e amplitude do sinal PA.....	35
Figura 10 – Equipamento de Análise térmica .....	36
Figura 11 – Difração de raios X do BT sem CeO <sub>2</sub> em diferentes temperaturas .....	39
Figura 12 – Difração de raios X do BT dopado com 1% de CeO <sub>2</sub> em diferentes temperaturas . .....	40
Figura 13 – Deslocamentos dos picos do BT dopado com 1% de CeO <sub>2</sub> e sem dopagem em diferentes temperaturas .....	41
Figura 14 – Difração de raios X do BT dopado com 5% de CeO <sub>2</sub> em diferentes temperaturas de calcinação .....	44
Figura 15 – Difratoograma padrão para o Cério .....	44
Figura 16 – Difração de raios X do BT sem cério e do BT com 1% e 5% de CeO <sub>2</sub> calcinados a 800°C.....	45
Figura 17 – Confirmação da plena formação do composto titanato de bário a 700°C .....	46
Figura 18 – Difração de raios X do BT sem CeO <sub>2</sub> produzido no gral em diferentes temperaturas de calcinação.....	47
Figura 19 – Espectros de absorção do titanato de bário e da mistura reacional sem CeO <sub>2</sub> em diferentes temperaturas (amostras antigas) .....	48

Figura 20 – BT sem dopagem com CeO <sub>2</sub> amostra calcinada a 700°C seca em estufa e sem secar em estufa .....	49
Figura 21 – Espectro de absorção da água destilada.....	49
Figura 22 – Pó de titanato de bário, sem dióxido de cério, calcinado a 800°C (amostra antiga) .....	50
Figura 23 – Espectro de absorção da mistura reacional e do titanato de bário não dopado com dióxido de cério em diferentes temperaturas.....	51
Figura 24 – Espectros de absorção do pó de titanato de bário sem dióxido de cério em diferentes temperaturas de calcinação .....	52
Figura 25 – Espectros de absorção do titanato de bário sem dopagem com dióxido de cério calcinado em diferentes temperaturas .....	53
Figura 26 – Espectros de absorção do pó de titanato de bário calcinados na temperatura de 700°C, sem e com 1% e 5% de CeO <sub>2</sub> .....	54
Figura 27 – Fotos dos pós de titanato de bário calcinados na temperatura de 700°C, sem CeO <sub>2</sub> e com 1% e 5% de CeO <sub>2</sub> .....	54
Figura 28 – Mudança na coloração das amostras dopadas com 1% de CeO <sub>2</sub> e calcinadas em diferentes temperaturas .....	55
Figura 29 – Espectros de absorção dos reagentes utilizados na reação do estado sólido. ....	55
Figura 30 – Espectros de absorção dos pós de titanato de bário calcinado em diferentes temperaturas .....	56
Figura 31 – Espectros de absorção dos pós em diferentes composições e calcinados na temperatura de 800°C.....	57
Figura 32 – Espectros de absorção dos pós em diferentes composições e calcinados na temperatura de 700°C.....	58
Figura 33 – Espectros de absorção do pó de titanato de bário sem dopagem com CeO <sub>2</sub> produzido em gral de porcelana e calcinado em diferentes temperaturas.....	59
Figura 34 – Amostras sem dióxido de cério com fase do sinal PA.....	60
Figura 35 – Partes A, B e C do espectro de absorção para encontrar a <i>band-gap</i> proposto por Tauc, 1970.....	62

Figura 36 – <i>Band-gap</i> em diferentes temperaturas para o BT sem CeO <sub>2</sub> .....	62
Figura 37 – <i>Band-gap</i> em diferentes temperaturas para o BT com 1% de CeO <sub>2</sub> .....	63
Figura 38 – <i>Band-gap</i> em diferentes temperaturas para o BT com 5% de CeO <sub>2</sub> .....	63
Figura 39 – Amostra calcinada a 400°C irradiada com luz saturante de Xenônio e não irradiada.....	65
Figura 40 – Análise termogravimétrica, termodiferencial e derivada da análise termogravimétrica da amostra sem CeO <sub>2</sub> e sem calcinar .....	66
Figura 41 – Análise termogravimétrica, termodiferencial e derivada da análise termogravimétrica da amostra sem CeO <sub>2</sub> calcinada a 400°C.....	67
Figura 42 – Análise termogravimétrica, termodiferencial e derivada da análise termogravimétrica da amostra sem CeO <sub>2</sub> calcinada a 500°C.....	68
Figura 43 – Análise termogravimétrica, termodiferencial e derivada da análise termogravimétrica da amostra sem CeO <sub>2</sub> calcinada a 600°C.....	68
Figura 44 – Análise termogravimétrica, termodiferencial e derivada da análise termogravimétrica da amostra sem CeO <sub>2</sub> calcinada a 700°C.....	69
Figura 45 – Análise termogravimétrica, termodiferencial e derivada da análise termogravimétrica da amostra sem CeO <sub>2</sub> calcinada a 800°C.....	70
Figura 46 – Curvas da derivada da análise termogravimétrica das amostras sem CeO <sub>2</sub> e em diferentes temperaturas de calcinação .....	70
Figura 47 – Análise termogravimétrica, termodiferencial e derivada da análise termogravimétrica da amostra sem calcinar com 1% de CeO <sub>2</sub> .....	72
Figura 48 – Análise termogravimétrica, termodiferencial e derivada da análise termogravimétrica da amostra com 1% de dióxido de cério e calcinada a 400°C .....	73
Figura 49 - Curvas da derivada da análise termogravimétrica da amostra com 1% de dióxido de cério e em diferentes temperaturas de calcinação .....	74
Figura 50 – Análise termogravimétrica, termodiferencial e derivada da análise termogravimétrica da amostra com 5% de dióxido de cério e sem calcinação ...	75

Figura 51 - Curvas da derivada da análise termogravimétrica da amostra com 5% de dióxido de cério e em diferentes temperaturas de calcinação .....	75
Figura 52 – espectros de absorção do carvão .....	85
Figura 53 – Espectros de transmitância dos filtros de banda passante utilizados na espectroscopia fotoacústica .....	91
Figura 54 – Espectro de transmitância do filtro de interferência para os comprimentos de onda .....	92

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Massa dos reagentes necessários para 14 g de titanato de bário dopado com íons sódio e potássio e sem dopagem com CeO <sub>2</sub> ; íons sódio, potássio e 1% de CeO <sub>2</sub> ; e íons sódio, potássio e 5% de CeO <sub>2</sub> . Pós novos.....	25
Tabela 2 – Massa dos reagentes necessários para 14 g de titanato de bário dopado com íons sódio e potássio e sem dopagem com CeO <sub>2</sub> ; íons sódio, potássio e 1% de CeO <sub>2</sub> ; e íons sódio, potássio e 5% de CeO <sub>2</sub> . Pós antigos.....	25
Tabela 3 – Forma de produção e temperaturas de calcinação para cada amostra. ....	28
Tabela 4 – Relação da temperatura de calcinação com a energia da <i>band-gap</i> . ....	64
Tabela 5 – Relação da perda de massa com a temperatura de calcinação das amostras sem adição do dióxido de cério. ....	71
Tabela 6 – Relação da perda de massa com a temperatura de calcinação das amostras dopadas com 1% de CeO <sub>2</sub> . ....	74
Tabela 7 – Relação da perda de massa com a temperatura de calcinação das amostras dopadas com 5% de CeO <sub>2</sub> . ....	76

## LISTA DE SIGLAS

BT	Titanato de bário
DRX	Difração de raios X
PAS	Espectroscopia fotoacústica
PA	Fotoacústica (o)
UV-Visível	Ultravioleta e Visível
QTH	Quartz Tungsten Halogen lamp (Lâmpada de quartzo com filamento de Tungstênio/gás Halogênio)
Xe	Xenônio
TG	Análise Termogravimétrica
DTG	Ánálise termogravimétrica derivativa / Termogravimetria Derivada
DTA	Análise Térmica Diferencial
u.a.	Unidade arbitrária
Ta	Temperatura da amostra
Tr	Temperatura da referência

## SUMÁRIO

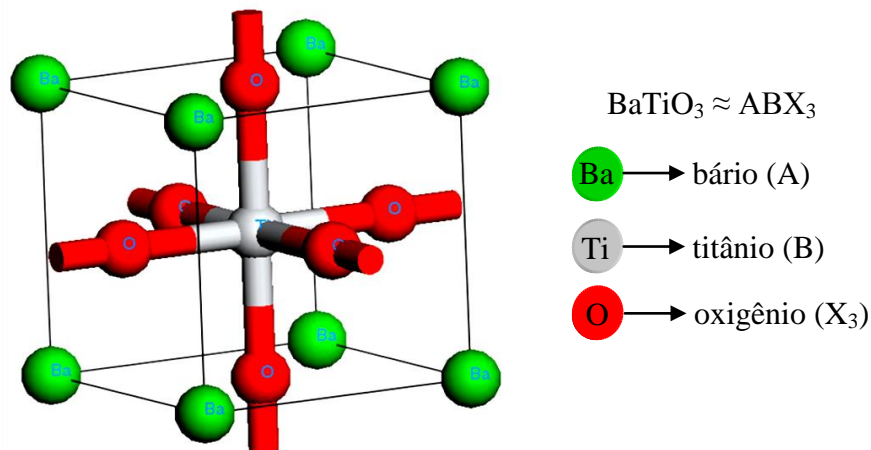
	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	16
1	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	21
2	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	23
2.1	<b>Produção dos pós de titanato de bário</b> .....	23
2.2	<b>Difração de raios X (DRX)</b> .....	28
2.3	<b>Espectroscopia fotoacústica</b> .....	29
2.3.1	<u>Efeito fotoacústico</u> .....	33
2.3.2	<u>Amplitude e fase do sinal fotoacústico</u> .....	34
2.3.3	<u>Amplitude do sinal fotoacústico normalizado</u> .....	34
2.4	<b>Análise Térmica</b> .....	35
2.4.1	<u>Análise Termogravimétrica (TG)/ Análise Termogravimétrica Derivativa (DTG)</u> .....	36
2.4.2	<u>Análise Térmica Diferencial (DTA)</u> .....	37
3	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	38
3.1	<b>Resultados da Difração de raios X</b> .....	38
3.2	<b>Resultados da Espectroscopia Fotoacústica (PAS)</b> .....	48
3.3	<b>Resultados da Análise Térmica</b> .....	65
	<b>CONCLUSÕES</b> .....	77
	<b>PERSPECTIVAS FUTURAS</b> .....	79
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	80
	<b>APÊNDICE</b> .....	85
	<b>ANEXO</b> .....	91



## INTRODUÇÃO

O titanato de bário (BT) com sua fórmula química mais conhecida,  $\text{BaTiO}_3$ , pertence ao grupo de octaedros de oxigênio, também chamado de perovskita (ZGONIK et al., 1994). Na sua forma ideal a perovskita é descrita por uma fórmula geral  $\text{ABX}_3$ , onde A e B são cátions metálicos e X é um ânion, no caso do titanato de bário, o bário e o titânio são os cátions metálicos e o ânion é representado pelo oxigênio, possuindo uma estrutura cristalina mostrada na Figura 1. O bário ocupa os vértices da célula cúbica unitária, o titânio fica localizado no centro dessa célula e o oxigênio encontra-se nas faces (HAZEN, 1988).

Figura 1 – Estrutura perovskita do titanato de bário



Fonte: Adaptado de CAI et al., 2011, f. 3586.

O titanato de bário foi a primeira cerâmica piezoelétrica já desenvolvida e possui constante dielétrica alta devido suas propriedades ferroelétricas, como mostrado nos trabalhos de Zhu, Wu e Yang (1996), Haertling (1999) e Zhang W. et al. (2000). Os materiais ferroelétricos têm ganhado atenção, pois são caracterizados por ter polarização espontânea, que podem ser orientados em dois sentidos diametralmente opostos, através da aplicação de um campo elétrico externo e é ideal para uso em dispositivos de armazenamento de memória e microeletrônica integrados (AHN, RABE e TRISCONE, 2004).

Piezoelétricidade é o aparecimento de um campo elétrico em um material que sofre uma tensão (de compressão ou de tração) (CALLISTER, 2002). O campo elétrico aparece na direção da força de tensão aplicada. Assim, um momento de dipolo elétrico é formado na direção do campo elétrico. Entretanto, alguns materiais piezoelétricos já possuem momentos de dipolo elétricos em escala microscópica (polarização espontânea) e na presença de um campo elétrico externo se alinham a este. Estes são os materiais ferroelétricos, pois ao se

retirar o campo elétrico externo, permanecerá um momento de dipolo elétrico macroscópico. Por outro lado, um momento de dipolo elétrico macroscópico é diminuído com um aumento de temperatura (até sem desaparecimento na temperatura de Currie). Se o campo elétrico externo é invertido em sua direção e o momento de dipolo elétrico macroscópico não acompanhar esta inversão, estes materiais são chamados de piroelétricos. Portanto, os materiais ferroelétricos são um subconjunto dos materiais piroelétricos que são um subconjunto dos materiais piroelétricos que são um subconjunto dos materiais piezoelétricos. A piezoeletricidade existirá somente pra materiais cristalinos sem simetria em suas células unitárias (MAYERGOYZ e BERTOTTI, 2005).

Materiais piezoelétricos e ferroelétricos são amplamente utilizados em muitas áreas da tecnologia e da ciência. Os sensores baseados no efeito piezoelétrico tem a capacidade de transformar sinais mecânicos (por exemplo: variação de pressão em fluidos e vibração em sólidos) em sinais elétricos. Por outro lado, sinais mecânicos podem ser gerados a partir de aplicação de campo elétrico externo oscilante em cerâmicas ferroelétricas (como emissores cerâmicos de ultrassom ferroelétricos). Os materiais ferroelétricos são uma classe especial de piezoelétricos, que apresentam, em geral, uma grande resposta piezoelétrica. Por suas propriedades piezoelétricas, ópticas, térmicas e elétricas, os ferroelétricos são explorados em um grande número de dispositivos e componentes incluindo capacitores e memória não volátil onde a tensão elétrica é usada para deslocar a carga elétrica (MAYERGOYZ e BERTOTTI, 2005).

Os materiais ferroelétricos apresentam maiores coeficientes eletro-ópticos tais como o  $\text{BaTiO}_3$ , que também é um material fotorefrativo (FOOTE, 1986), sendo promissor para aplicações na área de processamento de informações ópticas, como por exemplo o armazenamento de informações, processamento de sinais e imagens, sensores, memórias holográficas, interconexões ópticas, redes neurais ópticas e dispositivos ópticos como filtros. O tempo de resposta para o efeito de fotorefração em cristais de titanato de bário sem dopagem é notoriamente lento e tem sido objeto de estudo em pesquisas (ZHU, WU, YANG, 1996).

As propriedades piezoelétricas desempenham um papel importante para a eletrônica, e os materiais piezoelétricos mais utilizados são as cerâmicas piezoelétricas comerciais da família do titanato zirconato de chumbo, pois exibem baixo custo e amplas aplicações. Entretanto, devido aos problemas ambientais, foram feitos vários estudos para a obtenção de cerâmicas piezoelétricas livres de chumbo. Assim, diferentes titanatos com diversos dopantes têm se mostrado promissores para uma grande faixa de aplicações, como capacitores com

multicamadas, peças elétrico-ópticas, transdutores piezoelétricos e dispositivos ultrassônicos (TAKENAKA e NAGATA, 2005).

Como visto em trabalho de Schunemann et al. (1988) a dopagem intencional com o ferro (Fe) ou em trabalho de Garrett et al. (1992) a dopagem com cobalto (Co), por exemplo, pode afetar a eficiência, a sensibilidade, a velocidade e a resposta espectral de efeito fotorefrativo de um cristal de BaTiO<sub>3</sub>. Segundo Zhu, Wu e Yang (1996) a dopagem com Ce melhorou a propriedade fotorefrativa do titanato de bário em comparação ao BT não dopado e dopado com outros elementos, como o Fe e o Co.

Por este motivo, de acordo com Wang et al. (2009) e Silveira et al. (2013), o BT têm sido um dos materiais mais conhecidos e sendo também amplamente utilizado para cerâmica elétrica, encontrando inúmeras aplicações como material dielétrico em capacitor cerâmico multicamadas, atuadores piezoelétricos, painéis eletroluminescentes e detectores piroelétricos.

Xuan et al. (1998) também concluíram que a propriedade ferroelétrica pode ainda ser melhorada quando o cristal é dopado com dióxido de cério (CeO<sub>2</sub>). Esta afirmação foi confirmada por outros autores como Zhang W. et al. (2000). Outros estudos mostraram que o BT dopado com Ce propicia a formação de cristais únicos que melhoram suas propriedades ferroelétricas (LIU et al., 1997) e (XUAN et al., 1998).

Geralmente, a dopagem do BaTiO<sub>3</sub> com o elemento cério (Ce) é de difícil realização devido à sua estrutura cristalina apertada. O raio atômico do Ce é maior do que o raio atômico do titânio (Ti). Por esta razão, é deduzido que o cério está substituindo o titânio e resulta em um aumento na distorção da rede cristalina e na polarização espontânea (LIU et al., 1997).

Estudos têm mostrado várias formas de produzir o titanato de bário e segundo Gorokhovskiy et al. (2004), o uso do dióxido de titânio como matéria-prima para a síntese do titanato de bário é muito favorável em relação ao custo e a toxicidade. Entretanto, tem baixa solubilidade nos nitratos fundidos. Assim, a introdução de hidróxidos alcalis na mistura aumenta a solubilidade do dióxido de titânio na mistura de sal fundido. Gorokhovskiy et al. (2004) observaram que a formação do titanato bário por tratamento de pós de TiO<sub>2</sub> com misturas fundidas de Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-KNO<sub>3</sub>-KOH é dividida em quatro etapas. A primeira etapa é a dissolução do dióxido de titânio no fundido com formação dos iniciais íons titanatos; na segunda etapa ocorre a transformação em outros tipos dos íons titanatos. A cristalização dos titanatos, resultantes de suas interações com os cátions presentes no fundente e/ou cristalização do dióxido de titânio, ocorre na terceira etapa. Na quarta e última etapa ocorre o processo de formação dos íons polititanatos pela interação dos íons titanatos simples e cristalização deste polititanato formado.

Em trabalho de Simon-Seveyrat et al. (2007) foi estudada a formação do titanato de bário a partir de dois métodos de síntese, por reação do estado sólido e por co-precipitação de oxalato, e foi demonstrado que por co-precipitação a formação do titanato de bário ocorreu em temperaturas entre 650°C e 700°C e por reação do estado sólido a partir de 1050°C. Importante ressaltar no trabalho de Simon-Seveyrat et al. (2007) é que os reagentes precursores utilizados para a síntese no estado sólido foram carbonato de bário e dióxido de titânio apenas.

Por ser uma cerâmica, o titanato de bário possui ponto de fusão alto, logo a transformação da mistura reacional em titanato de bário ocorre em temperaturas elevadas. Por esse motivo, em alguns processos são utilizadas impurezas com a função de diminuir a temperatura de formação do composto. Para ativar a formação do titanato de bário em temperaturas mais baixas são adicionados carbonatos de álcalis na mistura reacional. Por exemplo, a adição dos carbonatos de sódio e de potássio diminui a temperatura de decomposição do carbonato de bário, favorecendo a formação do titanato de bário em temperaturas mais baixas (ARAÚJO et al., 2007) e (ANDRADE et al., 2009).

Dentro deste contexto proposto na introdução, a obtenção do pó de BT é o primeiro passo para todas as suas aplicações. Também, a caracterização do pó obtido é fundamental para tais aplicações.

## **OBJETIVOS**

O presente trabalho tem como objetivo explorar o potencial das técnicas: da difração de raios X; da espectroscopia fotoacústica; e da análise térmica, na identificação da formação do titanato de bário a partir de amostras de pós cerâmicos calcinados em diferentes temperaturas. A dopagem com o elemento terra rara, o cério, e a contribuição das técnicas propostas para a definição das melhores condições experimentais da reação no estado sólido do titanato de bário estão dentro dos objetivos deste trabalho.

## CONTEÚDO E ORGANIZAÇÃO DOS CAPÍTULOS

A ordem de apresentação será dada no seguinte formato. No capítulo 1 será feita uma breve revisão bibliográfica de trabalhos da literatura. No capítulo 2 será feita a apresentação dos materiais que foram utilizados e as metodologias envolvidas neste trabalho. Este capítulo será dividido em seções e subseções, na seção 2.1 será descrito o processo de síntese utilizado na fabricação dos pós.

Na seção 2.2, será apresentada uma das técnicas de caracterização utilizada neste trabalho, a difração de raios X (DRX), bem como as condições em que as amostras foram caracterizadas.

Na seção 2.3, será apresentada outra técnica de caracterização, a espectroscopia fotoacústica, que por sinal não é tradicionalmente utilizada para identificação de compostos, o que já é um diferencial neste trabalho. Será visto também suas vantagens. Neste capítulo haverá subdivisão em 3 subseções, na subseção 2.3.1 será apresentado o efeito fotoacústico; na subseção 2.3.2 a amplitude e a fase do sinal fotoacústico e; por fim, na subseção 2.3.3 a amplitude do sinal fotoacústico normalizado.

Na seção 2.4, será feita uma breve descrição das técnicas de análise térmica, em particular, da análise termogravimétrica (TG)/análise termogravimétrica derivativa (DTG), na subseção 2.4.1, e da análise térmica diferencial (DTA), na subseção 2.4.2.

No capítulo 3, o capítulo dos resultados, será ainda dividido em seções. Na seção 3.1 serão avaliados os resultados provindos da técnica de DRX, onde será mostrado através de difratogramas de DRX o composto formado através das amostras produzidas e mencionadas na seção 2.1 deste trabalho. Na seção 3.2 serão mostrados os resultados da espectroscopia fotoacústica e através de espectros de absorção, será apresentada a plena formação do titanato de bário, bem como uma breve apresentação dos *gap's* para cada amostra. Na seção 3.3 os resultados de análise térmica serão apresentados, onde será feita uma análise mais aprofundada sobre a análise termogravimétrica derivativa. E, por fim, serão apresentadas as conclusões e perspectivas de trabalhos futuro nesta área.

## 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção será feita uma breve revisão bibliográfica e a mesma continuará no capítulo de materiais e métodos referentes a cada uma das técnicas utilizadas neste trabalho.

Tradicionalmente, a técnica de difração de raios X (DRX) é a mais utilizada para identificar a formação do BT, pois através dela é possível: fazer identificação química qualitativamente e quantitativamente; verificar tamanhos de cristallitos; medir deslocamentos de picos; observar deformações na estrutura cristalina; e detectar mudanças de composição química (CULLITY, 1978). Vários trabalhos na literatura usam esta técnica para caracterizar a formação de um composto, como observado em trabalhos de Padalia et al. (2013) e Lu e Han (2013) que verificaram o deslocamento dos picos característicos do titanato de bário e/ou alargamento dos mesmos quando havia a introdução do elemento cério na matriz do composto.

Por outro lado, dados espectroscópicos são muito requeridos na caracterização dos materiais cerâmicos. Em especial, a espectroscopia fotoacústica (PAS, do inglês *Photo-Acoustic Spectroscopy*) é uma técnica utilizada em vários tipos de materiais como: polímeros (LEITE et al., 1987); vidros (de LIMA et al., 1992); resina epóxi (d'ALMEIDA e CELLA, 2000); materiais vivos como plantas (da SILVA et al., 1995); e é de grande desempenho para materiais cerâmicos na forma de pós (ROSENCWAIG, 1975 e 1980).

Diferentemente das técnicas espectroscópicas tradicionais, como as baseadas na transmissão e/ou na reflexão das ondas eletromagnéticas incidentes na amostra, a técnica PAS é baseada na porção absorvida das ondas eletromagnéticas incidentes na amostra.

Desta forma, a técnica PAS fornece o espectro de absorção de forma direta e não de forma indireta como as técnicas tradicionais. A técnica fotoacústica (PA) pode, assim, ser usada para estudar semicondutores, isoladores e sistemas metálicos que ainda não podem ser estudados facilmente pelas técnicas tradicionais. Isto inclui substâncias que estão na forma de pó, são amorfas ou que por alguma razão são difíceis de preparar para estudos de reflexão (ROSENCWAIG, 1980), (KANSTAD, 1980), (VARGAS e MIRANDA, 1988) e (HAISCH, 2012).

Em estudos de Rosencwaig (1975), foi comparado o espectro normalizado fotoacústico de pó de óxido de cromo, com um espectro de absorção óptica de um cristal de óxido de cromo indiretamente na espectroscopia de transmissão e um espectro de reflectância difusa do pó obtido. As duas bandas do íon  $\text{Cr}^{3+}$  a 600 nm e 460 nm no espectro fotoacústico

do pó possuem resoluções claras e muito melhores do que as resoluções espectrais nos espectros de reflectância difusa e de absorção via transmissão.

Ainda em seu trabalho, Rosencwaig (1975), mostra espectros fotoacústicos como resultado de um estudo de três semicondutores do tipo banda de transição direta. Eles estão todos em forma de pó. As bordas da banda como posições dos joelhos no espectro fotoacústico indicam os *gap's* e que concordam muito bem com os valores registrados em trabalhos na literatura.

Em trabalhos recentes também pode ser visto a possibilidade de se obter o *gap* óptico de materiais cerâmicos através de espectros de absorção na região UV-Visível como no trabalho de Cai et al. (2011), onde é obtido o *gap* de um filme de titanato de bário e no trabalho de Wang et al. (2013), que mostra os *gap's* dos pós de BT em diferentes temperaturas.

Tais trabalhos, assim como os de Qin et al. (2010), Parida et al. (2013) e Yan et al. (2013), utilizam espectros de absorção obtidos indiretamente.

Em trabalhos como os de Ferreira da Silva et al. (1996), Astrath et al. (2006), Silva et al. (2007), Novatski et al. (2008) e Gonzáles-Borrero et al. (2010 e 2011) fica demonstrado o desempenho da técnica PAS na obtenção dos *gap's* e na caracterização de pós cerâmicos semicondutores a partir dos espectros de absorção na região UV-Visível, obtidos de forma direta.

Muitos estudos também têm sido realizados, procurando entender outras propriedades do titanato de bário, levando em consideração a dependência com a temperatura. Nestes estudos são utilizadas técnicas de análise térmica, como: a análise termogravimétrica (TG) e sua derivada, análise termogravimétrica derivativa (DTG); análise térmica diferencial (DTA); e calorimetria exploratória diferencial (DSC), dentre outras.

Através das análises térmicas é possível, por exemplo, pela TG, acompanhar o processo de perda de massa em relação a temperatura. Desta forma é possível avaliar as reações associadas as variações de massa durante o aquecimento. No caso da produção do titanato de bário, este processo foi visto no trabalho de Jung et al. (2011), que mostra as etapas de perda de massa em cada temperatura através da TG. Segundo Mothé e Azevedo (2009) a curva da DTG fornece informações mais detalhadas sobre a perda de massa mostrada na curva da TG. No presente estudo maior atenção foi dada a DTG.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

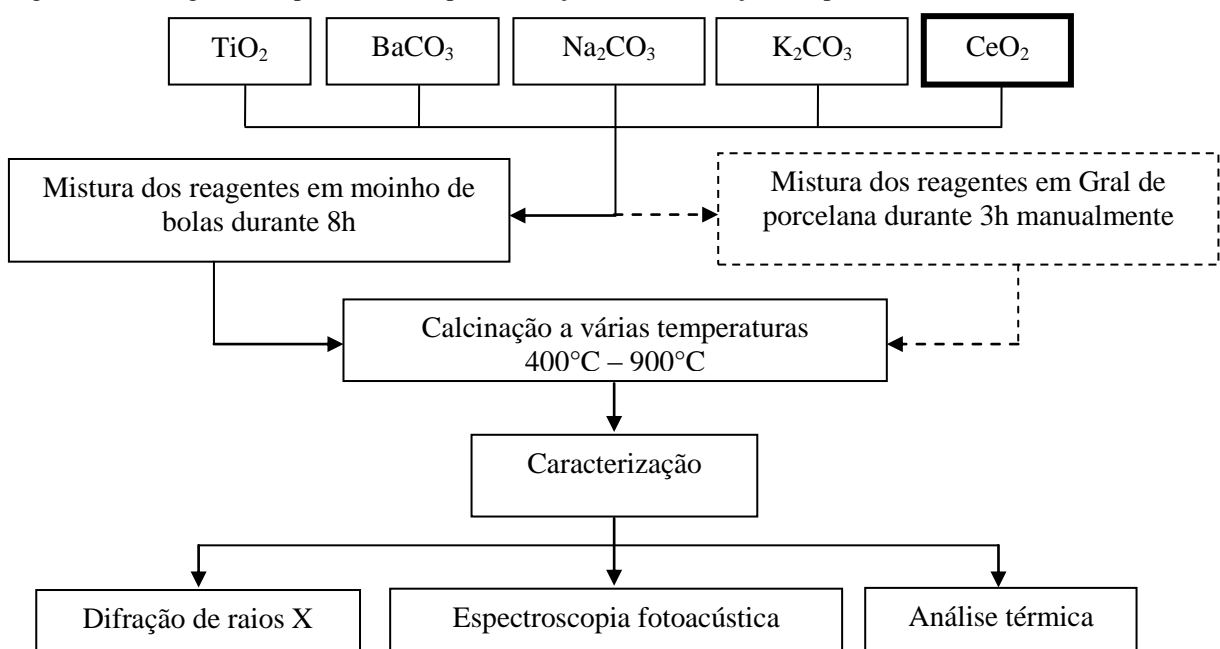
### 2.1 Produção dos pós de titanato de bário

O procedimento geral adotado para a síntese e caracterização do pó cerâmico de titanato de bário é apresentado no fluxograma da Figura 2. Para a maior parte das amostras seguiu-se o fluxograma onde as etapas estão representadas por linhas sólidas, já as etapas representadas por linhas tracejadas são processos realizados em uma minoria das amostras, como a mistura dos reagentes produzida no gral.

Nas figuras em que não é mencionado o tipo de produção utilizado referem-se às amostras produzidas em moinho de bolas, o que ocorreu na maioria das amostras. A forma de produção em gral de porcelana ocorreu em uma minoria das amostras e na medida em que as figuras referentes a este tipo de produção forem mostradas, será também especificado o tipo de produção.

Nas amostras onde não houve a dopagem com dióxido de cério, seguiu-se os mesmos procedimentos, a única diferença foi a ausência do  $\text{CeO}_2$  que está em destaque. Haverá então titanato de bário dopado e não dopado com dióxido de cério. Para os pós dopados existem duas concentrações do dopante de 1% e 5% de  $\text{CeO}_2$ .

Figura 2 – Fluxograma do procedimento para obtenção e caracterização dos pós cerâmicos de titanato de bário



Fonte: O autor, 2014.



Nas análises foram caracterizados dois tipos de pós, que são diferenciados com relação ao tempo decorrido desde suas produções. Os que foram produzidos há três anos, em 2010, serão chamados de pós antigos e os pós que foram produzidos há alguns meses, em 2013, serão chamados de pós novos ou não será feito menção quanto ao tempo de produção destes pós. É importante ressaltar que ambos os pós, tanto os antigos quanto os novos foram produzidos nas mesmas condições experimentais.

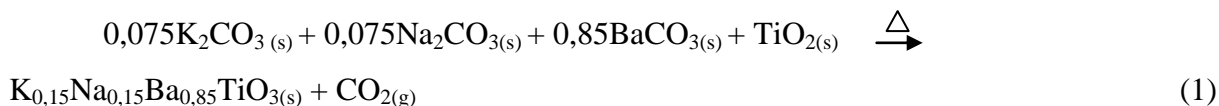
Para produzir os pós cerâmicos de titanato de bário foi, primeiramente, feita a escolha dos reagentes a serem utilizados, logo após, foi feita a moagem dos reagentes, a secagem, a desagregação, a peneiração e a calcinação.

A escolha dos reagentes utilizados para a formação do titanato de bário é importante, pois é a partir dos reagentes que será possível manipular que tipo de composto será formado. Os reagentes utilizados foram: dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ); carbonato de bário ( $\text{BaCO}_3$ ); carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ); carbonato de potássio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ); e o dióxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ). Todos os reagentes são da marca VETEC, exceto o dióxido de titânio que foi da marca BHERZOG.

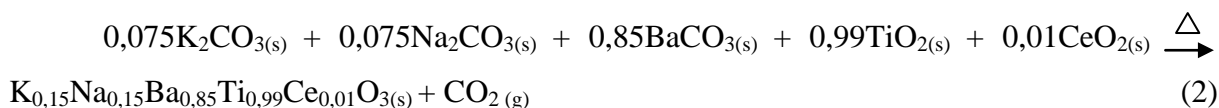
Nem todos os pós receberam dopagem com dióxido de cério, como já citado, mas todos os pós receberam dopagem com carbonato de potássio e carbonato de sódio, pois foram utilizados para diminuir a temperatura de calcinação, visto que os íons sódio e potássio são elementos fundentes e fazem com que haja um processo de recristalização, fazendo com que a plena formação do titanato de bário ocorra em temperaturas menores como mostrado em trabalhos na literatura (GOROKHOVSKY et al. 2004) e (JUNG et al. 2011).

Logo após a escolha dos reagentes foi feito o cálculo estequiométrico para saber as quantidades de massa de cada reagente e assim ser feita a mistura dos pós. As reações foram balanceadas para a formação de um mol do pó.

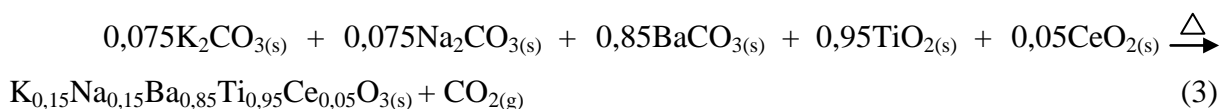
O balanço estequiométrico para a amostra de titanato de bário dopado com íons sódio e potássio e sem dopagem com  $\text{CeO}_2$  é dado por:



Enquanto que o balanço estequiométrico para a amostra de titanato de bário dopado com íons sódio, potássio e 1% de  $\text{CeO}_2$  é dado por:



E, por fim, o balanço estequiométrico para a amostra de titanato de bário dopado com íons sódio, potássio e 5% de CeO<sub>2</sub> é dado por:



A massa de cada reagente das reações (1), (2) e (3) é dada na Tabela 1 para os pós novos. Na Tabela 2 são apresentadas as massa de cada reagente das reações (1), (2) e (3) para a produção dos pós antigos.

Tabela 1 – Massa dos reagentes necessários para 14 g de titanato de bário dopado com íons sódio e potássio e sem dopagem com CeO<sub>2</sub>; íons sódio, potássio e 1% de CeO<sub>2</sub>; e íons sódio, potássio e 5% de CeO<sub>2</sub>. Pós novos.

REAGENTES	MASSA (g)			
	Em gral por 3h	Em moinho de bolas por 8h		
	Sem CeO <sub>2</sub>	Sem CeO <sub>2</sub>	1% CeO <sub>2</sub>	5% CeO <sub>2</sub>
carbonato de potássio (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	0,6526	0,6540	0,6519	0,6406
carbonato de sódio (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	0,5029	0,5014	0,4995	0,4911
carbonato de bário (BaCO <sub>3</sub> )	10,5825	10,5818	10,5358	10,3665
dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> )	5,0391	5,0391	4,9683	4,6894
dióxido de cério (CeO <sub>2</sub> )	—	—	0,1089	0,5302
<b>TOTAL</b>	<b>16,7771</b>	<b>16,7766</b>	<b>16,7644</b>	<b>16,7178</b>

Fonte: O autor, 2014.

Tabela 2 – Massa dos reagentes necessários para 14 g de titanato de bário dopado com íons sódio e potássio e sem dopagem com CeO<sub>2</sub>; íons sódio, potássio e 1% de CeO<sub>2</sub>; e íons sódio, potássio e 5% de CeO<sub>2</sub>. Pós antigos.

REAGENTES	MASSA (g)		
	Em moinho de bolas por 8h		
	Sem CeO <sub>2</sub>	1% CeO <sub>2</sub>	5% CeO <sub>2</sub>
carbonato de potássio (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	0,6539	0,6512	0,6406
carbonato de sódio (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	0,5015	0,4994	0,4913
carbonato de bário (BaCO <sub>3</sub> )	10,5818	10,538	10,3663
dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> )	5,0392	4,9682	4,6898
dióxido de cério (CeO <sub>2</sub> )	—	0,1081	0,5319
<b>TOTAL</b>	<b>16,7764</b>	<b>16,7649</b>	<b>16,7199</b>

Fonte: O autor, 2014.

Pode ser observado nas Tabelas 1 e 2 que os valores totais obtidos são de aproximadamente 16,7 g para todas as amostras produzidas. Entretanto, esta é a massa antes do processo de mistura e anterior a calcinação. Devido as perdas de massa em ambos os processos (principalmente a liberação de CO<sub>2</sub> durante a calcinação) as massas totais finais

foram de aproximadamente 14,0 g para todas as amostras. A massa dos reagentes em quantidades calculadas foi pesada em balança analítica do fabricante GEHAKA modelo AG200 (com precisão de  $\pm 0,0001$ g).

De posse das quantidades de massa de cada reagente, foi feita a mistura dos pós. Esta etapa tem o objetivo de diminuir o tamanho das partículas e de homogeneizar a mistura dos reagentes, otimizando a reação do estado sólido na etapa de calcinação.

A produção dos pós por reação do estado sólido dividiu-se ainda em dois processos diferentes de mistura, um em moinho de bolas, visualizado na Figura 3, e outro em Gral de porcelana.

Figura 3 – Moinho de bolas com recipientes de teflon utilizados na moagem



Fonte: O autor, 2014.

A mistura processada em moinho de bolas teve a adição de 50 ml de álcool isopropílico da marca VETEC. A mistura dos reagentes, juntamente com o álcool foi colocada em um pote de teflon com aproximadamente 5,0 cm de diâmetro interno e aproximadamente 5,6 cm de altura interna, sendo adicionados 80 corpos moedores. Os corpos moedores utilizados foram cilindros de zircônia, tendo cada cilindro 4 mm de diâmetro por 4 mm de altura.

O recipiente de teflon com os corpos moedores e os reagentes foi colocado no moinho de bolas, onde existem eixos que giram a uma velocidade constante durante um determinado tempo. O tempo de moagem utilizado neste trabalho foi de 8 h consecutivas. Por causa do meio líquido, o álcool, a mistura resultante é úmida, sendo necessário fazer a secagem da mistura antes de proceder a reação do estado sólido.

O processo de secagem foi feito em uma estufa (BRASDONTO, mod. 2), em temperatura de aproximadamente 80°C por aproximadamente 4 h, até que todo líquido existente na mistura reacional fosse evaporado. Esse procedimento deixa a mistura agregada, como pode ser visto na Figura 4. A desagregação e a separação dos corpos moedores foram realizadas em peneira de 60 mesh, manualmente. Após essa etapa, a mistura reacional estava pronta para as calcinações em diferentes temperaturas.

Figura 4 – Mistura seca agregada ao corpo moedor e ao recipiente



Fonte: O autor, 2014.

De posse do pó, foi feita a calcinação em diferentes temperaturas, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C e 800°C para todas as amostras, sendo que para o BT sem dopagem com dióxido de cério, além destas temperaturas de calcinação, foram calcinados também à 630°C, 660°C e 900°C, como mostrado em mais detalhes na Tabela 3. Todas as amostras foram calcinadas em forno elétrico, Mufla (Formitec, modelo F1 - DM Monofásico) em cadinho de alumina. O tempo de calcinação foi de 4 h consecutivas. Nesse processo houve liberação da água e de CO<sub>2</sub> provenientes da decomposição dos carbonatos presente na mistura, diminuindo, assim, a massa inicial.

Lembrando que neste trabalho também houve produção dos pós em Gral de porcelana, apenas para o BT não dopado com CeO<sub>2</sub>. Foram misturados durante três horas, sem adição de nenhum líquido, apenas os reagentes em forma de pó (Tabela 3).

A mistura processada no gral foi realizada para comparar com a moagem em moinho de bolas. A utilização do gral de porcelana para a produção de pós cerâmicos é restrita principalmente, pelo grande tempo necessário de trabalho manual, como também devido a pouca quantidade obtida. Entretanto, tem a vantagem de não contaminar as amostras com os corpos moedores e/ou as paredes do vaso de moagem. Por outro lado, o uso de moinho facilita as operações de moagem e a mistura para a posterior reação no estado sólido. Assim, o uso de

moagem em moinho de bolas (neste caso cilindro), com vaso de teflon e corpo moedor de zircônia facilitou a etapa de preparação dos reagentes para a síntese.

Tabela 3 – Forma de produção e temperaturas de calcinação para cada amostra.

Amostras	Forma de produção	Tempo de mistura (h)	Temperaturas de calcinação (°C)							
			400	500	600	630	660	700	800	900
BT sem CeO <sub>2</sub>	Moinho de bolas	8	x	x	x	x	x	x	x	x
BT sem CeO <sub>2</sub>	Gral de porcelana	3	x	x	x			x	x	
BT com 1% de CeO <sub>2</sub>	Moinho de bolas	8	x	x	x			x	x	
BT com 5% de CeO <sub>2</sub>	Moinho de bolas	8	x	x	x			x	x	

Fonte: O autor, 2014.

As medidas e parâmetros para a preparação das amostras foram aproveitados de estudos prévios e baseados em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa do laboratório de Biomateriais do IPRJ/UERJ, referente aos trabalhos de Araujo et al. (2007) e de Andrade et al. (2009).

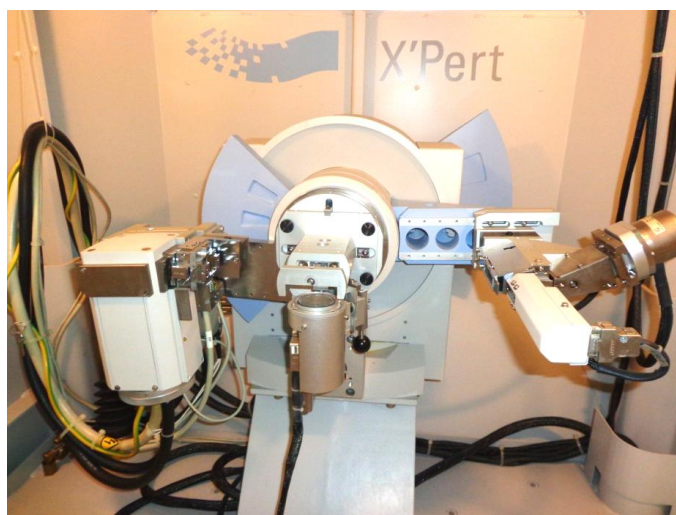
A introdução do elemento cério como outra variável foi estudada para mostrar diferenças quando a amostra continha impurezas e quando não continha, as técnicas de caracterização utilizadas irão mostrar tais diferenças. Muitos estudos têm avaliado e explorado cerâmicas ferroelétricas e piezoelétricas, como vimos através de trabalhos na literatura e como já citado, o elemento cério tem a capacidade de aumentar a ferroeletricidade da cerâmica titanato de bário, este foi então um dos objetivos para inserir diferentes composições de pó cerâmico neste trabalho.

## 2.2 Difração de raios X (DRX)

As amostras calcinadas nas temperaturas de 400°C, 500°C, 600°C, 700°C e 800°C foram caracterizadas quanto a fase e a estrutura cristalina com a técnica de difração de raios X, realizadas com o equipamento X' PERT PRO da PHILIPS com geometria Bragg-Brentano, anodo de Cu, 40 kV, 40 mA, comprimento de onda 1,54 Å (linha K $\alpha$ ) e monocromador de grafite do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) do Rio de Janeiro.

Na Figura 5 é apresentada uma fotografia do equipamento utilizado. O padrão de difração dos pós de titanato de bário foi registrado para ângulo  $2\theta$  no intervalo de 10 a 90° com passo/tempo de 0,02°/5 s.

Figura 5 – Equipamento utilizado para as difrações de raios X



Fonte: O autor, 2014.

O princípio de funcionamento do DRX é regido pela Lei de Bragg, dada por:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (4)$$

onde,  $\lambda$  é o comprimento de onda incidente (que geralmente é a radiação característica do metal-alvo utilizado no tubo de raios X);  $d$  é a distância interplanar (entre planos paralelos) da estrutura cristalina,  $\theta$  é o ângulo de incidência e de reflexão dos raios X (ângulo de Bragg) e  $n$  é a ordem de difração (um número inteiro positivo). Quando a amostra é irradiada por um comprimento de onda conhecido, pode-se então encontrar o 'd', esse feixe monocromático é difratado permitindo-se, assim, conhecer a estrutura cristalina da amostra que irá corresponder a um padrão de difração (CULLITY, 1978).

### 2.3 Espectroscopia fotoacústica

Os pós cerâmicos de titanato de bário foram caracterizados utilizando a espectroscopia fotoacústica (PAS), um método que permite, sem necessidade de preparação da amostra, obter espectros de absorção direto da amostra (ROSENCWAIG, 1980) e (VARGAS e MIRANDA,

1988). Para isso, um espectrômetro (Figura 6.a) é necessário para se obter os espectros. O espectrômetro fotoacústico utilizado foi o de bancada óptica do Laboratório de Caracterização Óptica e Térmica (LCOT) do Instituto Politécnico na UERJ, em Nova Friburgo. Nele há uma fonte de radiação eletromagnética que é modulada e passa pelo monocromador, a fim de se selecionar o comprimento de onda desejado para atingir a amostra e obter o sinal fotoacústico dependendo do sistema de detecção, neste caso, uma célula fotoacústica (PA) como mostrado nas Figuras 6.b e 6.c.

As amostras estudadas foram colocadas no interior da célula PA convencional que possui um volume fixo, e irradiada por uma radiação periodicamente modulada. O espectrômetro PA (Figures 6.a), utilizado neste estudo envolveu: uma lâmpada de 250W/24V com filamento de Tungstênio e gás Halogênio (fonte QTH) (Newport, modelo 6334NS); um monocromador (Oriel Newport, modelo 77200, resolução espectral de 10,0 nm); um modulador (Oriel Instruments, modelo 75152); e uma célula PA convencional de latão (Figura 6.b).

Depois de passar através do monocromador, o feixe monocromático de radiação, mecanicamente modulado a uma frequência de 10 Hz, foi incidido na janela de quartzo e focado na amostra dentro da célula PA. A célula PA possui um microfone (Brüel & Kjaer, tipo 2804) acoplado em uma das paredes.

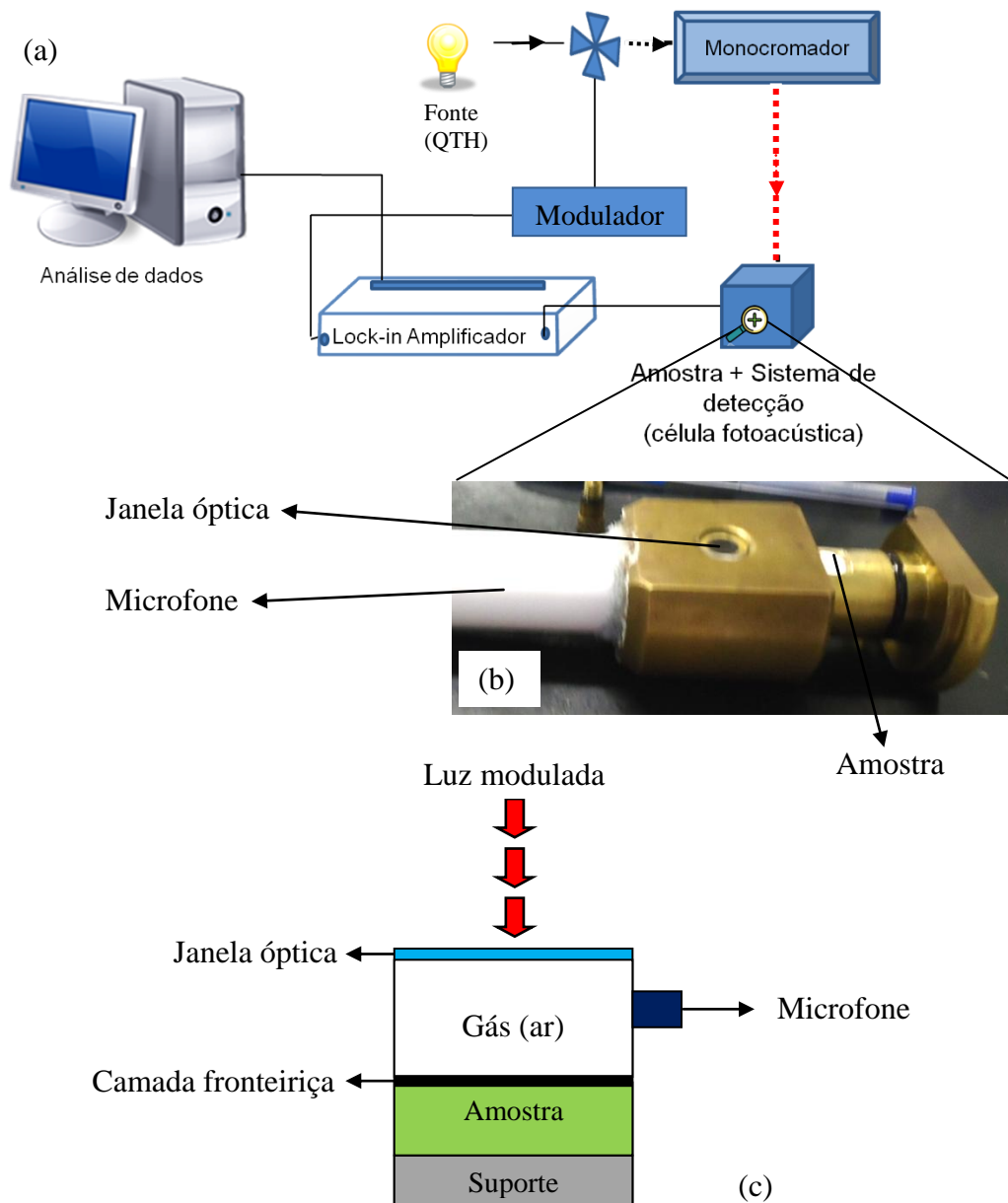
O sinal PA é processado pelo Lock-in amplificador (Stanford SR830) ligado ao microcomputador. O intervalo de comprimento de onda utilizado para caracterização das amostras foi de 350 nm a 1000 nm utilizando uma grade de difração na região do visível de 1200 linhas/mm com blazer em 350 nm (Oriel Newport, modelo 77233) e de 1000 a 2000 nm com uma grade de difração na região do infravermelho próximo de 600 linhas/mm com blazer em 1,0  $\mu\text{m}$  (Oriel Newport, modelo 77234). Foram utilizados também filtros de banda passante (Anexo A).

No monocromador está acoplado um motor de passo. Um sistema de interfaceamento/automação, utilizando um conversor analógico/digital e digital/analógico (REIS, 2013) utilizando a plataforma de programação LabVIEW 8.6, permite escolher o passo de varredura em nanômetros, o número de passos de varredura do espectro e o número de leituras do sinal fotoacústico em cada comprimento de onda. O passo de varredura foi de: 5 nm de 350 a 430 nm; de 10 nm de 430 a 1000 nm; e de 20 nm de 1000 a 2000 nm.

A aquisição dos dados experimentais (Sinal PA) na programação em LabVIEW 8.6 possibilita o registro de três arquivos, um referente aos dados, outro referente as médias e, por fim, outro referente ao desvio padrão. O arquivo referente aos dados armazena, para cada

comprimento de onda, o número de leituras feitas para o sinal fotoacústico. Esse número de leituras experimentais colhidos variou, de experimento para experimento, de 25 a 30, uma leitura a cada segundo. Assim o arquivo de dados contém (número de leitura  $\times$  número de passos de varredura) amplitudes do sinal PA. O programa cria automaticamente, para cada passo de varredura, a média da amplitude do sinal PA calculada com os respectivos dados experimentais do referido passo de varredura. Da mesma forma, para cada passo de varredura, o desvio padrão é calculado e armazenado em um registro próprio. As médias e os desvios-padrão são utilizados para apresentar os espectros obtidos utilizando o software OriginPro v9.0.

Figura 6 – Equipamento para medir o sinal fotoacústico



Legenda: (a) – Esquema de um espectrômetro; (b) – célula fotoacústica com amostra; e (c) – esquema de uma célula Fotoacústica.

Fonte: O autor, 2014.

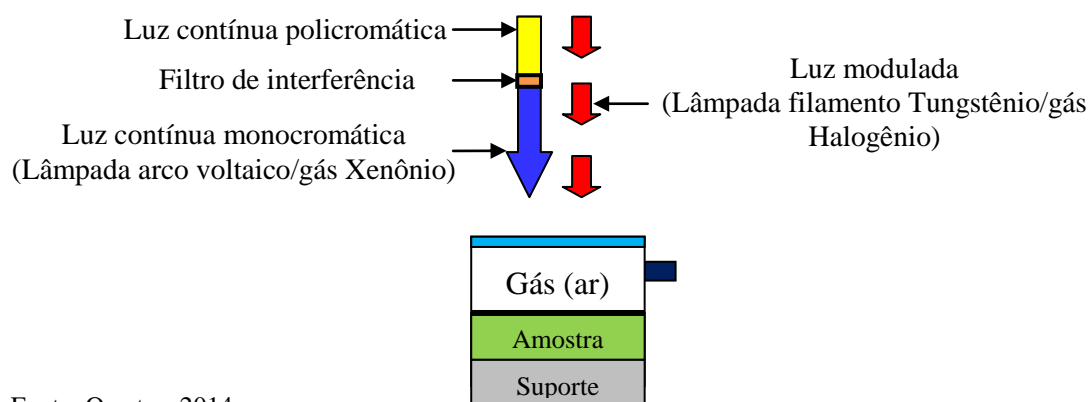


É importante ressaltar ainda que seguiu-se um outro procedimento experimental adotado para a caracterização das amostras via PAS. Este procedimento foi realizado em apenas uma amostra na tentativa de encontrar a energia do *gap* por excitação de luz contínua. Neste experimento o mesmo espectrômetro, mostrado na Figura 6.a, foi utilizado; acrescentando: uma fibra óptica (Newport, modelo 77556), para direcionar o feixe de luz contínua; uma fonte de luz com lâmpada de arco voltaico de gás Xenônio de 300W (fonte Xe) (Newport, modelo 6258); e dois filtros de interferência, um com pico em 399,6 nm (Oriel Corporation, modelo 53800) e outro com pico em 459,15 nm (Oriel Corporation, modelo 53840), mais detalhes no Anexo B.

A potência utilizada nos experimentos desta dissertação se refere a potência elétrica nos terminais das lâmpadas de fonte de luz contínua de arco voltaico/gás Xenônio (fonte Xe) e de luz modulada de filamento de Tungstênio/gás Halogênio (fonte QTH). Isso dá uma ideia qualitativa das diferentes intensidades que são incididas nas amostras. Tais intensidades não foram medidas em termos de valor absoluto.

Este outro procedimento experimental foi realizado como uma tentativa de se encontrar o *gap* das amostras pelo método citado em trabalho de Astrath et al. (2006) e Gonzáles-Borrero et al. (2010 e 2011). Primeiro, um espectro fotoacústico foi obtido enquanto a amostra estava sendo excitada apenas por luz modulada. Em seguida, outros dois espectros foram obtidos com excitação simultânea pela luz contínua, como pode ser melhor visualizado no esquema da Figura 7. O comprimento de onda foi separado por filtros de interferência (Anexo B) na saída da luz contínua.

Figura 7 – Esquema utilizado na detecção fotoacústica sob excitação de luz contínua



Fonte: O autor, 2014.

O sinal fotoacústico depende da intensidade de luz que é absorvida pela amostra. Depende também do comprimento de onda da luz incidente. Portanto a espectroscopia

fotoacústica, através do sinal fotoacústico, fornece diretamente espectro de absorção da amostra.

### 2.3.1 Efeito fotoacústico

Segundo Rosencwaig (1975) e Rosencwaig e Gersho (1976), o efeito fotoacústico consiste na incidência de uma radiação modulada, com um comprimento de onda conhecido, sobre uma amostra situada em uma câmara fechada contendo um gás, que poderá ser o ar. Uma parte da energia incidente é absorvida pela amostra e é convertida em calor, através do processo de desexcitação não radiativa. Como resultado, a temperatura da amostra oscila com uma frequência idêntica àquela da radiação modulada. Ondas térmicas são geradas e, por difusão, atingem a fronteira amostra-gás fazendo com que haja um sistema de aquecimento e resfriamento periódico na camada de gás circundante. Essas expansões e contrações periódicas da camada fronteira faz com que esta camada funcione como um pistão térmico para o restante do gás na câmara. Uma variação periódica de pressão na câmara é assim gerada e ondas acústicas são detectadas pelo o microfone acoplado à célula, designado como sinal fotoacústico. A espectroscopia fotoacústica tem sido muito utilizada na área de caracterização de materiais como pode ser visto nos trabalhos de revisão de Rosencwaig (1980), Vargas e Miranda (1988, 2003) como o trabalho de Haisch (2012).

De acordo com Rosencwaig (1980) a espectroscopia fotoacústica (PAS) possui alta sensibilidade (detectando variações de temperatura da ordem de  $10^{-5}$  °C) medindo diretamente a absorção em vez da transmissão, como na maioria das técnicas espectroscópicas, oferecendo várias vantagens em relação as outras técnicas, como não ser destrutiva, exigir um mínimo de preparação de amostra e ser aplicável em amostras "difíceis" de analisar, como, por exemplo, em pós opticamente opacos. O razão sinal ruído é bem elevada e isto faz da PAS especialmente valiosa em medições em amostras na forma de pó (KANSTAD e NORDAL, 1980), como é o caso das amostras estudadas neste trabalho.

### 2.3.2 Amplitude e fase do sinal fotoacústico

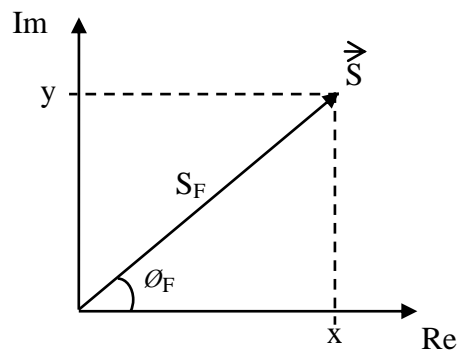
O sinal fotoacústico é composto de um módulo e uma fase e pode ser representado no plano complexo, contendo uma amplitude  $S_F$  e uma fase  $\phi_F$ , como representado na Figura 8 e dado por:

$$\vec{S} = S_F e^{j\phi_F} \quad (5)$$

$$S_F = \sqrt{x^2 + y^2} \quad (6)$$

$$\phi_F = \text{tg}^{-1} \left( \frac{y}{x} \right) \quad (7)$$

Figura 8 – Representação vetorial do sinal fotoacústico



Fonte: O autor, 2014.

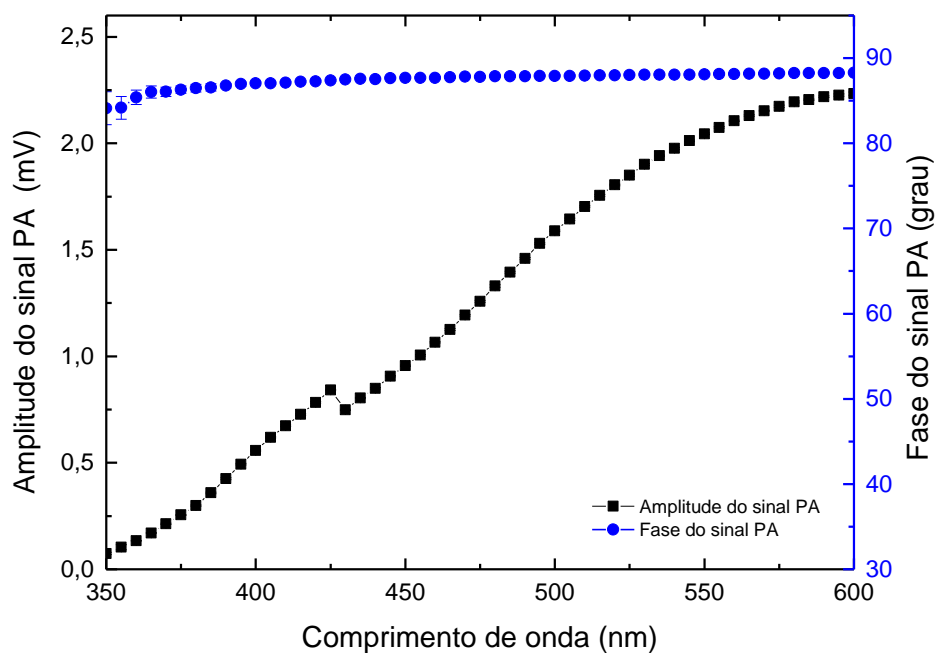
A fase do sinal fotoacústico também depende dos parâmetros ópticos, térmicos e geométricos da amostra, assim como a amplitude do sinal fotoacústico. O sinal fotoacústico é uma resultante dos vários modos de geração do sinal na amostra. Durante um experimento em uma dada frequência de modulação, em uma dada intensidade e em um dado comprimento de onda da luz incidente, a amplitude e a fase do sinal fotoacústico serão modificados se os parâmetros ópticos, térmicos e geométricos da amostra forem alterados durante o experimento.

### 2.3.3 Amplitude do sinal fotoacústico normalizado

Para normalizar o sinal PA das amostras, sob condições experimentais idênticas a da amostra, foi feito um espectro a partir do pó negro de carvão mineral. Na Figura 9 é

apresentada a amplitude e a fase do sinal fotoacústico do carvão, onde é possível perceber que a fase do sinal PA para o carvão é constante. O sinal da amostra foi dividido pelo sinal do carvão, representado pelos vários espectros mostrados na Figura 52 do Apêndice A, conforme o esquema da bancada óptica era alterado, obtendo então, o sinal da amostra normalizado. Quando o sinal fotoacústico é normalizado, não há uma dimensão e é normalmente expressa em unidades arbitrárias (u.a.). No Apêndice B seguem os cálculos para a normalização do sinal e para a propagação de erros da amplitude do sinal PA.

Figura 9 – Espectro de absorção do carvão com fase e amplitude do sinal PA



Fonte: O autor, 2014.

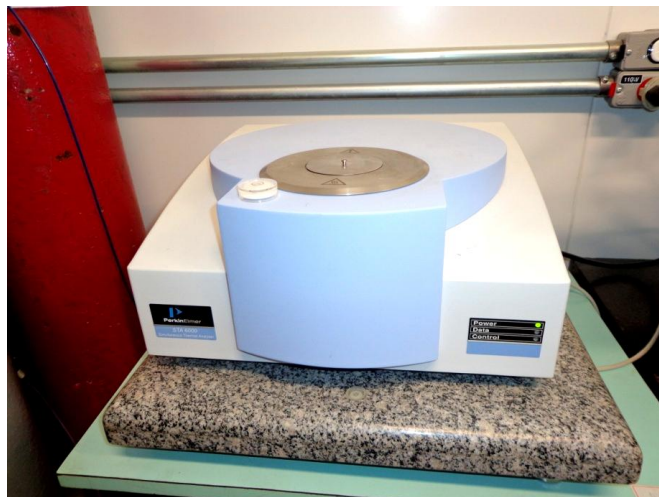
## 2.4 Análise Térmica

O equipamento utilizado para se obter os resultados para a análise térmica foi um equipamento de análise térmica simultânea da Perkin Elmer, modelo STA 6000 (Figura 10) do Laboratório de Biomateriais do Instituto Politécnico – UERJ, em Nova Friburgo. Todas as amostras foram submetidas a um programa de aquecimento de 25°C a 960°C, em uma taxa de aquecimento de 10°C/min, em ar.

A análise térmica é um ramo da ciência dos materiais que investiga a dependência das propriedades dos materiais com relação à temperatura. Existem várias técnicas utilizadas para

medir essas propriedades, algumas das quais são: calorimetria exploratória diferencial (DSC); termogravimetria (TG)/termogravimetria derivativa (DTG); análise mecânica térmica (TMA); análise térmica diferencial (DTA); e análise mecânica-dinâmica (DMA) (MOTHÉ e AZEVEDO, 2009).

Figura 10 – Equipamento de Análise térmica



Fonte: O autor, 2014.

Neste trabalho, as amostras foram analisadas utilizando as técnicas de análise termogravimétrica (TG)/termogravimetria derivativa (DTG) e análise térmica diferencial (DTA).

Lembrando que estas técnicas são muitas vezes combinadas e executadas simultaneamente, conhecida como análise térmica simultânea (STA) como no caso do equipamento utilizado neste trabalho.

#### 2.4.1 Análise Termogravimétrica (TG)/ Análise Termogravimétrica Derivativa (DTG)

A análise termogravimétrica ou termogravimetria (TG) é o estudo da variação de massa com relação a temperatura e é usada para estudos de processos de aumento e diminuição de massa que são decorrentes de processos físicos ou químicos (LUCAS, SOARES e MONTEIRO, 2001). Pode ser usada para medir perdas de massa associadas a: vaporização; sublimação; oxidação; desidratação; degradação; e decomposição. Com relação ao aumento de massa tem-se a adsorção e a oxidação (MOTHÉ e AZEVEDO, 2009).

Nas curvas de TG nem sempre é fácil visualizar os pontos de inflexão decorrentes da variação da massa. Para resolver este problema e encontrar com precisão o intervalo onde a mudança de massa ocorreu, faz-se a derivada da TG. Esta nova curva é denominada de análise termogravimétrica derivativa ou ainda de termogravimetria derivada (DTG) que é a primeira derivada da TG. A DTG ajuda a entender em qual temperatura ocorrem as reações, pois aparecem picos que são equivalentes a cada inflexão na curva da TG associados a alguma reação (MOTHÉ e AZEVEDO, 2009).

O equipamento para medir a TG utiliza uma balança analítica de alta precisão, uma fonte de calor, um programador de temperatura e um microcomputador para a aquisição de dados (LUCAS, SOARES e MONTEIRO, 2001).

#### 2.4.2 Análise Térmica Diferencial (DTA)

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica que monitora e mede a diferença entre as temperaturas da amostra e da referência, no qual a temperatura da amostra ( $T_a$ ) é comparada a uma amostra inerte de referência ( $T_r$ ), mantendo um fluxo de calor constante em que a medição da amostra está simultaneamente diferenciada de uma medição de referência (MOTHÉ e AZEVEDO, 2009).

O procedimento experimental é constituído por aquecimento ou resfriamento no qual a temperatura da amostra é comparada a uma amostra inerte de referência, sendo que ambas as amostras ficam lado a lado no mesmo forno, onde é medida a diferença de temperatura entre a amostra e a referência ( $T_a - T_r$ ) em função do tempo ou do programa de temperatura estimado.

Quando ocorre uma mudança de fase que envolve a absorção ou a liberação de calor, a diferença de temperatura entre a amostra de referência começa a aumentar, após a transformação completa a diferença de temperatura diminui novamente, assim, cada transformação produz um pico na curva de diferença de temperatura em função do tempo ou do programa de temperatura estimado, a partir do qual, deverá ser possível a obtenção de informação sobre a temperatura de transformação, o calor de transformação, e a taxa de transformação (MOTHÉ e AZEVEDO, 2009).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Resultados da Difração de raios X

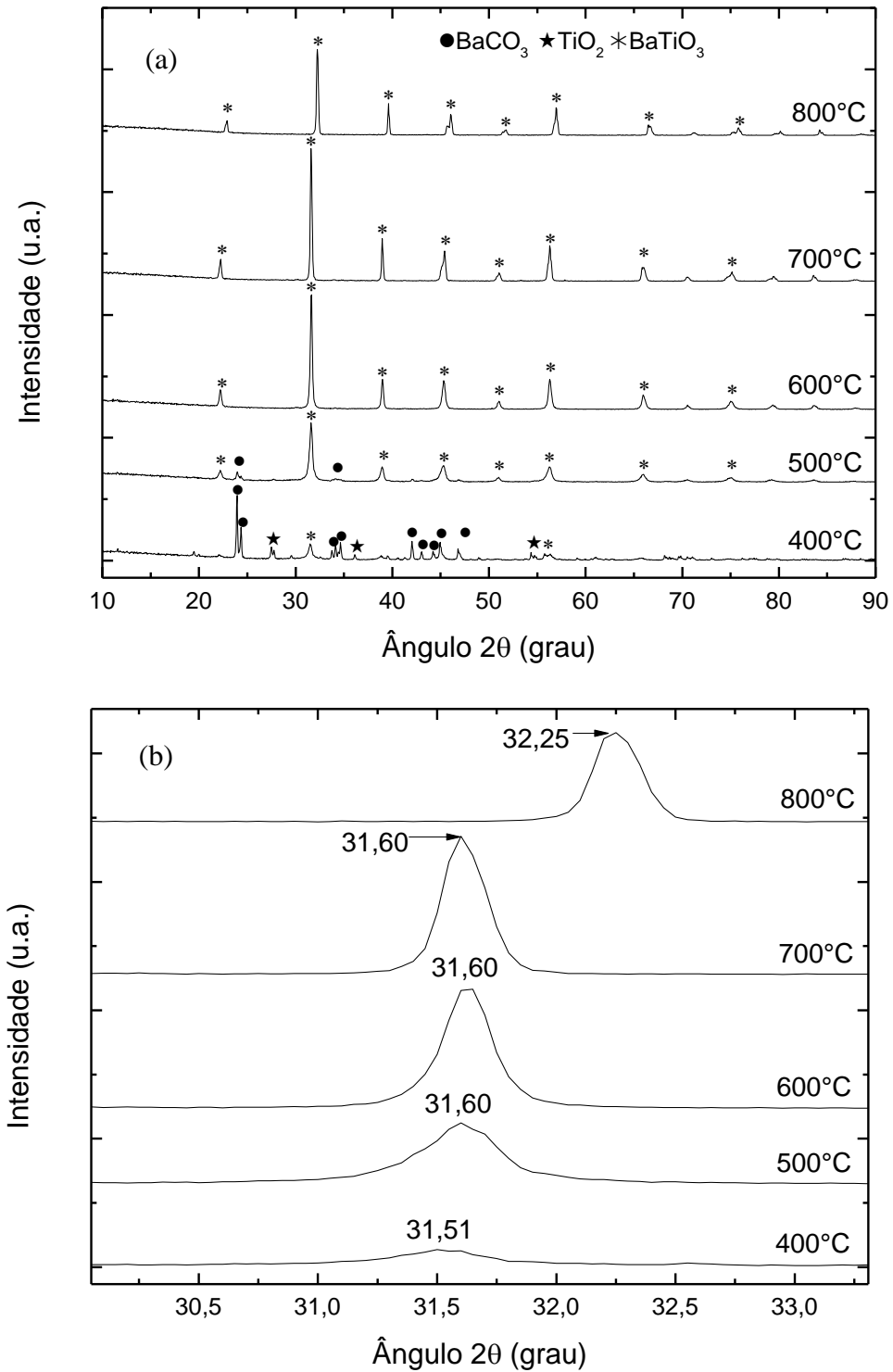
As misturas de pós foram produzidas com a intenção de formar o composto titanato de bário,  $\text{BaTiO}_3$ . A primeira técnica de monitoramento utilizada foi a difração de raios X. Nas Figuras 11, 12 e 14 estão apresentados os difratogramas das amostras novas calcinadas a  $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  e  $800^\circ\text{C}$  em diferentes composições. Na figura 11.a podem ser visualizados os difratogramas de raios X dos pós sem dióxido de cério calcinados em diferentes temperaturas.

É possível observar que em  $400^\circ\text{C}$  os picos não estavam bem definidos, mostrando que ainda não havia sido formado BT na temperatura de calcinação de  $400^\circ\text{C}$ , sendo que foram encontrados os seguintes compostos: carbonato de bário, dióxido de titânio e titanato de bário, sendo que o carbonato de bário foi encontrado em maior intensidade, detalhes dos difratogramas estão apresentados no Apêndice C.

A partir de  $500^\circ\text{C}$  há o início da formação de titanato de bário, mas os picos não estão tão intensos e também aparece um pico referente ao carbonato de bário que ainda está presente na mistura. A formação do titanato de bário não foi completada restando ainda resíduos do carbonato de bário. Em  $600^\circ\text{C}$  é possível perceber a formação do BT sem picos dos reagentes da mistura reacional e em  $700^\circ\text{C}$  houve a plena formação do titanato de bário, com picos mais intensos. Quando se utilizou a temperatura de  $800^\circ\text{C}$  ocorreu uma diminuição das intensidades dos picos da difração de raios X e deslocamento dos picos para ângulos maiores, como melhor visualizado na Figura 11.b. Tal fenômeno precisa ser avaliado e estudado. Entretanto, pode estar relacionado a uma possível mudança na estrutura cristalina do titanato de bário.

Não foi possível identificar outro composto no difratograma de raios X, indicando que os íons sódio e potássio foram incorporados à estrutura cristalina do titanato de bário, confirmando assim suas atuações como dopantes. Foi possível observar ainda que os elementos sódio e potássio favoreceram a formação do composto titanato de bário em temperaturas menores, pois o trabalho de Simon-Seveyrat et al. (2007) mostrou a plena formação do titanato de bário, produzido por reação do estado sólido, em uma temperatura mais elevada, ou seja, de  $1050^\circ\text{C}$ .

Figura 11 – Difração de raios X do BT sem CeO<sub>2</sub> em diferentes temperaturas



Legenda: (a) – Difração do BT sem CeO<sub>2</sub> em diferentes temperaturas de calcinação (b) – aumento da resolução do eixo dos ângulos  $2\theta$  dos picos deslocados, para melhor visualização.  
 Fonte: O autor, 2014.

A Figura 12 apresenta o difratograma do BT dopado com 1% de CeO<sub>2</sub> em diferentes temperaturas de calcinação. Na temperatura de 400°C estavam presentes o carbonato de bário

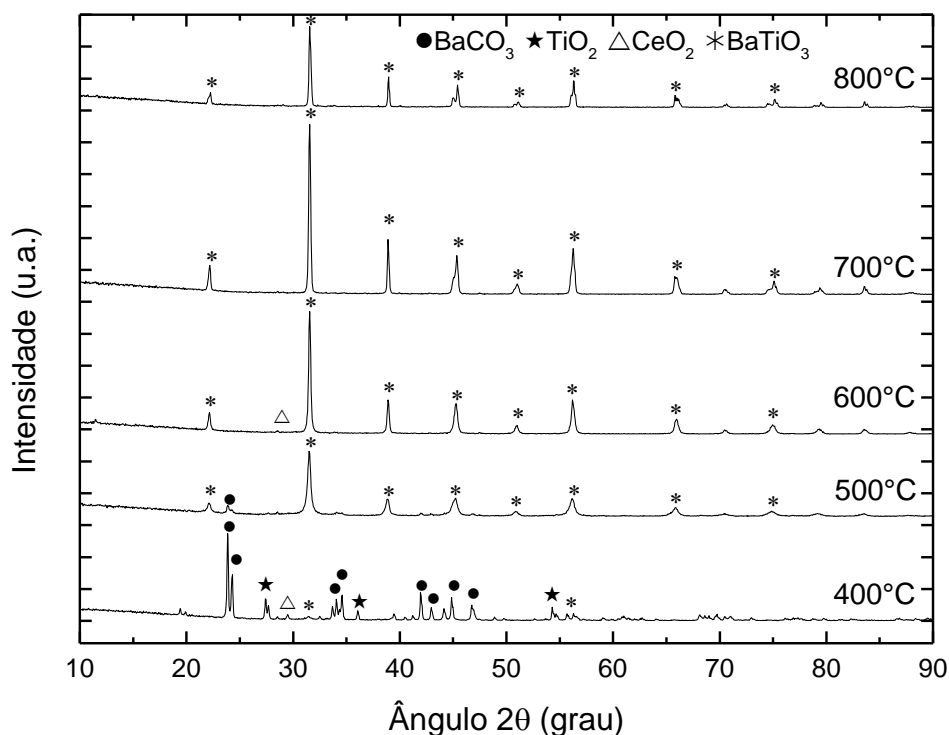


(maior quantidade), o dióxido de titânio, o dióxido de cério e em menor quantidade o titanato de bário.

Em 500°C o carbonato de bário ainda estava presente, mas em menor quantidade, pois o titanato de bário era predominante. A 600°C não havia mais carbonato de bário, mas apareceu uma pequena quantidade de dióxido de cério enquanto que em maior quantidade era de titanato de bário (Apêndice D). E a 700°C houve a plena formação do BT.

É importante ressaltar que na dopagem com 1% de cério, assim como o sódio e o potássio, o cério também atuou como dopante, pois não é visível nenhum pico característico do dióxido de cério a partir de 700°C, ou de qualquer outro composto diferente do titanato de bário. Levando em consideração que isto depende do limite de detecção da difração de raios X. Na temperatura de calcinação de 800°C, também ocorreu uma diminuição das intensidades dos picos da difração de raios X, como ocorreu na mistura reacional sem dióxido de cério (Figura 11.a).

Figura 12 – Difração de raios X do BT dopado com 1% de CeO<sub>2</sub> em diferentes temperaturas



Fonte: O autor, 2014.

Outro aspecto importante, em relação à dopagem com o elemento cério, é o deslocamento de todos os picos do titanato de bário para ângulos de difração menores como mostra a Figura 13. O deslocamento dos picos para ângulos menores também aconteceu nas amostras antigas quando houve a introdução do elemento cério. Na Figura 13.e está

representado o deslocamento dos picos de maior intensidade do BT antigo dopado com 1% de  $\text{CeO}_2$  e calcinado a  $700^\circ\text{C}$ . Na Figura 13.d pode-se notar que quando a amostra foi calcinada a  $800^\circ\text{C}$  houve maior deslocamento dos picos para ângulos menores. Tais deslocamentos são importantes, pois indicam que o cério entrou no composto, tornando a estrutura mais apertada, modificando assim a distância interplanar, ou seja, a distância entre os planos cristalinos.

Figura 13 – Deslocamentos dos picos do BT dopado com 1% de  $\text{CeO}_2$  e sem dopagem em diferentes temperaturas (continua)

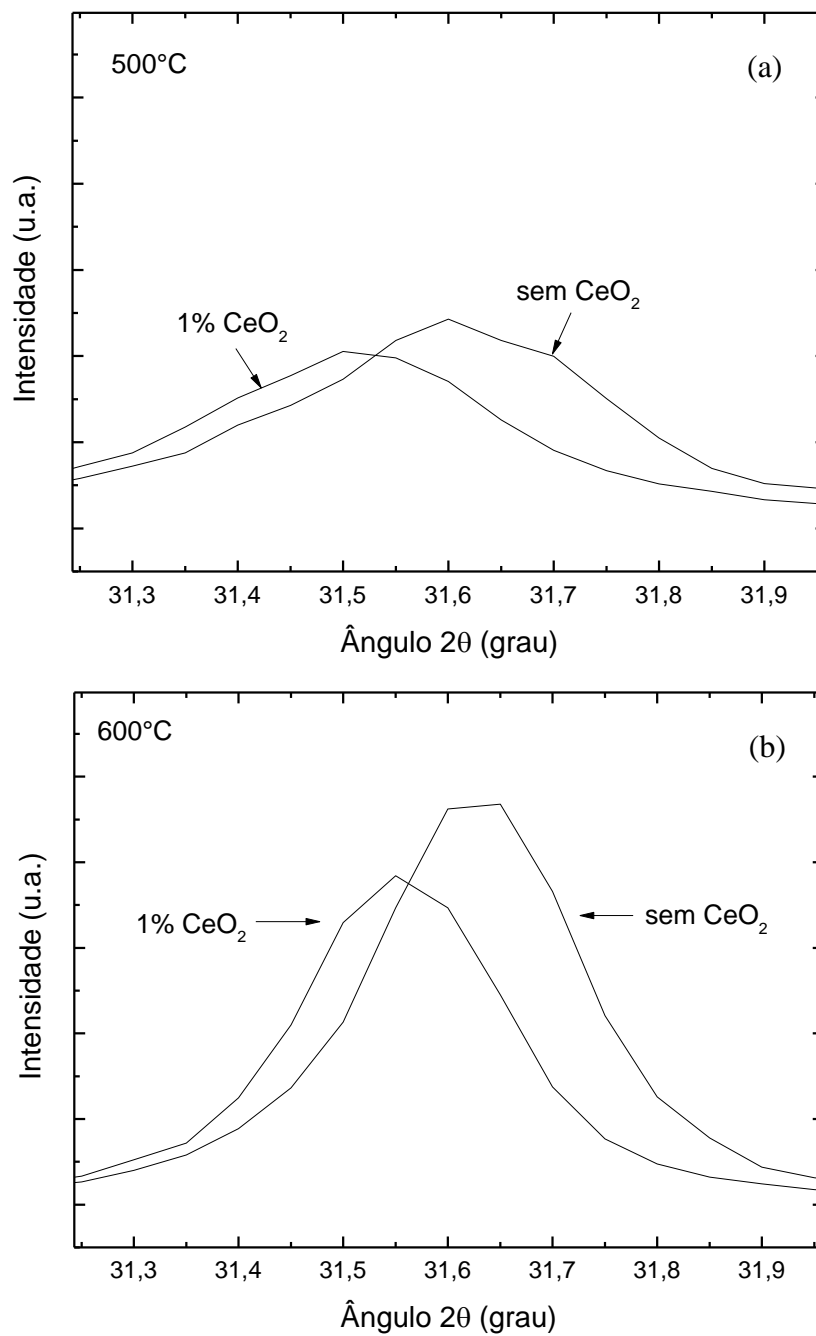


Figura 13 – Deslocamento dos picos do BT com 1% de  $\text{CeO}_2$  e sem dopagem em diferentes temperaturas (continuação)

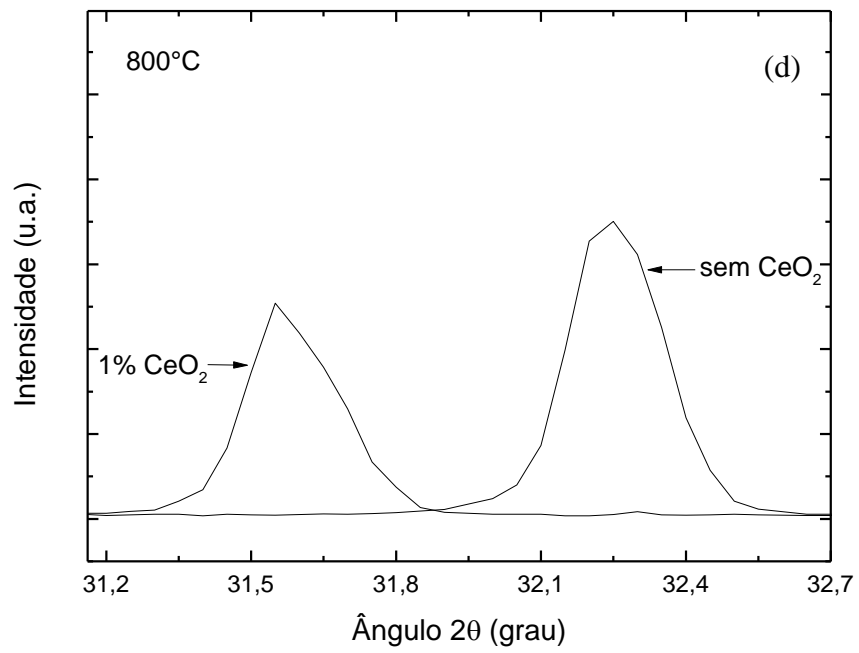
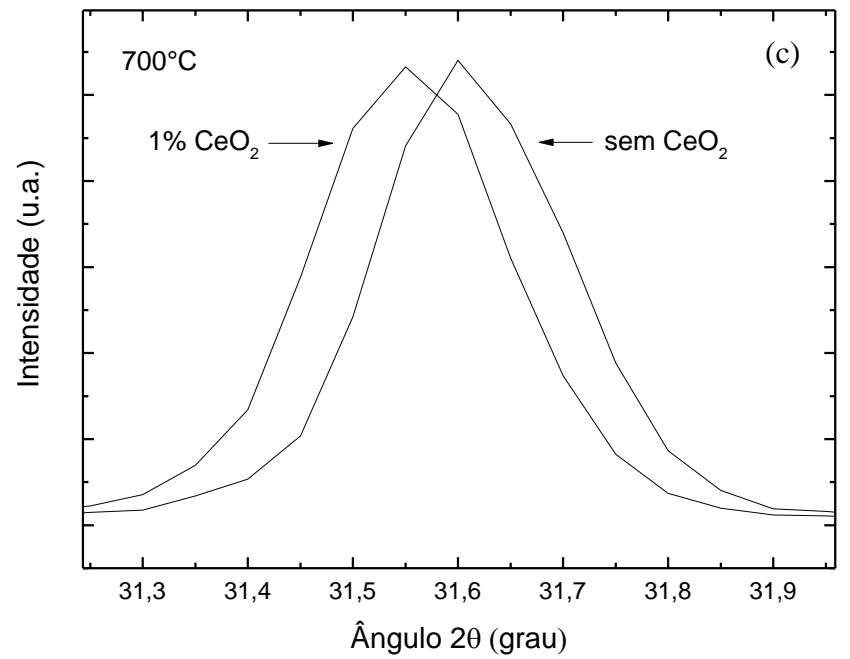
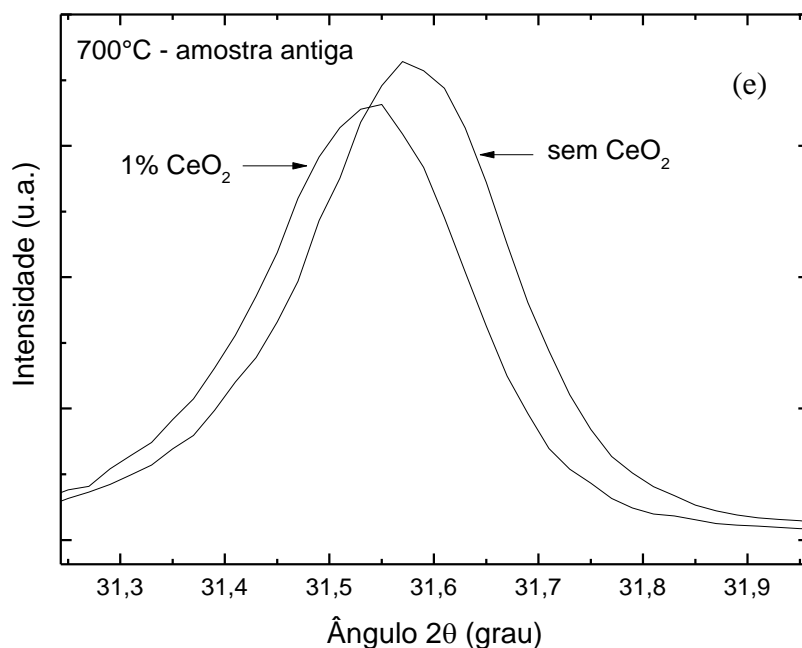


Figura 13 – Deslocamento dos picos do BT com 1% de CeO<sub>2</sub> e sem dopagem em diferentes temperaturas (conclusão)



Legenda: (a) – a 500°C; (b) – a 600°C; (c) – a 700°C; (d) – a 800°C; e (e) – amostra antiga a 700°C.

Fonte: O autor, 2014.

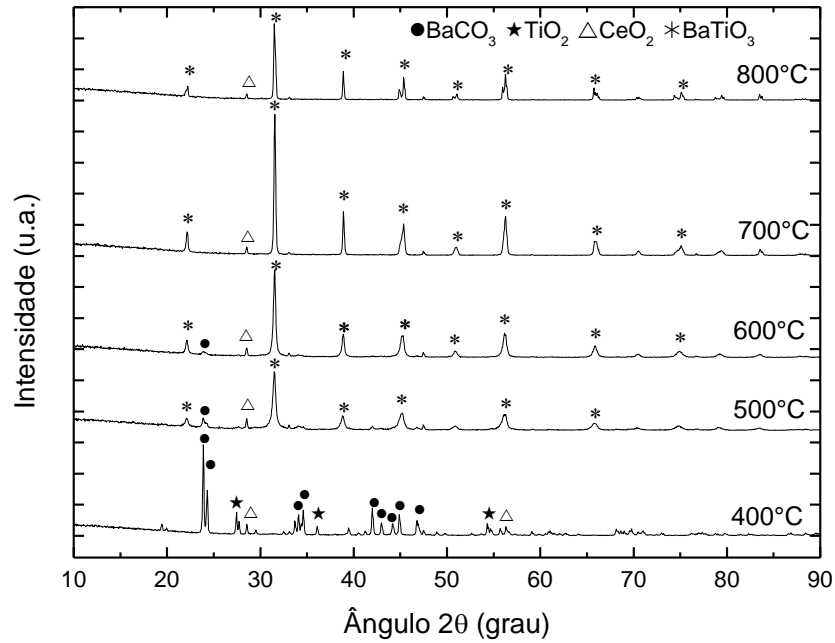
Os difratogramas de raios X das amostras dopadas com 5% de CeO<sub>2</sub>, mostrados na Figura 14, apresentaram em todas as temperaturas de calcinação picos em 2θ igual a 28,55°, correspondente ao plano com maior intensidade da estrutura do dióxido de cério. A Figura 15 mostra o difratograma de raios X padrão do dióxido de cério (Referência padrão 00-004-0593 do Ce do banco de dados do próprio DRX utilizado). Ver Apêndice E para mais detalhes.

O elemento cério foi identificado na difração de raios X, pois a concentração de 5% de CeO<sub>2</sub> foi grande para atuar somente como dopante, sobrando uma quantidade que atuou como mistura no composto, sendo visível nos difratogramas de raios X.

Os difratogramas de raios X mostram o deslocamento dos picos característicos do titanato de bário nas amostras com dióxido de cério, indicando uma incorporação do elemento cério na estrutura cristalina do titanato de bário. O raio atômico do elemento cério é maior que o raio atômico do elemento titânio (ZHU, WU, YANG, 1996), isto pode provocar mudanças na estrutura cristalina do titanato de bário, sendo explicado pela lei de Bragg (CULLITY, 1978), como:  $n\lambda = 2d \sin\theta$  e,  $\sin\theta_{\text{sem cério}} > \sin\theta_{\text{com cério}}$ , então,  $n\lambda = cte = 2d \uparrow \sin\theta \downarrow$ , portanto,  $d_{\text{com cério}} > d_{\text{sem cério}}$ , ou seja, quando houver uma mudança no tamanho do raio

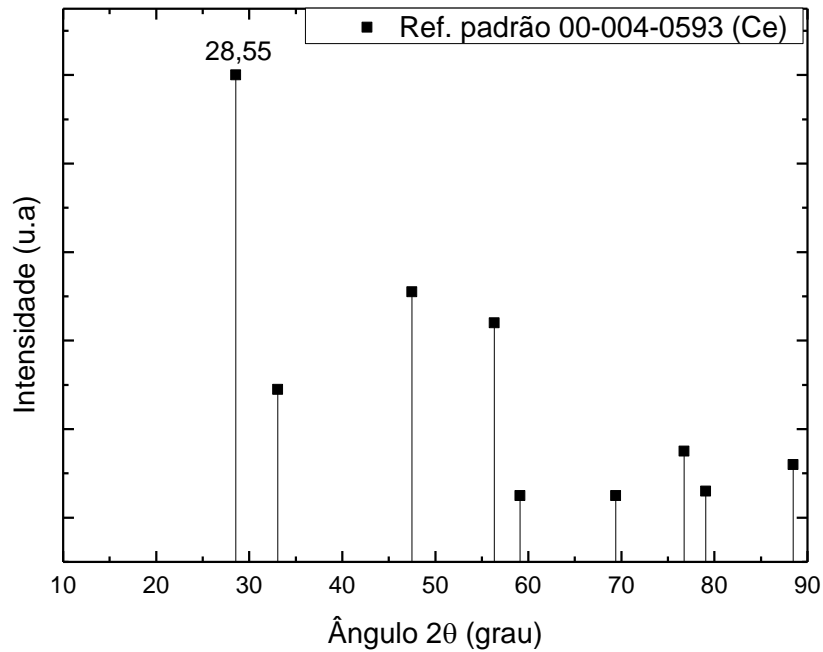
atômico, haverá mudanças na estrutura cristalina, e conseqüentemente na distância interplanar.

Figura 14 – Difração de raios X do BT dopado com 5% de CeO<sub>2</sub> em diferentes temperaturas de calcinação



Fonte: O autor, 2014.

Figura 15 – Difratoograma padrão para o Cério



Fonte: O autor, 2014.

Fazendo uma comparação entre os pós do titanato de bário dopado e não dopado com CeO<sub>2</sub> (Figura 16), percebe-se que na temperatura de calcinação de 800°C houve um maior

deslocamento, em todos os picos característicos do titanato de bário, quando a amostra foi dopada com  $\text{CeO}_2$ , na Figura 16.b está realçado tal deslocamento para o pico mais intenso característico do titanato de bário. Tal fenômeno também foi notado em trabalho recente de Padalia et al. (2013), que dopou o titanato de bário com  $\text{CeO}_2$  em concentrações de 0,5% e de 1,0%. Padalia et al. (2013) atribuiu este deslocamento pelo fato da dopagem e do aumento da porcentagem do dopante. Com isso a distância interplanar diminui e os parâmetros de rede e o volume da célula aumentam. Este aumento de volume da célula é atribuído à substituição de  $\text{Ce}^{+4}$  no íon  $\text{Ti}^{+4}$ . Isto é devido ao raio iônico de íons  $\text{Ce}^{+4}$  (0,87 Å) que é maior do que o raio iônico de íons  $\text{Ti}^{+4}$  (0,60 Å).

Nas reações ocorridas nas temperaturas de 500°C, 600°C, 700°C e 800°C, os difratogramas de raios X apresentam uma completa concordância nas intensidades do titanato de bário com a referência padrão 00-005-0626 do banco de dados do próprio DRX utilizado.

Na figura 17 estão apresentados o padrão de difração de raios X do pó de BT sem  $\text{CeO}_2$  calcinado a 700°C (Figura 17.b) e os dados da referência (número do código 00-005-0626) (Figura 17.a) onde se observa a boa concordância entre os picos de difração.

Figura 16 – Difração de raios X do BT sem cério e do BT com 1% e 5% de  $\text{CeO}_2$  calcinados a 800°C (continua)

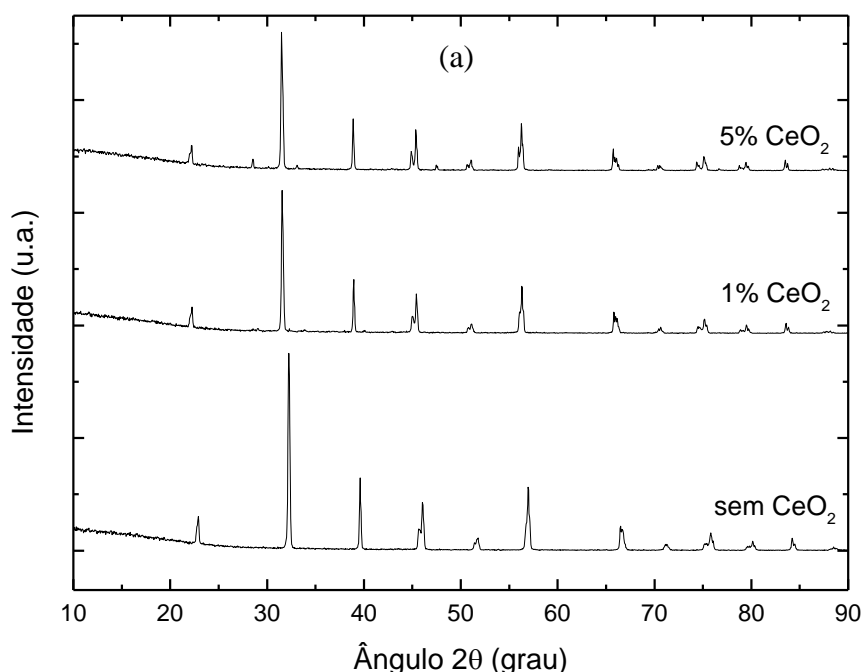
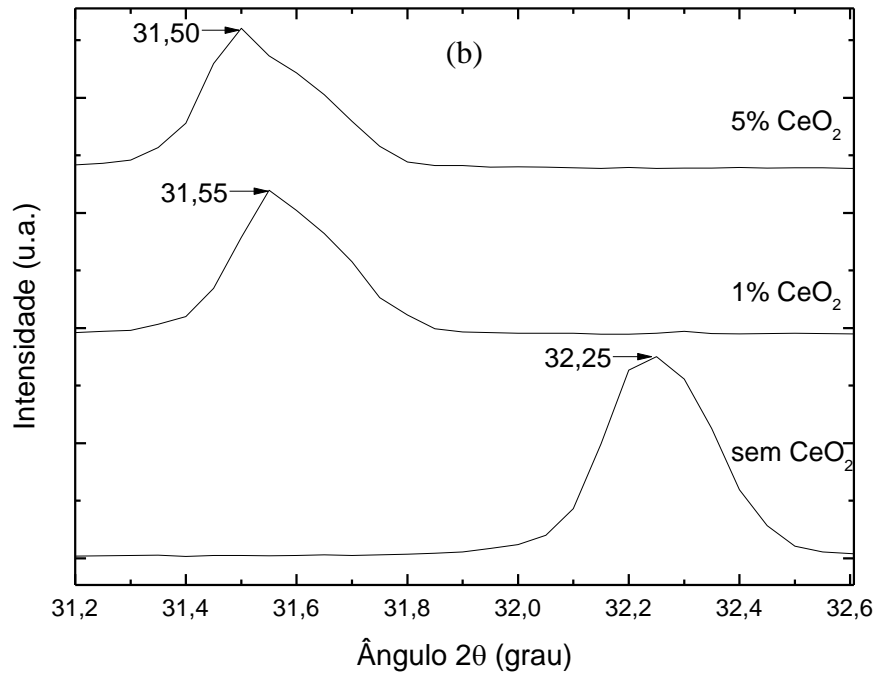
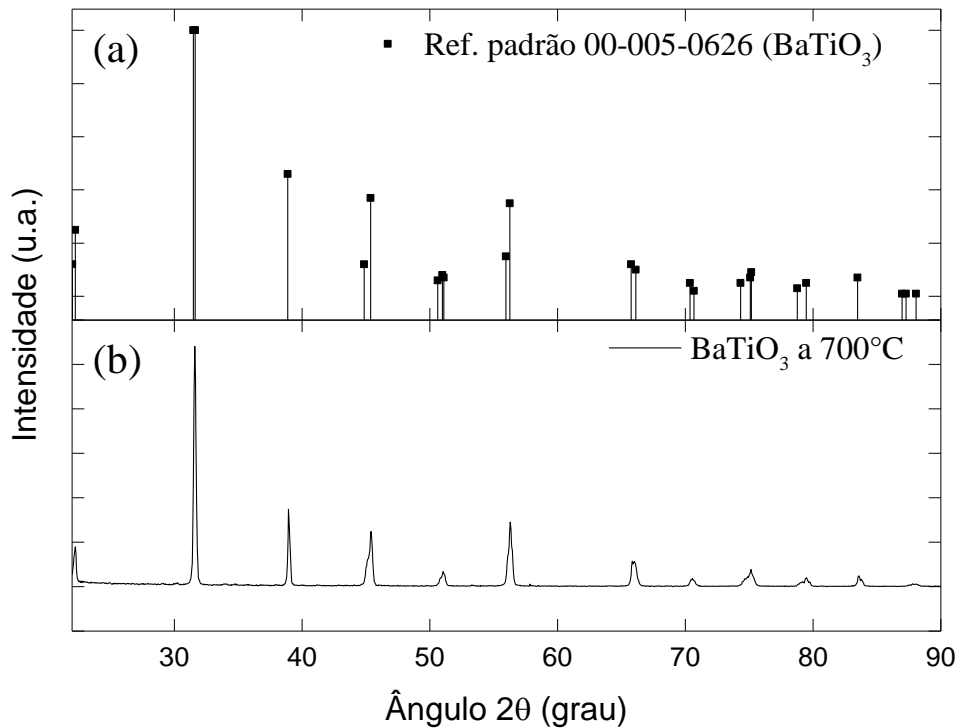


Figura 16 – Difração de raios X do BT sem cério e do BT com 1% e 5% de  $\text{CeO}_2$  calcinados a  $800^\circ\text{C}$  (conclusão)



Legenda: (a) – principais picos do BT e (b) – deslocamento de picos.  
Fonte: O autor, 2014.

Figura 17 – Confirmação da plena formação do composto titanato de bário a  $700^\circ\text{C}$

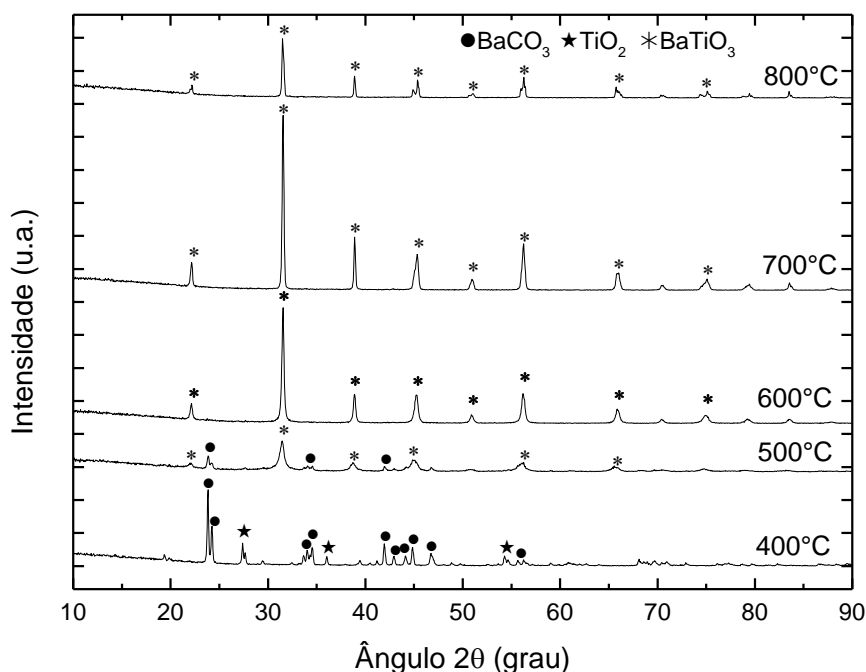


Legenda: (a) – Referência padrão 00-005-0626 do BT e (b) – BT a  $700^\circ\text{C}$ .  
Fonte: O autor, 2014.

Até o momento foi possível visualizar a formação do titanato de bário a partir da temperatura de calcinação de 500°C, mas a plena formação do titanato de bário, tanto nas amostras sem CeO<sub>2</sub> quanto nas amostras dopadas com cério, ocorreu a partir de 700°C, quando todas as impurezas, incluindo o CO<sub>2</sub> proveniente dos carbonatos, já haviam sido liberadas.

Dos difratogramas das amostras preparadas por reação do estado sólido em gral de porcelana (Figura 18) a presença de carbonato de bário e dióxido de titânio foi constatada para a amostra calcinada a 400°C. A 500°C foi formado titanato de bário, mas ainda havia a presença de carbonato de bário. A partir de 600°C havia a presença apenas do titanato de bário. O que diferenciou da amostra produzida em moinho de bolas foi a grande presença de carbonato de bário a 500°C, nesta temperatura de calcinação havia mais quantidade de carbonato de bário para a amostra produzida em gral de porcelana do que na amostra produzida em moinho de bolas (Apêndice F). Isso talvez possa ser explicado pelo fato de que as amostras que foram produzidas em moinho de bolas tiveram uma maior homogeneização e diminuição de tamanho de partícula em comparação às amostras produzidas em gral de porcelana, ocasionando assim, maior quantidade de liberação de carbonato de bário em comparação as amostras produzidas em gral de porcelana.

Figura 18 – Difração de raios X do BT sem CeO<sub>2</sub> produzido no gral em diferentes temperaturas de calcinação



Fonte: O autor, 2014.

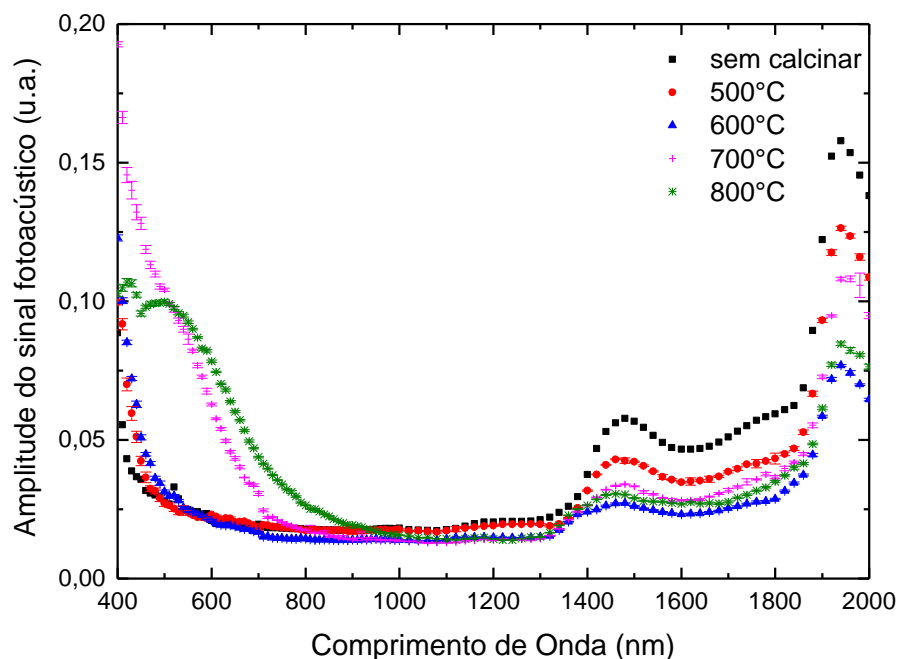


### 3.2 Resultados da Espectroscopia Fotoacústica (PAS)

Os espectros de absorção foram obtidos pela espectroscopia fotoacústica para todas as composições dos pós calcinados em diferentes temperaturas. Na figura 19 são mostrados os espectros de absorção do titanato de bário sem a dopagem com dióxido de cério para as amostras antigas. Inicialmente foi utilizada uma faixa espectral de 400 a 2000 nm, onde foi possível observar dois picos na região do infravermelho próximo. Esses picos aparecem em todos os espectros e são referentes à absorção da água. Um pico menor aproximadamente em 1460 nm e um pico maior aproximadamente em 1940 nm.

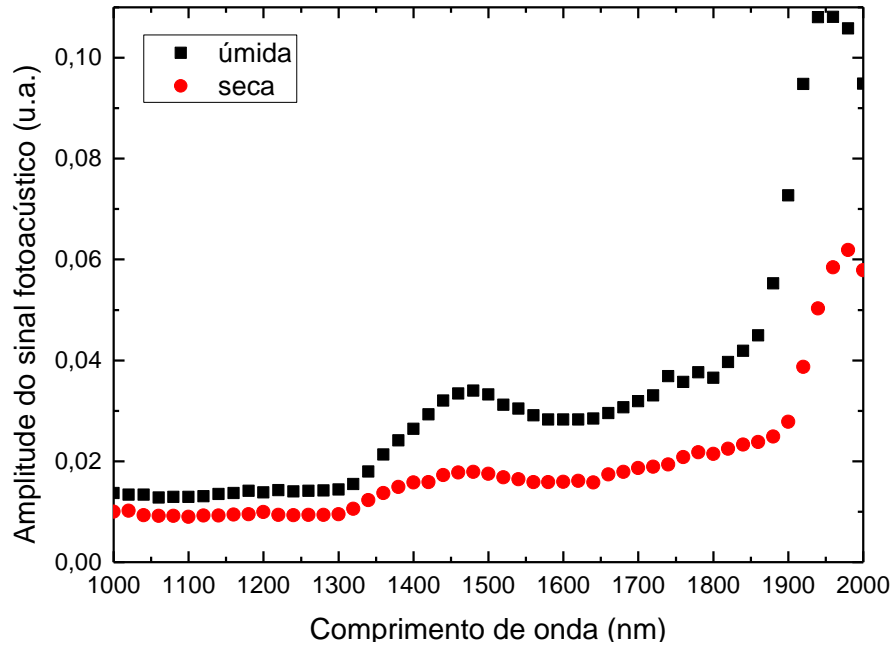
Na Figura 20, estão apresentados os espectros de absorção de duas amostras do BT sem cério e ambas calcinadas a 700°C, sendo uma secada em estufa e a outra não. Na Figura 21 tem-se o espectro de absorção da água destilada onde os picos de absorção em 1460 nm e 1940 nm estão evidenciados, comprovando que são picos característicos de absorção da água. Pode-se também observar, em trabalhos na literatura, medidas indiretas dos espectros de absorção da água em diferentes materiais, como em trabalhos utilizando método de transmissão de Büning-Pfaue (2003) e Yang, Zhang e Li (2011). Por este motivo, os espectros serão analisados apenas na região entre 400 a 900 nm.

Figura 19 – Espectros de absorção do titanato de bário e da mistura reacional sem CeO<sub>2</sub> em diferentes temperaturas (amostras antigas)



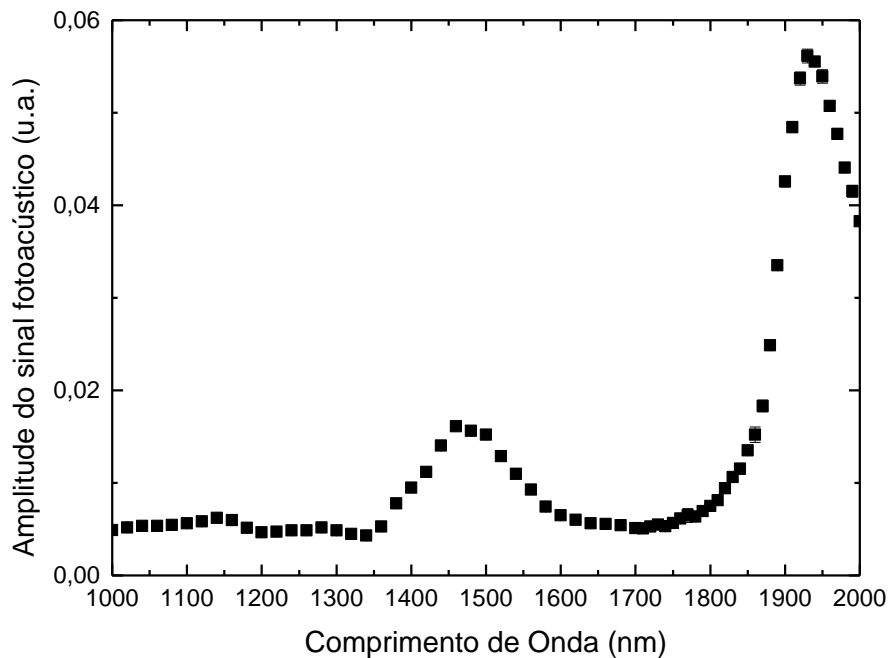
Fonte: O autor, 2014.

Figura 20 – BT sem dopagem com  $\text{CeO}_2$  amostra calcinada a  $700^\circ\text{C}$  seca em estufa e sem secar em estufa



Fonte: O autor, 2014.

Figura 21 – Espectro de absorção da água destilada



Fonte: O autor, 2014.

As amostras antigas foram sintetizadas no ano de 2010 e foram conservadas em potes transparentes, fechados e dentro de armário (estas amostras foram denominadas de amostras antigas). Após manuseio das amostras, as mesmas ficaram expostas a luz ambiente. As

amostras calcinadas na temperatura de 600°C e, principalmente, a 700°C e a 800°C, começaram gradativamente a mudar sua cor, o tempo em que ocorreu uma mudança perceptível na coloração, variou de um dia para o outro. Este fenômeno também foi observado nas amostras sintetizadas no ano de 2013 (amostras novas). A Figura 22 mostra a cor do pó calcinado na temperatura de 800°C, sem dopagem com dióxido de cério, antes e depois da exposição à luz ambiente.

Figura 22 – Pó de titanato de bário, sem dióxido de cério, calcinado a 800°C (amostra antiga)



Legenda: (a) – nenhum dia de exposição a luz ambiente e (b) – mais de um dia de exposição a luz ambiente.

Fonte: O autor, 2014.

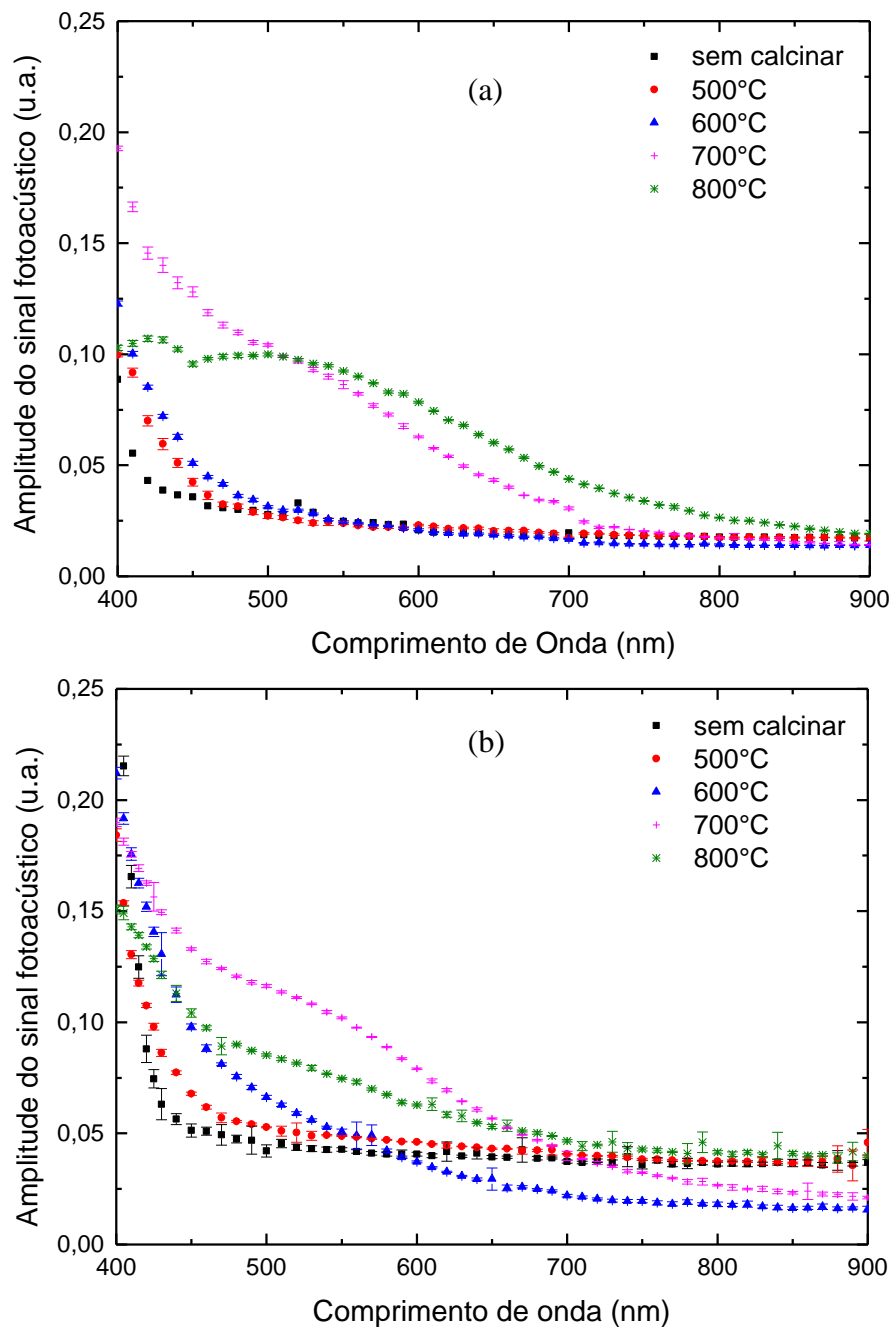
Como já citado, essa mudança na coloração do pó devido a exposição à luz ambiente foi notada nos pós de titanato de bário sem dióxido de cério calcinados a 600°C e, principalmente, nos pós calcinados nas temperaturas de 700°C e de 800°C. Depois de observado este fato, as amostras foram irradiadas com outro tipo de radiação, uma lâmpada de Xenônio na potência de 160 W, para verificar o tempo de mudança na coloração, e em menos de 10 min as amostras já mudavam de cor e se mostravam escuras, este fato também foi verificado em trabalho de Qin et al. (2010). Importante ressaltar que este é um fenômeno reversível, pois quando as amostras foram confinadas em lugar escuro e sem contato com a luz ambiente e qualquer outra fonte de radiação UV, as amostras voltavam a sua coloração original.

Na Figura 23 são apresentados os espectros de absorção das amostras antigas e novas, sem dopagem com dióxido de cério e calcinadas em diferentes temperaturas, onde se realçou a região de 400 nm a 900 nm, pode-se perceber uma considerável mudança nas bandas de absorção na região do visível.

É possível perceber na Figura 23 uma banda larga para as amostras calcinadas a 700°C e 800°C, onde a banda de absorção se estendeu consideravelmente para maiores comprimentos de onda em relação a mistura reacional sem calcinar. As amostras calcinadas a 500°C e a 600°C apresentam pequena absorção entre 400 nm e 500 nm. A 800°C houve uma

diminuição significativa na intensidade da banda de absorção em relação a banda de absorção da amostra calcinada a 700°C. Nas difrações de raios X das amostras calcinadas a 800°C também foi possível verificar uma diminuição dos picos dos difratogramas que pode estar relacionado à uma possível mudança na estrutura cristalina do titanato de bário, o que também afeta a absorção óptica.

Figura 23 – Espectro de absorção da mistura reacional e do titanato de bário não dopado com dióxido de cério em diferentes temperaturas



Legenda: (a) – amostras antigas e (b) – amostras novas.

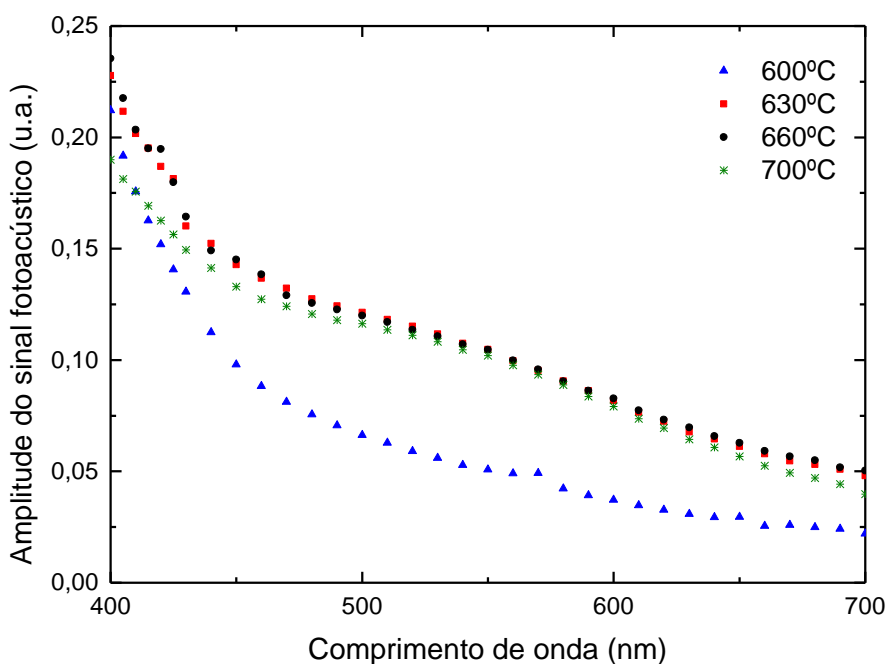
Fonte: O autor, 2014.

Nos pós novos (Figura 23.b) o aumento da banda de absorção não foi tão abrupto como nas amostras antigas (Figura 23.a), mas foi possível visualizar o mesmo comportamento. Esta diferença pode estar relacionada ao tempo de envelhecimento das amostras.

Como mostrado nos difratogramas de raios X apresentados na subseção 3.1, observa-se o início da formação do titanato de bário a partir da temperatura de 500°C. Na temperatura de 600°C também formou o titanato de bário, mas na temperatura de 700°C os picos do difratograma apresentaram melhor definição e mais próximo do padrão de titanato de bário. O mesmo pode ser observado na espectroscopia fotoacústica para os espectros de absorção, onde é possível ver uma discreta absorção para as amostras calcinadas a 500°C e de forma gradual essa absorção aumenta para temperaturas mais altas e na temperatura de 700°C há um aumento considerável em relação às outras bandas de absorção das amostras calcinadas em temperaturas inferiores, indicando a plena formação do titanato de bário.

Para melhor avaliar a formação do titanato de bário entre 600°C e 700°C foi realizada a calcinação em 630°C e 660°C. Pode-se observar na Figura 24 uma similaridade na absorção destas amostras com a amostra calcinada a 700°C e não com a amostra calcinada a 600°C, evidenciando a possível plena formação do titanato de bário a partir de 630°C.

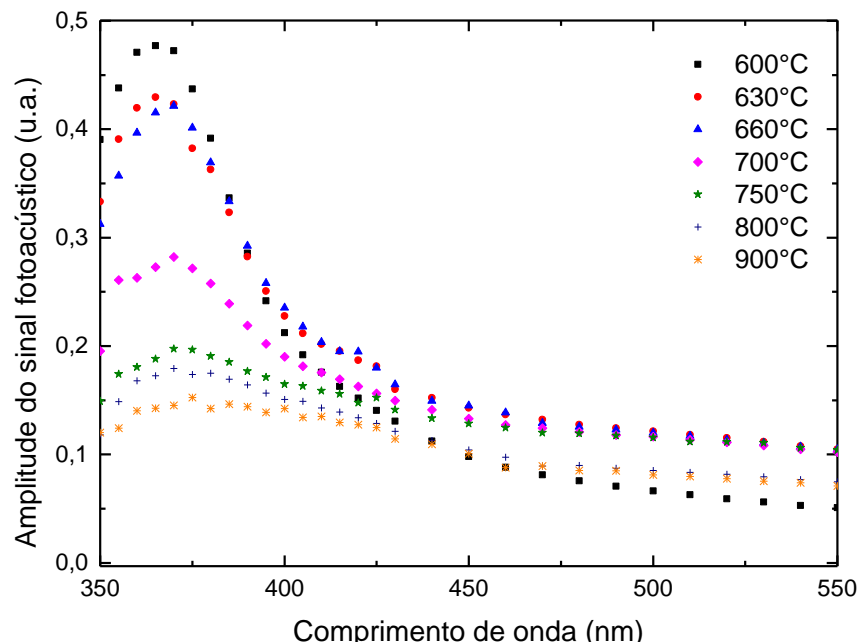
Figura 24 – Espectros de absorção do pó de titanato de bário sem dióxido de cério em diferentes temperaturas de calcinação



Fonte: O autor, 2014.

Outro fato interessante nas amostras sem dopagem com dióxido de cério é visualizado na Figura 25, onde é possível visualizar uma diminuição gradual nas intensidades dos picos de absorção das amostras com relação a temperatura de calcinação. Quanto maior a temperatura de calcinação, menor é a intensidade dos picos de absorção na região entre 350 nm e 400 nm e há um deslocamento dos mesmos para comprimento de ondas maiores. Isso pode estar relacionado com a temperatura de calcinação, que causa mudanças na estrutura cristalina do titanato de bário, pois entre 600°C a 700°C há uma única fase, relacionada a plena formação do BT, de acordo com a DRX. A partir de 800°C há uma possível mudança na estrutura cristalina do titanato de bário, visualizado nos difratogramas de raios X das amostras calcinadas a 800°C, indicado pela diminuição dos picos característicos do titanato de bário e dos deslocamentos observados. Na fotoacústica, a 900°C é ainda menor a intensidade no pico de maior absorção. Vale ressaltar que as amostras sem dióxido de cério apresentaram coloração branca em todas as temperaturas de calcinação (isso sem a exposição a luz ambiente), variando apenas a tonalidade do branco, quanto maior a temperatura, menos alvas as amostras se tornavam, indo para uma tonalidade “branca pálida”.

Figura 25 – Espectros de absorção do titanato de bário sem dopagem com dióxido de cério calcinado em diferentes temperaturas



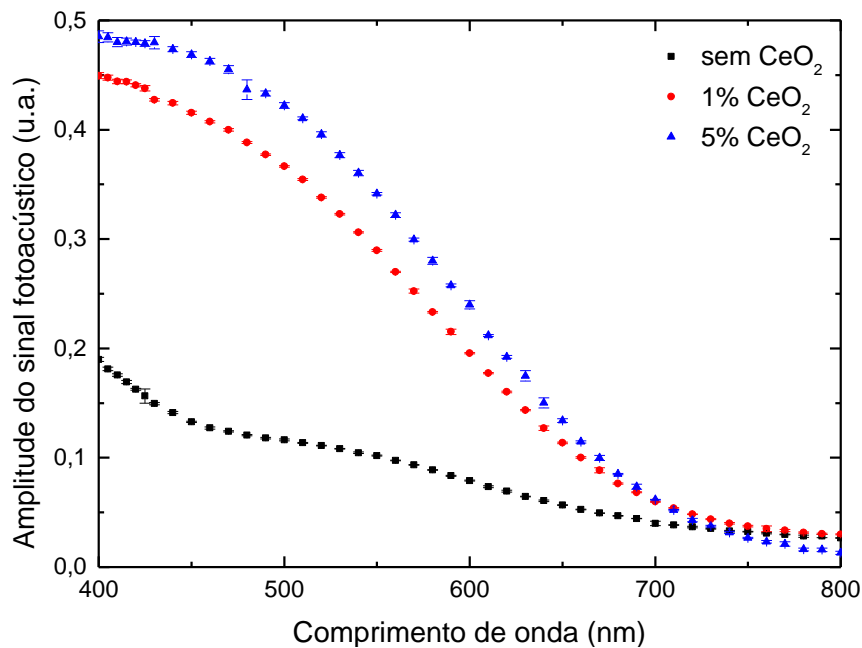
Fonte: O autor, 2014.

Quando as amostras foram dopadas com dióxido de cério o destaque foi para as calcinadas na temperatura de 700°C, pois a banda de absorção teve uma mudança. O dióxido

de cério aumentou a intensidade da banda de absorção e também a estendeu para a região do visível (Figura 26). Isto também foi observado por Zhu, Wu e Yang (1996).

A adição de dióxido de cério na composição do titanato de bário proporcionou uma diferença na banda de absorção dos pós, mas a variação da concentração do dióxido de cério (de 1% para 5%) não resultou em mudança significativa na banda de absorção, como observado na Figura 26.

Figura 26 – Espectros de absorção do pó de titanato de bário calcinados na temperatura de 700°C, sem e com 1% e 5% de  $\text{CeO}_2$



Fonte: O autor, 2014.

Com relação a espectroscopia fotoacústica, as amostras calcinadas sem e com dióxido de cério apresentaram diferença em relação a intensidade de absorção. Houve também diferença na cor, sendo possível verificar tal diferença a olho nú. As amostras dopadas com dióxido de cério e calcinadas, apresentaram coloração escura, já as amostras sem dióxido de cério e calcinadas são brancas, como pode ser observado na Figura 27.

Figura 27 – Fotos dos pós de titanato de bário calcinados na temperatura de 700°C, sem  $\text{CeO}_2$  e com 1% e 5% de  $\text{CeO}_2$



Legenda: da esquerda para a direita, amostra sem  $\text{CeO}_2$ , com 1% de  $\text{CeO}_2$  e com 5% de  $\text{CeO}_2$ .  
Fonte: O autor, 2014.

Segundo Zhu, Wu e Yang (1996) os cristais de titanato de bário dopado com cério têm cores diferentes e dependentes da concentração da dopagem.

Foi percebido ainda que não somente o dopante influencia na coloração da amostra, mas também a temperatura de calcinação. Quanto maior a temperatura de calcinação para os pós dopados com dióxido de cério, mais escura a coloração do pó. Isto é visível na Figura 28, onde aparecem todos os pós dopados com 1% de  $\text{CeO}_2$  e calcinados em diferentes temperaturas. O mesmo se aplica aos pós dopados com a concentração de 5% de  $\text{CeO}_2$ .

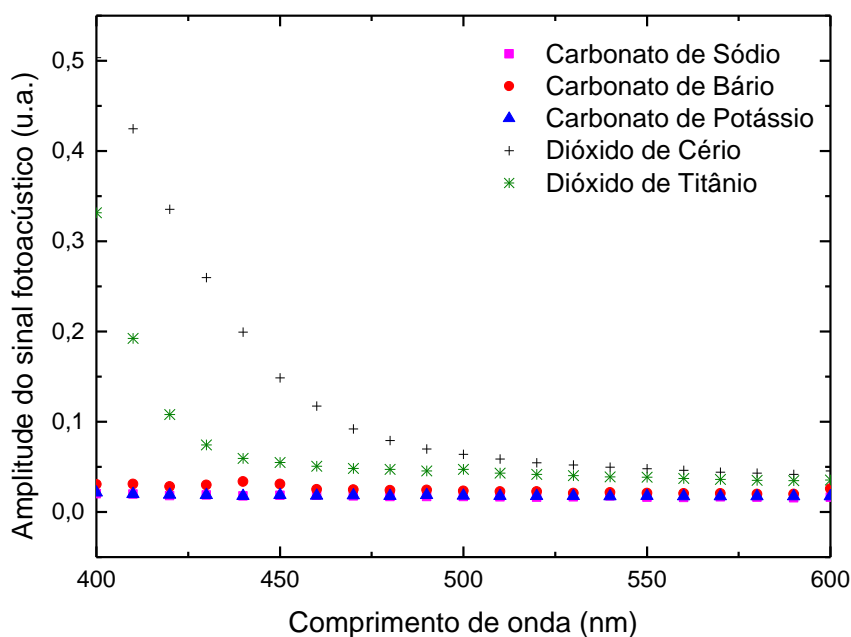
O espectro dos reagentes estão apresentados na Figura 29. O espectro do dióxido de cério mostra uma banda de absorção maior do que os demais reagentes, talvez justificando o fato de que os pós dopados com este composto apresentem coeficientes de absorção maiores.

Figura 28 – Mudança na coloração das amostras dopadas com 1% de  $\text{CeO}_2$  e calcinadas em diferentes temperaturas



Legenda: da esquerda para a direita, amostras calcinadas a: 800°C, 700°C, 630°C e 600°C.  
Fonte: O autor, 2014.

Figura 29 – Espectros de absorção dos reagentes utilizados na reação do estado sólido

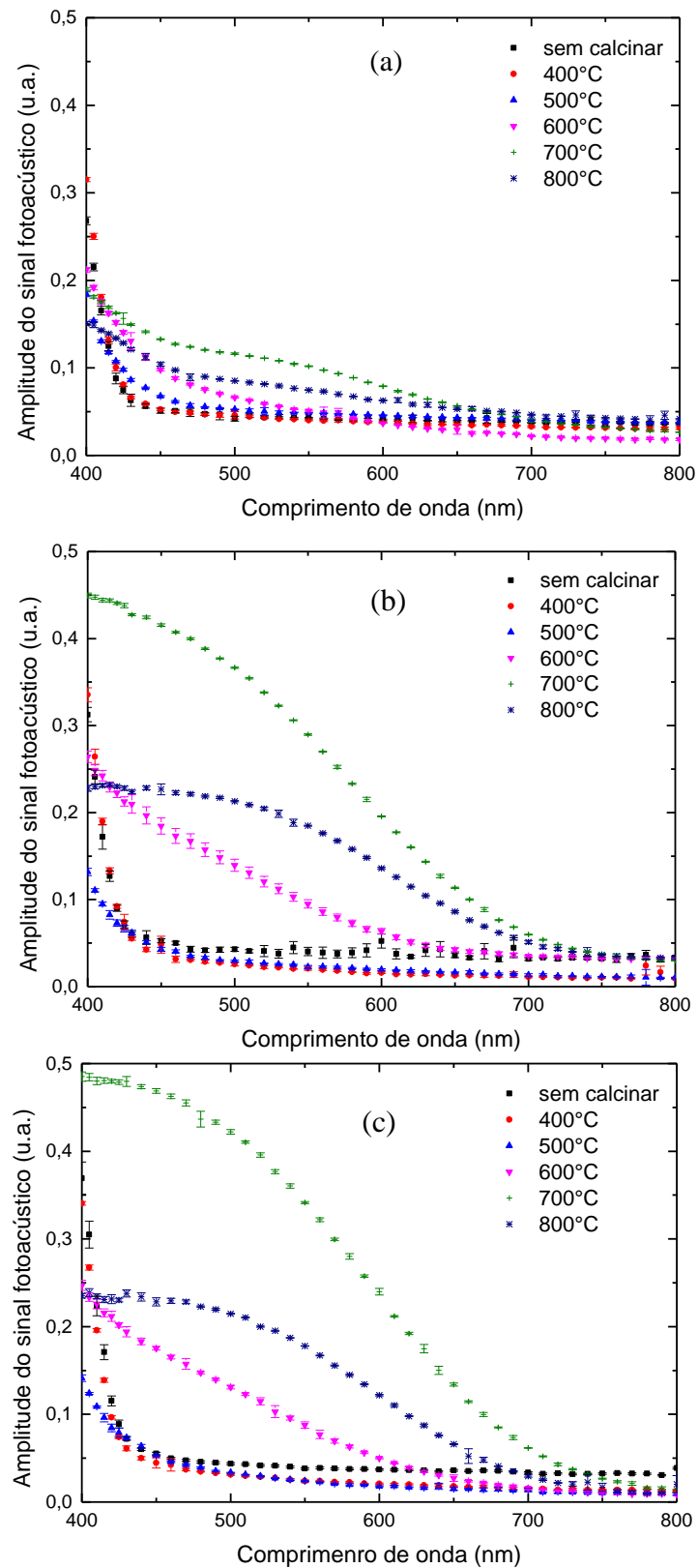


Fonte: O autor, 2014.

Para facilitar a visualização, na Figura 30 estão apresentados os espectros fotoacústicos (espectros de absorção) para todas as amostras analisadas.



Figura 30 – Espectros de absorção dos pós de titanato de bário calcinado em diferentes temperaturas



Legenda: (a) – sem dopagem com  $\text{CeO}_2$ , (b) – dopado com 1% de  $\text{CeO}_2$  e (c) – dopado com 5% de  $\text{CeO}_2$ .

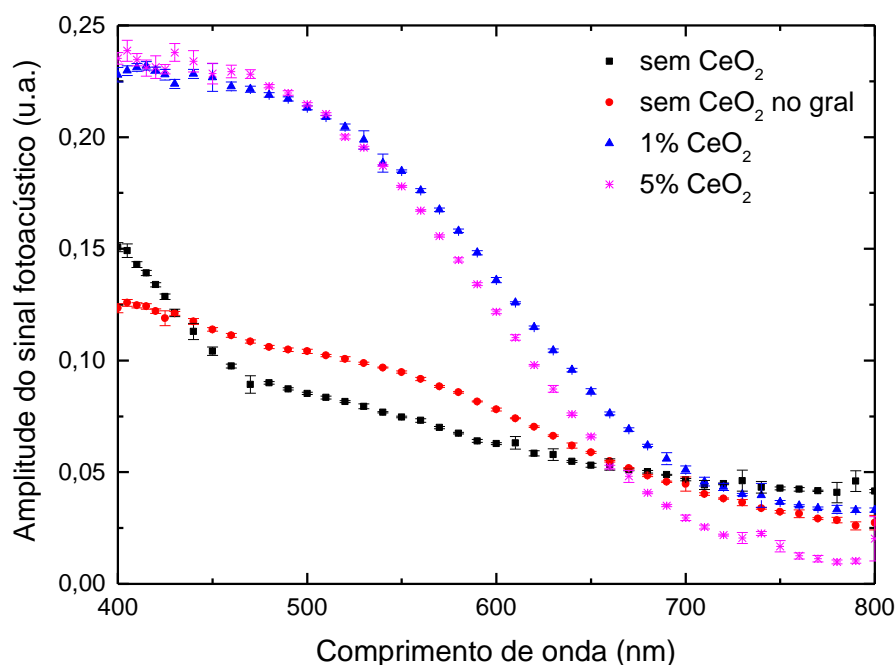
Fonte: O autor, 2014.

Todos os pós calcinados com dióxido de cério na sua composição (Figura 30.b e 30.c) mostraram um aumento na banda de absorção nas temperaturas de calcinação de 600°C, 700°C e 800°C, indicando que a estrutura cristalina do titanato de bário, com adição do elemento cério, propiciou uma perturbação nos níveis eletrônicos de energia e apresentou um maior coeficiente de absorção que nos pós sem dióxido de cério (verificado a olho nú na Figura 28).

Os resultados da Figura 30 corroboram com os resultados de difração de raios X, que mostram um deslocamento dos picos do titanato de bário, o que indica uma pequena mudança na estrutura cristalina, que pode gerar grande resposta nas propriedades ópticas dos materiais.

Para relacionar as amostras com os diferentes métodos de produção, pode-se perceber que tanto as amostras produzidas em moinho de bolas quanto as amostras produzidas em gral de porcelana apresentaram coeficientes de absorção parecidos para temperatura de calcinação de 800°C (Figura 31), sendo que para as amostras calcinadas a 700°C houve uma diferença na intensidade dos picos de absorção (Figura 32).

Figura 31 – Espectros de absorção dos pós em diferentes composições e calcinados na temperatura de 800°C

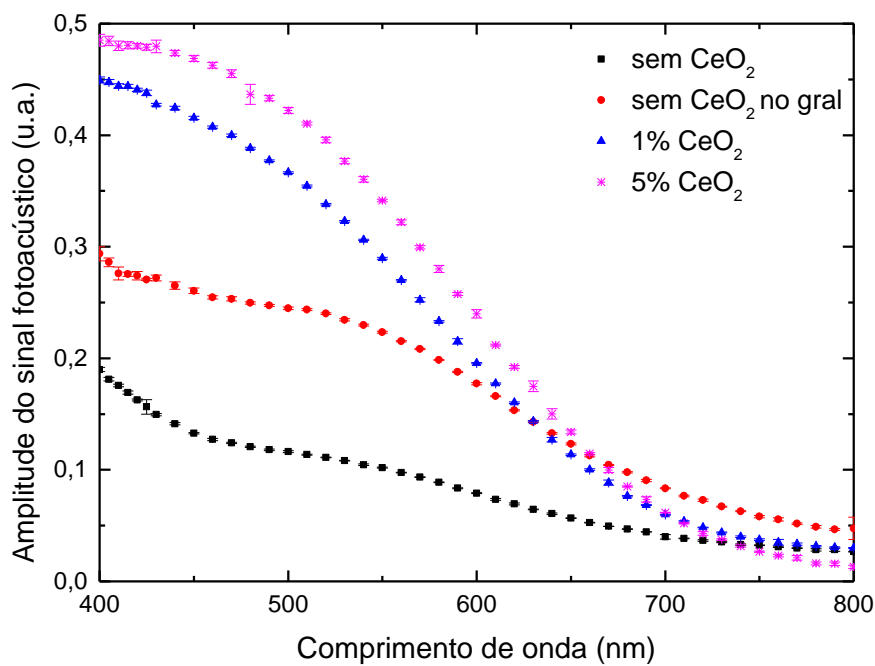


Fonte: O autor, 2014.

Os espectros de absorção das amostras produzida em gral não se diferenciaram dos espectros de absorção das amostras produzidas em moinho de bolas, mas houve maior banda de absorção nos espectros das amostras produzidas em gral de porcelana (Figura 32).

Lembrando que para as amostras produzidas em moinho de bolas não é feita menção sobre a sua forma de produção nas legendas das figuras.

Figura 32 – Espectros de absorção dos pós em diferentes composições e calcinados na temperatura de 700°C.



Fonte: O autor, 2014.

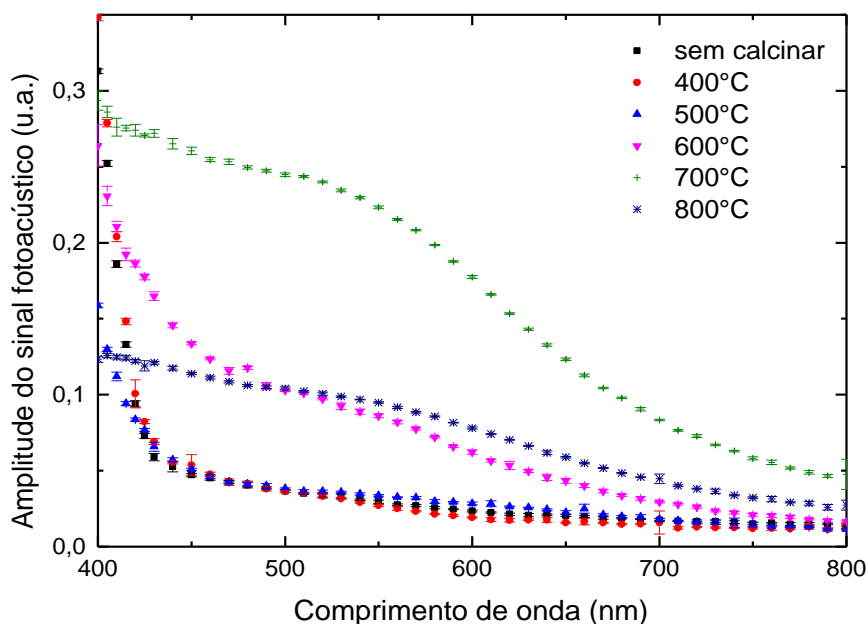
Na Figura 33, pode-se visualizar os espectros de absorção do titanato de bário sem dióxido de cério produzido em gral de porcelana e calcinado em diferentes temperaturas.

É possível notar que ao contrário da Figura 30.a em que havia um aumento gradual da banda de absorção, ou seja, conforme aumentava a temperatura de calcinação a banda de absorção era alargada (acompanhar aumento da banda na faixa de 450 a 550 nm), nos espectros das amostras produzida no gral não é possível visualizar esse aumento gradual, pois nas amostras: sem calcinar; calcinada a 400°C; e calcinada a 500°C, os espectros permanecem quase que inalterados na faixa de 450 a 550 nm, enquanto que na amostra calcinada a 600°C há uma mudança brusca aparecendo uma banda larga e com maior intensidade na absorção, surgindo assim a dúvida da mistura não ter ficado homogênea.

Além da amplitude do sinal fotoacústico também se tem a fase deste sinal (como mostrado na subseção 2.3.2). A fase do sinal PA também pode trazer informações sobre a amostra em estudo. Para analisar se no caso das amostras utilizadas neste trabalho a fase traria alguma informação importante, foram feitos novos experimentos monitorando a fase do sinal PA. Isto pode ser visto na Figura 34, das amostras sem dióxido de cério calcinadas a 400°C (Figura 34.a) e a 700°C (Figura 34.b). É possível observar que não houve uma mudança de

fase tão significativa. Para a amostra calcinada a 400°C houve maior mudança de fase em relação a amostra calcinada a 700°C, e a mudança foi mais pronunciada na faixa onde há a energia de *band-gap* da amostra de 350 nm a 450 nm. Para a amostra calcinada a 700°C quase não foi perceptível alguma variação na fase do sinal PA.

Figura 33 – Espectros de absorção do pó de titanato de bário sem dopagem com CeO<sub>2</sub> produzido em gral de porcelana e calcinado em diferentes temperaturas.



Fonte: O autor, 2014.

Os espectros fotoacústicos das amostras, não levaram em consideração a fase do sinal fotoacústico pelas dificuldades para obtenção do sinal, uma vez que o local de experimentos é muito ruidoso. Os resultados apresentados na Figura 34 foram obtidos em condições especiais, ou seja, em período noturno, livre de qualquer ruído externo.

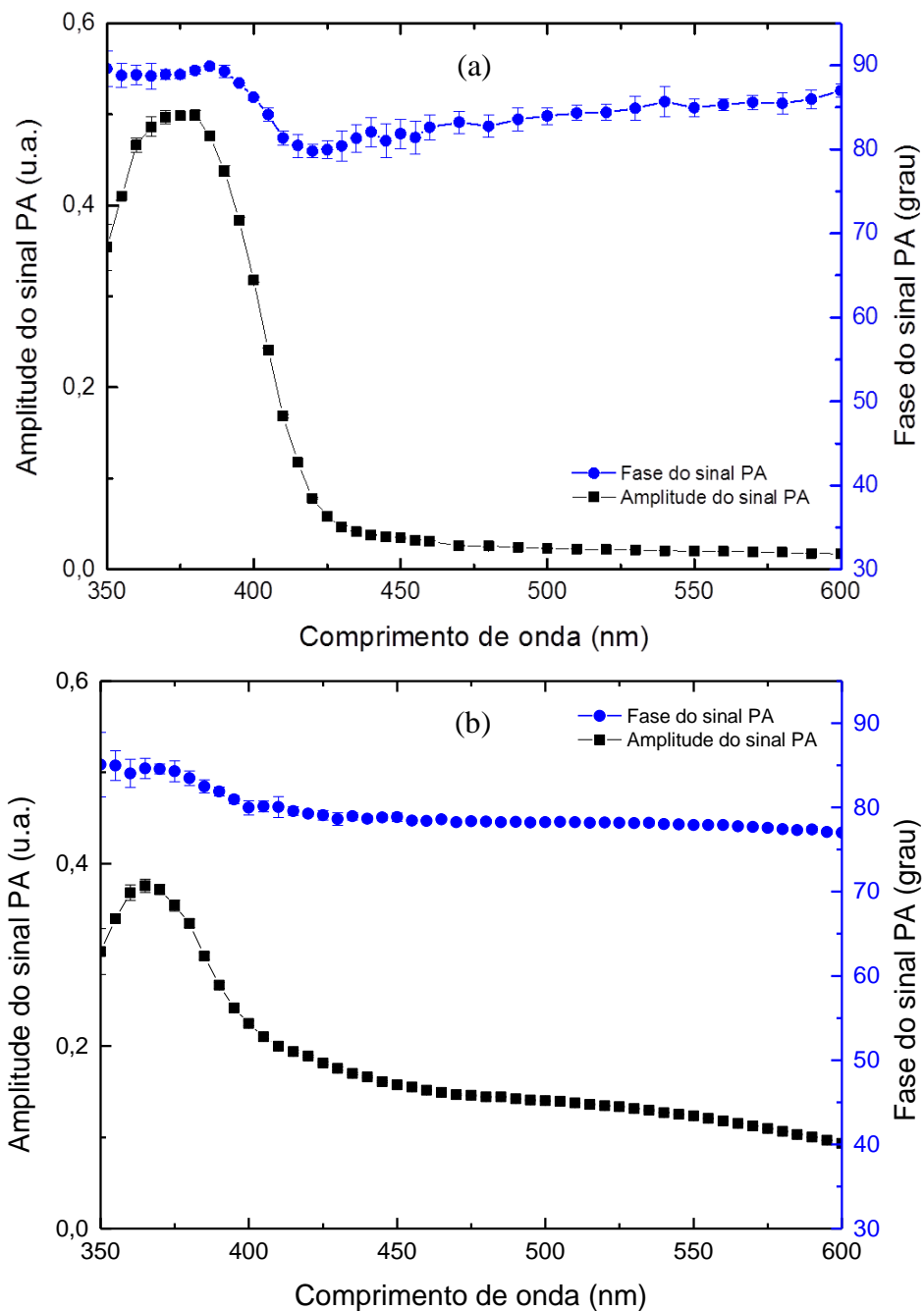
Em condições cotidianas de ruído, pequenas variações de fase como apresentadas na Figura 34.b seriam difíceis de serem detectadas. Desta forma, estes novos resultados mostram que a fase nas amostras analisadas não traz informação significativa. Talvez se nos atermos as regiões de energia de *band-gap* e de condições especiais de medida (com relação a ruídos externos) a fase possa ser levada em consideração.

Até este ponto, podia-se dizer que a PAS pode ser aplicada para a determinação da formação do BT, como técnica complementar à técnica de difração de raios X. Uma das motivações e/ou vantagens é a possibilidade de se aproveitar os espectros de absorção para encontrar a energia do *gap*.

Visto que o titanato de bário é um material ferroelétrico e pelos vários trabalhos na literatura sobre a importância de saber sua *band-gap* (ASHIRI, 2009) e (WANG, 2013), a

espectroscopia fotoacústica utilizada para identificar a formação do BT foi aproveitada para calcular a energia da *band-gap*. Isso foi possível usando o modelo de estudo da semicondutividade proposto por Tauc, através do cálculo do *gap* óptico que pode ser realizado com a espectroscopia de UV-Visível (TAUC, 1970). A técnica fotoacústica mede diretamente os espectros de absorção das amostras, o que já é uma vantagem em relação as outras técnicas que medem o espectro de absorção indiretamente.

Figura 34 – Amostras sem dióxido de cério com fase do sinal PA



Legenda: (a) – calcinada a 400°C e (b) – calcinada a 700°C.

Fonte: O autor, 2014.

Neste caso, os valores da *band-gap* foram estimadas pela seguinte equação:

$$(\alpha hv)^m = B(hv - E_{gap}) \quad (8)$$

onde:  $\alpha$  é o coeficiente de absorção óptica;  $E$  é a energia dos fótons (eV),  $E=hv$ ,  $v = c/\lambda$ , ou seja,  $h$  e  $c$  são valores fixos já conhecidos ( $h$ , é a constante de Plank e  $c$  é a velocidade da luz);  $m$  assume valores dependentes do tipo de *gap*'s (direto e indireto); e  $B$  é uma constante para cada material.

Na Equação (8), no caso das amostras apresentadas neste trabalho, o coeficiente de absorção óptica ( $\alpha$ ) foi substituído pela amplitude do sinal fotoacústico (PA), uma vez que ele é proporcional ao coeficiente de absorção óptica ( $\alpha$ ) (ROSENCWAIG e GERSHO, 1976), e o expoente  $m=2$  corresponde ao *gap* direto para o titanato de bário como mencionado em trabalhos de Wang et al. (2013) e Ashiri et al. (2009).

Calculou-se o parâmetro (Amplitude PA. $hv$ )<sup>2</sup> e fez-se o gráfico de (Amplitude PA. $hv$ )<sup>2</sup> versus  $E$  e a curva obtida foi extrapolada para (Amplitude PA. $hv$ )<sup>2</sup> = 0, na região das energias do *gap*, em analogia com o especificado por Tauc (1970) na parte C da Figura 35. Nesse ponto obteve-se a energia de *gap* da amostra, pois  $0 = (hv - E_{gap})$ , pela Equação (8).

A Figura 36 mostra a banda de energia para o titanato de bário sem dióxido de cério. As energias de *band-gap* obtidas foram de: 3,01 eV; 3,02 eV; 3,12 eV; 3,13 eV; 2,97 eV; e 2,82 eV para as amostras sem calcinar, calcinadas a 400°C, 500°C, 600°C, 700°C e 800°C, respectivamente.

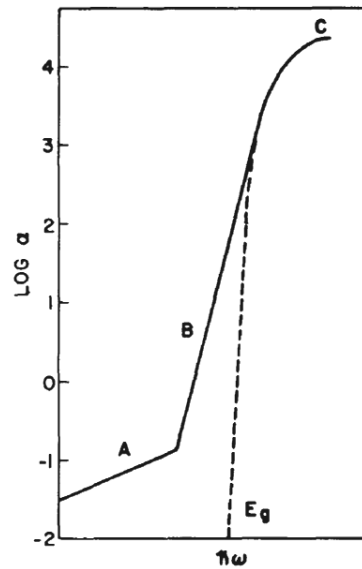
A Figura 37 mostra a banda de energia para o titanato de bário dopado com 1% de CeO<sub>2</sub>, para as amostras sem calcinar, calcinadas a 400°C, 500°C, 600°C, 700°C e 800°C, as energias obtidas foram de: 3,00 eV; 3,01 eV; 3,16 eV; 3,13 eV; 2,61 eV; e 2,36 eV, respectivamente.

E para o titanato de bário dopado com 5% de CeO<sub>2</sub> as energias foram de: 3,00 eV; 3,02 eV; 3,13 eV; 3,11 eV; 2,70 eV; e 2,64 eV para as amostras sem calcinar, calcinadas a 400°C, 500°C, 600°C, 700°C e 800°C, respectivamente (Figura 38).

Em linhas gerais e para melhor visualização, na Tabela 4 são apresentados os valores dos *gap*'s das amostras sem dopagem com dióxido de cério e dopadas com 1% e 5% de CeO<sub>2</sub>. É possível observar que a partir da temperatura de calcinação de 500°C, quando houve o início da formação do titanato de bário, como visto nos difratogramas de raios X (seção 6.1), a energia necessária para os elétrons passarem da banda de valência até a banda de condução é diminuída conforme a temperatura aumenta. Esse resultado também foi obtido em trabalho

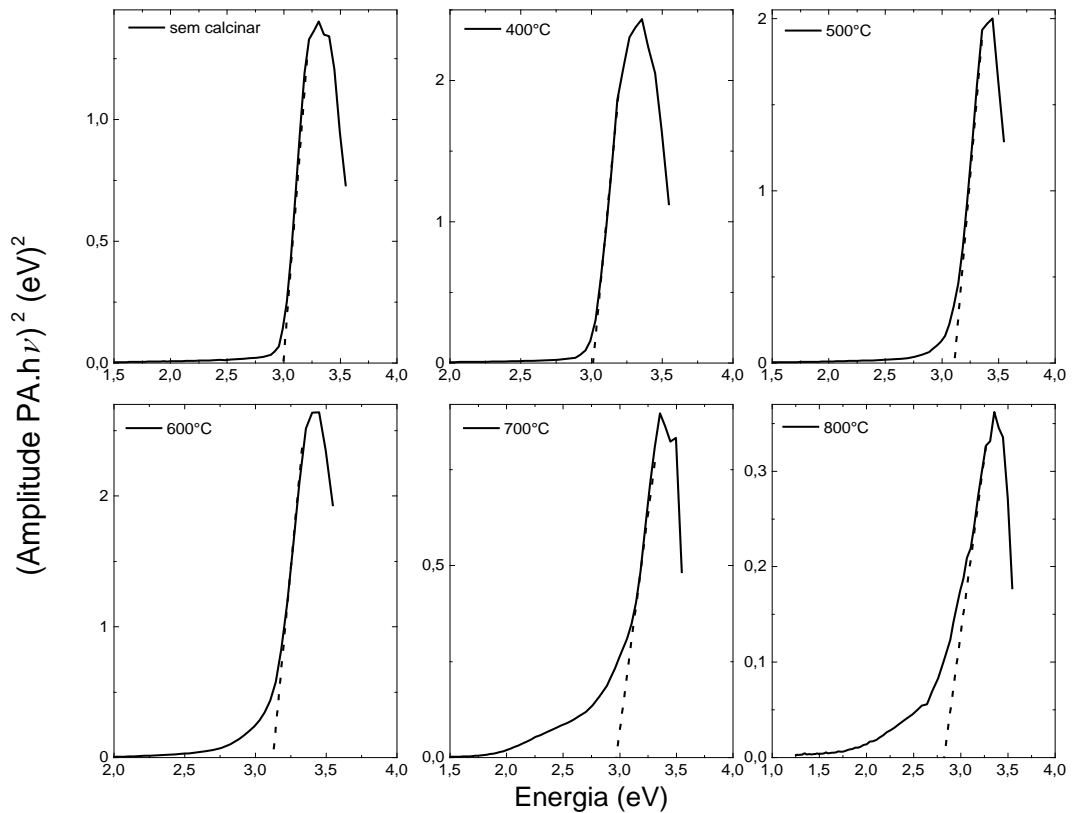
de Zhang H. et al. (2000) onde afirma que a banda de energia diminui com o aumento do tempo e da temperatura de recozimento para filmes de titanato de bário. Esta correlação foi observada em outro tipo de material, vidros calcogênicos, em trabalho de Silva et al. (2007).

Figura 35 – Partes A, B e C do espectro de absorção para encontrar a *band-gap* proposto por Tauc, 1970



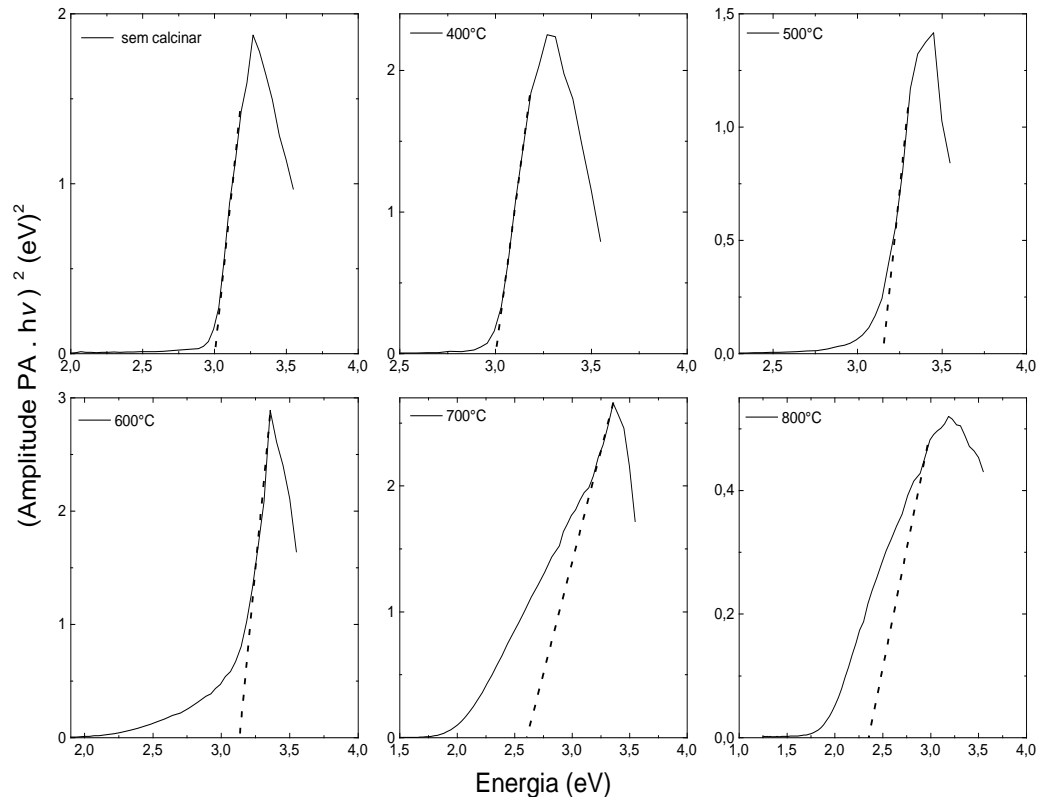
Fonte: TAUC, 1970, f. 722.

Figura 36 – *Band-gap* em diferentes temperaturas para o BT sem CeO<sub>2</sub>



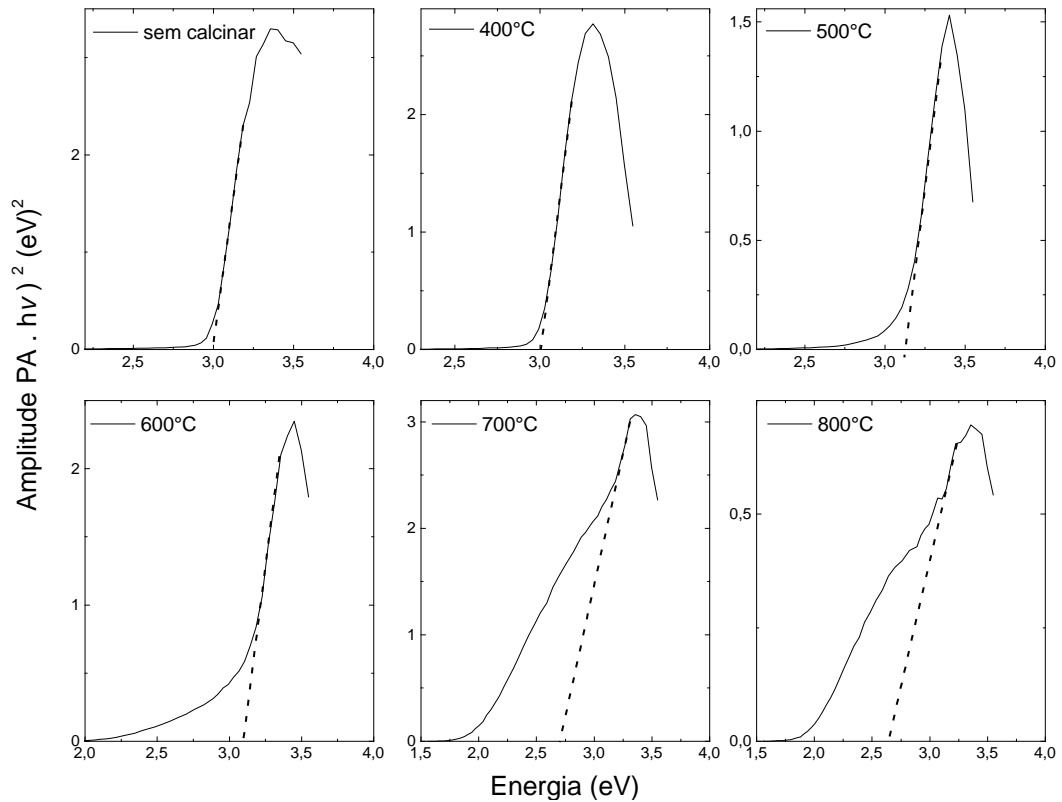
Fonte: O autor, 2014.

Figura 37 – *Band-gap* em diferentes temperaturas para o BT com 1% de CeO<sub>2</sub>



Fonte: O autor, 2014.

Figura 38 – *Band-gap* em diferentes temperaturas para o BT com 5% de CeO<sub>2</sub>



Fonte: O autor, 2014.



Tabela 4 – Relação da temperatura de calcinação com a energia da *band-gap*.

Temperatura de calcinação (°C)	Energia da <i>band-gap</i> para cada composição (eV) Erro de $\pm 0,01$ eV		
	Sem CeO <sub>2</sub>	1% de CeO <sub>2</sub>	5% de CeO <sub>2</sub>
Sem calcinar	3,01	3,00	3,00
400	3,02	3,01	3,02
500	3,12	3,16	3,13
600	3,13	3,13	3,11
700	2,97	2,61	2,70
800	2,82	2,36	2,64

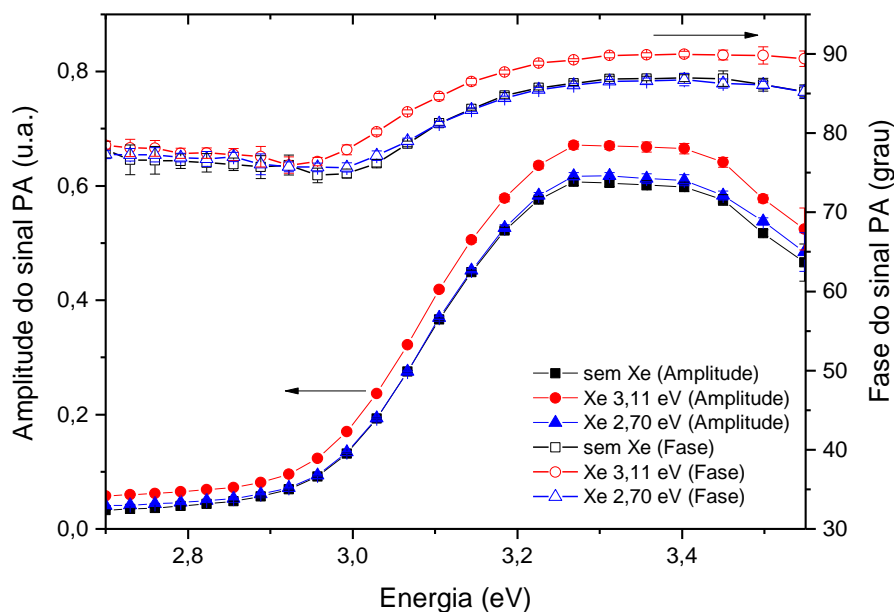
Fonte: O autor, 2014.

Outro método foi utilizado para encontrar a *band-gap* das amostras (Figura 39), e assim, confirmar a energia da *band-gap* encontrada pela lei de Tauc. É o método abordado por Astrath et al. (2006) e Gonzáles-Borrero et al. (2010 e 2011) que faz a relação da *band-gap* com a PAS e também utiliza a técnica fotoacústica.

Nos trabalhos de Astrath et al. (2006) e Gonzáles-Borrero et al. (2010 e 2011) o *gap* é encontrado no cruzamento de três espectros de absorção, ou seja, dois obtidos na presença de uma luz saturante não modulada: um com a energia acima e outro com a energia abaixo da energia da *band-gap* da amostra, e o terceiro espectro é obtido apenas com a luz modulada (com a configuração apresentada na seção 2.3, Figura 7). Neste trabalho, não foi possível verificar o cruzamento entre nenhum espectro, nem sob luz saturante de energia maior ou menor da energia da *band-gap* da amostra. Entretanto, foi possível visualizar que o espectro de absorção se mostrou mais intenso para a amostra que foi irradiada com luz contínua acima da energia de *band-gap* da amostra. Quando a energia da luz contínua irradiada era maior que a energia da *band-gap* da amostra, havia um aumento na intensidade de absorção em comparação com o espectro de absorção sem luz contínua e com luz contínua de menor energia, deslocando o espectro para maior intensidade, como mostrado na amostra irradiada sob luz contínua de 3,11 eV (Figura 39). Lembrando que esta amostra possui um *gap* de 3,02 eV, obtido pelo método de Tauc (TAUC, 1972), ver Tabela 4.

Tal método não foi eficiente neste trabalho, pois pode estar relacionado com a potência da lâmpada que não foi suficientemente alta para saturar os centros absorvedores, pois utilizamos para a luz saturante uma fonte Xenônio 220 W e para a luz modulada uma fonte QTH 180 W. Assim, mais estudos e experimentos precisam ser realizados.

Figura 39 – Amostra calcinada a 400°C irradiada com luz saturante de Xenônio e não irradiada



Fonte: O autor, 2014.

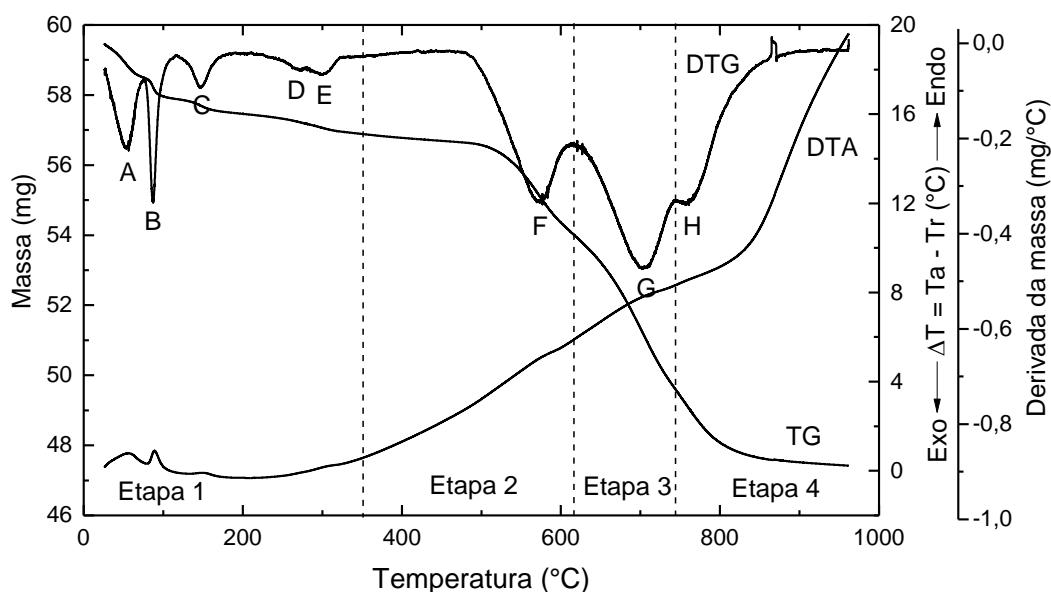
### 3.3 Resultados da Análise Térmica

A identificação da formação do titanato de bário via técnica de análise térmica foi iniciada com a aplicação das técnicas: análise termogravimétrica (TG); termogravimetria derivativa (DTG); e análise térmica diferencial (DTA), nas amostras produzidas. Na Figura 40 estão apresentados os resultados referentes à amostra sem cério e sem calcinar, ou seja, da mistura reacional. Para melhor visualizar os resultados, a subida da temperatura foi dividida em quatro etapas. A primeira etapa mostra a faixa de temperatura de 25°C a 350°C, onde se detecta a perda de massa da água adsorvida (uma vez que a energia para romper a ligação de hidrogênio pode chegar à 0,52 eV/moléculas e isto equivale a energia térmica  $KT$  para  $T \approx 400K$ ). A segunda etapa mostra a transformação e o início da decomposição dos carbonatos (350°C a 610°C). Na terceira ocorre a total decomposição dos carbonatos, com formação dos titanatos de bário (610°C a 740°C). Na quarta etapa (740°C a 960°C) ocorre alguma reação com pouca perda de massa, indicando alguma mudança na estrutura cristalina do pó calcinado.

Ainda na Figura 40 são apresentados os picos A, B e C e são bem definidos, mostrando os pontos de inflexão da perda de massa, na faixa da temperatura ambiente até 180°C. Nas mesmas temperaturas observam-se picos endotérmicos na análise

termodiferencial (DTA), mas não tão bem definidos. Este resultado da etapa 1 é similar aos de Jung et al. (2011). Estes pesquisadores relatam a formação do titanato de bário a partir do oxalato de bário e de titânio utilizando análise térmica. Na faixa de temperatura de 25 a 350°C ocorre perda de massa na análise termogravimétrica, indicando à desidratação da mistura reacional dos experimentos desta dissertação.

Figura 40 – Análise termogravimétrica, termodiferencial e derivada da análise termogravimétrica da amostra sem CeO<sub>2</sub> e sem calcinar



Fonte: O autor, 2014.

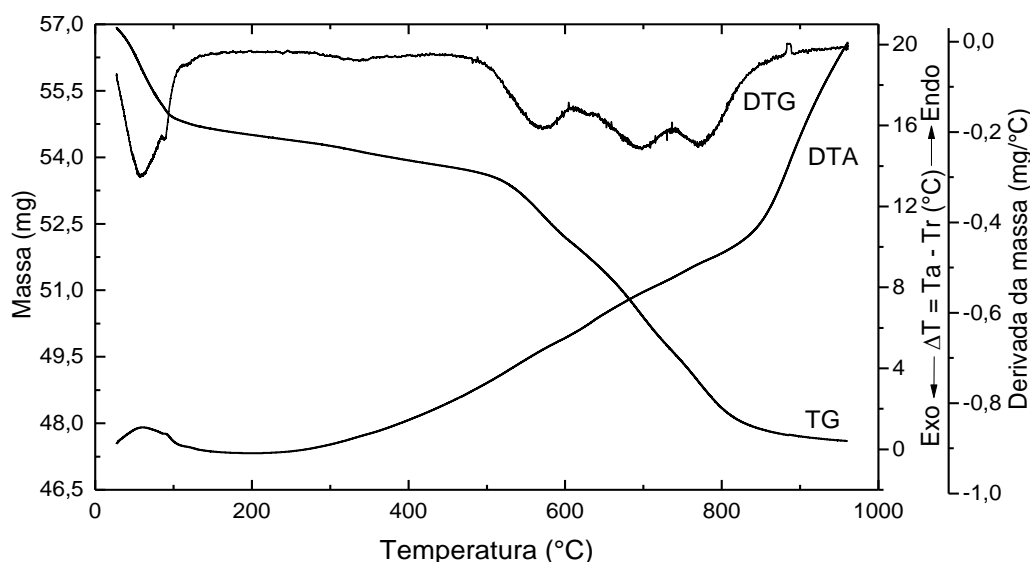
Foram observados dois picos pequenos (D e E), em aproximadamente, 270°C e 305°C, na derivada da TG e uma inflexão acentuada na curva de análise termodiferencial (DTA), indicando alguma reação com liberação de dióxido de carbono devido ao início da decomposição dos carbonatos. Entretanto, somente nas etapas 2 e 3, ou seja, nas temperaturas de aproximadamente 570°C (pico F) e 702°C (pico G) pode-se observar reações associadas a grande perda de massa (perda de massa abrupta), indicando que ocorreu nestas etapas a maior parte da decomposição dos carbonatos e formação do titanato de bário, com íons sódio e potássio. Também é importante ressaltar que a estabilização da mistura reacional ocorreu em temperatura maior que 800°C, próximo a 900°C (etapa 4), o que não ocorre com a síntese do titanato de bário utilizando oxalato (JUNG et al. 2011), onde a massa se estabilizou na temperatura de aproximadamente 700°C. Na etapa 4 também foi possível verificar uma pequena perda de massa (pico H), não se sabe ao certo se essa perda está relacionada com a decomposição dos carbonatos.

A Figura 41 mostra que a análise térmica da mistura reacional calcinada a 400°C e sem cério foi bastante similar a não calcinada, embora não tenha mostrado nenhum pico próximo a 180°C. As perdas de massa foram calculadas utilizando-se a seguinte equação:

$$\text{Perda de massa (\%)} = \Delta M * 100\% \text{ (mg)} / M_{\text{inicial}} \text{ (mg)} \quad (9)$$

onde  $\Delta M$  é a massa inicial (ou massa total) menos a massa final, a unidade da massa é dada em miligramas. Com este cálculo foi possível obter a perda de massa total que foram de 20,25% e de 16,38%, respectivamente, para a mistura reacional sem calcinar e calcinada a 400°C, ambas sem dióxido de cério.

Figura 41 – Análise termogravimétrica, termodiferencial e derivada da análise termogravimétrica da amostra sem CeO<sub>2</sub> calcinada a 400°C



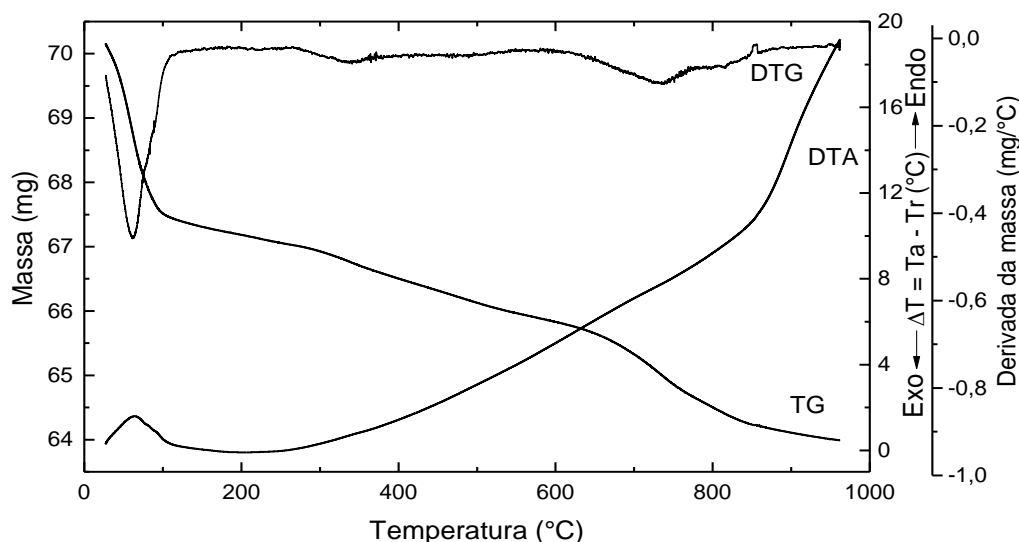
Fonte: O autor, 2014.

Quando a calcinação foi realizada em 500°C, os resultados da análise térmica para o BT sem cério, mostrados na Figura 42, indicam uma maior estabilidade térmica, com uma perda total de massa de 8,84%, sendo que 4,97% relacionada a desidratação, similar a desidratação da amostra sintetizada na temperatura de 400°C sem cério, que foi de 5,05%. A mesma faixa de perda de massa foi encontrada na amostra calcinada a 600°C sem cério em relação a desidratação, onde se observa uma perda de massa de 4,89% até a temperatura 350°C (Figura 43). As perdas de água para todas as amostras estão sendo contabilizadas até a temperatura de 350°C.

A Figura 43 mostra uma estabilidade da massa após a temperatura 100°C, com uma perda de massa total de 6,96%. Isto indica que somente 2,07% da massa desta amostra não

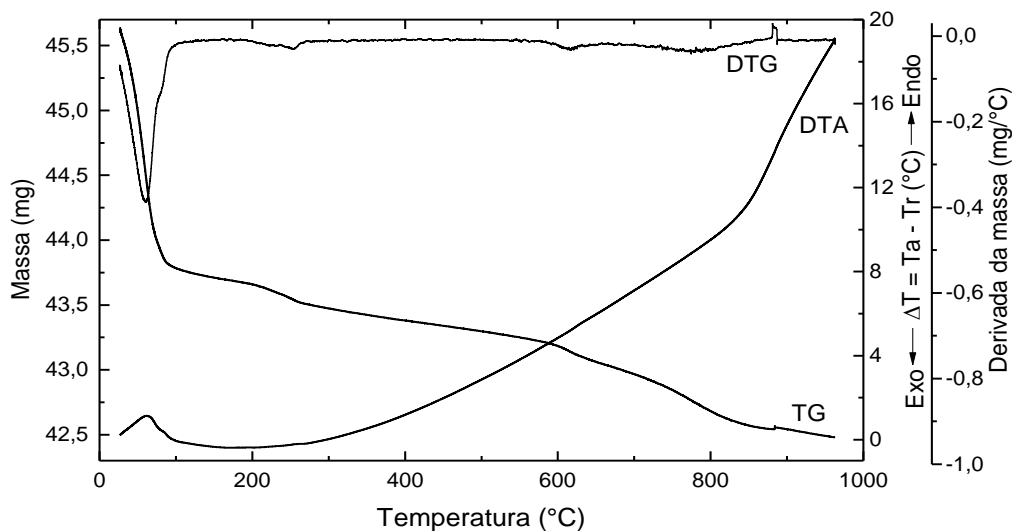
tinha completado a reação no estado sólido para a formação do titanato de bário na temperatura de 600°C, visto que a perda de massa devido a água foi de 4,89%.

Figura 42 – Análise termogravimétrica, termodiferencial e derivada da análise termogravimétrica da amostra sem CeO<sub>2</sub> calcinada a 500°C



Fonte: O autor, 2014.

Figura 43 – Análise termogravimétrica, termodiferencial e derivada da análise termogravimétrica da amostra sem CeO<sub>2</sub> calcinada a 600°C

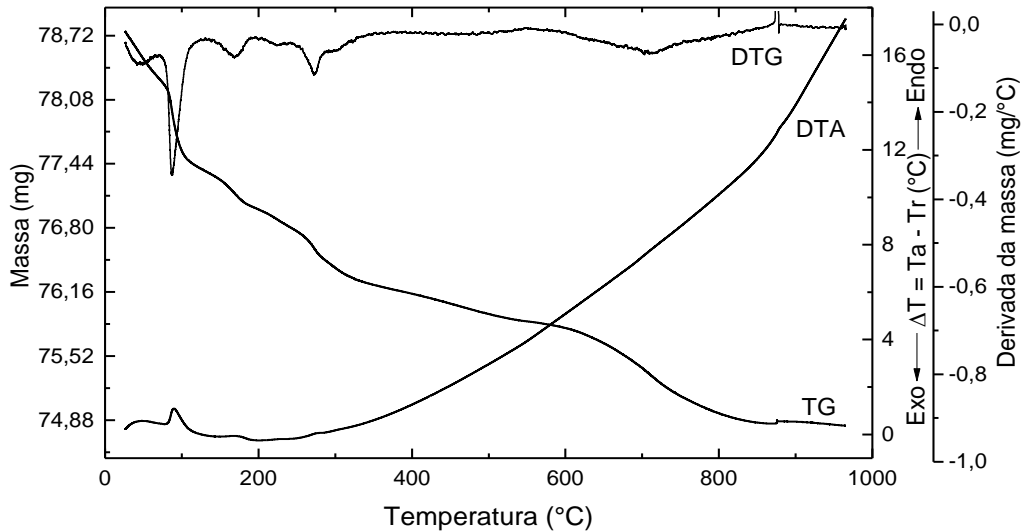


Fonte: O autor, 2014.

Embora o início da análise térmica da amostra calcinada na temperatura de 700°C e sem dióxido de cério (Figura 44) apresente-se similar ao da mistura reacional sem calcinar (Figura 40) a perda de massa total foi bem menor, 5,02%. Deste total, 3,23% foi perda de massa até a temperatura de aproximadamente 350°C. Na calcinação realizada a 800°C da amostra sem cério, como mostra a Figura 45, a maior etapa de perda de massa foi referente à

perda de água, 3,14% em um total de 3,74%. Vale ressaltar que todas as amostras ficaram expostas à atmosfera do laboratório onde a umidade relativa varia de 50% a 80% no verão. Desta forma, a quantidade de água adsorvida pelas amostras varia de 3% a 5% da massa das amostras, como pode ser visto na Tabela 5.

Figura 44 – Análise termogravimétrica, termodiferencial e derivada da análise termogravimétrica da amostra sem CeO<sub>2</sub> calcinada a 700°C



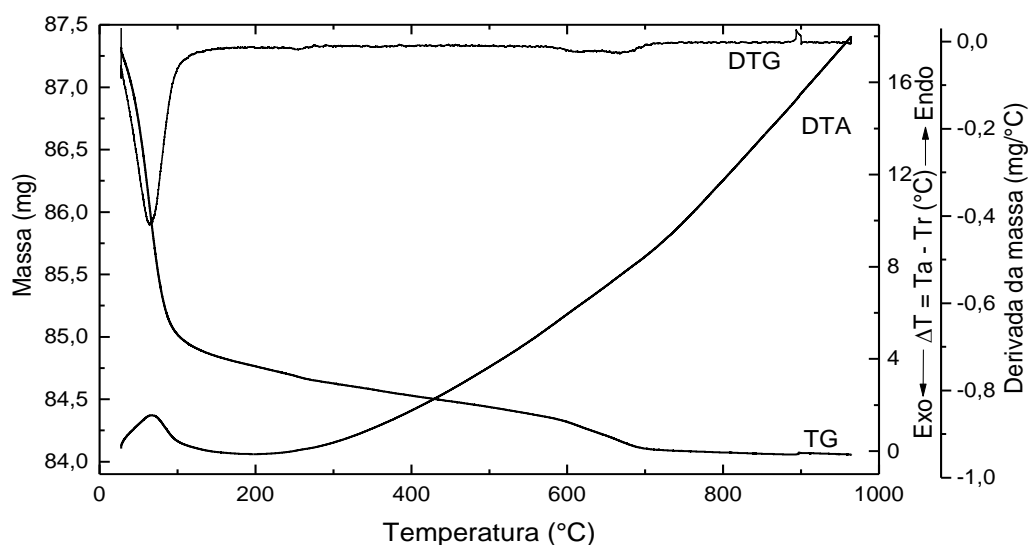
Fonte: O autor, 2014.

Através da DTG é possível identificar as reações que estão ocorrendo e em qual temperatura cada reação ocorre. Para melhor visualizar os resultados da derivada da análise termogravimétrica foram colocadas todas as curvas na Figura 46 para o BT sem dióxido de cério, onde se pode verificar quatro reações marcantes para as amostras sem calcinar e calcinada a 400°C, enquanto que para as amostras calcinadas a 500°C, 600°C, 700°C e 800°C é possível ver apenas uma reação marcante ocorrendo na faixa de 25°C a 350°C. A reação ocorrida nesta faixa de temperatura para todas as amostras está relacionada com a perda de água, pois a esta temperatura ocorre a completa evaporação da água que está adsorvida na amostra estruturada. A perda de massa total da amostra sem calcinar e sem dopagem com cério, na faixa de temperatura de 25°C a 960°C, foi de 20,25% (Tabela 5). Isto corresponde a dessorção da e a liberação de dióxido de carbono devido à decomposição dos carbonatos e formação de titanato de bário com íons sódio e potássio, seguindo a estequiometria mostrada na reação 1.

Ainda na Figura 46, pode-se observar uma grande similaridade da amostra sem calcinar (mistura reacional) com a amostra calcinada na temperatura de 400°C, ocorrendo somente uma diminuição da intensidade dos picos após a temperatura de 400°C para esta

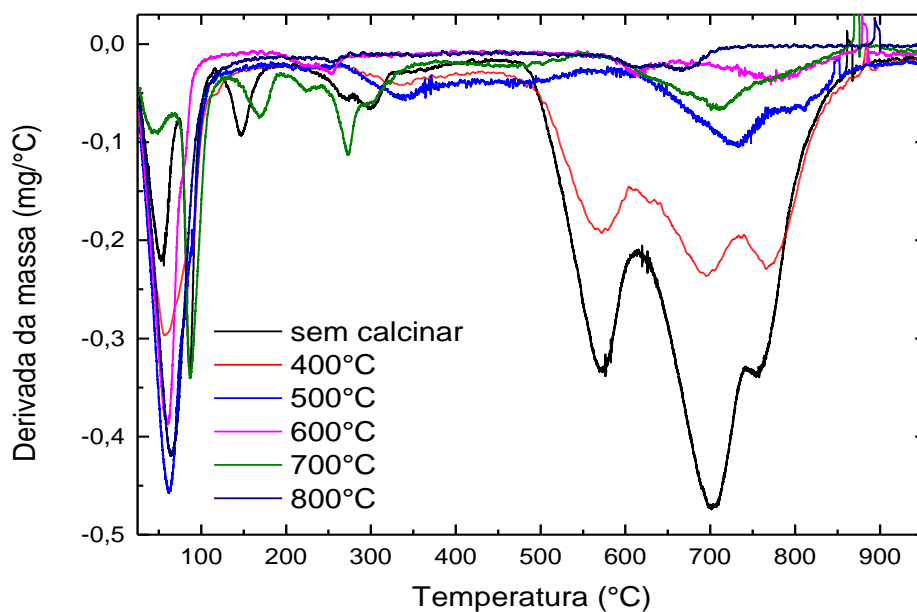
amostra. Isto já era previsto, uma vez que as curvas da DTG não indicam decomposição dos carbonatos antes da temperatura de 400°C. A difração de raios X confirma a não formação de titanato de bário nesta temperatura de calcinação. Assim como acontece com a amostra sem calcinar, a calcinação é feita durante a subida da temperatura no experimento de análise térmica simultânea.

Figura 45 – Análise termogravimétrica, termodiferencial e derivada da análise termogravimétrica da amostra sem CeO<sub>2</sub> calcinada a 800°C



Fonte: O autor, 2014.

Figura 46 – Curvas da derivada da análise termogravimétrica das amostras sem CeO<sub>2</sub> e em diferentes temperaturas de calcinação



Fonte: O autor, 2014.

Na temperatura de 500°C não há presença de picos intensos na curva da derivada da análise termogravimétrica, pois a reação no estado sólido já aconteceu durante a calcinação no

forno, mas não completamente. A diminuição da perda de massa em relação a amostra calcinada a 400°C indica um grande avanço na cinética da reação na temperatura de 500°C, com liberação de dióxido de carbono como consequência da decomposição dos carbonatos (Tabela 5). Isto é confirmado pelo resultado da difração de raios X, onde na temperatura de 500°C mostra a estrutura cristalina do titanato de bário e de outros compostos da amostra sem calcinar.

Nas temperaturas de 600°C, 700°C e 800°C, as intensidades dos três picos visualizados nas amostras sem calcinar e calcinado a 400°C diminuíram significativamente, indicando a decomposição total dos carbonatos e formação de titanato de bário. Na Tabela 5 pode ser constatada a diminuição da perda de massa nestas temperaturas, indicando a estabilização térmica e o fim das reações no estado sólido. Isto é visualizado nos resultados de difração de raios X e na espectroscopia fotoacústica, onde ocorre maior intensidade de absorção nas amostras calcinadas nas temperaturas de 600°C, 700°C e 800°C.

Tabela 5 – Relação da perda de massa com a temperatura de calcinação das amostras sem adição do dióxido de cério.

Temperatura de calcinação das amostras não dopada com CeO <sub>2</sub> (°C)	Perdas de massa (%) com erro de $\pm 0,02\%$		
	Perda de massa total (%)	Perda de massa devido a perda de água (até 350°C) (%)	Perda de massa sem levar em consideração a perda de água (%)
Sem calcinar	20,25	4,32	15,93
400	16,44	5,05	11,39
500	8,84	4,97	3,87
600	6,96	4,89	2,07
700	5,02	3,23	1,79
800	3,74	3,14	0,6

Fonte: O autor, 2014.

Na Tabela 5 é possível visualizar a análise experimental da perda de massa em relação a temperatura de calcinação, isso sem levar em consideração a perda de massa devido à desidratação, pois não houve um controle das amostras com relação a absorção de água do ambiente. Foi verificado que para maiores temperaturas de calcinação, menor era a perda de massa registrada. Na Figura 46, até 400°C ainda tem muita massa para perder em relação as temperaturas a partir de 500°C, quando há uma diminuição considerável da perda de massa devido à possível formação do titanato de bário, que ainda não havia ocorrido em 400°C,

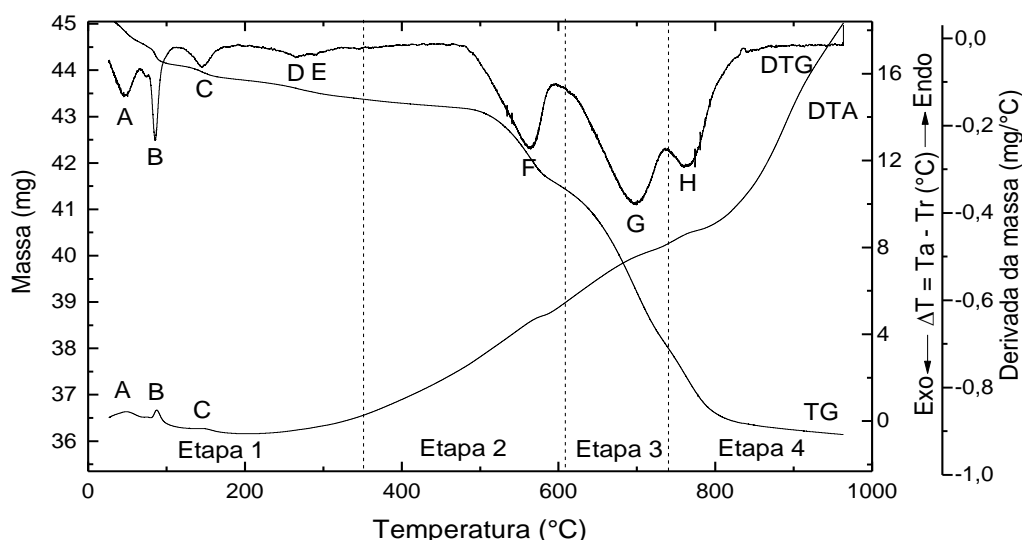


como observado nos difratogramas da Figura 11 para a amostra não dopada com dióxido de cério.

Trabalhos na literatura (ARAUJO et al., 2007) e (ANDRADE et al., 2009), mostram que quando a reação no estado sólido para a formação do titanato de bário ocorre somente com o carbonato de bário e o dióxido de titânio, o número de picos na curva DTG entre 400 e 800°C é menor, devido à existência de somente um tipo de carbonato na mistura reacional. Entretanto, no trabalho da literatura mencionado e também no presente trabalho foi adicionado o carbonato de sódio e de potássio na mistura reacional, objetivando a produção do titanato de bário em temperaturas menores, o que favorece a obtenção de partículas na faixa submicrométrica pela recristalização ou nanocristalização, já que os íons de sódio e de potássio atuam como agentes fundentes (SETASUWON et al., 2005).

A Figura 47 mostra a análise termogravimétrica (TG) e termodiferencial (DTA) da mistura sem calcinar com adição de 1% de dióxido de cério, como, também, a derivada da análise termogravimétrica (DTG). As três curvas mostraram similaridades àquela sem a presença de dióxido de cério na mistura reacional (Figura 40), com picos característicos de desidratação, de decomposição dos carbonatos e de formação do titanato de bário. Todas as etapas mostradas na Figura 47 foram similares àquelas mostradas na mistura reacional sem cério.

Figura 47 – Análise termogravimétrica, termodiferencial e derivada da análise termogravimétrica da amostra sem calcinar com 1% de  $\text{CeO}_2$



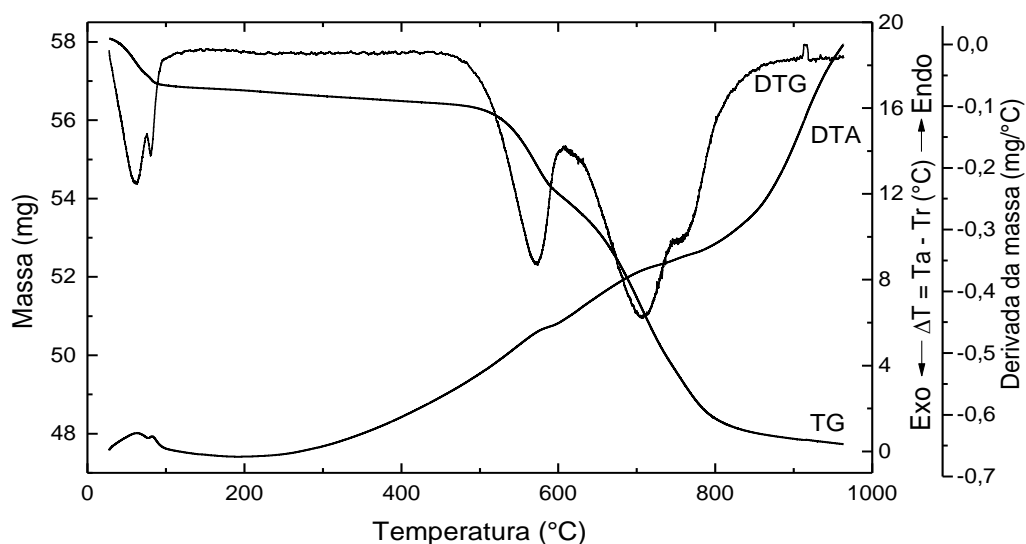
Fonte: O autor, 2014.

Na primeira etapa (25°C a 350°C), são verificadas perdas de massa relacionadas à desidratação de água adsorvida. A segunda (350°C a 610°C) e a terceira etapas (610°C a

740°C) mostram perdas de massa em maiores porcentagens, como no caso da composição sem adição de dióxido de cério. A perda de massa total da mistura reacional na faixa de temperatura de 25 a 960°C foi de aproximadamente 19,97% (Tabela 6). Isto corresponde à liberação de dióxido de carbono devido à decomposição dos carbonatos e a formação de titanato de bário com íons sódio, potássio e cério, seguindo a estequiometria mostrada na reação 2.

Com relação à mistura sem calcinação e a mistura calcinada na temperatura de 400°C da composição com adição de 1% de dióxido de cério, também podem ser visualizadas os três picos nas últimas etapas, com uma perda de massa total de 17,83%, indicando a inexistência de decomposição dos carbonatos até a temperatura de 400°C (Figura 48).

Figura 48 – Análise termogravimétrica, termodiferencial e derivada da análise termogravimétrica da amostra com 1% de dióxido de cério e calcinada a 400°C



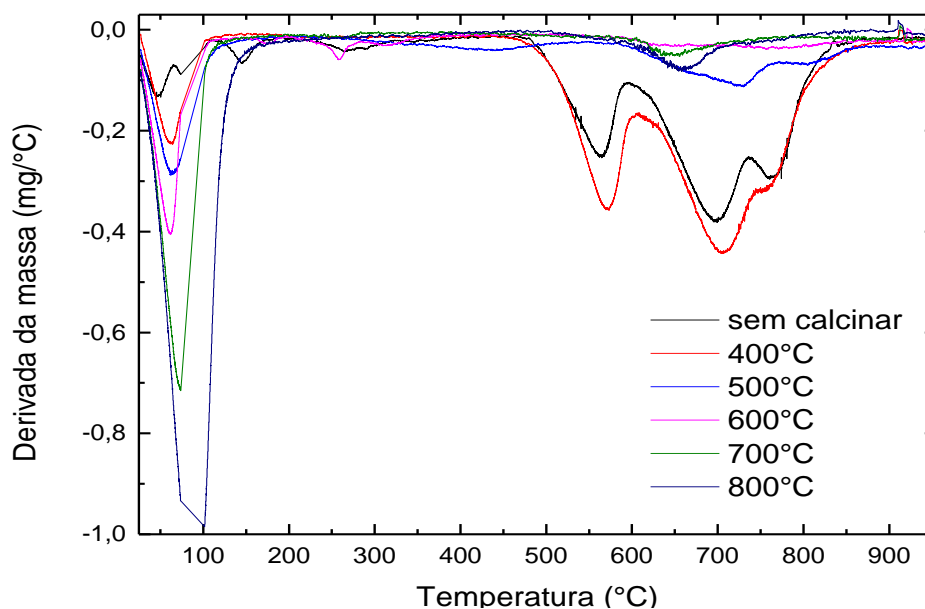
Fonte: O autor, 2014.

A Tabela 6 mostra a relação da temperatura de calcinação com a perda de massa na mistura com 1% de dióxido de cério. Somente nas amostras calcinadas nas temperaturas de 500°C e acima desta se pode observar uma perda de massa abrupta, que é verificada nas curvas TG após a temperatura de calcinação de 400°C. A pouquíssima liberação de CO<sub>2</sub> proveniente da decomposição dos carbonatos na temperatura de 400°C indica a não formação do titanato de bário.

Em relação às misturas reacionais com adição de dióxido de cério, na concentração de um por cento, e calcinadas nas temperaturas de 500°C, 600°C, 700°C e 800°C, os comportamentos térmicos foram similares aquelas sem dióxido de cério.

Na Figura 49, podem-se visualizar as curvas da DTG para todas as amostras dopadas com 1% de  $\text{CeO}_2$ .

Figura 49 – Curvas da derivada da análise termogravimétrica da amostra com 1% de dióxido de cério e em diferentes temperaturas de calcinação



Fonte: O autor, 2014.

Tabela 6 – Relação da perda de massa com a temperatura de calcinação das amostras dopadas com 1% de  $\text{CeO}_2$ .

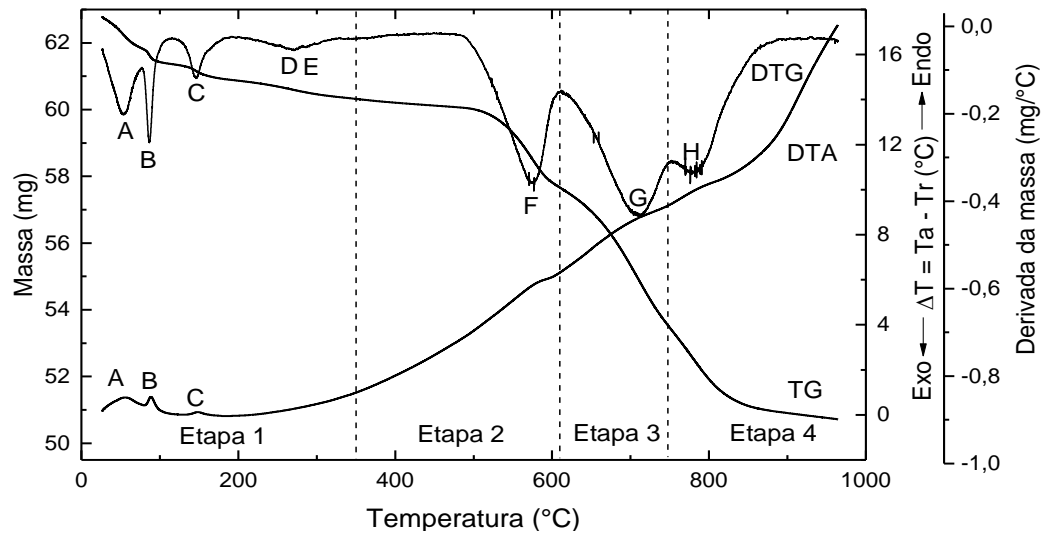
Amostra dopada com 1% de $\text{CeO}_2$ (°C)	Perdas de massa (%) com erro de $\pm 0,02\%$		
	Perda de massa total (%)	Perda de massa devido a perda de água (até 350°C) (%)	Perda de massa sem levar em consideração a perda de água (%)
Sem calcinar	19,97	3,94	16,03
Calcinado a 400	17,83	2,65	15,18
Calcিনada a 500	6,71	3,01	3,70
Calcინada a 600	6,77	4,59	2,18
Calcინada a 700	8,80	7,04	1,76
Calcინada a 800	7,91	7,00	0,91

Fonte: O autor, 2014.

As amostras dopadas com 5% de dióxido de cério não se diferenciaram das amostras não dopadas e dopadas com 1% de  $\text{CeO}_2$ . A Figura 50 mostra a análise termogravimétrica, a análise termodiferencial e a derivada da análise termogravimétrica da mistura reacional com adição de 5% de dióxido de cério da amostra sem calcinação.

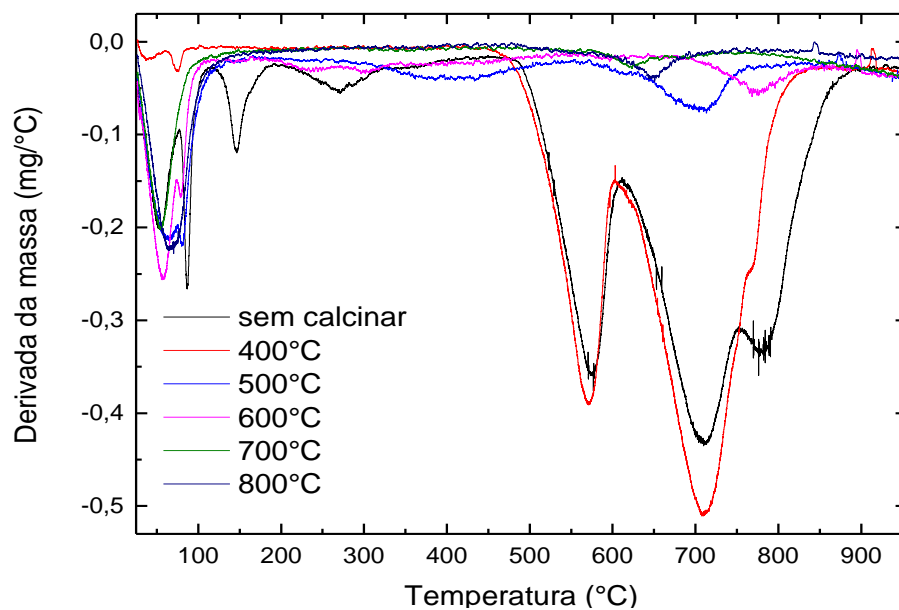
Também neste caso, foram visualizados três picos na curva DTG nas últimas etapas (F, G e H), e a perda de massa total foi de 19,23% para a amostras sem calcinar dopada com 5% de  $\text{CeO}_2$ . Na Figura 51 estão apresentados todas as curvas da DTG para as amostras dopadas com 5% de  $\text{CeO}_2$  e calcinadas em diferentes temperaturas.

Figura 50 – Análise termogravimétrica, termodiferencial e derivada da análise termogravimétrica da amostra com 5% de dióxido de cério e sem calcinação



Fonte: O autor, 2014.

Figura 51 – Curvas da derivada da análise termogravimétrica da amostra com 5% de dióxido de cério e em diferentes temperaturas de calcinação



Fonte: O autor, 2014.

Para a amostra calcinada a  $400^\circ\text{C}$  e dopada com 5% de  $\text{CeO}_2$  a perda de massa total foi de 15,64% indicando a inexistência de decomposição dos carbonatos até a temperatura de

400°C, como mostrado na Figura 51, onde se tem as derivadas das análises termogravimétricas para todas as amostras dopadas com 5% de dióxido de cério e calcinadas em temperaturas diferentes. Isto indica que a adição de 5% de dióxido de cério não mudou as características da análise térmica, conforme observado nos dois conjuntos de amostras anteriores (sem e com 1% de dióxido de cério).

A Tabela 7 mostra as relações de perda de massa total e as temperaturas de calcinação na composição com 5% de dióxido de cério.

Para a composição dopada com 5% de CeO<sub>2</sub> também foi possível verificar que a perda de massa diminui com o aumento da temperatura de calcinação (Tabela 7).

Tabela 7 – Relação da perda de massa com a temperatura de calcinação das amostras dopadas com 5% de CeO<sub>2</sub>.

Amostra dopada com 5% de CeO <sub>2</sub> (°C)	Perdas de massa (%) com erro de ± 0,02%		
	Perda de massa total (%)	Perda de massa devido a perda de água (até 350°C) (%)	Perda de massa sem levar em consideração a perda de água (%)
Sem calcinar	19,23	3,93	15,30
Calcinado a 400	15,64	0,51	15,13
Calcinada a 500	7,55	3,76	3,79
Calcinada a 600	6,06	3,48	2,58
Calcinada a 700	3,55	2,01	1,54
Calcinada a 800	3,32	2,29	1,03

Fonte: O autor, 2014.

É importante ressaltar que as amostras produzidas em gral de porcelana e as amostras antigas, apresentaram comportamento parecido com as amostras sem e com dopagem de dióxido de cério para a análise térmica. Este foi o motivo para não terem sido apresentadas no trabalho.

## CONCLUSÕES

Algumas conclusões foram tiradas dos resultados obtidos neste trabalho:

- A difração de raios X confirmou a formação do composto esperado, o titanato de bário. Na amostra calcinada a 400°C não houve a formação de nenhum composto conhecido. Mesmo com picos não tão intensos e com composto reacional que ainda não havia reagido, na temperatura de calcinação de 500°C já havia sido formado o BT, a 600°C os picos já estavam mais intensos e a 700°C houve a plena formação do titanato de bário.
- Nas amostras dopadas com 5% de CeO<sub>2</sub>, o cério se mostrou presente nos difratogramas de todas as temperaturas de calcinação, e ocorreram deslocamentos dos picos para ângulos menores em comparação a amostra não dopada. Pode-se concluir que o dióxido de cério atuou como dopante na amostra dopada com 5% de CeO<sub>2</sub>.
- Nos difratogramas das amostras dopadas com 1% e 5% de dióxido de cério e calcinadas a 800°C houve um pequeno deslocamento para ângulos menores em todos os picos. Entretanto, na amostra sem dopagem com cério e calcinada a 800°C, houve um deslocamento considerável dos picos para ângulos maiores. Isto está relacionado ao fato de que o raio atômico do cério é maior que o raio atômico do titânio.
- A espectroscopia fotoacústica mostrou diferença nas bandas de absorção quando houve plena formação do titanato de bário. A plena formação do titanato de bário, detectada pela PAS, ocorreu a partir da temperatura de calcinação de 630°C, pois seus espectros de absorção se igualam ao espectro de absorção da amostra calcinada a 700°C.
- Em amostras dopadas com cério a PAS, também, mostrou diferença nos espectros de absorção em relação aos pós não dopados, isso quando havia a plena formação do BT. Nestas amostras, os coeficientes de absorção foram maiores (maior amplitude do sinal fotoacústico), talvez pelo fato do Ce ter entrado na matriz.
- Entre as dopagens com 1% e 5% de CeO<sub>2</sub> também houve diferença na coloração das amostras, cores escuras para amostras dopadas e calcinadas a partir da temperatura de 600°C. Para as amostras não dopadas com CeO<sub>2</sub> e calcinadas a partir da temperatura de 600°C, havia mudança na coloração quando estas eram expostas a radiação UV, sendo um processo reversível.
- Com a técnica PAS foi possível, a partir dos espectros de absorção, obter a energia das *band-gap's* pelo método de Tauc. Pelos resultados obtidos, pode ser observado

que quanto maior a temperatura de calcinação, menor foi a energia da *band-gap*, isso a partir da temperatura de calcinação de 500°C, quando já havia o início da formação do titanato de bário.

- Com a técnica TG, foi possível observar que quanto maior a temperatura de calcinação, menor a perda de massa, pois já havia sido liberada a maior parte de CO<sub>2</sub> provenientes da decomposição dos carbonatos. As amostras que apresentaram maiores perdas de massa foram: as misturas sem calcinação e as amostras calcinada a 400°C, tanto para as misturas reacionais dopadas com cério quanto para as não dopada.

- Os resultados das análises térmicas foram similares em todas as composições estudadas, indicando que a adição de dióxido de cério não pode ser bem quantificada somente pelas análises térmicas. Por outro lado, a espectroscopia fotoacústica contribuiu para identificar uma grande diferença na absorção com a adição do dióxido de cério na mistura reacional.

- A difração de raios X, a espectroscopia fotoacústica e a análise térmica mostraram diferenças quando a amostra era calcinada a 800°C. Nos difratogramas houve um deslocamento dos picos característicos do titanato de bário, para a análise térmica houve um pico na DTG referente a alguma reação de mudança de estrutura cristalina na temperatura de 800°C, e nos espectros de absorção houve uma diminuição significativa na banda de absorção em todas as amostras calcinadas a 800°C.

- O que pode ser evidenciado é que a DRX e as análises térmicas já têm sido utilizadas na caracterização e/ou identificação da formação de compostos a partir da calcinação de pós cerâmicos, mas poucos estudos se tem sobre a PAS nesta área. Por enquanto, nestes estudos, a PAS tem se mostrado eficiente e útil, pois a técnica PA pode complementar e/ou substituir outras técnicas mais caras e complexas, como a difração de raios X e análise térmica.

- Apesar de não se ter os dados da DRX para as misturas reacionais calcinadas a 630°C e 660°C, pode-se dizer, com base em todos os resultados, que a faixa de temperatura para a calcinação, da plena formação do BT, deva ficar por volta de (700°C ± 50°C).

## PERSPECTIVAS FUTURAS

Como proposta de trabalhos futuros, têm-se as seguintes sugestões:

- Neste trabalho, a mistura reacional foi dopado com duas concentrações diferentes de  $\text{CeO}_2$ , uma alternativa seria dopar o titanato de bário em diferentes concentrações intermediárias entre 1% e 5% de dióxido de cério e fazer um planejamento experimental para estudar as possíveis combinações de resultados.

- As amostras podem ser analisadas quanto à estrutura cristalina, o tipo de deformação e o tamanho do cristalito, para cada amostra em cada temperatura, através de uma caracterização rigorosa da microestrutura com a técnica de difração de raios X com refinamento de Rietveld.

- Os pós sinterizados foram caracterizados com espectroscopia fotoacústica, análise térmica e difração de raios X. Filmes finos podem ser produzidos a partir destes pós cerâmicos utilizados para revestimentos e utilizar as mesmas técnicas de caracterização.

- Lembrando que as amostras sem dióxido de cério calcinadas a  $600^\circ\text{C}$ , e, principalmente, a  $700^\circ\text{C}$  e a  $800^\circ\text{C}$  mudavam sua coloração quando exposta a luz ambiente, seria interessante investigar esse fenômeno através de outras técnicas, como a espectroscopia de fluorescência.

- O método de Tauc para a obtenção da *band-gap* via espectroscopia fotoacústica, pode ser melhorado fazendo aquisição dos espectros fotoacústicos com uma maior resolução espectral na região das energias dos *band-gap*'s, resultando em maior precisão na determinação da extrapolação da reta.



## REFERÊNCIAS

- AHN, C. H.; RABE, K. M.; TRISCONI, J. M. Ferroelectricity at the nanoscale: local polarization in oxide thin films and heterostructures. *Science*, v. 303, p. 488 – 491. 2004.
- ANDRADE, M. C.; ARAÚJO, J. C.; MOREIRA, E. L.; MORAES, V. C. A.; LOPES, A. R.; ASSIS, J. T.; PEREIRA, F. R. Caracterização do pó de titanato de bário dopado com íons sódio e potássio com o refinamento de Rietveld. In: *53º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, Guarujá. Anais do 53º Congresso Brasileiro de Cerâmica, v. 1. 2009.
- ARAÚJO, J. C.; MOREIRA, E. L.; MORAES, V. C. A.; ANDRADE, M. C.; PEREIRA, F. R.; ASSIS, J. T. Análise microestrutural com o refinamento de Rietveld de amostras de BaTiO<sub>3</sub> produzidas pela síntese de reações no estado sólido. In: *X Encontro de Modelagem Computacional*, 2007, Nova Friburgo. X EMC/ Publicação dos trabalhos completos, v. 1. 2007.
- ASHIRI, R.; NEMATI, A.; GHAMSARI, M. S.; AADELKHANIAL, H. Characterization of optical properties of amorphous BaTiO<sub>3</sub> nanothin films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 355, ed. 50-51, p. 2480-2484. 2009.
- ASTRATH, N. G. C.; SATO F.; PEDROCHI F.; MEDINA A. N.; BENTO A. C.; BAESSO M. L.; PERSSON C.; FERREIRA DA SILVA A. Band gap energy determination by photoacoustic spectroscopy under continuous light excitation. *Applied Physics Letters*, v. 89, ed. 23, p. 231926-1 a 231926-3. 2006.
- BÜNING-PFAUE, Hans. Analysis of water in food by near infrared spectroscopy. Conferência: 2nd International Workshop on Water in Foods Local: REIMS, FRANCE Data: Mar 26-27, 2002. *Food Chemistry*, v. 82, ed. 1, p. 107-115. 2003.
- CAI, W.; FU, C.; GAO, J.; GUO, Q.; DENG, X.; ZHANG, C. Preparation and optical properties of barium titanate thin films. *Physica B: Condensed Matter*, v. 406, n. 19, p. 3583-3587. 2011.
- CALLISTER JR., W. D. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC, p. 441-442, cap. 19. 2002.
- CULLITY, B. D. *Elements of x-ray diffraction*. 2nd ed. Reading: Addison-Wesley. 1978.
- D'ALMEIDA, J. R. M.; CELLA, N. Analysis of the fracture behavior of epoxy resins under impact conditions. *Journal of Applied Polymer Science*. v.77, n. 11, p. 2486-2492. 2000.
- DA SILVA, W. J.; PRIOLI, L. M.; MAGALHAES, A. C.N.; PEREIRA, A. C.; VARGAS, H.; MANSANARES, A. M.; CELLA, N.; MIRANDA, L. C. M.; ALVARADO-GIL, J. Photosynthetic O<sub>2</sub> Evolution In Maize Inbreds And Their Hybrids Can Be Differentiated By Open Photoacoustic Cell Technique. *Plant Science*, v. 104, n. 2, p. 177-181. 1995.

DE LIMA, J. C.; CELLA, N.; MIRANDA, L. C. M.; AN, C. C.; FRANZAN, A. H.; LEITE, N. F. Photoacoustic Characterization of Chalcogenide Glasses: Thermal Diffusivity of  $\text{Ge}_x\text{Te}_{1-x}$ . *Physical Review B*, v. 46, n. 21, p. 14186-14189. 1992.

FERREIRA DA SILVA, A.; VEISSID, N.; AN C. Y.; PEPE I.; BARROS DE OLIVEIRA N.; BATISTA DA SILVA A. V. Optical determination of the direct bandgap energy of lead iodide crystals. *Applied Physics Letters*, v. 69, ed. 13, p. 1930-1932. 1996.

FOOTE, P. D.; HALL, T. J.; ALDRIDGE, N. B.; LVENSTON, A. G. Photorefractive materials and their applications in optical image processing. *IEE Proceedings J Optoelectronics*, v. 133, n. 1, p. 83-90. 1986.

GARRETT, M. H.; CHANG, J. Y.; JENSSEN, H. P.; WARDE, C. High beam coupling gain and deep and shallow trap effects in cobalt doped barium titanate,  $\text{BaTiO}_3:\text{Co}$ . *Optical Physics*, v. 9, n. 8, p. 1407-1415. 1992.

GONZÁLEZ-BORRERO, P. P.; BERNABÉ, H. S.; ASTRATH, N. G. C.; BENTO, A. C.; BAESSO, M. L.; CASTRO MEIRA, M. V.; DE ALMEIDA, J. S.; FERREIRA DA SILVA A. Energy-level and optical properties of nitrogen doped  $\text{TiO}_2$ : An experimental and theoretical study. *Applied Physics Letters*, v. 99, ed. 22, p. -1 a 221909-3. 2011.

GONZÁLEZ-BORRERO, P. P.; SATO, F.; MEDINA, A. N.; BAESSO, M. L.; BENTO, A. C.; BALDISSERA, G.; PERSSON, C.; NIKLASSON, G. A.; GRANQVIST, C. G.; FERREIRA DA SILVA, A. Optical band-gap determination of nanostructured  $\text{WO}_3$  film. *Applied Physics Letters*, v. 96, ed. 6, p. 061909-1 a 061909-3. 2010.

GOROKHOVSKY, A. V.; ESCALANTE-GARCIA, J. I.; SÁNCHEZ-MONJARÁS, T.; VARGAS-GUTIERREZ, G. Synthesis of barium titanate powders and coatings by treatment of  $\text{TiO}_2$  with molten mixtures of  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{KNO}_3$  and  $\text{KOH}$ . *Materials Letters*, v. 58, p. 2227-2230. 2004.

HAERTLING, G. H. Ferroelectric Ceramics: History and Technology. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 82, n. 4, p. 797-818. 1999.

HAISCH, Christoph. Photoacoustic spectroscopy for analytical measurements. *Meas. Sci. Technol*, v. 23, p. 1-17. 2012.

HAZEN, R. M. Perovskites. *Scientific American*, v. 258, ed. 6, p. 74-81. 1988.

JUNG, Won-Sik; MIN, Bong-Ki; PARK, Jiho; YOON, Dang-Hyok. Formation mechanism of barium titanate by thermal decomposition of barium titanate oxalate. *Ceramics International*, v. 37, p. 669-672. 2011.

KANSTAD, S. O.; NORDAL, P. E. Photoacoustic and Photothermal Techniques for Powder and Surface Spectroscopy. *Applied Surface Science*, v. 6 n. 3-4, p. 372-391. 1980.

LEITE, N. F.; CELLA, N.; VARGAS, H.; MIRANDA, L. C. M. Photoacoustic measurement of thermal-diffusivity of polymer foils. *Journal of Applied Physics*, v. 61, ed. 8, p. 3025-3027, parte 1. 1987.

LIU, Y.; CHEN, Z.; LI, C.; CUI, D.; ZHOU, Y.; YANG, Y.; ZHU, Y. Electrical and electro-optical properties of Ce-doped barium titanate thin films prepared by pulsed laser deposition. *J. Appl. Phys.*, v. 81, n. 9, p. 6328-6331. 1997.

LU, Da-Yong; HAN, Dan-Dan. In-situ diffuse phase transition at the Curie point of BaTiO<sub>3</sub> induce by amphoteric Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> ions. *Ceramics International*, v. 39, n. 8, p. 9727-9730. 2013.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIROS, E. *Caracterização de Polímeros: Determinação de peso molecular e análise térmica*. Editora E-papers Ltda, RJ, p. 213-285, cap. 8. 9 e 10. 2001.

MAYERGOYZ, I.; BERTOTTI, G (Eds). *The Science of Hysteresis*. Capítulo 4: Hysteresis in Piezoelectric and Ferroelectric Materials. Editora Elsevier Lausanne, Switzerland, v. 3, p. 337 – 465, cap. 4. 2005.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. *Análise Térmica de Materiais*. Editora Artliber Ltda, SP, p. 26-31 cap.3. 2009.

NOVATSKI, A.; STEIMACHER, A.; MEDINA, A. N.; BENTO, A. C.; BAESSO, M. L.; ANDRADE, L. H. C.; LIMA, S. M.; GUYOT, Y.; BOULON, G. Relations among nonbridging oxygen, optical properties, optical basicity, and color center formation in CaO-MgO aluminosilicate glasses. *Journal Of Applied Physics*, v. 104, ed. 9, p. 094910-1 a 094910-7. 2008.

PADALIA, D.; BISHT, G.; JOHRI, U. C.; ASOKAN, K. Fabrication and characterization of cerium doped barium titanate/PMMA nanocomposites. *Solid State Sciences*, v. 19, p. 122-129. 2013.

PARIDA, S.; ROUT, S. K.; CAVALCANTE, L. S.; SIMÕES, A. Z.; BARHAI, P. K.; BATISTA, N. C.; LONGO, E.; SIU LI, M.; SHARMA, S. K. Structural investigation and improvement of photoluminescence properties in Ba(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> powders synthesized by the solid state reaction method. *Materials Chemistry and Physics*, v. 142, n. 1, p. 70-76. 2013.

QIN, S.; LIU, D.; ZUO, Z.; SANG, Y.; ZHANG, X.; Zheng, F.; LIU, H.; XU, Xian-Gang. UV-Irradiation-Enhanced Ferromagnetism in BaTiO<sub>3</sub>. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 1, n. 1, p. 238-241. 2010.

REIS, K. A. *Automatização de um monocromador em uma bancada óptica de experimentos fototérmicos*. 2013. Projeto de Graduação (Graduação em Engenharia Mecânica) - Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2013.

ROSENCWAIG, A. Photoacoustic Spectroscopy of Solids. *Physics Today*, v. 25 n. 4, p. 23-30. 1975.

ROSENCWAIG, A.; GERSHO, A. Theory of the photoacoustic effect with solids. *Journal of Applied Physics*, v. 47, n. 1, p. 64-69. 1976.

ROSENCWAIG, A. *Photoacoustics and photoacoustic spectroscopy*. Nova York: John Wiley & Sons, v. 309. 1980.

SCHUNEMANN, P.G.; TEMPLE, D. A.; HATHCOCK, R. S.; TULLER, H. L.; JENSSEN, H. P.; GABBE, D. R.; WARDE, C. Role of iron centers in the photorefractive effect in barium titanate. *Optical Physics*, v. 5, n. 8, p. 1685-1696. 1988.

SETASUWON, P.; VANEESORN, N.; KIJAMNAJSUK, S.; THANABOONSOMBUT, A. Nanocrystallization of  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  piezoelectric material. *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 6, ed. 3-4, p. 278-281. 2005.

SILVA, K. C.; SAKAI, O. A.; STEIMACHER, A.; PEDROCHI, F.; BAESSO, M. L.; BENTO, A. C.; MEDINA, A. N.; LIMA, S. M.; OLIVEIRA, R. C.; MORAES, J. C. S.; YUKIMITU, K.; ARAÚJO, E. B.; PETROVICH, M.; HEWAK, D. W. Temperature and wavelength dependence of the thermo-optical properties of tellurite and chalcogenide glasses. *Journal of Applied Physics*, v. 102, ed. 7, p. 073507-1 a 073507-6. 2007.

SILVEIRA, L. G. D.; ALVES, M. F. S.; CÓTICA, L. F.; GOTARDO, R. A. M.; NASCIMENTO, W. J.; GARCIA, D.; EIRAS, J. A.; SANTOS, I. A. Dielectric investigations in nanostructured tetragonal  $\text{BaTiO}_3$  ceramics. *Materials Research Bulletin*, vol. 48, Ed. 5, p. 1772–1777. 2013.

SIMON-SEVEYRAT, L.; HAJJAJI, A.; EMZIANE, Y.; GUIFFARD, B.; GUYOMAR, D. Re-investigation of synthesis of  $\text{BaTiO}_3$  by conventional solid-state reaction and oxalate coprecipitation route for piezoelectric applications. *Ceramics International*, v. 33, n. 1, p.35 – 40. 2007.

TAKENAKA, T.; NAGATA, H. Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 25, n. 12, p. 2693 – 2700. 2005.

TAUC, J. Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors. *Materials Research Bulletin*, v. 5, ed. 8, p. 721 – 730. 1970.

TAUC, J.; MENTH, A. States in the gap. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 8 – 10, p. 569 – 585. 1972.

VARGAS, H.; MIRANDA, L. C. M. Photoacoustic and Related Photothermal Techniques. *Physics Report*, v. 161, n. 2, p. 43-101. 1988.

VARGAS, H.; MIRANDA, L. C. M. Photothermal techniques applied to thermophysical properties measurements (plenary). *Review of Scientific Instruments*, v. 74, n. 1, p. 794-799. 2003.

WANG, P.; FAN, C.; WANG, Y.; DING, G.; YUAN, P. A dual chelating sol–gel synthesis of  $\text{BaTiO}_3$  nanoparticles with effective photocatalytic activity for removing humic acid from water. *Materials Research Bulletin*, v. 48, n. 2, p. 869-877. 2013.

WANG, Y.; XU, G.; YANG, L.; REN, Z.; WEI, X.; WENG, W.; DU, P.; SHEN, G.; HAN, G. Hydrothermal synthesis of single-crystal  $\text{BaTiO}_3$  dendrites. *Materials Letters*, vol. 63, ed. 2, p. 239-241. 2009.

XUAN, Lin-zhen; PAN, Shao-hua; CHEN, Zheng-hao; WANG, Rong-ping; SHI, Wen-sheng; LING, Chun-Li. Second-harmonic generation in BaTiO<sub>3</sub> films doped with cerium. *Applied Physics Letters*, vol. 73, n. 20, p. 2896-2898. 1998.

YAN, B.; YUE, G.; YANG, J.; GUHA, S. On the bandgap of hydrogenated nanocrystalline silicon intrinsic materials used in thin film silicon solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 111, p. 90-96. 2013.

YANG, Juan; ZHANG, Daqi; LI, Yan. How to remove the influence of trace water from the absorption spectra of SWNTs dispersed in ionic liquids. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, v. 2, p. 653-658. 2011.

ZGONIK, M.; BERNASCONI, P; DUELLI, M; SCHLESSER, R; GUNTER, P; GARRETT, M. H.; RYTZ, D; ZHU, Y; WU, X. Dielectric, elastic, piezoelectric, electro-optic, and elasto-optic tensors of BaTiO<sub>3</sub> crystals. *Phys. Rev. B*, v. 50, n. 9, p.5941-5949. 1994.

ZHANG, H. X.; KAM, C.H.; Zhou, Y.; HAN, X. Q.; LAM, Y. L.; CHAN, Y. C; PITA, K. Optical and electrical properties of sol-gel derived BaTiO<sub>3</sub> films on ITO coated glass. *Materials Chemistry And Physics*, v. 63, ed. 2, p. 174-177. 2000.

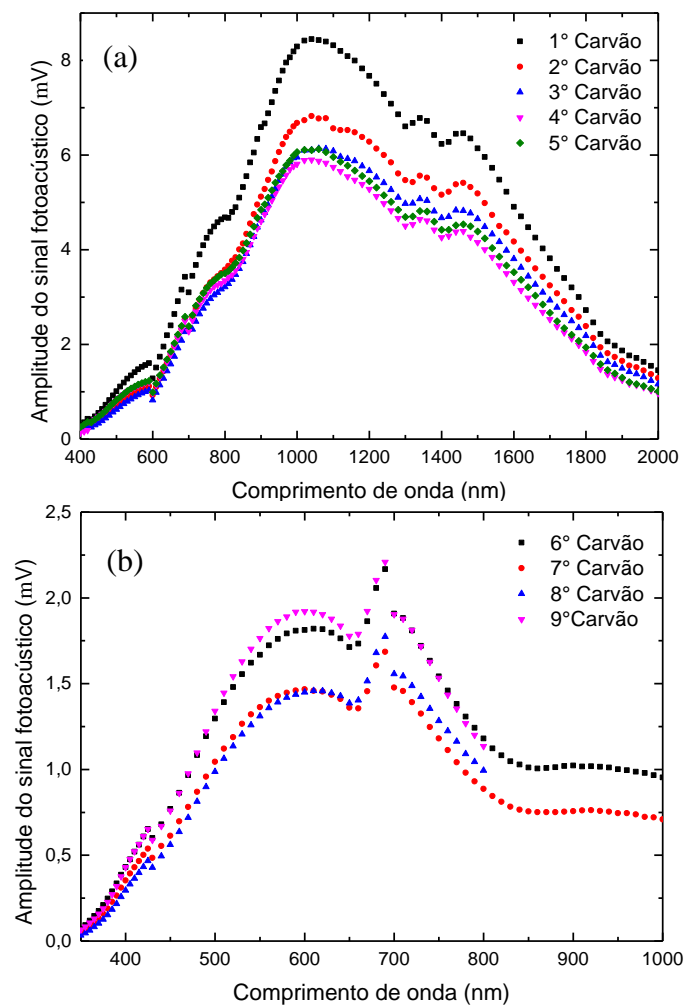
ZHANG, W. F.; HUANG, Y. B.; ZHANG, M. S.; LIU, Z. G. Nonlinear optical absorption in undoped and cerium-doped BaTiO<sub>3</sub> thin films using Z-scan. *Applied Physics Letters*, v. 76, n. 8, p. 1003-1005. 2000.

ZHU, Y.; WU, X.; YANG, G.Z. Spectroscopic and Self-Pumped Phase Conjugation of visible-sensitive cerium-doped barium titanate. *Photorefractive Materials*, v. 2896, p. 69-77. 1996.

## APÊNDICE A – Espectro de absorção do carvão

Estão representados 9 espectros do carvão na Figura 52. Do primeiro ao quinto (Figura não 52.a), os espectros foram realizados utilizando duas grades de difração, a grade do visível para a faixa de 400 a 690 nm (Oriel Newport, modelo 77233) e a grade do infravermelho próximo para a região de 700 a 2000 nm (Oriel Newport, modelo 77234). Do sexto ao nono espectro do carvão, foi utilizado apenas uma grade de difração (Oriel Newport, 77233), (Figura 52.b), cobrindo a faixa de 350 a 1000 nm, sendo que o 8° e 9° espectros varreram uma faixa de 350 até 800nm, pois percebeu-se que não havia necessidade de estender a faixa até 1000 nm, visto que havia um patamar nos espectros de absorção das amostras a partir de aproximadamente 750 nm.

Figura 52 – espectros de absorção do carvão



Legenda: (a) – utilizando duas grades de difração e (b) – utilizando uma grade de difração.

Fonte: O autor, 2014.

## APÊNCIDE B – Fórmulas para normalização

Cálculo para encontrar o sinal fotoacústico normalizado:

$$S_N = \frac{\bar{S}_A + \Delta\bar{S}_A}{\bar{S}_C + \Delta\bar{S}_C}$$

$$S_N = \bar{S}_N \pm \Delta\bar{S}_N$$

$$\bar{S}_N = \frac{\bar{S}_A}{\bar{S}_C}$$

$$\Delta\bar{S}_N = \bar{S}_N \left( \sqrt{\left(\frac{\Delta S_A}{S_A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta S_C}{S_C}\right)^2} \right)$$

Onde:  $S_N$  é o sinal normalizado;  $S_A$  é o sinal da amostra; e  $S_C$  é o sinal do carvão.

**APÊNDICE C** – Detalhes da difração de raios X para a amostra sem dopagem com dióxido de cério

• Calcinada a 400°C

<i>Visible</i>	<i>Ref. Code</i>	<i>Score</i>	<i>Compound Name</i>	<i>Displacement [°2Th.]</i>	<i>Scale Factor</i>	<i>Chemical Formula</i>
*	00-044-1487	74	Witherite, syn	0.000	1.017	Ba C O3
*	00-021-1276	48	Titânia	0.000	0.199	Ti O2
*	00-005-0626	42	Barium Titanium Oxide	0.000	0.175	Ba Ti O3

• Calcinada a 500°C

<i>Visible</i>	<i>Ref. Code</i>	<i>Score</i>	<i>Compound Name</i>	<i>Displacement [°2Th.]</i>	<i>Scale Factor</i>	<i>Chemical Formula</i>
*	00-005-0626	75	Barium Titanium Oxide	0.000	0.703	Ba Ti O3
*	00-005-0378	47	Witherite, syn	0.000	0.130	Ba C O3

• Calcinada a 600°C

<i>Visible</i>	<i>Ref. Code</i>	<i>Score</i>	<i>Compound Name</i>	<i>Displacement [°2Th.]</i>	<i>Scale Factor</i>	<i>Chemical Formula</i>
*	00-005-0626	68	Barium Titanium Oxide	0.000	0.630	Ba Ti O3

• Calcinada a 700°C

<i>Visible</i>	<i>Ref. Code</i>	<i>Score</i>	<i>Compound Name</i>	<i>Displacement [°2Th.]</i>	<i>Scale Factor</i>	<i>Chemical Formula</i>
*	00-005-0626	63	Barium Titanium Oxide	0.000	0.552	Ba Ti O3

• Calcinada a 800°C

<i>Visible</i>	<i>Ref. Code</i>	<i>Score</i>	<i>Compound Name</i>	<i>Displacement [°2Th.]</i>	<i>Scale Factor</i>	<i>Chemical Formula</i>
*	00-005-0626	71	Barium Titanium Oxide	0.000	0.638	Ba Ti O3



**APÊNDICE D** – Detalhes da difração de raios X para a amostra dopada com 1% de dióxido de cério

• Calcinada a 400°C

<i>Visible</i>	<i>Ref. Code</i>	<i>Score</i>	<i>Compound Name</i>	<i>Displacement [°2Th.]</i>	<i>Scale Factor</i>	<i>Chemical Formula</i>
*	00-044-1487	75	Witherite, syn	0.000	1.065	Ba C O3
*	00-021-1276	52	Titânia	0.000	0.257	Ti O2
*	00-034-0394	18	Ceria	0.000	0.051	Ce O2
*	00-005-0626	21	Barium Titanium Oxide	0.000	0.026	Ba Ti O3

• Calcinada a 500°C

<i>Visible</i>	<i>Ref. Code</i>	<i>Score</i>	<i>Compound Name</i>	<i>Displacement [°2Th.]</i>	<i>Scale Factor</i>	<i>Chemical Formula</i>
*	00-005-0626	77	Barium Titanium Oxide	0.000	0.721	Ba Ti O3
*	00-005-0378	40	Witherite, syn	0.000	0.143	Ba C O3

• Calcinada a 600°C

<i>Visible</i>	<i>Ref. Code</i>	<i>Score</i>	<i>Compound Name</i>	<i>Displacement [°2Th.]</i>	<i>Scale Factor</i>	<i>Chemical Formula</i>
*	01-074-1964	95	Barium Titanium Oxide	0.000	0.926	Ba Ti O3
*	00-034-0394	0	Ceria	0.000	0.064	Ce O2

• Calcinada a 700°C

<i>Visible</i>	<i>Ref. Code</i>	<i>Score</i>	<i>Compound Name</i>	<i>Displacement [°2Th.]</i>	<i>Scale Factor</i>	<i>Chemical Formula</i>
*	00-005-0626	69	Barium Titanium Oxide	0.000	0.669	Ba Ti O3

• Calcinada a 800°C

<i>Visible</i>	<i>Ref. Code</i>	<i>Score</i>	<i>Compound Name</i>	<i>Displacement [°2Th.]</i>	<i>Scale Factor</i>	<i>Chemical Formula</i>
*	00-005-0626	57	Barium Titanium Oxide	0.000	0.473	Ba Ti O3
*	00-004-0593	9	Cerianite-(Ce), syn	0.000	0.134	Ce O2
*	01-078-0484	2	Cerium Oxide	0.000	0.302	Ce2 O3

**APÊNDICE E** – Detalhes da difração de raios X para a amostra dopada com 5% de dióxido de cério

• Calcinada a 400°C

<i>Visible</i>	<i>Ref. Code</i>	<i>Score</i>	<i>Compound Name</i>	<i>Displacement [°2Th.]</i>	<i>Scale Factor</i>	<i>Chemical Formula</i>
*	00-044-1487	74	Witherite, syn	0.000	0.860	Ba C O3
*	00-021-1276	58	Titânia	0.000	0.205	Ti O2
*	00-034-0394	46	Ceria	0.000	0.112	Ce O2

• Calcinada a 500°C

<i>Visible</i>	<i>Ref. Code</i>	<i>Score</i>	<i>Compound Name</i>	<i>Displacement [°2Th.]</i>	<i>Scale Factor</i>	<i>Chemical Formula</i>
*	00-005-0626	70	Barium Titanium Oxide	0.000	0.714	Ba Ti O3
*	00-004-0593	62	Cerianite-(Ce), syn	0.000	0.234	Ce O2
*	00-044-1487	38	Witherite, syn	0.000	0.205	Ba C O3

• Calcinada a 600°C

<i>Visible</i>	<i>Ref. Code</i>	<i>Score</i>	<i>Compound Name</i>	<i>Displacement [°2Th.]</i>	<i>Scale Factor</i>	<i>Chemical Formula</i>
*	00-005-0626	69	Barium Titanium Oxide	0.000	0.699	Ba Ti O3
*	00-004-0593	58	Cerianite-(Ce), syn	0.000	0.159	Ce O2
*	00-005-0378	24	Witherite, syn	0.000	0.048	Ba C O3

• Calcinada a 700°C

<i>Visible</i>	<i>Ref. Code</i>	<i>Score</i>	<i>Compound Name</i>	<i>Displacement [°2Th.]</i>	<i>Scale Factor</i>	<i>Chemical Formula</i>
*	00-005-0626	71	Barium Titanium Oxide	0.000	0.626	Ba Ti O3
*	00-034-0394	40	Ceria	0.000	0.120	Ce O2

• Calcinada a 800°C

<i>Visible</i>	<i>Ref. Code</i>	<i>Score</i>	<i>Compound Name</i>	<i>Displacement [°2Th.]</i>	<i>Scale Factor</i>	<i>Chemical Formula</i>
*	00-005-0626	73	Barium Titanium Oxide	0.000	0.667	Ba Ti O3
*	00-034-0394	35	Ceria	0.000	0.150	Ce O2

**APÊNDICE F** – Detalhes da difração de raios X para a amostra sem dopagem com dióxido de cério produzida em gral de porcelana

- Calcinada a 400°C

<i>Visible</i>	<i>Ref. Code</i>	<i>Score</i>	<i>Compound Name</i>	<i>Displacement [°2Th.]</i>	<i>Scale Factor</i>	<i>Chemical Formula</i>
*	00-044-1487	70	Witherite, syn	0.000	1.054	Ba C O3
*	00-021-1276	49	Titânia	0.000	0.293	Ti O2

- Calcinada a 500°C

<i>Visible</i>	<i>Ref. Code</i>	<i>Score</i>	<i>Compound Name</i>	<i>Displacement [°2Th.]</i>	<i>Scale Factor</i>	<i>Chemical Formula</i>
*	00-044-1487	55	Witherite, syn	0.000	0.558	Ba C O3
*	00-005-0626	64	Barium Titanium Oxide	0.000	0.781	Ba Ti O3

- Calcinada a 600°C

<i>Visible</i>	<i>Ref. Code</i>	<i>Score</i>	<i>Compound Name</i>	<i>Displacement [°2Th.]</i>	<i>Scale Factor</i>	<i>Chemical Formula</i>
*	00-005-0626	69	Barium Titanium Oxide	0.000	0.670	Ba Ti O3

- Calcinada a 700°C

<i>Visible</i>	<i>Ref. Code</i>	<i>Score</i>	<i>Compound Name</i>	<i>Displacement [°2Th.]</i>	<i>Scale Factor</i>	<i>Chemical Formula</i>
*	00-005-0626	70	Barium Titanium Oxide	0.000	0.609	Ba Ti O3

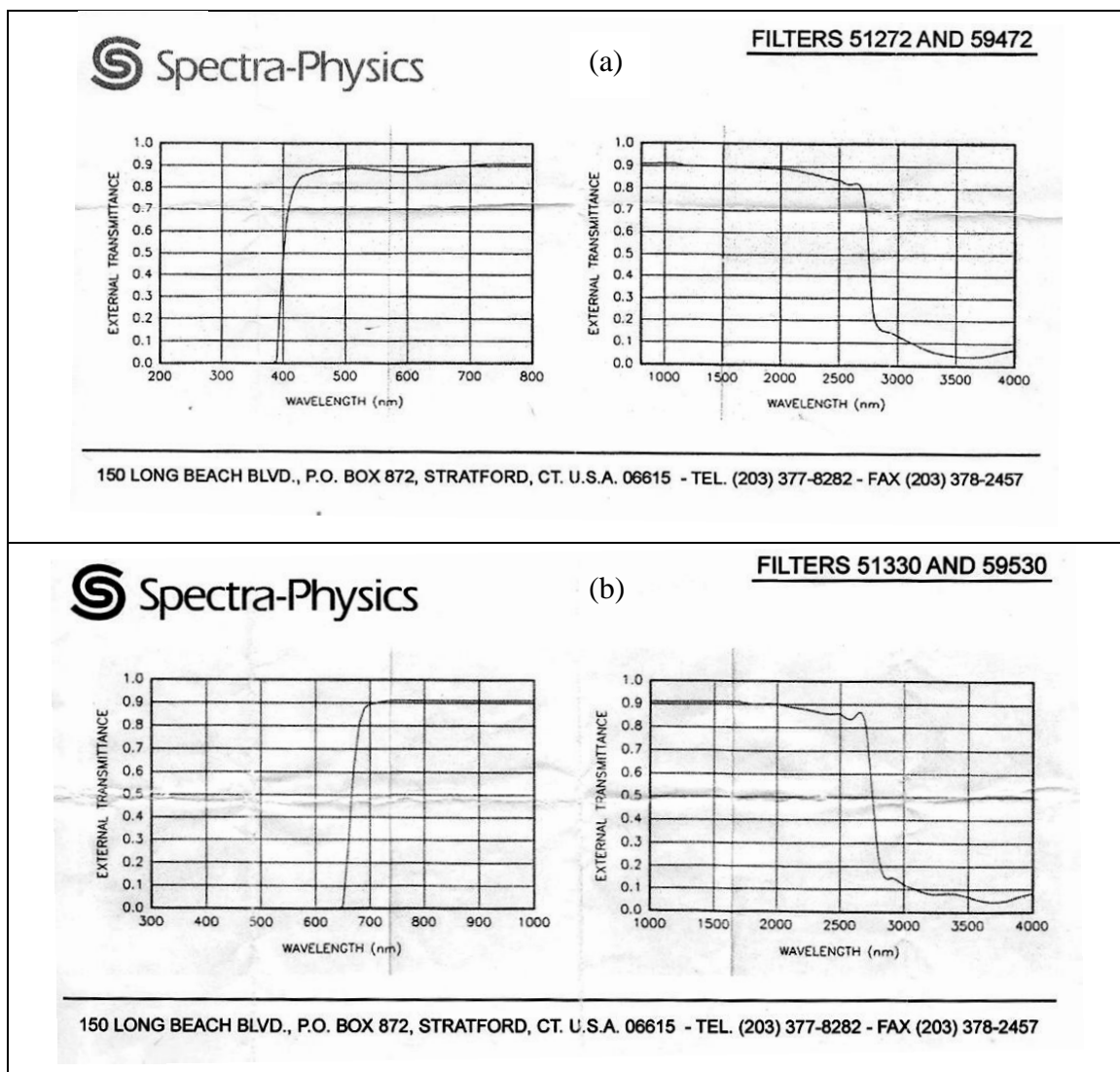
- Calcinada a 800°C

<i>Visible</i>	<i>Ref. Code</i>	<i>Score</i>	<i>Compound Name</i>	<i>Displacement [°2Th.]</i>	<i>Scale Factor</i>	<i>Chemical Formula</i>
*	00-005-0626	71	Barium Titanium Oxide	0.000	0.697	Ba Ti O3

## ANEXO A – Filtros de banda passante usados para cortar segunda ordem

Para medições dos espectros fotoacústicos é necessário ter cuidado e remover ordens indesejáveis da difração, especialmente se a radiação de entrada é intensa ou o detector mais sensível à ordem superior do monocromador, por isso há a necessidade de utilizar filtros de banda passante para cortar comprimentos de onda indesejáveis. Na Figura 53 estão apresentados os espectros de transmitância dos filtros utilizados para cortar comprimentos de onda do ultravioleta (U.V.) e do visível.

Figura 53 – Espectros de transmitância dos filtros de banda passante utilizados na espectroscopia fotoacústica

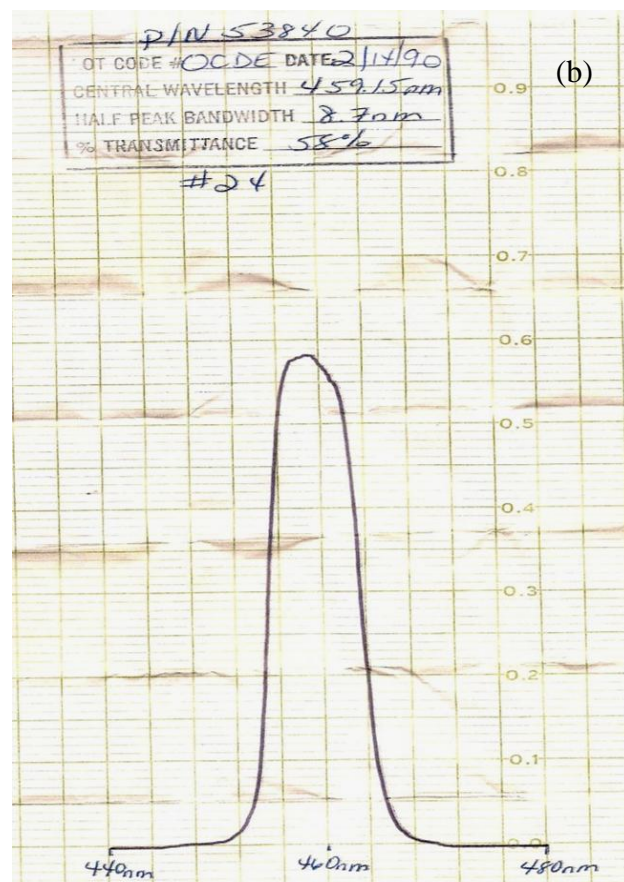
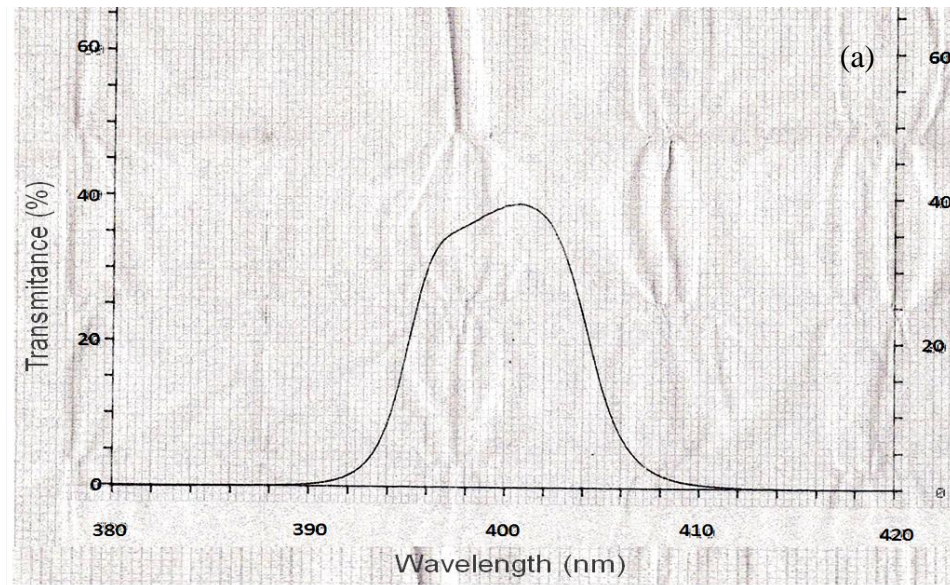


Legenda: (a) – filtro que corta a radiação U.V. (b) – filtro que corta a radiação U.V. e Visível do espectro eletromagnético.

Fonte: Oriel Corporation.

## ANEXO B – Filtros de interferência usados para medir o sinal fotoacústico com luz saturante

Figura 54 – Espectro de transmitância do filtro de interferência para os comprimentos de onda



Legenda: (a) – Oriel Corporation 53800 (centro da banda em 399,6 nm) e (b) – Oriel Corporation 53840 (centro da banda em 459,15).

Fonte: Oriel Corporation, (a) 1991 e (b) 1990.