

3. Materiais e Métodos

3.1. Preparação do Pó Cerâmico

O pó de titanato de chumbo (PbTiO_3) cristalino foi preparado a partir do processo Pechini, seguido de tratamento térmico controlado. Este processo consiste no preparo de uma solução precursora contendo cátions metálicos, cuja razão molar foi de $1 \text{ Pb}^{2+} : 1 \text{ Ti}^{4+}$. O primeiro passo para o preparo desta solução constituiu-se em dissolver o isopropóxido de titânio, em uma solução aquosa de ácido cítrico, a 90°C sob agitação, com a relação de 1 mol de Ti^{4+} para 3 mols de ácido cítrico. Nestas mesmas condições reacionais, adicionou-se etileno glicol obedecendo-se a proporção de 40% em massa de etileno glicol para 60% de ácido cítrico.

Utilizando a técnica de gravimetria obteve-se a percentagem em massa do titânio na solução precursora.

Adicionou-se à solução de titânio uma solução aquosa de acetato de chumbo trihidratado, para a obtenção da estequiometria desejada. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico, seus fornecedores e graus de pureza são mostrados na Tabela II.

Tabela II – Reagentes utilizados na obtenção dos pó de PbTiO_3 cristalino.

Reagente	Fórmula	Fornecedor	Pureza (%)
Ácido Cítrico	$\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_{10}$	Merck	99,5
Isopropóxido de Titânio	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	Hulls-AG	97,0 – 98,0
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_6$	Merck	99,5
Acetato de Chumbo Trihidratado	$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Pb}.3\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99,0

A solução polimérica foi posteriormente pré-calcinada a 300°C por duas horas, obtendo-se o “puf” carbonizado. Este material resultante foi desagregado utilizando-se almofariz de ágata com bastão do mesmo material. Em seguida, o puf foi submetido à várias calcinações a 500°C durante quatro horas, afim de se obter uma quantidade de massa de PT suficiente para ser utilizada na moagem, cerca de 15 gramas, para a formação da fase cristalina do PbTiO_3 e eliminação de resíduos orgânicos.

O pó cerâmico cristalino foi moído em um moinho mecânico de alta energia do tipo Atritor, em diferentes tempos de moagem, utilizando-se inicialmente esferas de moagem à base de zircônia (ZrO_2) com diâmetro de 4 mm em meio úmido, para a obtenção do pó amorfizado de PbTiO_3 .

Em seguida, otimizou-se as condições de moagem com o propósito de obtenção de um material amorfo no menor tempo possível e evitando a contaminação pelo meio de moagem, utilizando-se esferas com qualidade superior àquelas usadas na primeira moagem.

Um fluxograma representando o procedimento experimental para obtenção do pó amorfizado é ilustrado pela Figura 9.

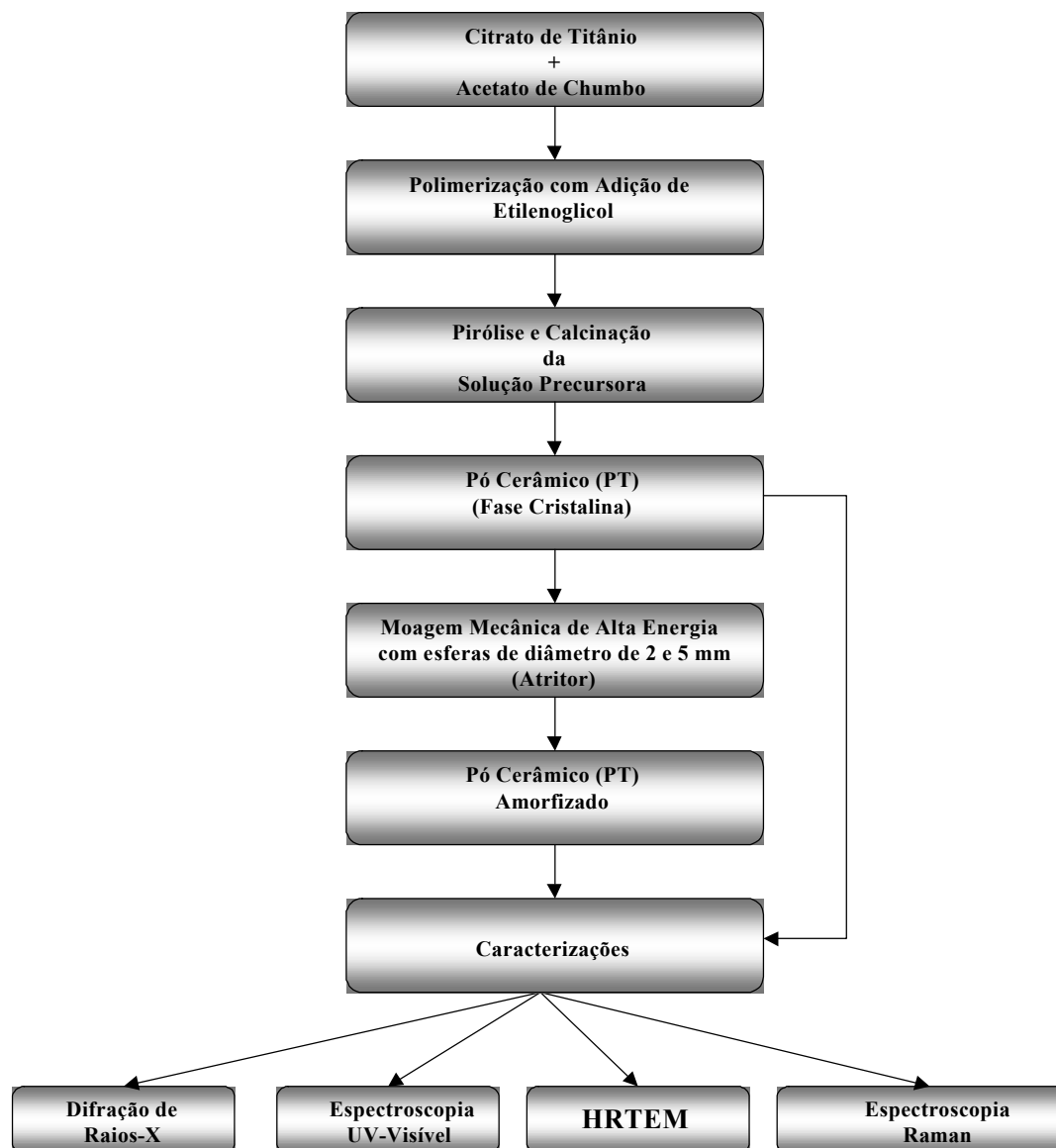


Figura 9 – Fluxograma representativo do procedimento experimental.

3.2. Condições Usadas para a Moagem

As moagens foram realizadas utilizando-se um recipiente revestido por um polímero, onde foram inseridas uma quantidade de 15 g de pó de PbTiO_3 cristalino, em meio a 60 mL de álcool isopropílico, e 1000 g de esferas à base de zircônia (ZrO_2) com diferentes diâmetros, em um moinho mecânico de alta energia do tipo Atritor (Szegevari Attritor System 01HD) aplicando uma velocidade de rotação de 500 rpm (ver Figura 10). Para cada moagem, as esferas foram sendo usadas separadamente.

Os diâmetros das esferas utilizadas no processo de moagem foram de 2, 4 e 5 mm, respectivamente. As esferas de 2 e 5 mm mostram uma qualidade superior em relação as esferas de 4 mm, como ilustra a Figura 11.

A moagem foi interrompida em intervalos de tempos selecionados, com a finalidade de coletar do produto intermediário. A seguir, as amostras coletadas foram secadas em estufa para eliminação do álcool isopropílico e posteriormente foram feitas as caracterizações mencionadas na Figura 9.



Figura 10 – Moinho mecânico de alta energia (Atritor).



Figura 11 – Tipos de esferas de zircônia com diferentes diâmetros utilizadas no processo de moagem.

3.3. Técnicas de Caracterização

3.3.1. Difração de Raios X

As análises por difração de raios X (DRX) foram utilizadas para caracterizar a evolução do processo de amorfização em diferentes tempos de moagem, utilizando-se um difratômetro Siemens D5000, como ilustra a Figura 12, com radiação $\text{CuK}\alpha$ e um monocromador de grafite. Estas medidas foram realizadas utilizando uma variação em 2θ de 5 a 75° .



Figura 12 – Difratômetro de raios X utilizado para as análises.

Para os cálculos do tamanho de cristalito utilizou-se o quartzo (SiO_2) como padrão externo, em seguida aplicou-se o método matemático de deconvolução dos picos para a realização dos cálculos.

A análise dos picos de difração de raios X foram baseadas na Equação de Scherrer^[46], apresentada na Equação 1:

$$D = \frac{k\lambda}{b \cos \theta} \quad (1)$$

Nesta equação, D representa o tamanho de cristalito, k é uma constante empírica cujo valor depende da forma da partícula, sendo igual a 0,9 para partículas esféricas de tamanho uniforme e igual a 1,0 para as outras formas, λ o comprimento de radiação eletromagnética utilizada (valor referente a do Cu), θ o ângulo de difração de Bragg e b a largura a meia altura, que é corrigida pela Equação 2:

$$b^2 = B^2 - b_0^2 \quad (2)$$

em que, B é a largura a meia altura do pico difratado da amostra, e b_0 a largura a meia altura de um pico difratado do padrão a uma região próxima ao pico da amostra a ser analisado.

Os parâmetros de rede (a e c) para os sistemas cristalinos e amorfizados por diferentes tempos de moagem, foram calculados utilizando-se os picos de difração (110) e (001), respectivamente. Os valores da distância interplanar (d), foram fornecidos a partir da deconvolução destes picos utilizando a função pseudo-Voigh. Estes parâmetros foram calculados usando a Equação 3:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3)$$

onde, d é a distância interplanar, h , k , e l representam os índices de Miller dos planos adjacentes sendo considerados, a e c são os parâmetros de rede.

3.3.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução

Os pós foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), que auxiliou no acompanhamento da evolução microestrutural da amorfização associada ao processo de moagem de alta energia. Estas medidas foram efetuadas utilizando-se um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução de 300 kV modelo Jeol JEM 3010 ARP. As análises foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, SP. Para este estudo, as amostras de pós obtidos por moagem de alta energia foram preparadas através da dispersão do pó em acetona formando uma suspensão. Uma gota da suspensão foi depositada sobre uma rede de níquel recoberta com filme de carbono de aproximadamente 2 mm de diâmetro. Na Figura 13, está representada a preparação da amostra no caso de pó ultrafino.

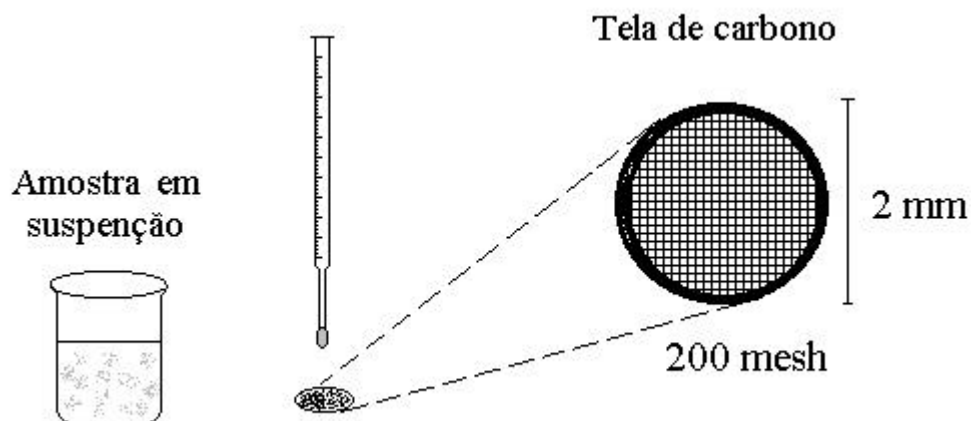


Figura 13 – Esquema ilustrativo da preparação de amostras para análise no HRTEM.

3.3.3. Espectroscopia de Reflectância Óptica na Região do UV-Visível

Para as análises de espectroscopia na região do UV-Visível foi utilizado um espectrofotômetro UV-Vis NIR Cary 5G, no modo de reflectância difusa (ver Figura 14). Utilizou-se um comprimento de onda na região entre 300 a 800 nanômetros. Esta técnica foi utilizada para determinar a presença de outros níveis eletrônicos deslocalizados, os quais geralmente estão presentes em sistemas amorfos.



Figura 14 – Espectrofotômetro utilizado para as análises de UV-Visível.

3.3.4. Espectroscopia Raman

As análises de fotoluminescência e espalhamento Raman, foram medidas utilizado-se um espectrofotômetro Jobin-Ivon U1000, com monocromador duplo, fotomultiplicadora de GaAs resfriada, um sistema convencional de contagem de fótons e laser de argônio. O comprimento de onda de excitação utilizado foi 488 nm. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.