

## **Produção de nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub> através da rota sol-gel utilizando substâncias húmicas provenientes da água de rio.**

**C.H.S. Lima<sup>1</sup>; S.S.S. Lima<sup>2</sup>; M.A. Gomes<sup>3</sup>; S.M.V. Novaes<sup>2</sup> Z. S. Macedo<sup>1, 2</sup>**

<sup>1</sup>Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (P<sup>2</sup>CEM), <sup>2</sup>Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe, <sup>3</sup>Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, São Cristóvão, SE.  
e-mail: camilahigina@hotmail.com;

### **Resumo**

*Uma nova rota de síntese, de baixo custo e baixo impacto ambiental, foi desenvolvida para a produção de titanato de bário (BaTiO<sub>3</sub>). Este material é amplamente utilizado na indústria eletrônica devido às suas propriedades dielétricas, ferroelétricas e piezoelétricas. Sua estrutura cristalina do tipo perovskita possui ainda a capacidade de hospedar íons dopantes de diferentes tamanhos, permitindo que uma grande variedade de íons seja acomodada na estrutura do BaTiO<sub>3</sub>. A rota de síntese proposta neste trabalho explora a capacidade de complexação de matéria orgânica natural (NOM). Parâmetros como concentração, pH e temperatura de calcinação foram investigados durante a produção, com o propósito de desenvolver um procedimento simples, eficiente e de baixo custo energético. As amostras produzidas com concentração de 0,5 g/ml apresentaram fase única após calcinação a 1200 °C por 5 h. O tamanho de cristalito foi estimado pela equação de Scherrer em torno de 28 nm e o tamanho das partículas, determinado por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG), foi da ordem de 80 a 180nm. A amostra produzida apresentou, ainda, morfologia heterogênea, com partículas esféricas, bastonetes e agulhas.*

**Palavras chave:** substâncias húmicas, nanopartículas, BaTiO<sub>3</sub>.

### **1. Introdução**

Nanomateriais são comumente definidos como estruturas com pelo menos uma de suas dimensões com tamanho nanométrico (<100 nm), ao passo que esta redução no tamanho proporciona modificações nas propriedades físico-químicas do

sólido <sup>(1),(2)</sup>. Com o intuito de obter dispositivos eletrônicos cada vez menores e mais eficientes, a investigação de materiais nanoestruturados vem aumentando nas últimas décadas.

Os materiais óxidos com estrutura do tipo perovskita são bastante explorados para aplicações em dispositivos eletrônicos, pelo fato de possuírem altos valores de constante dielétrica. O titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) está entre os mais utilizados, por apresentar características propícias para a produção de dispositivos eletro-ópticos. Esse material possui ferroeletricidade, piezoeletricidade e piroeletricidade adequadas para uso em capacitores, sonares e detectores de infravermelho, entre outros <sup>(3),(4)</sup>.

A síntese do  $\text{BaTiO}_3$  tem sido explorada através de diversas metodologias. A mais tradicional é a síntese de estado sólido, na qual os pós precursores são misturados e calcinados a altas temperaturas. Esta rota produz tipicamente partículas micrométricas e, devido a limitações inerentes ao processo de homogeneização dos pós precursores, tende a produzir fases cristalinas espúrias no material<sup>(5)</sup>. Outras rotas de síntese, como sol-gel, Pechini, hidrotermal e co-precipitação, também são descritas na literatura <sup>(6),(7),(8)</sup>. Estas rotas químicas apresentam vantagens como boa homogeneidade em nível atômico, baixo risco de contaminação e baixas temperaturas de síntese <sup>(9)</sup>. No entanto, fatores como o uso de precursores alcóxidos de alta toxicidade e a necessidade de várias etapas de processamento, tornam essas metodologias mais caras e mais difíceis de serem introduzidas para produção industrial.

Atualmente, diversos pesquisadores têm se dedicado à busca de rotas de produção mais rápidas, que utilizem precursores de baixo custo, que sejam bio-sustentáveis e que produzam nanomateriais com propriedades controladas <sup>(10),(11)</sup>. Neste contexto, nosso grupo de pesquisa desenvolveu e vem explorando uma nova rota de síntese baseada na rota sol-gel, que utiliza sais metálicos dissolvidos em água de rio <sup>(12)</sup>. As substâncias húmicas aquáticas (SHA), resultantes do processo de degradação de plantas e outros organismos, são cadeias orgânicas longas presentes na água do rio, e que atuam como agente complexador dos íons precursores no processo de síntese.

No presente trabalho, é proposta a produção de BaTiO<sub>3</sub> através da rota sol-gel utilizando SHA. Como objetivos finais, foram mapeados parâmetros de síntese, como concentração e pH da solução precursora, tempo e temperatura de calcinação. Caracterização estrutural e micro estrutural do material produzido, com análises de DRX e microscopia eletrônica, foram realizadas.

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1. Preparação dos pós

Os pós produzidos no presente trabalho foram obtidos através da rota sol-gel modificada utilizando como agente complexador as substâncias húmicas contidas na água coletada do rio Vaza-Barris, localizado na serra da Miaba, no município de São Domingos-SE. A água utilizada foi filtrada e armazenada sob refrigeração.

Foram utilizados como precursores o BaC<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> (acetato de bário) e o TiCl<sub>3</sub> (triclóreto de titânio), as massas foram pesadas em uma balança analítica (Marte AY220) de acordo com suas razões estequiométricas para a obtenção do BaTiO<sub>3</sub>, representadas na equação (A).



Primeiramente dissolveu-se o acetato de bário na água de rio na concentração de 0,5 g/ml em um béquer sob agitação magnética e aos poucos foi acrescentado o tricloreto de titânio à solução. A solução foi mantida em agitação por 30 minutos e, então, levada para secagem ainda sob agitação a uma temperatura de aproximadamente 150 °C por 24 h. Após a secagem obtém-se o xerogel, que foi homogeneizado em almofariz de ágata. Por último, o xerogel foi colocado em uma navícula de alumina e tratado termicamente em forno tipo mufla, para eliminação da matéria orgânica e formação da fase cristalina. O tratamento térmico foi realizado com um patamar pré-estabelecido a uma temperatura máxima de 1100 e 1200 °C. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C/min e o tempo de patamar de 5 h em todos os testes.

### 2.2. Caracterizações

A fim de se determinar as temperaturas onde ocorrem os processos de decomposição química e cristalização da fase, medidas simultâneas de análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (TG) foram realizadas no xerogel. As medidas foram realizadas com um analisador térmico simultâneo da marca e modelo NETZSCH STA 449 F1 Jupiter. O intervalo de temperatura medido foi entre TA (temperatura ambiente) e 1200 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min e fluxo de N<sub>2</sub>.

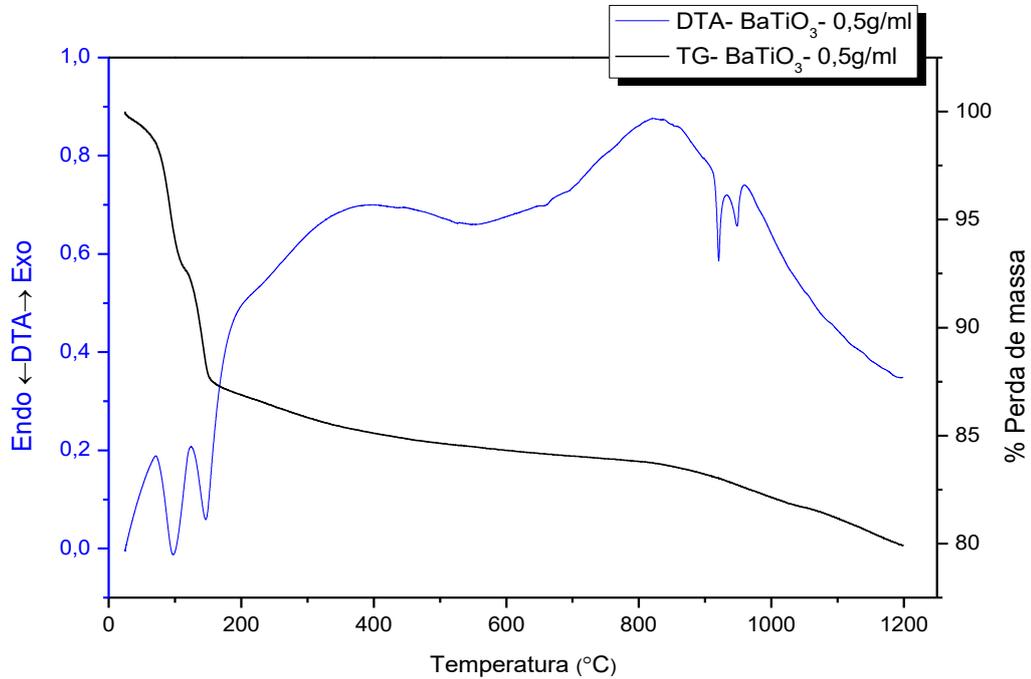
Medidas de difração de raios X (DRX) pelo método de pó foram realizadas para monitorar as fases cristalinas presentes nos materiais calcinados. As medidas foram realizadas em difratômetro de raios X modelo RIGAKU RINT 2000P/C com radiação K $\alpha$  do Co. As amostras foram peneiradas sobre uma lâmina de vidro e posicionadas em porta amostras rotatório. O intervalo angular utilizado foi de 20° a 80°. As medidas foram realizadas em modo de varredura contínua com velocidade de 1 °/min.

Para analisar as propriedades micro estruturais como morfologia, aglomeração e tamanho das partículas da amostra em pó foram feitas imagens de microscopia eletrônica por emissão de campo (MEV-FEG) em um equipamento de marca e modelo JEOL JSM-7500F. O porta amostra foi preparado através da dispersão do pó em álcool isopropílico seguido de gotejamento na superfície do porta amostra.

### **3. Resultados e Discussão**

Na Figura 1 são apresentadas as curvas de DTA (em azul) e TG (em preto) do xerogel após secagem a 150 °C. No intervalo de temperatura entre 25 a 160 °C, a curva TG apresenta uma perda de 10% em massa. Na mesma região de temperatura são observados dois picos endotérmicos na curva de DTA. Estes eventos podem ser atribuídos à desorção de moléculas de água adsorvidas e evaporação de água estrutural não eliminada no processo de secagem a 150 °C. A presença de um largo pico exotérmico em aproximadamente 395 °C, sem que ocorra uma perda de massa significativa associada pode ser atribuída a transições de fases sólidas que ocorrerem na amostra. Acima de 850 °C, a perda de massa torna-se mais acentuadas que, juntamente com os picos exotérmicos observados na curva de

DTA, podem estar relacionados à descarbonatação do material com liberação de  $\text{CO}_2$  e reação entre os precursores para formação da fase cristalina do  $\text{BaTiO}_3$ . A perda total de massa atribuída a todo o processo foi de 18,5%.



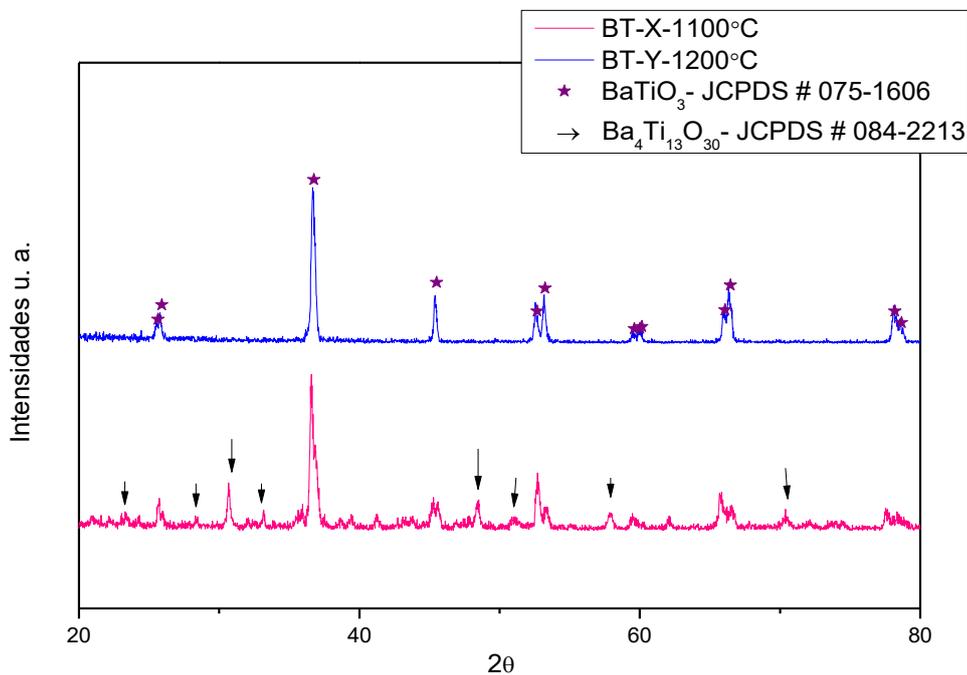
**Figura 1:** Curvas de análise térmica (DTA/TG) do xerogel preparado com concentração de 0,5 g/ml e tempo de agitação de 30 min.

Na Figura 2 são apresentados os difratogramas das amostras calcinadas a 1100 e 1200 °C por 5 h. No padrão de difração da amostra calcinada a 1100 °C é possível observar os picos de difração referentes à estrutura cristalina do  $\text{BaTiO}_3$  de maneira majoritária. Ao mesmo tempo, observa-se também a presença de picos atribuídos à fase ortorrômbica de titanato de bário na estequiometria  $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$  (JCPDS No. 84-2213), bem como alguns picos não identificados. Por outro lado, no difratograma da amostra tratada a 1200 °C, a fase cristalina única do titanato de bário pode ser observada, onde todos os picos de difração puderam ser indexados à estrutura tetragonal do  $\text{BaTiO}_3$  de acordo com a ficha cristalográfica PDF No. 75-1606. A presença da fase tetragonal é evidenciada pela duplicação dos picos em torno de 52 ° referente aos planos cristalinos (200) / (002).

O tamanho de cristalito da amostra tratada a 1200 °C foi estimado através da equação de Scherrer, dada por:

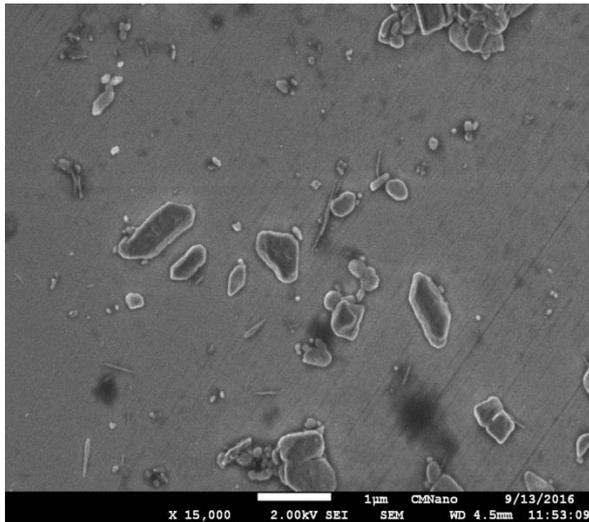
$$D = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta_B},$$

onde K é uma constante de forma igual a 0,89,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X (1,788 Å para a radiação  $K\alpha$  do cobalto),  $\theta_B$  é a posição do pico e B é a largura a meia altura do pico de difração. O valor estimado foi da ordem de 28 nm.

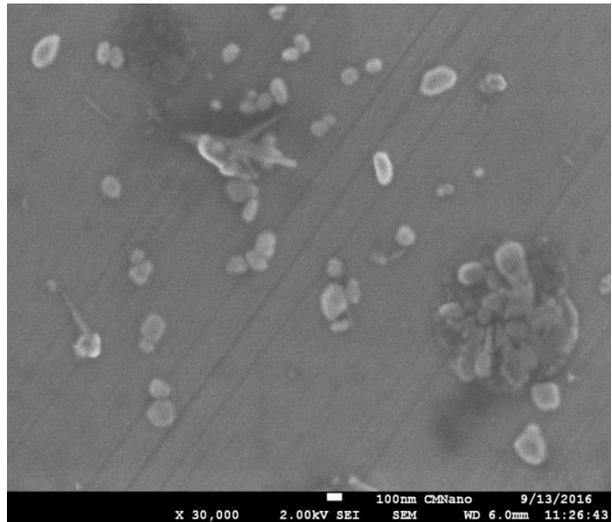


**Figura 2:** Padrões de DRX de amostras produzidas com concentração de 0,5 g/ml e calcinadas a diferentes temperaturas.

Uma análise preliminar por microscopia eletrônica de varredura foi realizada com as amostras produzidas com concentração de 0,5 g/ml e calcinadas a 1200 °C/5h. As imagens obtidas são apresentadas na Figura 3.



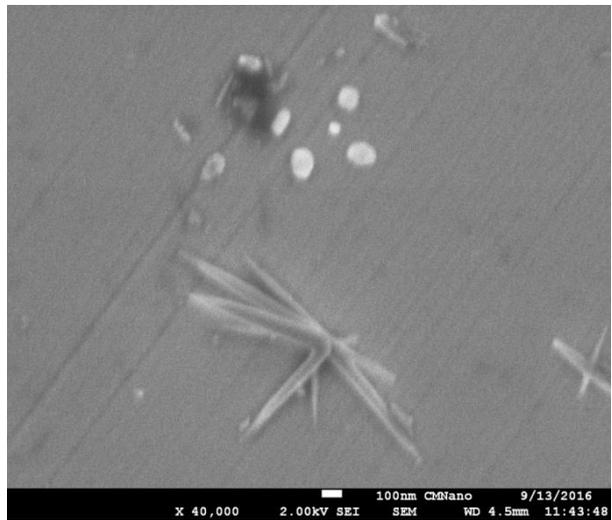
(A)



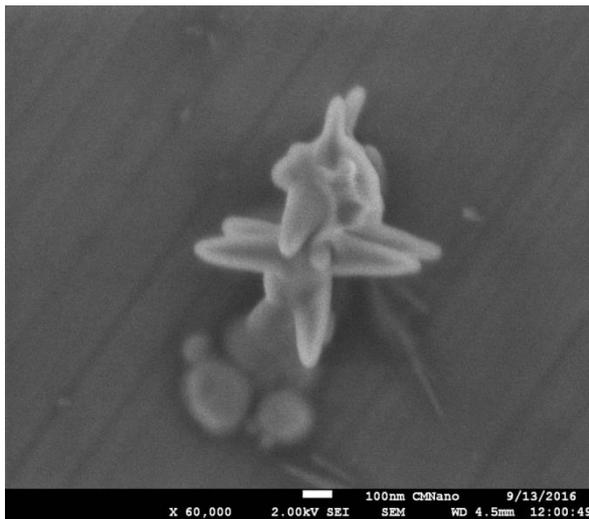
(B)



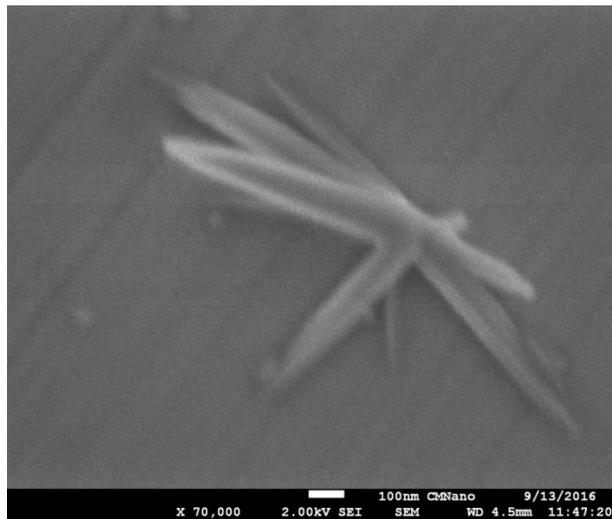
(C)



(D)



(E)



(F)

**Figura 3:** Micrografias obtidas por MEV-FEG dos pós de BaTiO<sub>3</sub> produzidos em concentração de 0,5 g/ml e calcinados a 1200 ° C, por 5h.

Na micrografia mostrada na Figura 3(A), observa-se que a amostra de BaTiO<sub>3</sub> apresentou morfologia bastante heterogênea e com partículas desaglomerado. Observam-se partículas de formato esférico e em formas de agulhas. As estruturas maiores, com cerca de 1 µm de comprimento, são formadas por aglomerados de partículas menores, como é possível perceber pela superfície rugosa desses aglomerados.

Na figura 3(B) vemos partículas esferoidais pouco aglomeradas. Apesar da alta temperatura empregada na calcinação, observa-se uma distribuição de tamanho relativamente estreita, com partículas esféricas de tamanhos variando entre 80 e 150 nm.

Nas Figuras 3(C) e (D), percebe-se claramente dois tipos de morfologia das partículas, com formatos esféricos e como agulhas. As estruturas com formato de agulhas, com comprimentos variando entre 0,25 a 0,4 µm (Fig. 3C) e 0,56 a 0,73 µm (Fig.3D), se organizam em estruturas maiores com formatos semelhantes a estrelas.

#### **4. Conclusões**

No presente trabalho pós de titanato de bário (BaTiO<sub>3</sub>) na fase tetragonal foram obtidos com sucesso por meio da rota sol-gel com substâncias húmicas aquáticas após calcinação a 1200 °C por 5 h. Apesar da temperatura de síntese relativamente alta, foram estimados tamanhos de cristalitos da ordem de 28 nm e partículas esferoidais de diâmetros entre 80 e 150 nm. As micrografias revelaram baixo grau de aglomeração das partículas e uma morfologia heterogênea, onde se observou bastões compridos e estreitos (agulhas) que se organizam em estruturas com formatos de estrela. É importante ressaltar que a produção do BaTiO<sub>3</sub> utilizando substâncias húmicas aquáticas (água de rio) e inédita na literatura.

## 5. Referências bibliográficas

(1) CAO, G.; WANG, Y. Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications, 2nd ed., Singapore, World Scientific, 2011.

(2) CHRISTIAN, P.; VON DER KAMMER, F.; BAALOUSHA, M. *et al.* Nanoparticles: structure, properties, preparation and behaviour in environmental media. *Environ. Toxicol. Chem.*, v. 17, pp. 326–343, 2008.

(3) ERTUG, B. The overview of the electrical properties of barium titanate. *Am J Eng Res*, v. 2, pp.1–7, 2013.

(4) VIJATOVIC, M.M.; BOBIC, J.D.; STOJANOVIC, B.D. History and Challenges of barium titanate: part II. *Sci Sinter*, v.40, pp. 235–244, 2008.

(5) WANG, F.; ZHANG, G.; YANG, H. *et al.* Low temperature sintering and magnetoelectric properties of laminated BaTiO<sub>3</sub>/BiY<sub>2</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> composites. *Journal of Alloys and Compounds*, v.632, pp. 460–466, 2015.

(6) VIJATOVIC, M.M.; PETROVIC, J.D.; BOBIC, R. *et al.* La-doped and La/Mn-co-doped barium titanate ceramics. *Acta Phys Pol A* v.124, pp. 155–160, 2013.

(7) GARRIDO-HERNANDEZ, A.; GARCIA-MURILLO, A.; CARRILLO-ROMO, F de J. *et al.* Structural studies of BaTiO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> and BaTiO<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup> powders synthesized by hydrothermal method. *Journal of rare earths*, Vol. 32, No. 11, pp.1016, 2014.

(8) FANG, D.; YAO, P.; LI, H. Influence of annealing temperature on the structural and optical properties of Mg–Al co-doped ZnO thin films prepared via sol–gel method. *Ceramics International* 40, pp. 5873–5880, 2014.

(9) GOMES, M. A.; LIMA, A. S.; EGUILUZ, K.I.B.; BANDA-SALAZAR, R. G. Wet chemical synthesis of rare earth-doped barium titanate nanoparticles. *J Mater Sci*, v. 51, pp. 4709–4727, 2016.

(10) LAOKUL, P.; VITTAYA, A.; SERAPHIN, S. *et al.* Characterization and magnetic properties of nanocrystalline CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders prepared by the Aloe vera extract solution. *Current Applied Physics*, v.11, pp.101-108, 2011.

(11) PAIVA, J. A. C.; GRAÇA. M. P. F.; MONTEIRO, J. Spectroscopy studies of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanosized powders obtained using coconut water. *Journal of Alloys and Compounds* v.485, pp.637–641, 2009.

(12) CUNHA, G.C.; ROMAO, L.P.C.; MACEDO, Z.S. *et al.* Production of alpha-alumina nanoparticles using aquatic humic substances. *Powder Technology*, 254, 344-351, 2014.

## **ABSTRACT**

A new route of synthesis, low cost and low environmental impact, has been developed for the production of barium titanate ( $\text{BaTiO}_3$ ). This material is widely used in the electronics industry due to its dielectric properties, ferroelectric and piezoelectric. Its crystal structure of perovskite type also has the ability to host dopants of different sizes, allowing a wide variety of ions is accommodated in  $\text{BaTiO}_3$  structure. The synthesis route proposed in this paper explores the complexation capacity of natural organic matter (NOM). Parameters such as concentration, pH and calcination temperature were investigated during production, with the aim of developing a simple, efficient and low energy cost procedure. Samples produced with concentration 0.5 g / ml showed a single phase after calcination at 1200 °C for 5 h. The crystallite size was estimated by Scherrer equation around 28 nm and the particle size, determined by scanning electron microscopy (SEM-FEG) was from 80 to 180nm order. The sample produced also presented heterogeneous morphology with spherical particles, rods and needles.

**Keywords:** Humic substances, nanomaterials and  $\text{BaTiO}_3$ .