

UNESP

Faculdade de Engenharia do Campus de

Guaratinguetá

Guaratinguetá

2013

LUIZ ANTONIO SASKA JUNIOR

SÍNTESE POR REAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO DE PÓS CERÂMICOS
MULTIFUNCIONAIS À BASE DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ MODIFICADOS COM ESTRÔNCIO.

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, como parte dos requisitos para a obtenção do diploma de Graduação em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Miguel Angel Ramirez Gil

Guaratinguetá

2013

DADOS CURRICULARES

LUIZ ANTONIO SASKA JUNIOR

NASCIMENTO 07.01.1991- ARARAQUARA/SP

FILIAÇÃO LUIZ ANTONIO SASKA
VERA LUCIA COLLETI SASKA

2005/2008 Ensino Médio
Colégio COC – Araraquara

2009/2013 Curso de Graduação em Engenharia de Materiais
Faculdade de Engenharia do Campus de
Guaratinguetá – Universidade Estadual Paulista

Saska Junior, Luiz Antonio
S252s Síntese por reação em estado sólido de pós cerâmicos multifuncionais
à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ modificados com estrôncio / Luiz Antonio Saska
Junior – Guaratinguetá : [s.n], 2013.
51 f. : il.

Bibliografia: f. 47-51

Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade
Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2013.

Orientador: Prof. Dr. Miguel Angel Ramirez Gil

1. Material cerâmico 2. Análise térmica I. Título

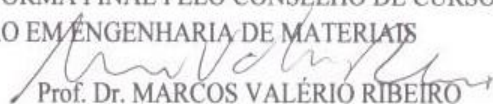
CDU 666.3



LUIZ ANTONIO SASKA JUNIOR

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
"GRADUADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS"

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS



Prof. Dr. MARCOS VALÉRIO RIBEIRO

Coordenador

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. MIGUEL ANGEL RAMIREZ GIL
Orientador/UNESP-FEG



Prof. Dr. JOSÉ MARQUES LUIZ
UNESP-FEG



Prof. Dr. ALEXANDRE ZIRPOLI SIMÕES
UNESP-FEG

Dezembro de 2013

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Luiz Antonio e Vera, as minhas irmãs Sybele e Cinthia e a todos os meus amigos que ao longo destes anos me motivaram e me apoiaram para que eu conquistasse esta etapa da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço os meus pais *Luiz Antonio Saska* e *Vera Lucia Colleti Saska*, que são a minha base, sempre me deram apoio e a oportunidade de concluir este curso.

As minhas irmãs *Sybele Saska Specian* e *Cinthia Saska* que sempre me apoiaram nas mais difíceis decisões da minha vida e a toda minha família que na qual me apoiou todo este tempo por mais longe que dela eu estive.

Agradeço ao meu orientador *Dr. Miguel Rangel Ramirez Gil*, não somente pelo apoio para a conclusão deste trabalho, mas também pela orientação, ensinamentos e paciência ao sanar minhas dúvidas.

Agradeço aos alunos de mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais, *Johan Alexandre Cortés Suárez* e *Santiago Orrego* pela ajuda durante o processamento cerâmico.

Agradeço ao professor *Dr. José Marques Luiz* por me ajudar nas análises das termogravimetria.

Agradeço ao professor *Dr. Luis Rogerio de Oliveira Hein* por me ajudar nas caracterizações morfológicas e qualitativas por meio do MEV.

Agradeço ao *Dr. Anderson André Felix* por me ajudar nas análises termogravimétricas e nos difratogramas.

Agradeço ao Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Materiais e Tecnologia pelas condições necessárias para executar este projeto e em especial ao técnico deste laboratório *Domingos Hasmann Neto* pela ajuda durante o processamento cerâmico.

Obrigado aos meus amigos de Araraquara que sempre me apoiaram e ajudaram a conquistar esta etapa da minha vida.

E obrigado aos meus amigos de faculdade e principalmente aos meus amigos da República Fim do Mundo, que durante estes cinco anos me proporcionaram muitas histórias e ensinamentos que vou carregar para sempre.

“Quando sua mente é ampliada por uma ideia nova, ela nunca retornará o seu tamanho original.”

Oliver Wendell Holmes

SASKA JUNIOR, L. A. SÍNTESE POR REAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO DE PÓS CERÂMICOS MULTIFUNCIONAIS À BASE DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ MODIFICADOS COM ESTRÔNCIO. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2013.

RESUMO

O estudo de materiais cerâmicos vem evoluindo constantemente, principalmente nas pesquisas relacionadas com cerâmicas avançadas. Uma vez que estas possuem diversas aplicações. Este trabalho refere-se à síntese por reação em estado sólido do material cerâmico titanato de cobre e cálcio (CCTO) modificados com estrôncio. Os pós foram caracterizados usando técnicas de análise térmica como: TG (termogravimetria), DTG e dilatométrica, assim como difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As composições apresentaram perda de massa em torno de 6%, referente aos carbonatos utilizados, e foi atribuída uma temperatura de 950°C para a realização da calcinação conforme as análises das curvas TG. Após o processo de calcinação e moagem as partículas apresentaram formas aproximadamente esféricas e para altas porcentagens de substituição de Ca^{2+} pelo Sr^{2+} foi evidente a presença de pescoços nas partículas mesmo sendo submetidas ao processo de moagem. As análises com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) mostraram estequiometrias nas diferentes amostras muito parecidas com as estequiometrias teóricas.

Palavras-chave: Cerâmicas Avançadas, CCTO, varistor, análise térmica, DRX, MEV, EDS.

ABSTRACT

The study of ceramic materials is constantly evolving, especially in research related to advanced ceramics. Once these have many applications, this paper relates to synthesis by solid state reaction of calcium copper titanate (CCTO) ceramic material means doping with strontium. The powders were characterized using thermal analysis techniques such as TG (thermogravimetry), DTA (differential thermal analysis), dilatometry, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The compositions have submitted weight loss at around 6% with respect to carbonates used, and was attributed a temperature of 950° C to perform the calcination according to thermogravimetric analysis. After the process of calcination and milling, the particles presented approximately spherical shapes and high percentages of substitution Ca^{2+} with Sr^{2+} was evident by the presence of necks between to particles due to the milling calcination. Analyses with Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) showed stoichiometries in different samples very similar to the theoretical stoichiometry.

Keywords: Advanced ceramic, CCTO, varistor, thermal analysis, XRD, SEM, EDS.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Característica de tensão-corrente de um sistema varistor.....	12
Figura 2. Estrutura cristalina Perovskita do CCTO.	15
Figura 3. Fluxograma da metodologia utilizada.....	23
Figura 4. Retração linear em função da temperatura de todas as composições.	27
Figura 5. Curvas TG de todas as composições.....	28
Figura 6. Curvas TG e DTG referente ao CCTO.	30
Figura 7. Curvas TG e DTG referente ao CCTO modificado com 5% de Sr.....	30
Figura 8. Curvas TG e DTG referente ao CCTO modificado com 10% de Sr.	31
Figura 9. Curvas TG e DTG referente ao CCTO modificado com 50% de Sr.	31
Figura 10. Curvas TG e DTG referente ao CCTO modificado com 90% de Sr.	32
Figura 11. Curvas TG e DTG referente ao SCTO.	32
Figura 12. Curva TG do carbonato de cálcio.	33
Figura 13. Curva TG referente ao carbonato de estrôncio.....	33
Figura 14. Difratoograma de raios X referente a todas as composições.....	35
Figura 15. Ampliação da Figura 14 para análise dos picos 400 e 422.....	36
Figura 16. Micrografia referente ao CCTO	37
Figura 17. Espectro do EDS referente ao CCTO.	37
Figura 18. Micrografia referente ao CCTO modificado com 5% de Sr.	38
Figura 19. Espectro do EDS referente ao CCTO modificado com 5% de Sr.....	38
Figura 20. Micrografia referente ao CCTO modificado com 10% de Sr.	39
Figura 21. Espectro do EDS referente ao CCTO modificado com 10% de Sr.....	39
Figura 22. Micrografia referente ao CCTO modificado com 50% de Sr.	40
Figura 23. Espectro do EDS referente ao CCTO modificado com 50% de Sr.....	40
Figura 24. Micrografia referente ao CCTO modificado com 90% de Sr	41

Figura 25. Espectro do EDS referente ao CCTO modificado com 90% de Sr.....	41
Figura 26. Micrografia referente ao SCTO.	42
Figura 27. Espectro do EDS referente ao SCTO.....	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tabela comparativa de porcentagem de perda de massa em suas respectivas faixas de temperatura.	29
Tabela 2. Comparação das proporções de porcentagem de massa das composições.	43
Tabela 3. Comparação das proporções de porcentagem atômica das composições.	43
Tabela 4. Equações estequiométricas referente às composições.	44

LISTA DE SÍMBOLOS

Compostos químicos

Carbeto de silício	SiC
Carbonato de cálcio	CaCO ₃
Carbonato de estrôncio	SrCO ₃
Dióxido de carbono	CO ₂
Dióxido de estanho	SnO ₂
Dióxido de titânio	TiO ₂
Metano	CH ₄
Monóxido de carbono	CO
Óxido de cobre	CuO
Óxido de zinco	ZnO
Titanato de cobre e cálcio (CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂)	CCTO
Titanato de cobre e estrôncio (SrCu ₃ Ti ₄ O ₁₂)	SCTO
Titanato de estrôncio	SrTiO ₃
Trióxido de tungstênio	WO ₃

Conceitos de propriedades elétricas

Ampére	A
Campo elétrico de ruptura	E_r
Coefficiente de não-linearidade	α
Constante dielétrica	ϵ_r
Corrente de fuga	I_f
Densidade de corrente	J

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS	13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3.1. Características do CCTO	14
3.2. Estrutura do CCTO	15
3.3. Dopagem	16
3.4. Propriedades Elétricas de um Material Cerâmico	17
3.4.1. Propriedade Dielétrica	17
3.4.2. Propriedade Sensora	17
3.4.3. Propriedade Varistora	18
4. MATERIAL E MÉTODOS	21
4.1 Processamento dos pós cerâmicos	21
4.2 Métodos de Caracterização	24
4.2.1. Dilatometria.....	24
4.2.2. Análise Térmica (TG)	24
4.2.3. Difração de Raios X - Método de pó	25
4.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS)	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
5.1. Dilatometria	27
5.2. Análise Térmica	28
5.3. Difração de Raios X.....	35
5.4. MEV e EDS	37
6. CONCLUSÃO	45
7. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	46
REFERÊNCIAS	47

1. INTRODUÇÃO

Devido ao progresso nos processamentos utilizados para a fabricação dos materiais cerâmicos tornou-se necessário dividi-los em cerâmicos tradicionais e avançados, onde os cerâmicos tradicionais apresentam propriedades mecânicas e estética, aplicado a construção e produtos domésticos. Enquanto os cerâmicos avançados possuem propriedades elétricas, magnéticas, nucleares, mecânicas, térmicas, químicas e biológicas bastante específicas, os quais têm contribuído com a melhoria significativa da qualidade de vida das pessoas.

O estudo de materiais cerâmicos vem evoluindo constantemente, principalmente nas pesquisas relacionadas com cerâmicas avançadas. Uma vez que estas possuem diversas aplicações como, por exemplo: em células solares, catalisadores, termistores, capacitores, e sistemas sensores a gases (tóxicos, poluentes, combustíveis e de umidade) e sistemas de proteção contra surtos de energia (varistores). Este trabalho tem como objetivo, sintetizar e caracterizar pós cerâmicos para posterior aplicação em varistores. Alguns dos óxidos utilizados na fabricação de varistores são óxido de zinco (ZnO), óxido de estanho (SnO_2), óxido de titânio (TiO_2), e neste estudo foi utilizado o titanato de cobre e cálcio ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) usando como aditivo carbonato de estrôncio (SrCO_3).

O dispositivo na qual será empregada esta cerâmica é o varistor, este é um dispositivo cerâmico semicondutor caracterizado por apresentar uma relação fortemente não-linear entre a tensão aplicada aos seus terminais e a corrente elétrica produzida (CAMINHA, 1977).

O Brasil é atingido anualmente por cerca de 100 milhões de raios os quais possuem uma intensidade média de 40.000 A, que é cerca de 10.000 vezes maior que a intensidade da corrente que circula normalmente nos aparelhos elétricos das residências. Quando as descargas atingem um objeto causam grandes danos como queima dos aparelhos eletro-eletrônicos, ou a interrupção da energia elétrica. Embora seja difícil determinar os prejuízos totais causados pelos raios, acredita-se que só no estado de São Paulo, eles sejam da ordem de

centenas de milhões de reais a cada ano. Devido a este fato, se faz necessário o desenvolvimento de materiais varistores com maior eficiência e menos vulneráveis a fenômenos de degradação (RAMIREZ, 2007).

As primeiras cerâmicas varistoras foram desenvolvidas no início da década de 1930 com o objetivo de substituir os retificadores à base de selênio, até então utilizados na proteção de sistemas de telefonia contra sobretensões que eram a base de carbeto de silício (SiC) (DIENEL, 1956).

A partir do início da década de 1960, no Japão, começaram a realizar pesquisas com o objetivo de desenvolver cerâmicas avançadas e novos tipos de cerâmica varistora a base de ZnO foram fabricadas. O grau de não-linearidade, o intervalo de tensão e corrente no qual o comportamento não-linear se verificava em estes sistemas cerâmicos, eram substancialmente maiores que os apresentados por qualquer outro tipo de varistor até então conhecido. Já em 1970 estas cerâmicas varistoras começaram a ser comercializadas (LAGRANGE, 1991).

Outro varistor relatado na literatura em 1982 foi o semicondutor à base de óxido de titânio, TiO_2 (YAN, et al, 1982). O coeficiente de não-linearidade (α) encontrado para este material foi ao redor de 12, pequeno quando comparado com os varistores à base de ZnO, entretanto, apresentou uma característica particular que é o baixo valor de campo elétrico de ruptura qualificando-o para ser aplicado em sistemas para operação em baixa tensão. Outras composições varistoras, tais como WO_3 (SU, et al, 2003) e SrTiO_3 (LI, et al, 2006) foram relatadas na literatura.

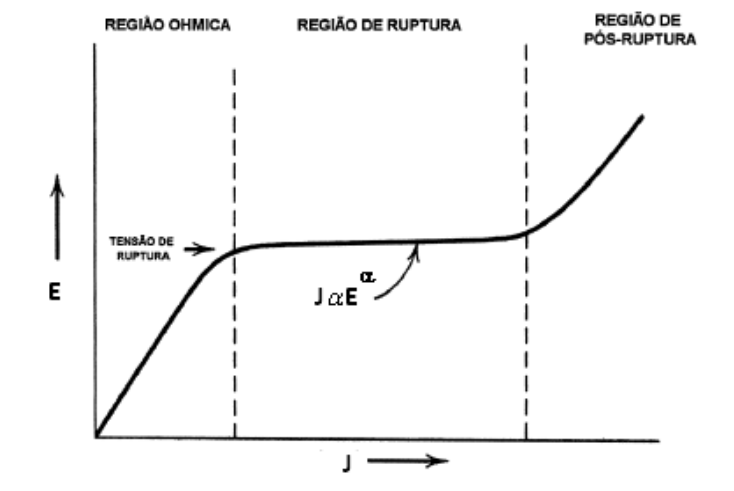
Em 1995 Pianaro et al. estudaram um outro sistema varistor, desta vez à base de SnO_2 , o qual apresentou um alto valor do coeficiente de não-linearidade ($\alpha \cong 41$), alto campo elétrico de ruptura ($E_r \cong 4000\text{V/cm}$) e valores de corrente de fuga (I_f) menores que $90 \mu\text{A}$. Embora ainda não existam estudos relacionados com seu comportamento frente a fenômenos de degradação com pulsos de corrente, objetivo principal deste trabalho, o sistema Pianaro é

muito interessante devido a sua microestrutura simples e baixa quantidade de óxidos dopantes necessária para obter o comportamento varistor. Neste trabalho, também serão analisados outros aspectos que ainda não foram estudados no sistema como por exemplo, as propriedades mecânicas e o efeito da relação de forma área-volume (A/V) na microestrutura e propriedades elétricas.

Em 2004 foi relatado um estudo na revista *Nature Materials* sobre a propriedade varistora do material com composição $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) (CHUNG, et al, 2004), o qual além da propriedade dielétrica gigante (SUBRAMANIAN, et al, 2000) apresentou um alto valor do coeficiente de não-linearidade ($\alpha = 900$). Este elevado coeficiente de não-linearidade apresentado foi definido em uma faixa de corrente entre 5 a 100 mA.

As características elétricas básicas que tornam o varistor atraente para aplicações em proteção de circuitos e equipamentos eletro-eletrônicos contra sobretensões são o comportamento não-linear (ou não-ohmico) no modo condutivo e a baixa corrente de fuga no modo resistivo, quando então o varistor está submetido à tensão normal de operação do circuito ou rede elétrica considerada.

Figura 1. Característica de tensão-corrente de um sistema varistor.



(Fonte: BUENO, 2000).

2. OBJETIVOS

Fabricação e caracterização térmica, estrutural e morfológica de pós cerâmicos à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) mediante a substituição de estrôncio Sr^{2+} no lugar do Ca^{2+} , fabricados por reação em estado sólido para futuras aplicações em eletro-eletrônica.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Características do CCTO

O CCTO é uma cerâmica eletrônica que possui diversas aplicações tais como resistor não-ôhmico (varistor), dielétrico e sensor de gases, entretanto a sua utilização está mais voltada para dispositivos dielétricos, embora a sua perda dielétrica ainda seja elevada. Este composto possui uma elevada constante dielétrica e estabilidade em um amplo intervalo de temperatura.

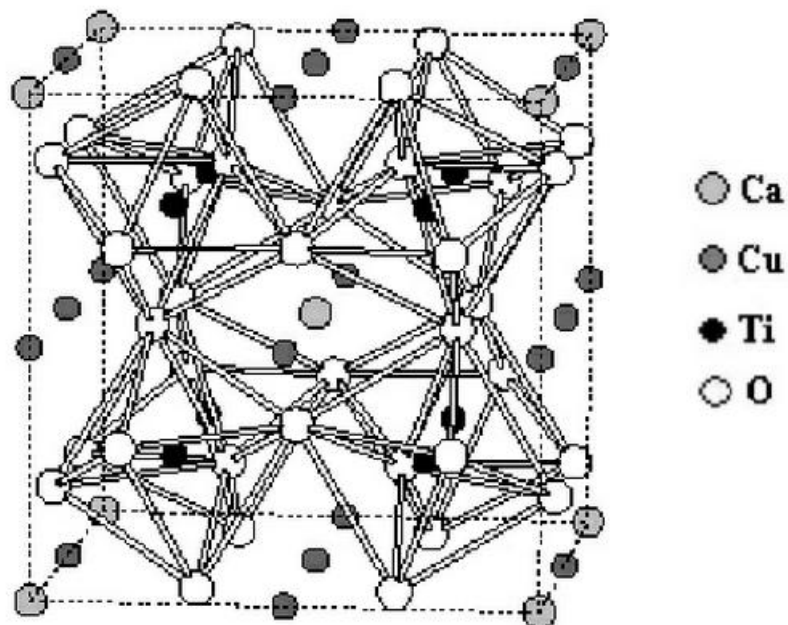
As propriedades elétricas do CCTO são muito sensíveis as variáveis de processamento, seja na homogeneização dos precursores, o tipo de eletrodo utilizado como contato elétrico, na variação de sua estequiometria ou na utilização de dopagens. Além desses há ainda os efeitos da atmosfera e do tempo e temperatura de sinterização. Alterações significativas nos valores de permissividade e de perda dielétrica são observadas pela variação de qualquer um desses fatores (SUBRAMANIAN, et al, 2000).

Dentre as etapas do processamento cerâmico, a etapa de sinterização é de valor mais essencial, uma vez que é nesta etapa que o compacto resultante da conformação dos pós é exposto à máxima temperatura, ocorrendo então os processos de densificação e crescimento de grão do material, os quais resultarão na formação da microestrutura da peça cerâmica. No caso dos varistores, são os mecanismos de transferência de massa pelo volume que controlam tanto a densificação quanto o crescimento de grão, que, ocorrendo sob condições específicas (mediante o controle dos parâmetros de sinterização: temperatura, tempo, atmosfera, taxas de aquecimento e resfriamento), proporcionarão o estabelecimento de condições físico-químicas diferentes no grão e na região de contornos de grão. E é justamente essa diferença de propriedades entre as duas regiões da microestrutura, que dá origem ao comportamento elétrico de um varistor (FURTADO, 2005).

3.2. Estrutura do CCTO

A célula unitária do CCTO pode ser descrita como sendo uma estrutura cúbica de corpo centrado de cálcio contendo átomos de cobre ocupando as faces e arestas desta célula e octaedros de oxigênio inclinados que possuem um átomo de titânio em cada centro de octaedro (YANG, et al).

Figura 2. Estrutura cristalina Perovskita do CCTO.



(Fonte: YANG, et al).

A química de defeitos no CCTO ainda não é muito bem conhecida. Em muitas perovskitas do tipo $ACu_3Ti_4O_{12}$ existem defeitos tais como: vacâncias de cátions e ânions, defeitos de superfície como *stating faults* (defeitos de empilhamento), entre outras. Defeitos em estruturas do tipo perovskita são muito complexos como consequência de modificações dos diferentes sítios da rede cristalina.

Além da propriedade dielétrica no CCTO, Chung et al, revelaram sua propriedade não-ôhmica, ou seja, uma forte característica não-linear de corrente-tensão, indicada pelo elevado valor do coeficiente de não-linearidade α . Uma barreira eletrostática intrínseca localizada principalmente nos contornos de grão é a responsável pelo comportamento não-ôhmico observado. As barreiras servem como obstáculos para o fluxo de corrente no interior dos grãos, os quais são relativamente condutores quando comparados aos contornos. Os autores, mediante deposição de micro eletrodos de ouro, fizeram análises de corrente-tensão para caracterizar a resposta não-linear dos grãos e contornos de grãos. Medidas qualitativas com microscopia de força atômica no modo Kelvin e medidas I - V realizadas no contorno levaram a concluir que a origem não-ôhmica é principalmente uma propriedade de contorno, com alguma contribuição de defeitos superficiais (TARARAM, et al, 2010).

3.3. Dopagem

Neste estudo foi utilizado o mecanismo de solução sólida para a reação dos óxidos e carbonatos com a adição gradativa do dopante estrôncio, visando à formação de solução sólida substitucional. Que na qual necessita de alguns pré-requisitos para que ocorra. Sendo estes: a diferença entre os raios atômicos dos íons em questão devem ser menor que 15%, devem ter propriedades semelhantes e possuírem a mesma estrutura cristalina.

O cálcio e o estrôncio pertencem à família Alcalino-Terrosos (IIA) da tabela periódica, logo possuem propriedades semelhantes. A diferença entre os raios atômicos é de 11,41% e os dois elementos possuem estrutura cristalina cúbica e mesma valência. Portanto a solução sólida substitucional é válida.

Sobre este assunto, temos em literatura artigos tal qual o do autor Schmidt (SCHMIDT et. al, 2010), que apresenta a dopagem do CCTO com estrôncio seguindo o modelo $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ sendo que o x varia entre 0 e 0,2. Os parâmetros estudados por Schmidt

não alteraram abruptamente suas características com a variação de 0 a 0,2 de estrôncio em sua estrutura Perovskita. Com isto, o presente trabalho analisou uma maior variação na substituição de cálcio pelo estrôncio para estudar as mudanças ocorridas devido o aumento de estrôncio na rede do CCTO.

3.4. Propriedades Elétricas de um Material Cerâmico

3.4.1. Propriedade Dielétrica

Existem materiais em que os elétrons estão fortemente ligados aos seus átomos, isto é, essas substâncias não possuem elétrons livres ou o número de elétrons livres é relativamente pequeno. Portanto, é dificultado o deslocamento da carga elétrica através desses materiais, que são denominados isolantes elétricos ou dielétricos (CHUN-HONG, et al, 2009).

Estes são materiais utilizados no confinamento da energia elétrica, seja para fins de segurança (isolação) como no armazenamento de energia (capacitores). Os principais tipos de materiais utilizados como isolantes são: cerâmicas (porcelana e vidro), polímeros e resinas. Já para uso em capacitores existem diferentes materiais na maioria das vezes à base de titanato.

O $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) atraiu recentemente muitas pesquisas devido a sua elevada constante dielétrica (ϵ_r) de 10^4 a temperatura ambiente. Embora as cerâmicas CCTO tenham um valor consideravelmente elevado de permissividade dielétrica em uma ampla faixa de temperatura e frequência (FANG, 2004), tornando-se um material utilizável para aplicações práticas na microeletrônica tais como capacitores e dispositivos de memória (JIN, 2009).

3.4.2. Propriedade Sensora

Atualmente existem vários tipos de sensores comercialmente disponíveis. Grande parte deles é destinada a detecção e quantificação de contaminantes do ar. Sua aptidão para a

detecção de umidade e diversos tipos de gases fundamenta-se na variação de sua impedância, sendo freqüentemente classificados de acordo com o mecanismo de condução responsável pela resposta elétrica que apresentam. (WEBER, et al).

Estes sensores podem ser divididos em três principais categorias: Sensores eletroquímicos, sensores espectroscópicos e os sensores de estado sólido. Os sensores de estado sólido, geralmente composto por óxidos semicondutores, apresentam grande vantagem por serem altamente robustos, o que possibilita a sua utilização "in-situ". Estas são as principais razões para o elevado número de pesquisa e investimento nesta área (WEBER, et al).

Os primeiros estudos da propriedade sensora com o CCTO foram realizados por Kim, et al. Que no qual mostraram que filmes de CCTO apresentavam uma condutividade do tipo-n e uma maior sensibilidade ao H₂, quando comparada a sensibilidade do mesmo filme exposto a CO e CH₄ (KIM, 2006).

3.4.3. Propriedade Varistora

Varistor é um dispositivo cerâmico semicondutor bipolar caracterizado por apresentar uma relação fortemente não-linear entre a tensão aplicada aos seus terminais e a corrente elétrica produzida.

A característica elétrica mais importante de um varistor é sua relação não linear entre corrente elétrica e tensão elétrica.

$$J=KE^{\alpha} \quad (1)$$

Onde: “J” é a densidade de corrente, “K” é a constante dependente da microestrutura, relacionada com a resistência elétrica do material, “E” é o campo elétrico aplicado e “α” é um

número adimensional que exprime o grau de não-linearidade, quanto maior for o valor de “ α ” melhor é a propriedade varistora.

Funcionalmente um varistor atua como um isolante antes de ser alcançada sua tensão de ruptura, atuando como um condutor a partir de então (CASSIA-SANTOS, et al). São estas características elétricas básicas que tornam o varistor atraente para aplicações em proteção de circuitos e equipamentos eletro-eletrônicos contra sobretensões.

Existe um consenso de que o comportamento elétrico de um varistor tem origem em fenômenos de contornos de grãos que ocorrem em semicondutores cerâmicos policristalinos (CLARKE, 1999). Vacâncias de oxigênio e defeitos eletrônicos na superfície estão relacionados entre si. O oxigênio desempenha um importante papel no contorno de grão em varistores, uma vez que este na região de contorno de grão é o responsável pela formação da barreira Schottky e conseqüentemente pela propriedade varistora do material (BUENO, et al).

O comportamento do varistor nesta região está fundamentalmente ligado à eficiência da barreira de potencial. À medida que a tensão aumenta, pode haver tunelamento de elétrons através da barreira de potencial, fenômeno este que dá origem à corrente de fuga na região de pré-ruptura e a mantém nas proximidades da região de ruptura. Dessa forma, um bom varistor (varistor ideal) deve possuir barreiras de potencial que impeçam a passagem dos elétrons entre os grãos até ser atingida a tensão de ruptura, quando então as barreiras de potencial serão vencidas (tuneladas) por todos os elétrons. O processo de condução não-linear deve-se então a uma perda temporária de eficiência da barreira de potencial, fazendo com que os elétrons encontrem uma baixa impedância na região de contorno de grão, possibilitando assim a condução entre os grãos. Nessas condições o material apresenta uma alta condutividade elétrica (FURTADO).

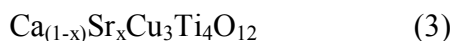
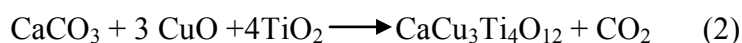
A propriedade não ôhmica no CCTO foi reportada na literatura em 2004, no qual se observou um comportamento não linear bastante acentuado da corrente em resposta a

aplicação da tensão elétrica entre dois microeletrodos dispostos em diferentes grãos. Estas observações foram realizadas por Chung et al., os quais relataram valores de $\alpha = 900$, medido em um intervalo de corrente de 5 a 100 mA. Em comparação a sistemas varistores tradicionais como ZnO, cujo valor de α está compreendido em um intervalo de 50-200 dependendo do dopante adicionado e outros ajustes nos parâmetros de processamento, notou-se no CCTO um promissor candidato para aplicações em dispositivos varistores (FÉLIX, 2013).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Processamento dos pós cerâmicos

A cerâmica CCTO foi preparada a partir dos reagentes: CaCO_3 , CuO , TiO_2 e SrCO_3 com pureza de 99,9% via reação do estado sólido. Realizando dopagens via substituição em cinco frações de estrôncio (0%, 5%, 10%, 50%, 90% e 100%) seguindo as equações estequiométricas:



Para cada composição foi realizado o seguinte procedimento:

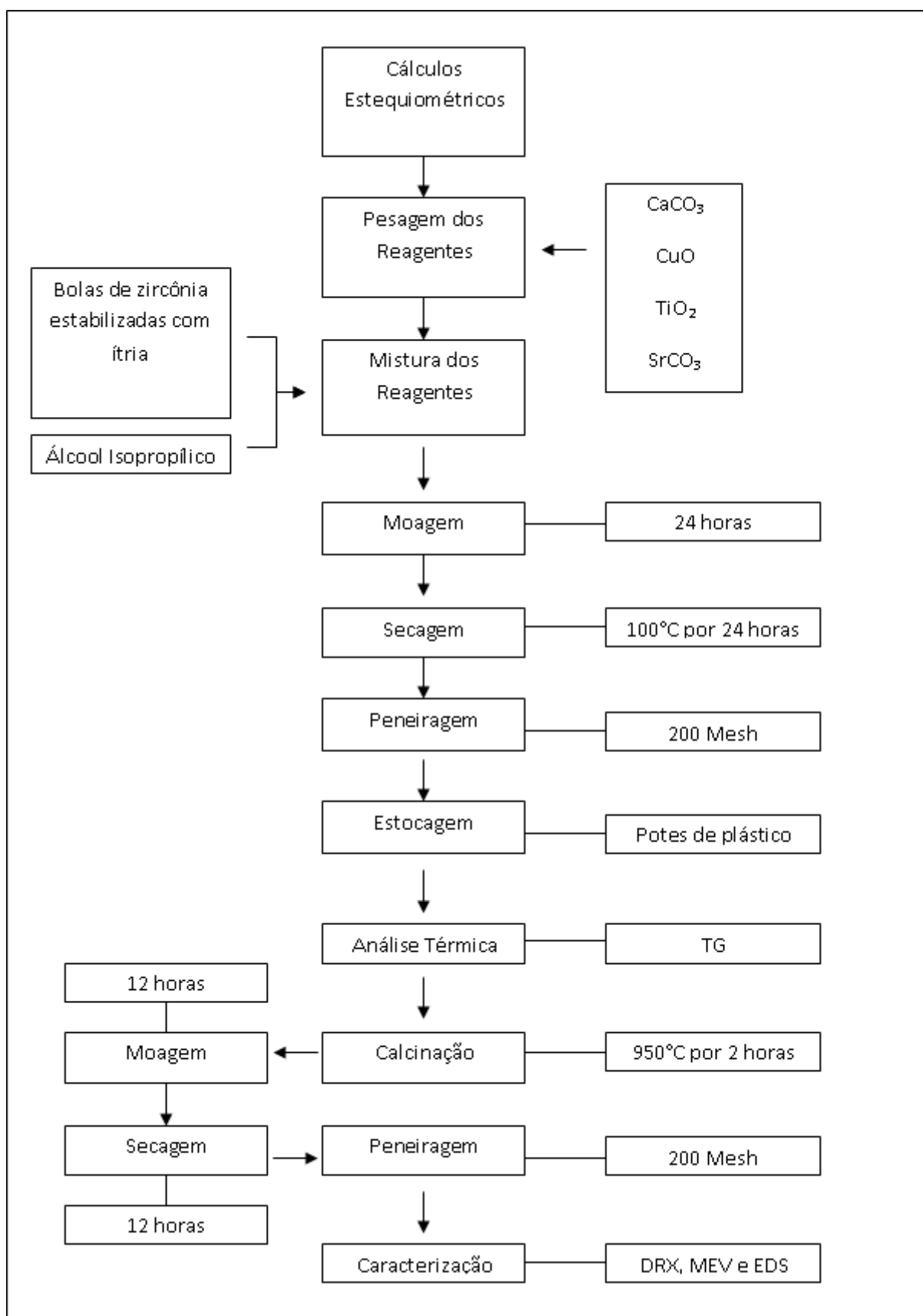
- Cálculos estequiométricos;
- Pesagem dos respectivos reagentes cuidadosamente em uma balança analítica;
- Os reagentes foram colocados em um pote de acrílico juntamente com bolas de zircônia estabilizadas com ítria e completado até 75% do volume deste pote com álcool isopropílico;
- Esta mistura foi colocada em um Moinho de Bolas SL – 35 Solab por 24 horas;
- Após a moagem, a mistura foi transferida para um recipiente de vidro e colocada em uma Estufa de Secagem e Esterilização Modelo 315SE FANEM por 24 horas;
- Com o material seco foi realizada uma peneiragem com uma peneira de granulometria 200 Mesh e os pós foram guardados em potes plásticos.

Com os pós previamente obtidos, foram realizados ensaios térmicos TG-DTG para o estudo da temperatura ideal para a realização da calcinação.

Após a calcinação foi realizado novamente a moagem em meio de álcool isopropílico para a quebra dos pescoços formados entre as partículas do pó devido à exposição a elevadas temperaturas. E por fim, foram realizadas as análises de composição e cristalinidade via DRX e análise morfológica e composicional mediante MEV-EDS.

A seguir é apresentado o fluxograma usado durante a preparação e caracterização dos pós cerâmicos à base de CCTO obtidos por reação em estado sólido.

Figura 3. Fluxograma da metodologia utilizada.



(Fonte: Luiz A. Saska Jr, 2013).

4.2 Métodos de Caracterização

4.2.1. Dilatometria

Para análise dilatométrica foram usados corpos de prova cilíndricos com 10 mm de comprimento por 8 mm de diâmetro conformados pela técnica de prensagem uniaxial de $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, $x = 0,0; 0,05; 0,1; 0,5; 0,9$ e $1,0$. As condições de análise foram: taxa de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e taxa de resfriamento $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera ambiente. As medidas foram realizadas em um dilatometro de haste horizontal da marca Netzsch, modelo DIL-402E com temperatura variável até $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ da Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química de Araraquara.

4.2.2. Análise Térmica (TG)

Foram feitas análise termogravimétrica para a verificação de variação de massa para verificação das reações durante o processo de formação de fases em função da temperatura.

As análises termogravimétricas foram feitas com as misturas de óxidos/carbonatos para os compostos $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, $x = 0; 0,05; 0,1; 0,5; 0,9$ e 1 . O equipamento utilizado foi uma célula vertical, marca Netzsch modelo STA 409, com taxa de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de 25°C até $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando uma massa de 50 mg e fluxo de ar sintético usando cadinho aberto de alumina. O equipamento utilizado está disponível na Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química de Araraquara.

4.2.3. Difração de Raios X - Método de pó

A principal aplicação da difração de raios X refere-se à identificação de compostos cristalinos, sejam eles inorgânicos ou orgânicos.

Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades dos átomos (elétrons) ao longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância cristalina, da mesma forma que o padrão difratométrico por ela gerado.

Um difratograma consiste de um registro da intensidade de raios difratados versus o dobro do ângulo de difração (2θ). Como o comprimento de onda da radiação-X é conhecido, é possível, por meio da lei de Bragg ($n\lambda = 2.d.\sin\theta$), determinar os valores para cada pico ou banda de difração. Nos trabalhos de determinação qualitativa de fases cristalinas, a prática comum é gerar um espectro com ângulo (2θ) variando de 2° a 110° ou menos, sendo as intensidades registradas em porcentagem da relação entre a raia mais intensa (100%) com os demais picos da fase.

As amostras foram caracterizadas estruturalmente pela técnica de difração de raios X (DRX, método de pó), utilizando-se um difratômetro de anodo rotatório (RIGAKU[®], modelo RINT2000) operado em 50kV/120mA e utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda=1,54\text{\AA}$), com objetivo de identificar as fases cristalinas presentes nas amostras cristalizadas na forma de pós cerâmicos. O equipamento de raios X utilizado está disponível na Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química de Araraquara.

As análises foram feitas em ângulo normal no intervalo de ângulos de Bragg de 20 - 80 graus com passo de 0.02 graus e tempo de coleta de 3 segundos por ponto. Os difratogramas obtidos foram comparados com as cartas padrões JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) utilizando-se o software *Search Match*[®].

4.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS)

As caracterizações morfológicas dos pós de $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ preparados foram analisadas por meio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) com espectrômetro de energia dispersiva (EDS).

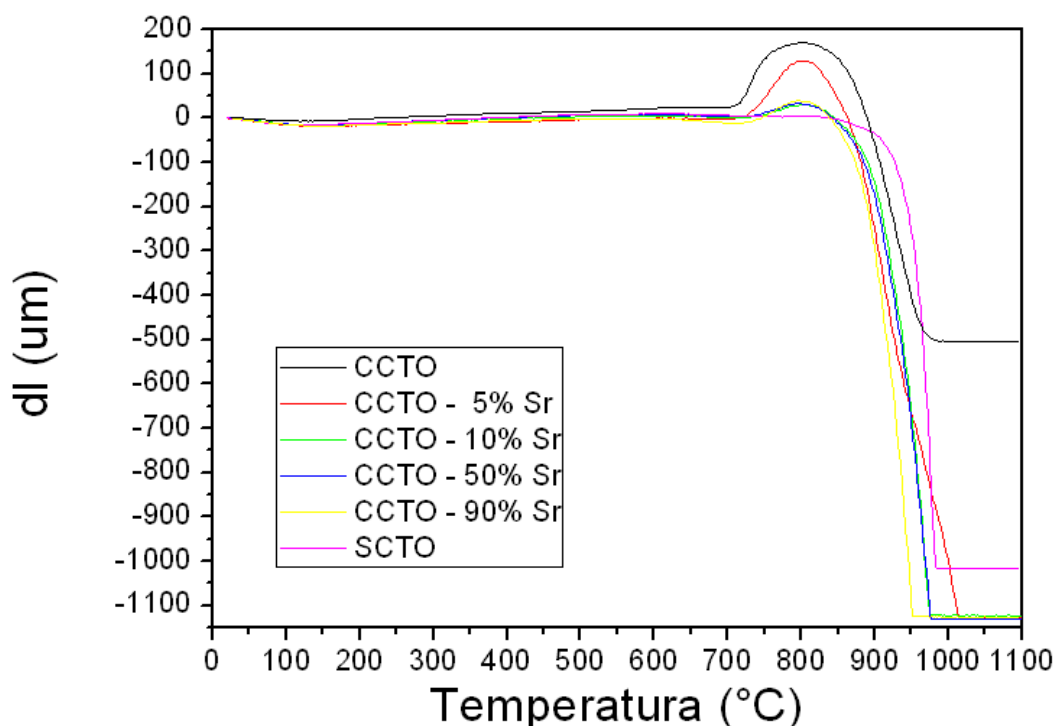
As amostras foram preparadas a partir do pó de cada composição adicionando-as em um suporte e utilizando um jato de nitrogênio, para a remoção do excesso de pó, previamente da introdução destas amostras no equipamento MEV de marca ZEISS modelo EVO LS-15 da Universidade Estadual Paulista do Campus de Guaratinguetá. Para a realização das medidas foi utilizado uma distância de trabalho variável entre 8,5 mm e 9,5 mm e uma tensão de 20 kV usando elétrons secundários.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Dilatometria

Na Figura 4 se mostram as análises referentes às dilatométricas realizadas em todas as composições.

Figura 4. Retração linear em função da temperatura de todas as composições.



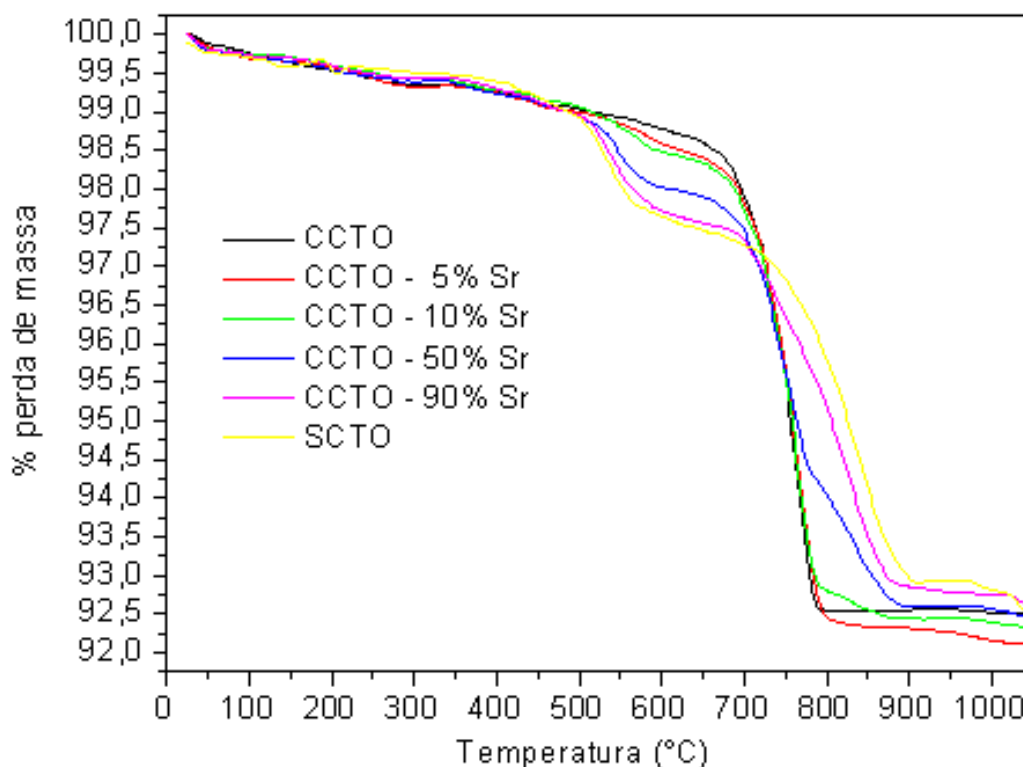
(Fonte: Luiz A. Saska Jr, 2013).

Estas dilatométricas foram realizadas com os pós cerâmicos não calcinados. Na faixa de temperatura de 700 °C e 900 °C apresenta um “ombro”, este está associado à liberação de voláteis. O CCTO apresentou uma contração de 500 μm e as demais composições em torno de 1000 μm. Devido a esta ampla diferença entre as curvas pode-se dizer que a contração do material é devido à saída de voláteis. Para uma melhor verificação dos resultados estes serão posteriormente realizados com o material calcinado.

5.2. Análise termogravimétrica

Na Figura 5 são apresentados os resultados obtidos para a perda de massa via ensaio termogravimétrico (TG).

Figura 5. Curvas TG de todas as composições.



(Fonte: Luiz A. Saska Jr, 2013).

As análises TG da Figura 5 apresentam uma linha base coerente e uma perda de massa relevante, em torno de 6 % aproximadamente. Nesta figura está representada a perda de massa em relação ao composto final, porém a única perda de massa é devido aos carbonatos, ou seja, por menor que seja a perda de massa no geral, na realidade esta perda se refere somente ao carbonato de cálcio ou ao carbonato de estrôncio. Com o aumento de estrôncio nas composições pode-se observar o deslocamento das curvas para a direita, ou seja, com o

aumento de estrôncio em composição é necessário realizar os posteriores tratamentos térmicos em temperaturas mais elevadas.

Separadamente se podem quantificar melhor as perdas de massa como mostrado na Tabela a seguir.

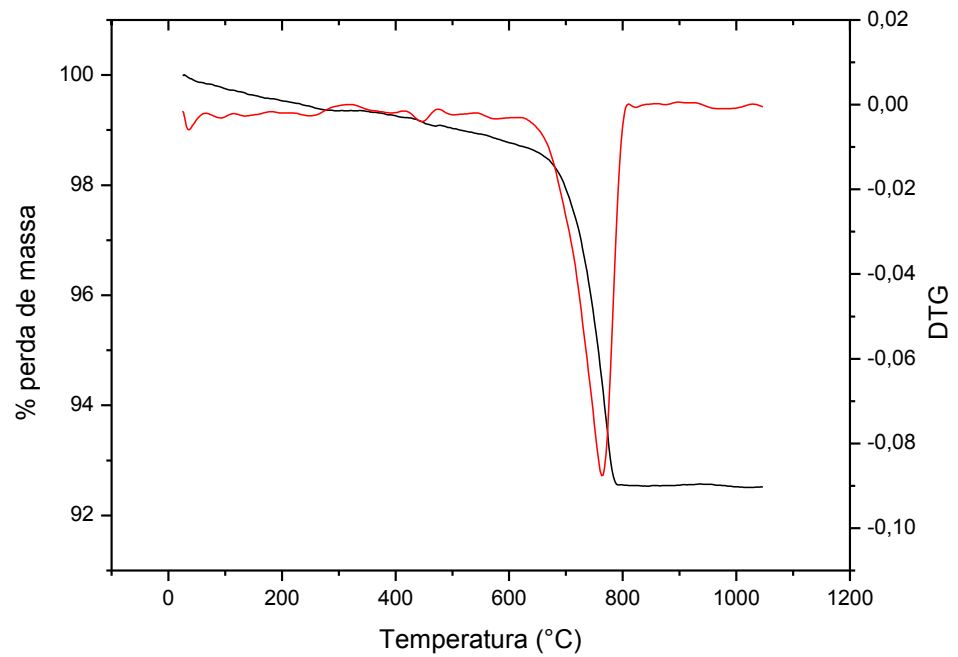
Tabela 1. Tabela comparativa de porcentagem de perda de massa em suas respectivas faixas de temperatura.

Amostra	Primeira perda de massa		Segunda perda de massa	
	Temperatura (°C)	% de perda	Temperatura (°C)	% de perda
CCTO	600 – 800	6,20	-	-
CCTO 5% Sr	480 – 650	0,05	650 - 820	6,10
CCTO 10% Sr	480 – 650	0,08	650 - 900	5,95
CCTO 50% Sr	480 – 650	1,25	650 - 920	5,35
CCTO 90% Sr	480 – 670	1,80	650 - 920	4,80
SCTO	480 – 670	2,10	650 - 940	4,40

(Fonte: Luiz A. Saska Jr, 2013)

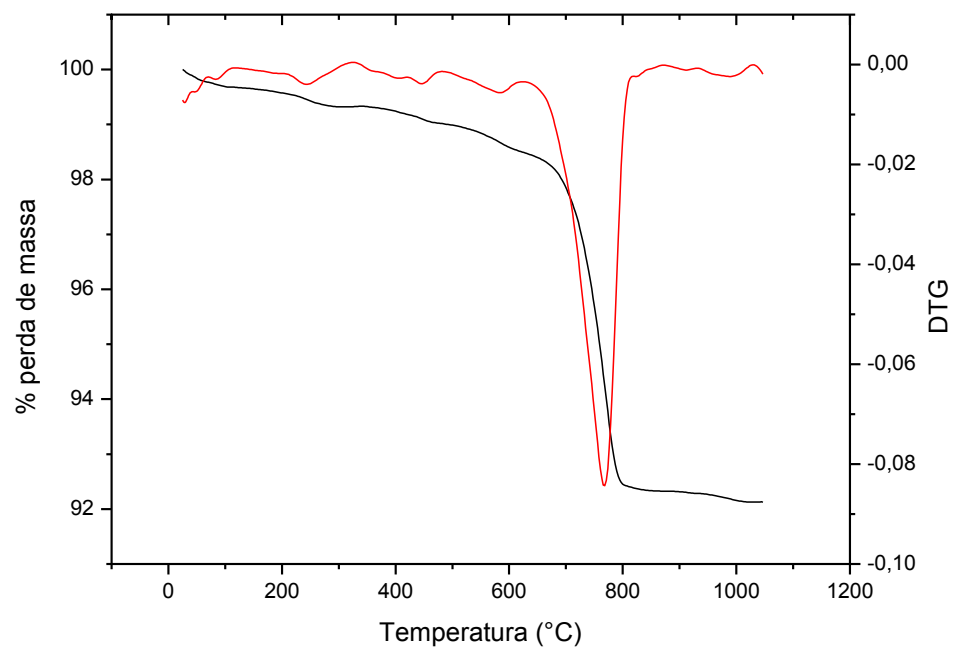
A seguir estão representadas as curvas TG e DTG referentes às composições de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, variando x em 0, 0,05; 0,1; 0,5; 0,9 e 1,0 respectivamente.

Figura 6. Curvas TG e DTG referente ao CCTO.



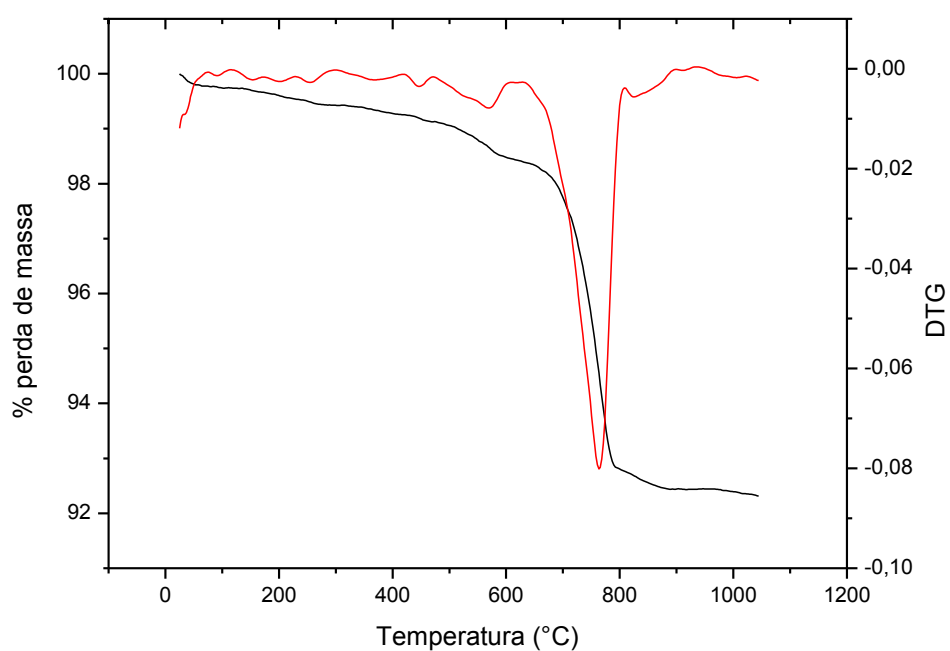
(Fonte: Luiz A. Saska Jr, 2013)

Figura 7. Curvas TG e DTG referente ao CCTO modificado com 5% de Sr.



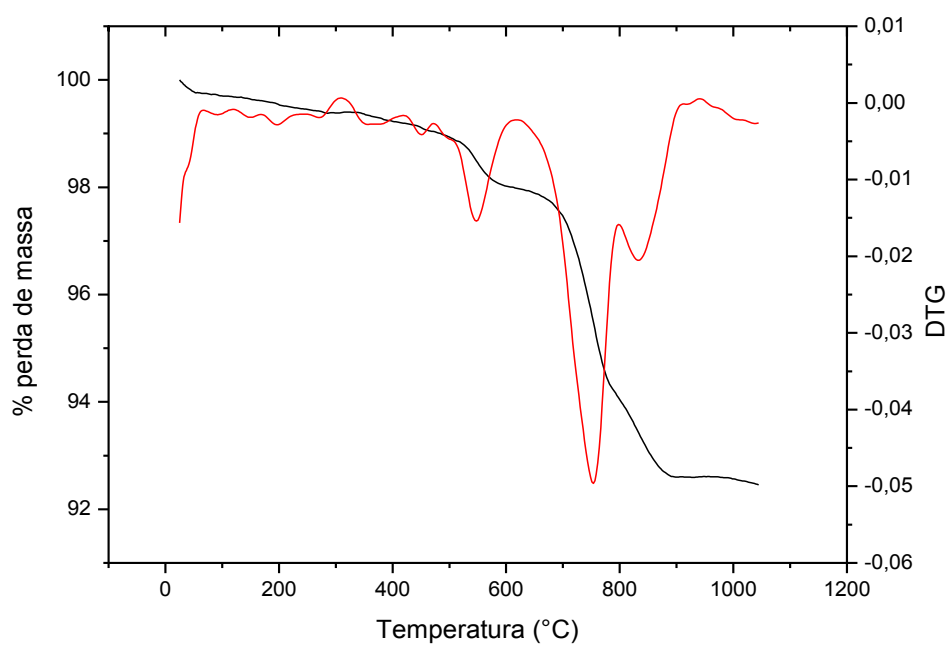
(Fonte: Luiz A. Saska Jr, 2013)

Figura 8. Curvas TG e DTG referente ao CCTO modificado com 10% de Sr.



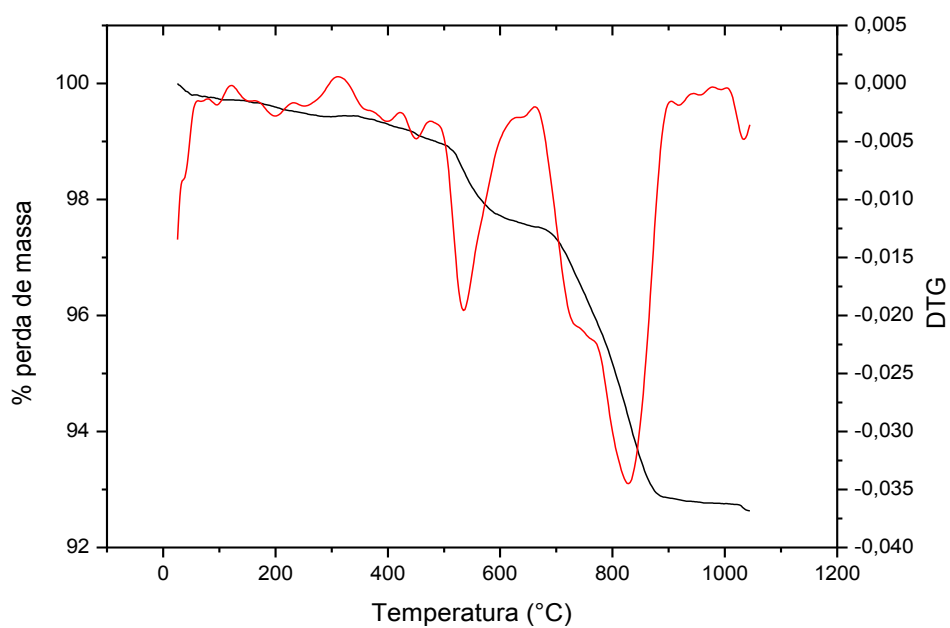
(Fonte: Luiz A. Saska Jr, 2013)

Figura 9. Curvas TG e DTG referente ao CCTO modificado com 50% de Sr.



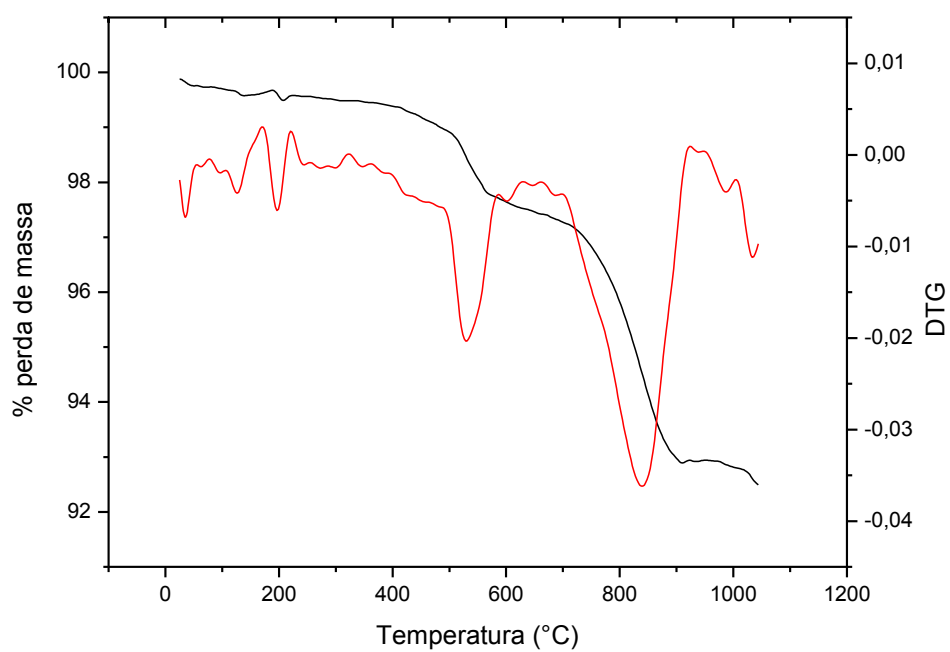
(Fonte: Luiz A. Saska Jr, 2013)

Figura 10. Curvas TG e DTG referente ao CCTO modificado com 90% de Sr.



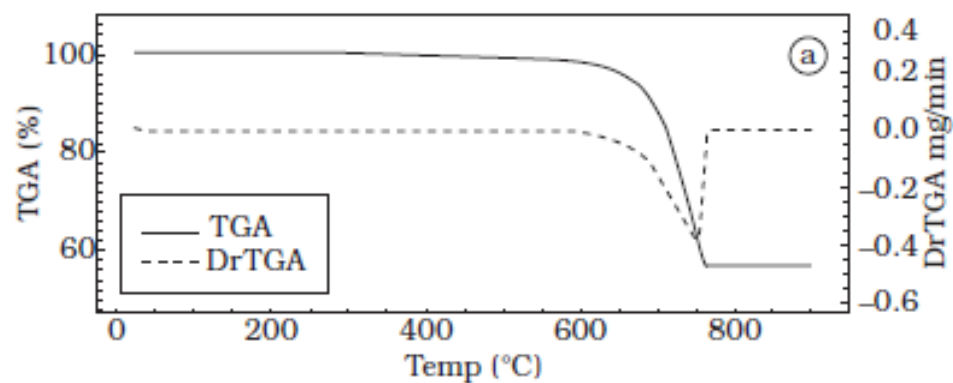
(Fonte: Luiz A. Saska Jr, 2013)

Figura 11. Curvas TG e DTG referente ao SCTO.



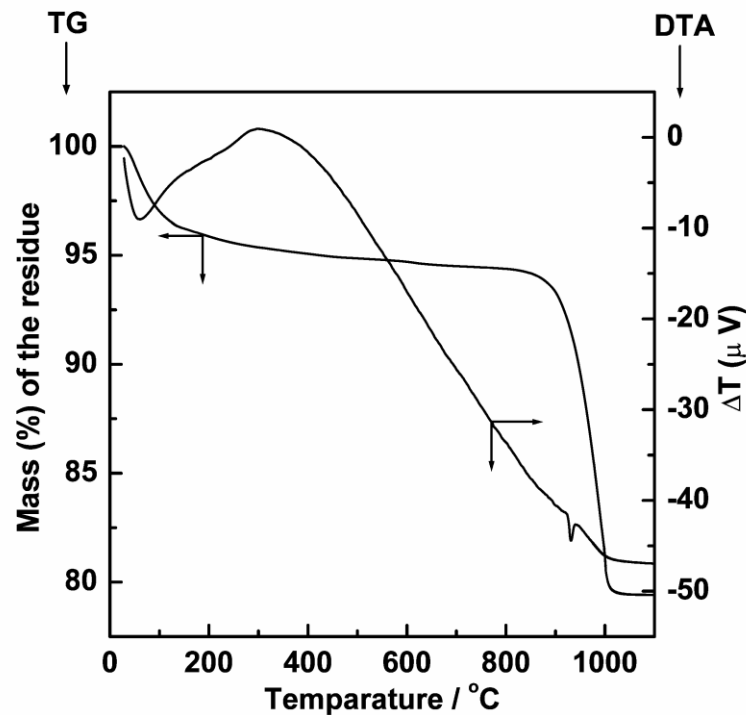
(Fonte: Luiz A. Saska Jr, 2013)

Figura 12. Curva TG do carbonato de cálcio.



(Fonte: MURAKAMI, et al)

Figura 13. Curva TG referente ao carbonato de estrôncio.



(Fonte: KITTY, et al.)

Na Figura 6 pode-se observar a perda de massa aproximada de 40,77 % em relação à massa de carbonato de cálcio presente na amostra, que ocorre entre as temperaturas de 600 °C a 800 °C aproximadamente. Isto foi conferido partindo da literatura (MURAKAMI, et al), onde a queima do CaCO_3 puro apresentou perda de massa em torno de 40 % nesta mesma faixa de temperatura.

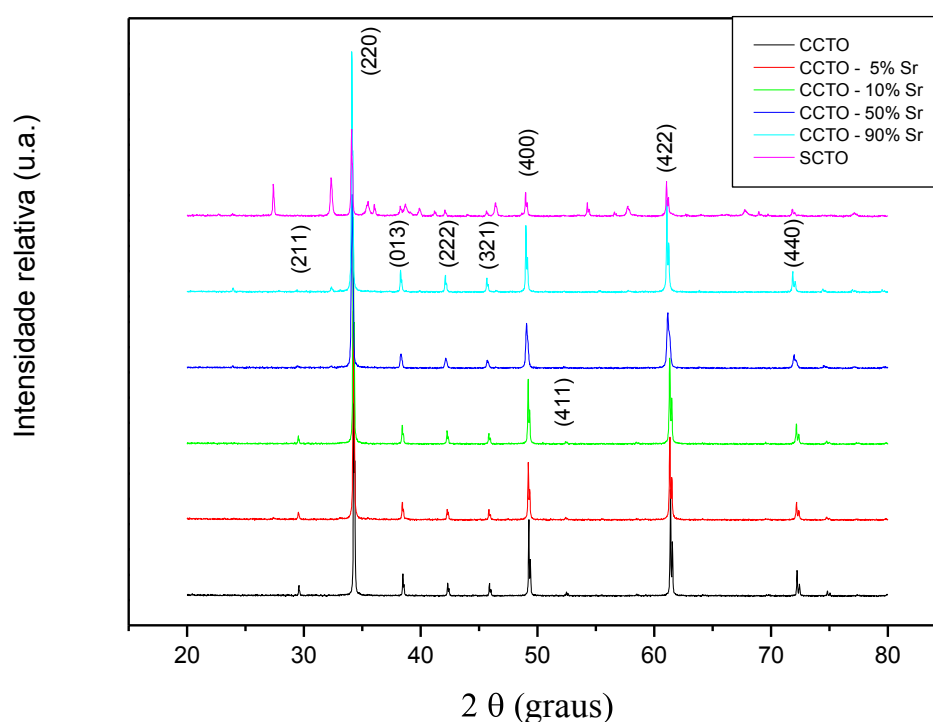
Nas Figuras 7, 8, 9 e 10 pode-se observar a perda corresponde à saída das moléculas de CO_2 de forma consecutiva, sem formação de um intermediário estável entre as temperaturas de 480 °C a 920 °C, isto se deve as diferentes interações entre as moléculas de CO_2 com o cálcio e o estrôncio. Podendo afirmar que a primeira perda de massa se refere ao carbonato de cálcio e a segunda perda de massa se refere ao carbonato de estrôncio. Esta perda de massa corresponde a 39,65 %, 38,12 %, 36,34 % e 32,38 % respectivamente referente ao CO_2 da massa do CaCO_3 e do SrCO_3 .

Na Figura 11, correspondente aos pós de SCTO, pode-se observar a perda de massa de 31,08 % entre 480 °C a 940 °C, essa perda esta relacionada à perda de massa do carbonato de estrôncio, porém esta perda também é realizada em duas etapas.

5.3. Difração de Raios X

Na Figura 14 são apresentados os difratogramas de DRX pelo método do pó dos compostos CCTO e suas respectivas substituições de Ca^{2+} pelo Sr^{2+} .

Figura 14. Difratograma de raios X referente a todas as composições.

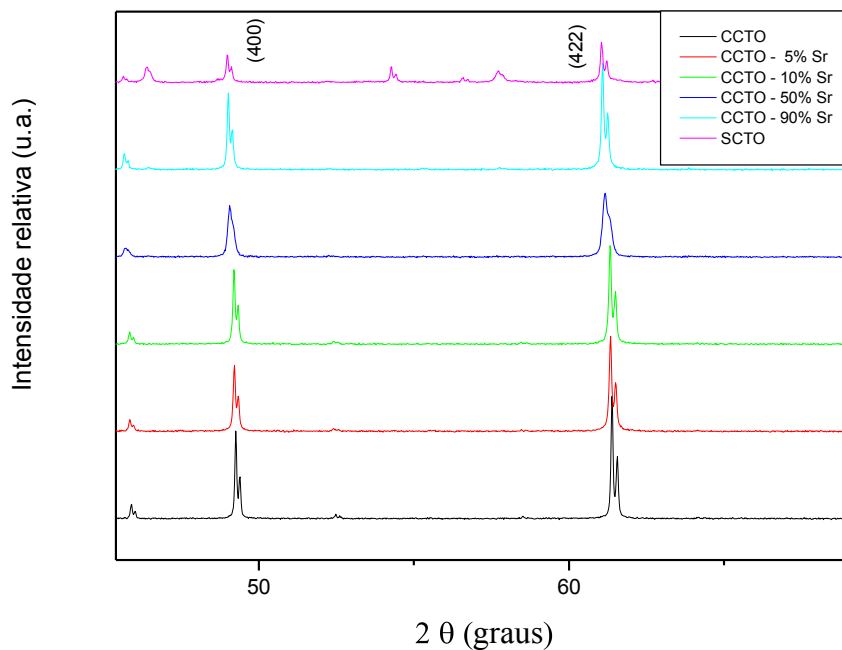


(Fonte: Luiz A. Saska Jr)

Em todas as análises pode-se observar que o parâmetro de rede cristalina está coerente devido à substituição. Com o aumento da substituição do cálcio pelo estrôncio os compostos possuem os mesmos planos cristalinos até substituições de 50%. Já o difratograma do SCTO possui picos bem diferentes indicando a formação de outra estrutura. Isto pode ser devido à presença de carbonato e/ou fase secundária, ou seja, a calcinação em 950 °C por 2 horas para

o composto SCTO não foi suficiente conforme se observa também na curva TG do SCTO (Figura 11).

Figura 15. Ampliação da Figura 14 para análise dos picos 400 e 422.



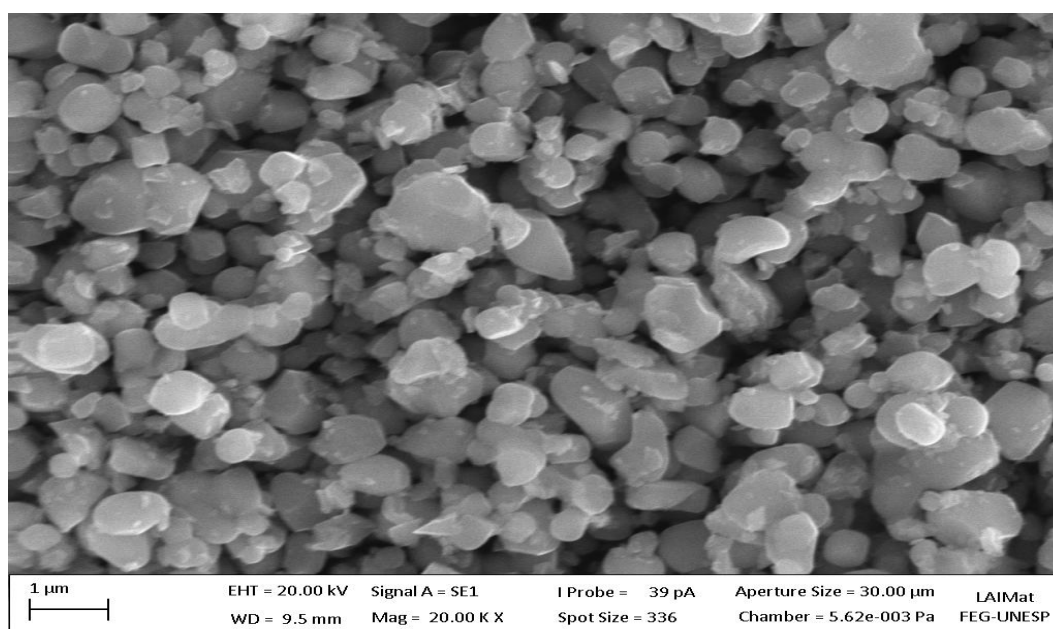
(Fonte: Luiz A. Saska Jr, 2013)

Nos picos indexados 400 e 422 há um desdobramento, este desdobramento se refere ao fato que a fase CCTO pode coexistir com outras fases a base de CaO, TiO₂ e CuO. Na amostra com 100% de substituição do Ca²⁺ pelo Sr²⁺ aparecem picos adicionais correspondente a fase Sr_{0,96}Ca_{0,04}Cu₃Ti₄O₁₂.

5.4. MEV e EDS

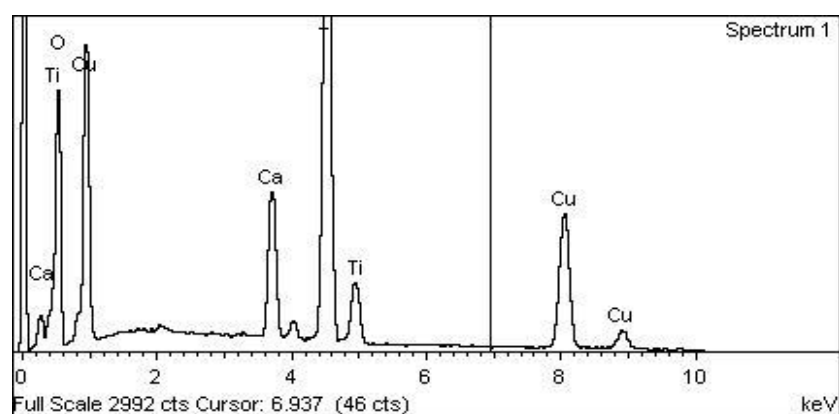
Para caracterizar a morfologia e a composição elementar dos pós cerâmicos foram utilizadas as técnicas de MEV e de EDS. A seguir segue as micrografias realizadas por MEV (Figuras 15, 17, 19, 21, 23 e 25) seguida das análises qualitativas por EDS (Figuras 16, 18, 20, 22, 24 e 26) de cada composição e uma tabela comparativa (Tabela 2 e 3) entre os elementos e suas respectivas proporções em massa e volume atômico.

Figura 16. Micrografia referente ao CCTO (Ampliação 20000x).



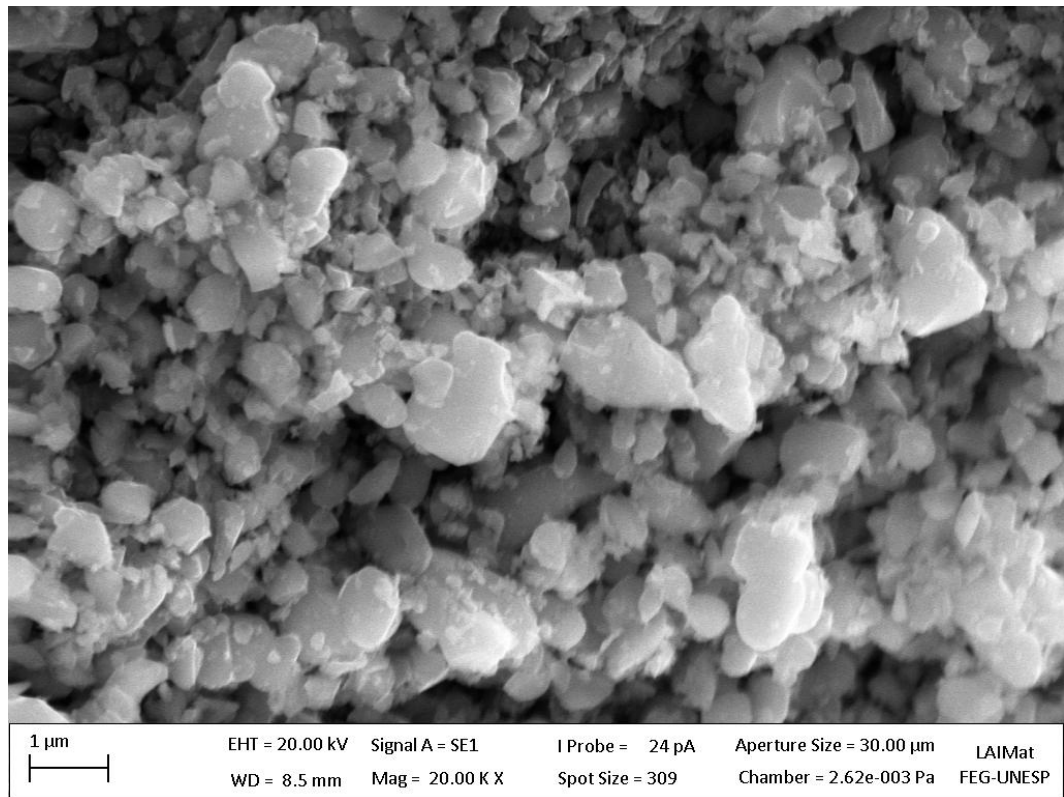
(Fonte: Luiz A. Saska Jr, 2013).

Figura 17. Espectro do EDS referente ao CCTO.



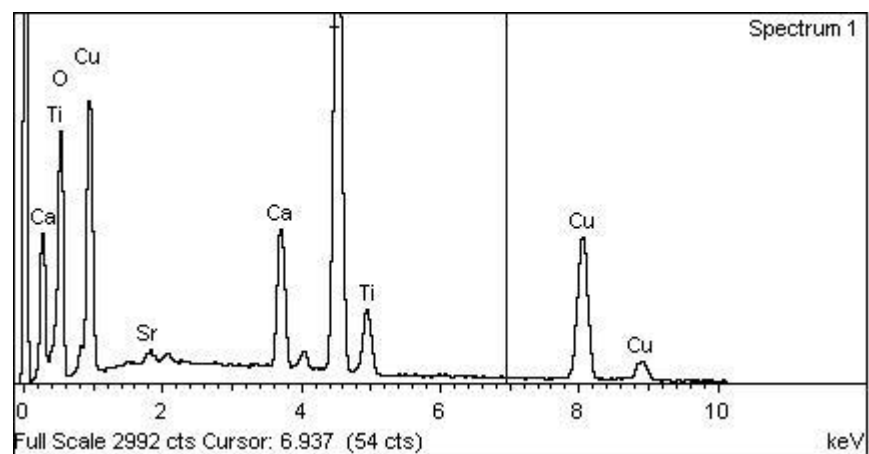
(Fonte: Luiz A. Saska Jr, 2013).

Figura 18. Micrografia referente ao CCTO modificado com 5% de Sr (Ampliação 20000x).



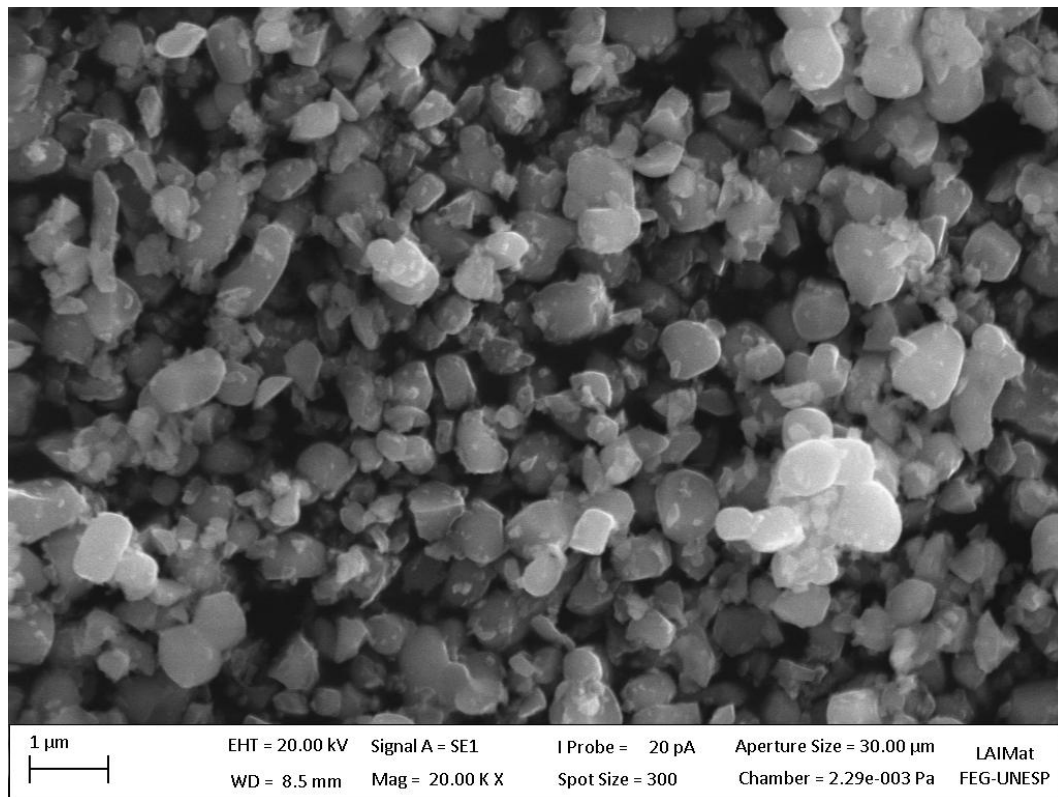
(Fonte: Luiz A. Saska Jr, 2013).

Figura 19. Espectro do EDS referente ao CCTO modificado com 5% de Sr.



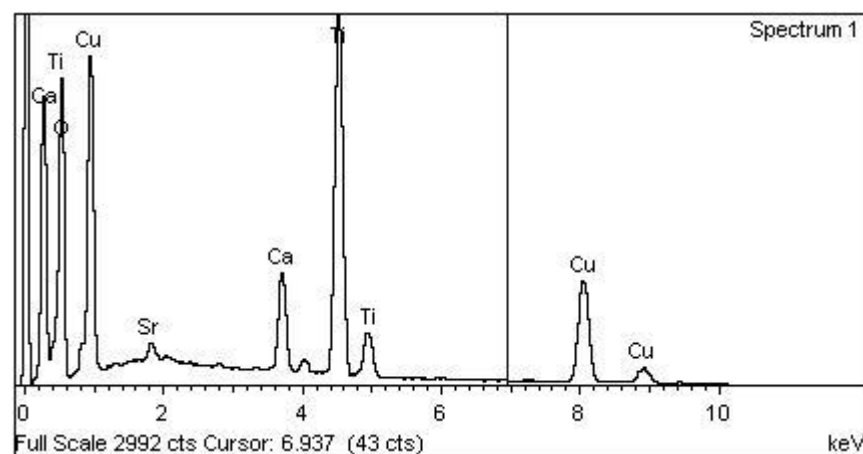
(Fonte: Luiz A. Saska Jr, 2013).

Figura 20. Micrografia referente ao CCTO modificado com 10% de Sr (Ampliação 20000x).



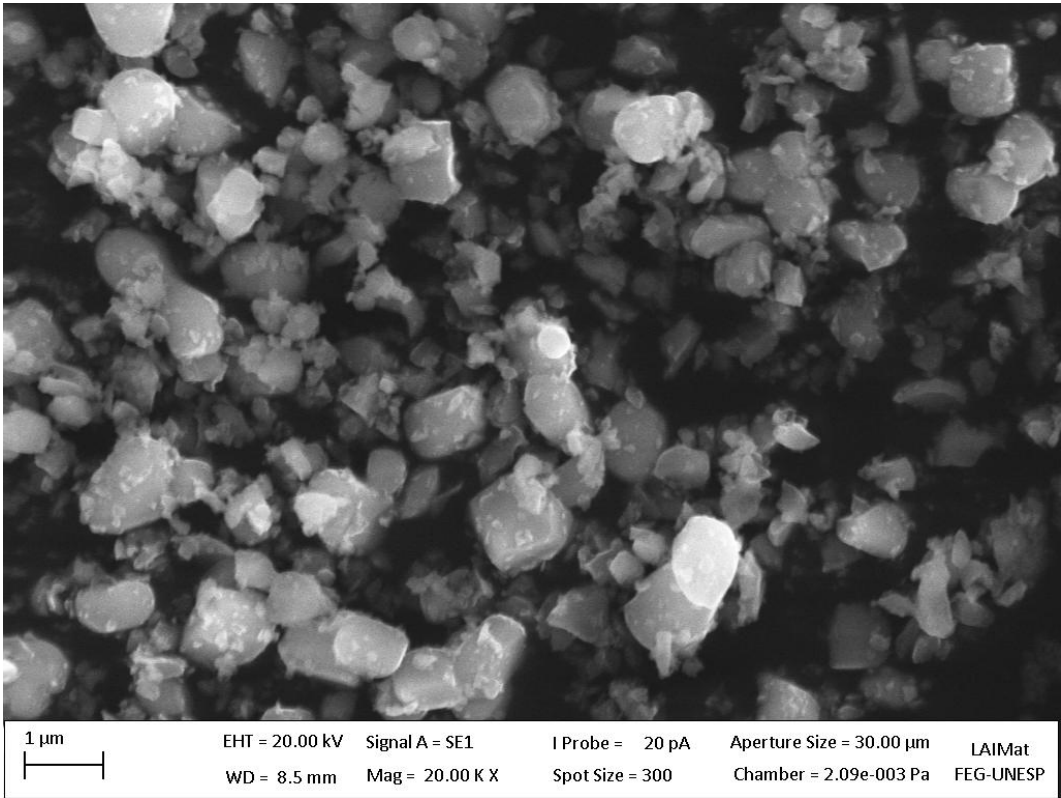
(Fonte: Luiz A. Saska Jr, 2013).

Figura 21. Espectro do EDS referente ao CCTO modificado com 10% de Sr.



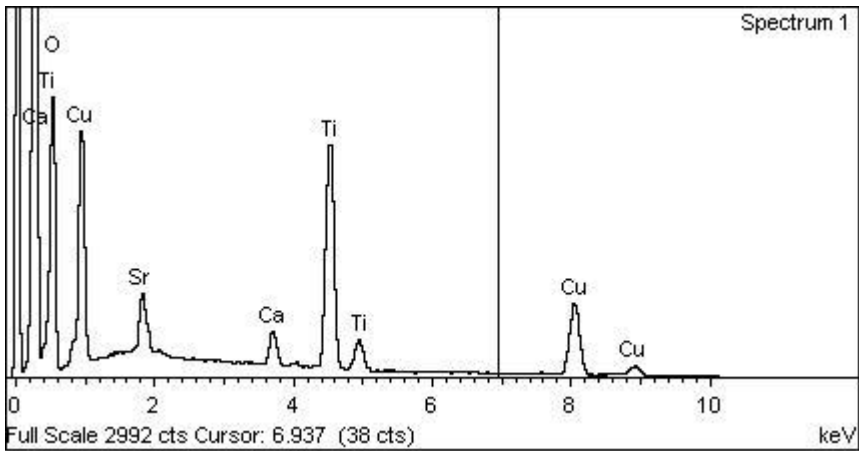
(Fonte: Luiz A. Saska Jr, 2013).

Figura 22. Micrografia referente ao CCTO modificado com 50% de Sr (Ampliação 20000x).



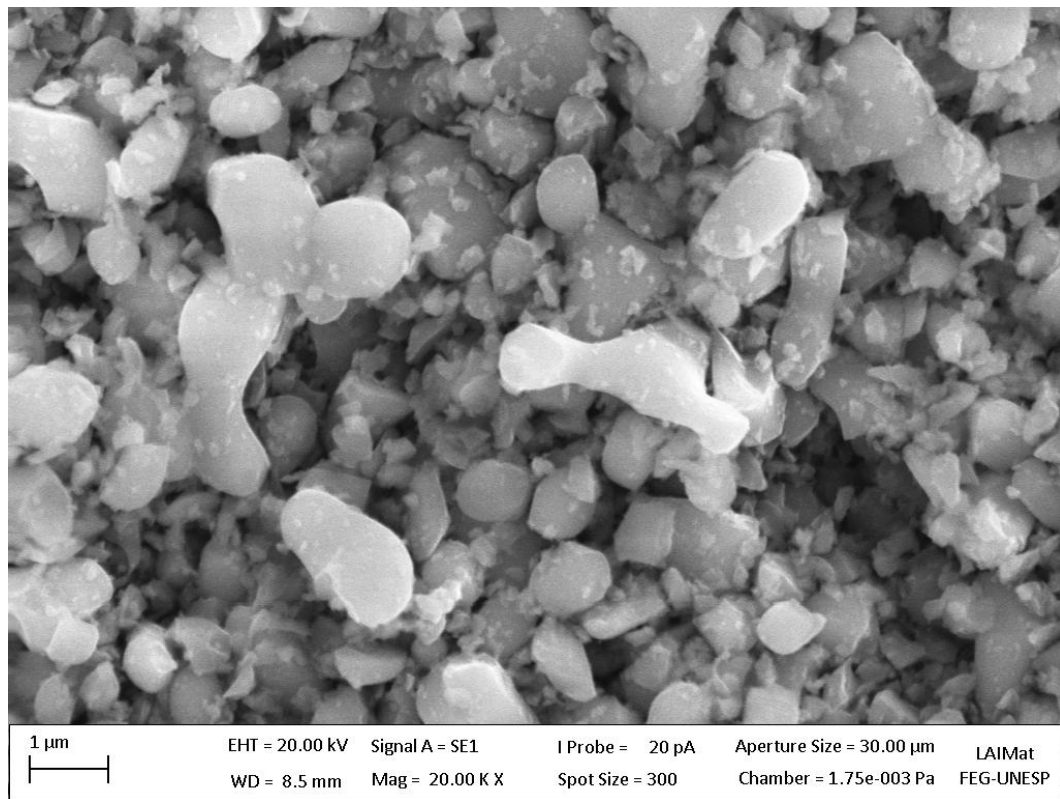
(Fonte: Luiz A. Saska Jr, 2013).

Figura 23. Espectro do EDS referente ao CCTO modificado com 50% de Sr.



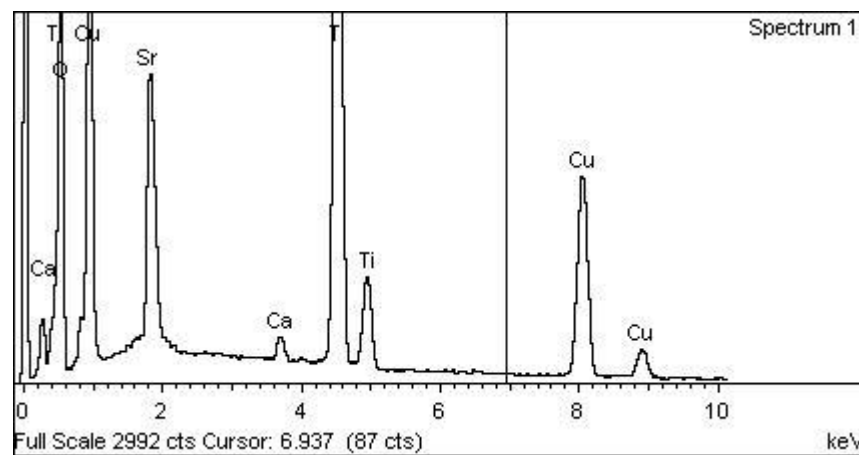
(Fonte: Luiz A. Saska Jr, 2013).

Figura 24. Micrografia referente ao CCTO modificado com 90% de Sr (Ampliação 20000x)



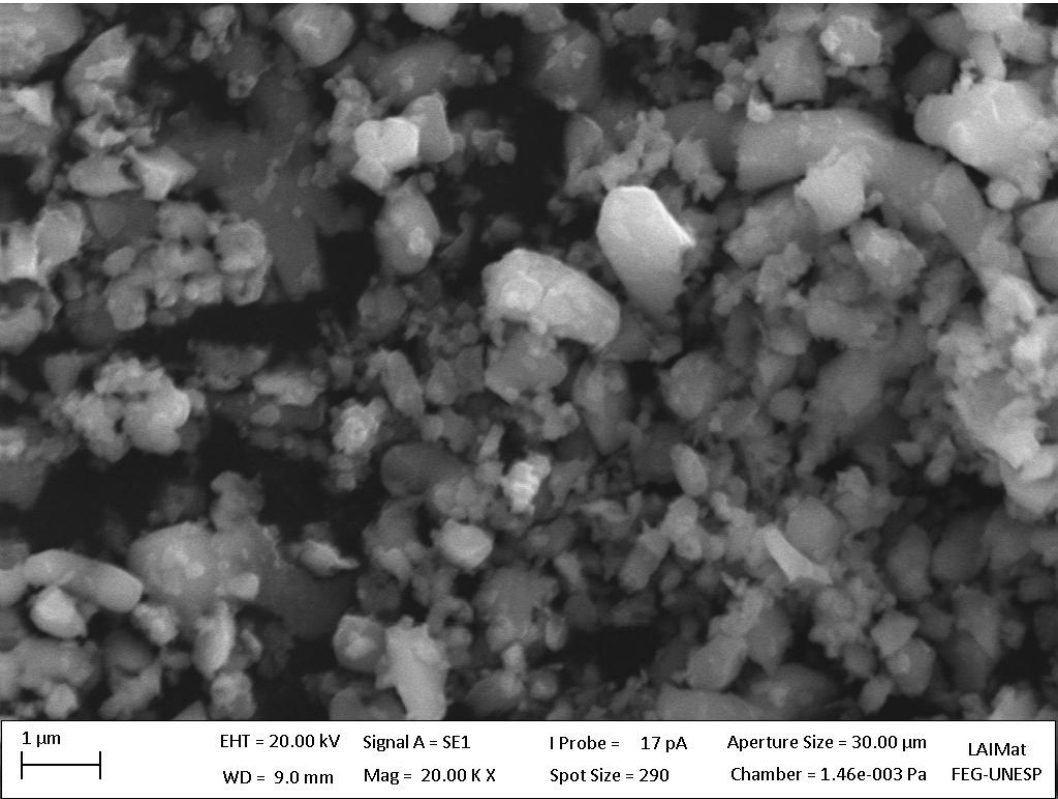
(Fonte: Luiz A. Saska Jr, 2013).

Figura 25. Espectro do EDS referente ao CCTO modificado com 90% de Sr.



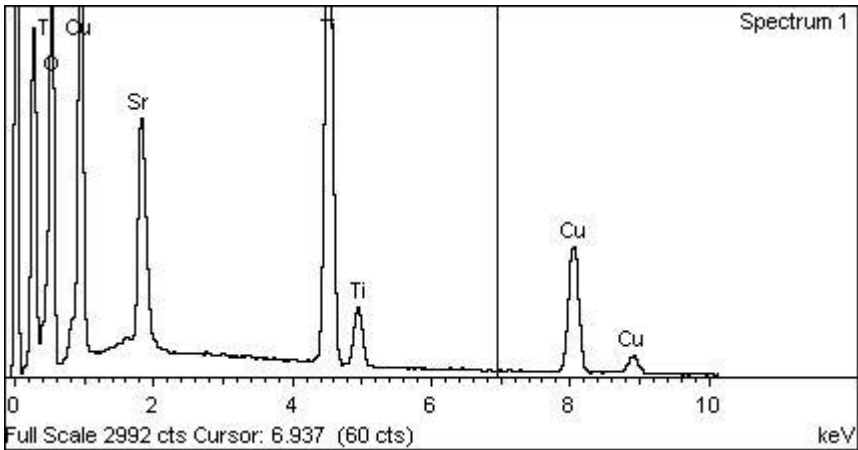
(Fonte: Luiz A. Saska Jr, 2013).

Figura 26. Micrografia referente ao SCTO (Ampliação 20000x).



(Fonte: Luiz A. Saska Jr, 2013).

Figura 27. Espectro do EDS referente ao SCTO.



(Fonte: Luiz A. Saska Jr, 2013).

Tabela 2. Comparação das proporções de porcentagem de massa das composições.

	%w				
	Ca	Sr	Cu	Ti	O
CCTO	5,39	-	26,92	26,31	41,38
CCTO 5% Sr	4,97	0,63	27,87	26,60	39,94
CCTO 10% Sr	4,09	1,30	23,63	22,52	48,46
CCTO 50% Sr	1,90	5,37	21,26	19,15	52,31
CCTO 90% Sr	0,57	10,70	24,99	24,93	38,81
SCTO	-	11,59	21,42	21,67	45,32

(Fonte: Luiz A. Saska Jr, 2013)

Tabela 3. Comparação das proporções de porcentagem atômica das composições.

	%at				
	Ca	Sr	Cu	Ti	O
CCTO	3,64	-	11,47	14,87	70,02
CCTO 5% Sr	3,42	0,20	12,11	15,33	68,94
CCTO 10% Sr	2,56	0,37	9,33	11,79	75,96
CCTO 50% Sr	1,16	1,49	8,14	9,72	79,50
CCTO 90% Sr	0,41	3,51	11,31	14,97	69,79
SCTO	-	3,52	8,98	12,05	75,45

(Fonte: Luiz A. Saska Jr, 2013)

Perante as análises morfológicas das micrografias, pode-se afirmar que a morfologia das composições não se altera, correspondendo a pós com morfologia aproximadamente esféricas com formação de alguns aglomerados. Na Figura 23 pode-se observar a formação de pescoços entre partículas levando a conclusão que a etapa de moagem após a calcinação não foi eficiente.

Das análises qualitativas por EDS, pode-se observar que com o aumento da substituição de Ca^{2+} pelo Sr^{2+} , houve um aumento significativo do estrôncio e decaimento do cálcio, como já havia de ser esperado. A seguir segue a Tabela 4 que compara as equações estequiométricas referente às análises por EDS.

Tabela 4. Equações estequiométricas referente às composições.

	Equação Estequiométrica
CCTO	$\text{Ca}_1\text{Cu}_{3,15}\text{Ti}_{4,08}\text{O}_{19,24}$
CCTO 5% Sr	$\text{Ca}_{0,945}\text{Sr}_{0,055}\text{Cu}_{3,34}\text{Ti}_{4,23}\text{O}_{19,04}$
CCTO 10% Sr	$\text{Ca}_{0,874}\text{Sr}_{0,126}\text{Cu}_{3,18}\text{Ti}_{4,02}\text{O}_{25,92}$
CCTO 50% Sr	$\text{Ca}_{0,438}\text{Sr}_{0,562}\text{Cu}_{3,07}\text{Ti}_{3,67}\text{O}_{30}$
CCTO 90% Sr	$\text{Ca}_{0,105}\text{Sr}_{0,895}\text{Cu}_{2,88}\text{Ti}_{3,82}\text{O}_{17,80}$
SCTO	$\text{Sr}_1\text{Cu}_{2,55}\text{Ti}_{3,42}\text{O}_{21,43}$

(Fonte: Luiz A. Saska Jr, 2013)

Em relação às equações estequiométricas arranjadas por cálculos obtido dos resultados das análises qualitativas por EDS, pode-se afirmar que a substituição foi efetiva uma vez que os índices estequiométricos estão coerentes e próximos do teórico. Os índices do oxigênio estão destoantes devido a que a técnica de EDS não é apropriada para detectar elementos leves.

6. CONCLUSÃO

Nas análises das curvas TG-DTG foi possível afirmar que a perda de massa é referente aos carbonatos empregados e que a temperatura ideal para a calcinação foi de 950°C para o CCTO e as demais composições. Mediante as análises do DRX pode-se concluir que os planos cristalinos presentes nas composições são de fato os planos cristalinos da estrutura perovskita, exceto para as composições acima de 50 % de Sr onde há a mistura de fases. A composição com 100% de Sr (SCTO) precisa de uma maior temperatura para a calcinação, pois, a análise do DRX do SCTO possui fases secundárias, sendo estes provocados pelos carbonatos ainda presentes na amostra.

Pode-se verificar pelas micrografias usando a técnica MEV que os pós são constituídos de partículas aproximadamente esféricas e bastante finas devido à energia envolvida na etapa de moagem, sendo que para elevadas porcentagens de substituição do Ca^{2+} pelo Sr^{2+} há evidência de partículas ainda formando pescoços. As análises estequiométricas qualitativas com EDS foram próximas das estequiometrias teóricas propostas, exceto para o oxigênio devido a que é um elemento leve cujo valor real não é detectável usando a técnica de EDS.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

- Conformação dos corpos de prova na forma de discos mediante prensagem uniaxial;
- Realização de novas medidas de dilatometria com os pós já calcinados para determinar as diferentes temperaturas de sinterização;
- Sinterização dos pós cerâmicos conformados em forno tubular e atmosfera de ar;
- Caracterização estrutural e micro estrutural por meio de DRX e MEV-EDS das cerâmicas sinterizadas;
- Caracterização elétrica por meio de medidas de corrente-tensão (I - V) e espectroscopia de impedância.

REFERÊNCIAS

BUENO, P.R., OLIVEIRA, M. M., CASSIA-SANTOS, M. R., LONGO, E., TEBCHERANI, S. M., VARELA, J. A. “Varistores à base de SnO_2 : estado da arte e perspectivas”. Cerâmica, vol.46, no. 299. São Paulo, 2000.

CAMINHA, A. C., "Introdução à Proteção dos Sistemas Elétricos", Ed. Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1977.

CARMO, J. R. “Síntese, caracterização microestrutural e elétrica de compostos cerâmicos à base de soluções sólidas de titanato de estôncio, titanato de cálcio e óxido de ferro”. Tese de Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

CARVALHO, E., BERTOLETE, M., MACHADO, I. F., MUCCILLO, E. N. S. “Caracterização da perovskita $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ consolidada por sinterização assistida por campo elétrico”. 2013.

CASSIA-SANTOS, M. R., SOUSA, V. C., OLIVEIRA, M. M. , BUENO, P. R., BACELAR, W. K., ORLANDI, M. O., BARRADO, C. M., GOMES, J. W., LONGO, E., LEITE, E. R., VARELA, J. A. “ SnO_2 and TiO_2 based electronic ceramics”. 2001.

CHIH-MING, W. et al. “Processing and properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics”. Journal of Physics and Chemistry of Solids 69. 2008.

CHUNG, S.Y.; KIM, I.D.; KANG, S.J., “Strong nonlinear current-voltage behaviour in perovskite-derivate calcium copper titanate. Nature Materials”. v. 3, p. 774-778, 2004.

CHUN-HONG, M., PENG, L., YING H., JIAN-PING Z., HUAI-WU Z. “An effective method to decrease dielectric loss of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics”. Journal of Alloys and Compounds, 2009.

CLARKE, D. R., “Varistor Ceramics”, J. Am. Ceram. Soc., V.82, N.3, PP. 485-502, 1999.

DIAS, M. C. F. “Sinterização, microestrutura e condutividade elétrica da céria-gadolínia com adições de SrO , TiO_2 e SrTiO_3 ”. Tese de Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

DIENEL, H. F., “Silicon Carbide Varistors: Properties and Construction,” Bell Lab. Rec., 34, pp. 407–11, 1956.

FANG, T. T., SHIAU, H.K. “Mechanism for developing the boundary barrier layers of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ”. J. Am. Ceram. Soc. 87. 2004.

FANG, T. T.; LIU, C. P. “Evidence of the internal domains for inducing the anomalously high dielectric constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ”. Chemistry of Materials, v. 17, p. 5167-5171, 2005.

FÉLIX, A. A. “Propriedades multifuncionais do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: estudo dos mecanismos e suas aplicações”. Tese de Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais. Universidade Estadual Paulista. Araraquara. 2013.

FURTADO, J.G.M. “Correlações entre fenômenos de grão e de contornos de grão e o desempenho de cerâmicas varistoras”. Tese de doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2005.

JIN, S., XIA, H., ZHANG, Y. “Effect of La-doping on the properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ dielectric ceramics”. *Ceram. Int.* 35. 2009.

JUNTAPAM, J. et al. “High permittivity, low dielectric loss, and high electrostatic potential barrier in $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics”. *Materials Letters*, 2012.

KIM, I. D.; ROTHCHILD, A.; HYODO, T.; TULLER, H. L. Microsphere templating as means of enhancing surface activity and gas sensitivity of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ films. *Nano Letters*, v. 6, n. 2, p. 193-198, 2006.

KUTTY, T. R. N., NAG, A. “Role of interface states associated with transitional nanophase precipitates in the photoluminescence enhancement of $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Al}^{3+}$ ”. *Journal of Materials Chemistry*.

LAGRANGE, A., “Present and Future of Zinc Oxide Varistors” In: *Electronic Ceramics*, edited by STEELE, B. C. H., Elsevier Applied Science, London, UK, pp. 1-27, 1991.

LI, J.; LUO, S.; ALIM, M.A. “The role of TiO_2 powder on the SrTiO_3 -based synthesized varistor materials”. *Materials Letters*. v. 60, p.720-724, 2006.

MURAKAMI, F. S., RODRIGUES, P. O., CAMPOS, C. M. T., SILVA, M. A. S. “Physicochemical study of CaCO_3 from egg shells”. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, 27(3): 658-662, jul.-set. 2007.

PATRA, S. “Synthesis and characterization of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and lanthanum doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ by auto-combustion technique”. Thesis submitted in the partial fulfillment of the requirement for the degree of Master of Technology in Ceramic Engineering. Department of Ceramic Engineering National Institute of Technology, Rourkela, 2009.

PIANARO, S. A. et al. “A new SnO_2 -based varistor system”. *Journal of Materials Science Letters*, v. 14, p. 692-694, 1995.

RAMÍREZ, M.A. “Análise dos mecanismos de degradação em varistores à base de ZnO e SnO_2 ”. Tese de doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

RUBIA, M. A., et al. “Dielectric behaviour of Hf-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics obtained by conventional synthesis and reactive sintering”. *Journal of the European Ceramic Society* 32, 2012.

SCHMIDT, R., SINCLAIR, D. C. “Anomalous Increase of Dielectric Permittivity in Sr-Doped CCTO Ceramics $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0,2$)”. *Chemistry of Materials Communication*, 2010.

SU, W.B. et al. “Novel TiO_2 - WO_3 varistor system”. *Materials Science and Engineering B*. v. 99, p. 461- 464, 2003.

SUBRAMANIAN, M. A. et al. "High dielectric constant in $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ phases". Journal of solid state chemistry, V. 151, N. 2, P. 323-325, 2000.

TARARAM, R. "Influência dos defeitos cristalinos nas propriedades dielétricas e não-ôhmicas do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO)". Tese de Doutorado em Química. Universidade Estadual Paulista. Araraquara. 2010.

WEBER, I. T., LEITE, E. R., LONGO, E., VARELA J. A. "Desenvolvimento de sensores para gás à base de SnO_2 nanoestruturado: influência da microestrutura no desempenho do sensor".

YAN, M. F.; RHOPES, W.W., "Preparation and properties of TiO_2 varistors". Applied Physics Letters. v. 40[6], p. 536-537, 1982.

YANG, J. et al. "The electrode/sample contact effects on the dielectric properties of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic". Materials Letters, V. 59, P. 3990-3993, 2005.

YIN, W. S., HASSAN, J., HASHIM, M., SEE, A. "Development of dielectric material $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ". Solid State and Technology, Vol. 6, No 1, 2008.