

Obtenção de $BaTiO_3$ livre de resíduos de carbonato de bário pelo método dos precursores poliméricos

(Obtention of carbonate-free $BaTiO_3$ by the polymeric precursor method)

S. L. M. Brito, D. Gouvêa

Laboratório de Processos Cerâmicos - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de S. Paulo, Av. Prof. Mello Moraes 2463, S. Paulo, SP, 05508-900
silvio.miranda@usp.br, dgouvea@usp.br

Resumo

Um dos desafios na preparação de titanato de bário nanométrico é a completa reação dos precursores para a obtenção da fase tetragonal. O método dos precursores poliméricos se mostra bastante eficiente para este fim. Contudo, devido à grande concentração de carbono presente na resina e a grande estabilidade termodinâmica do carbonato de bário, muitas vezes leva a formação de fases intermediárias que necessitam de maiores tempos e temperaturas acima de 900 °C para a obtenção da fase desejada sem resíduos. Além disso, carbonatos podem ser formados na superfície dos pós de $BaTiO_3$ modificando as condições de dispersão em água e do PIE. O objetivo deste trabalho é estabelecer procedimentos de obtenção de $BaTiO_3$ nanométrico através do método Pechini sem carbonatos contaminantes. Um estudo detalhado da química de superfície através de medidas de potencial zeta demonstrou que é possível obter pós nanométricos livres de carbonato de bário pela lavagem dos pós com ácido nítrico.

Palavras-chave: titanato de bário, Pechini, nanopartículas, descontaminação.

Abstract

One of the challenges in preparing nanoparticles of barium titanate is the complete reaction of the precursors to obtain the tetragonal phase. The polymeric precursor method has been used as an efficient technique for this purpose. However, due to high concentration of carbon in the resin and the high thermodynamic stability of barium carbonate, there is often a formation of intermediate phases that require calcinations time and temperatures above 900 °C to obtain the desired phase with no residual carbonates. Moreover, carbonates can form on the surface of powdered $BaTiO_3$ modifying the conditions of dispersion in water and IEP. The aim of this study was to establish procedures for obtaining nanosized $BaTiO_3$ powder via Pechini method without carbonate contaminants. A detailed study of surface chemistry through zeta potential measurements showed that it is possible to obtain nanometric powders free of barium carbonate by washing the powder with nitric acid solution.

Keywords: barium titanate, Pechini, nanoparticles, decontamination.

INTRODUÇÃO

Estudos vêm sendo realizados utilizando técnicas como análises eletrocinéticas (ESA) e espectroscopia de infravermelho (FTIR) para avaliar as características físico-químicas de superfície de pós cerâmicos nanométricos [1-5]. Tipicamente, óxidos apresentam pouca solubilidade em H_2O [4, 5], mas os grupos superficiais permanecem em equilíbrio com o solvente, podendo-se dissociar e promover a modificação da dupla camada elétrica [4]. Esta atua como uma barreira energética contra o fenômeno de aglomeração, por exemplo. A ionização dos grupos superficiais é função da composição química da superfície e, desta forma, a análise eletrocinética tem se mostrado uma ferramenta muito importante para caracterização de superfície de partículas em meios de dispersão, objetivando verificar a influência de aditivos nos grupos superficiais adsorvidos [3-5].

A físico-química de superfície de um nanopó pode influenciar uma série de fenômenos como o crescimento

de partículas e a sinterização [1, 2, 4, 5], além da dispersão do pó em um meio líquido. No caso do titanato de bário a presença de contaminações de fase residual de carbonato de bário vem sendo bastante estudada principalmente devido à sua grande estabilidade térmica [4]. Foi demonstrada a existência de carbonato residual como contaminante de superfície e também como segunda fase, além de distintas possibilidades para sua eliminação e a influência nas características do pó titanato de bário [4, 5].

A obtenção de pós nanométricos por via química pode ser utilizada para a síntese de titanato de bário, como por exemplo, o método Pechini [4]. Neste método há a formação de um quelato de cátions dissolvidos na forma de sais numa solução aquosa através de um ácido hidroxicarboxílico. A solução do sal no ácido é misturada com um álcool poli-hidroxiado, usualmente etilenoglicol, sob aquecimento (de 70 a 110 °C). Durante um aquecimento moderado posterior, entre 120 e 250 °C, o álcool esterifica as moléculas complexadas e as não-complexadas do ácido carboxílico

gerando água a qual é removida por evaporação. Já que, tanto o ácido como o álcool são polifuncionais, ocorre a formação de uma resina polimérica (poliéster) com os cátions quelados distribuídos homogeneamente e em nível atômico ao longo da estrutura molecular da resina. Esta resina é então pirolizada e o pó calcinado em temperaturas entre 500 e 900 °C no caso do BaTiO₃.

Trabalho anterior [4] demonstra que pós de titanato de bário obtidos pelo método Pechini e calcinados entre 600 e 950 °C apresentam contaminações por carbonato de bário. As análises de FTIR e ESA foram fundamentais para caracterizar a contaminação. O objetivo deste trabalho é complementar este estudo propondo uma forma de eliminar fases parasitas e a contaminação superficial do titanato de bário a partir de tratamentos de lixiviação ácida acompanhada de moagem.

MATERIAIS E MÉTODOS

A preparação do titanato de bário foi feita a partir do método conhecido como método dos precursores poliméricos, que é baseado na patente de Pechini [18]. O trabalho de Pechini propõe uma via de preparação química de óxidos que limita a adição de contra íons inorgânicos e permite a cristalização lenta das partículas bem como o controle do tamanho em níveis nanométricos [1, 2, 10, 12]. Através da técnica do precursor polimérico foi preparado o BaTiO₃ e chamado de Am 0. A proporção molar da mistura Ba : Ti : Ácido Cítrico : Etilenoglicol que originou a resina foi igual a 1:1:4:16. A Tabela I mostra as características principais dos reagentes utilizados na etapa de síntese dos pós.

O procedimento de mistura e a proporção utilizada foram similares à usada anteriormente [4, 13] tendo como principal dificuldade nesta etapa a solubilidade do isopropóxido de titânio. A solubilização total do precursor de Ti foi possível adicionando-se lentamente o precursor ao etileno glicol sob agitação a 90 °C por 30 min, onde se formou uma solução inicialmente translúcida, que começa a ficar turva supostamente com a precipitação de compostos de Ti. Neste momento adicionou-se o ácido cítrico lentamente para dissolução total dos precipitados, originando novamente uma solução translúcida. Finalmente foi adicionado o carbonato de bário sob agitação até a total reação e solubilidade dos mesmos, mantendo agitação por mais 30 min. Obtêm-se assim um líquido amarelado isento de precipitados, que

mantido sob agitação por 2 h a 140 °C leva à polimerização. A resina obtida foi primeiramente pré-calcinada em atmosfera oxidante com fluxo constante de ar natural oriundo de um compressor e taxa reduzida de aquecimento de 2 °C/min [4] seguindo três patamares de 5 h a 200, 300 e 500 °C para decomposição total do polímero. Depois de serem parcialmente desaglomerados em almofariz de ágata, os pós foram calcinados mantendo a mesma taxa de aquecimento de 2 °C/min e tempo de tratamento de 10 h a 600, 800 e 950 °C, no intuito de avaliar a evolução na característica superficial dos pós.

As técnicas de caracterização utilizadas foram: espectroscopia de infravermelho (FT-IR), Thermo-Nicolet Magna 560 com varredura de 400 a 4000 cm⁻¹ (infravermelho médio) e resolução 4 cm⁻¹, análises conduzidas por refletância difusa (DRIFT) para a caracterização das superfícies dos pós sintetizados; potencial zeta (ESA), utilizado para avaliar mudanças de superfície e/ou dissolução com adição de uma solução ácida (HNO₃-2N) e uma solução básica (KOH-2N), equipamento ESA 9800 Matec Applied Sciences, a 25 °C. As amostras sintetizadas foram adicionadas em água deionizada com concentração de sólidos de 2 vol.% e mantidas em moinho de bolas durante 2 h antes da análise; microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscópio FEI Quanta 600 com filamento FEG; análise de área de superfície específica (BET), em um Gemini III 2375 Surface Area Analyzer (Micromeritics), com um tratamento térmico anterior à análise a 250 °C durante 24 h sob pressão de 100 μm de Hg (0,1 torr) em uma unidade VacPrep 061 (Micromeritics) acoplada para a remoção de possíveis espécies adsorvidas na superfície. Para estimar a faixa de tamanho de partículas (D_(MEV)) com as imagens de microscopia foi usado o Software Image Pró Plus 4.0 (MediaCybernetic). Para avaliar a eficiência da lavagem dos pós, em uma primeira etapa foram realizadas lixiviações através da adição de solução ácida de HNO₃ em H₂O-DI (2N) com seqüência de lixiviação e moagem simultânea (LMS) durante 5 h em pHs diferentes.

Baseados em estudo eletrocinético deste pó publicado anteriormente [19], serão apresentados os resultados obtidos para as amostras calcinadas a 600, 800 e 950 °C com o intuito de observar variações na quantidade dos carbonatos residuais dos pós de titanato sintetizados. Para tal foram feitos tratamentos químicos em pH abaixo de 6 para avaliar a dissolução e a descontaminação da superfície do pó por lixiviação ácida com moagem simultânea (LMS).

Tabela I – Principais reagentes utilizados na síntese dos nanopós de BaTiO₃.
[Table I – Raw materials employed in the synthesis of BaTiO₃ nanopowder.]

Nomenclatura	Fórmula	Grau / Pureza	Massa Molecular	Fabricante
Carbonato de bário	BaCO ₃	P. A. / 99%	197,35	VETEC
Isopropóxido de titânio	(Ti(OC ₃ H ₇) ₄)	P. A. / 97%	284,02	ALDRICH
Ácido cítrico anidro	C ₆ H ₈ O ₇	P. A. / 99,5%	192,13	CAAL
Etilenoglicol	C ₂ H ₆ O ₂	P. A. / 99%	62,07	CAAL

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análises de FT-IR dos pós

A Fig. 1 mostra espectros de FT-IR da amostra Am 0 calcinada a 600 °C. Pode-se ressaltar que para lixiviação em pH = 5,0 por 5 h ainda estão presentes os principais picos referentes ao carbonato de bário que se apresentam em: 2450, 1750, 1430 e 1060 cm^{-1} [5, 17], indicando que a lixiviação não foi suficiente para ocorrer a dissolução total do carbonato. Para os tratamentos feitos em pH = 2,0 ou pH = 1,0 nota-se que os picos citados não são mais observados. Nestes valores provavelmente houve a dissolução total dos carbonatos do pó analisado.

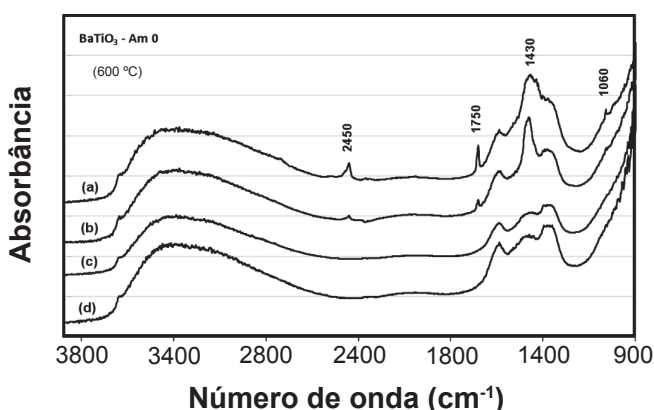


Figura 1: DRIFT da amostra Am 0 calcinada a 600 °C: (a) Sem LMS (b) LMS pH = 5,0 (c) LMS pH = 2,0 (d) LMS pH = 1,0 - (tempo de LMS = 5 h).

[Figure 1: DRIFT spectra of Am 0 sample calcined at 600 °C: (a) without LMS (b) LMS pH = 5.0 (c) LMS pH = 2.0 (d) LMS pH = 1.0 - (time of treatment = 5 h).]

A Fig. 2 mostra os espectros da amostra Am 0 calcinada a 800 °C com tratamentos em pH = 5,0 ou pH = 2,0 durante 5 h. Como se pode ressaltar, em ambas foi possível a total eliminação dos carbonatos, pois os picos não são observados nos espectros de FT-IR.

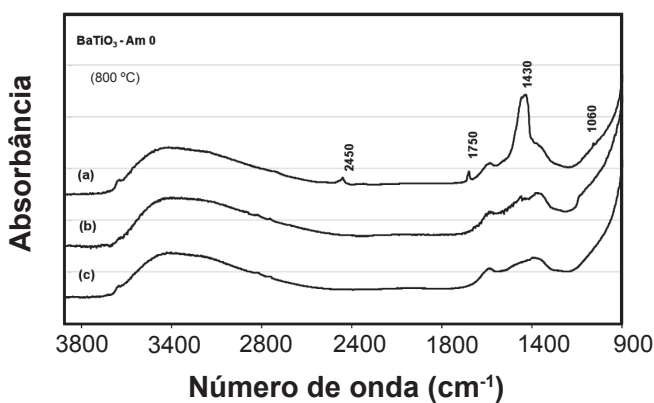


Figura 2: DRIFT da amostra Am 0 calcinada a 800 °C: (a) Sem LMS (b) LMS pH = 5,0 (c) LMS pH = 2,0 - (tempo de LMS = 5 h).

[Figure 2: DRIFT spectra of Am 0 sample calcined at 800 °C: (a) without LMS (b) LMS pH = 5.0 (c) LMS pH = 2.0 - (time of treatment = 5 h).]

Para as calcinações a 800 °C foi possível dissolver a maioria do carbonato com o LMS em pH = 5,0 durante 5 h, o que não ocorre para as calcinadas a 600 °C. Dois fatos aparecem: primeiro é que provavelmente a quantidade de carbonato na amostra calcinada a 800 °C é menor que na calcinada a 600 °C, pois houve o consumo do carbonato para a formação do titanato, o que facilita a total retirada do mesmo devido à sua baixa concentração; o segundo é que a área de superfície específica é menor para a amostra calcinada a 800 °C o que favorece a eliminação dos carbonatos. Neste caso considera-se a hipótese de haver carbonato na superfície dos pós de BaTiO_3 . A técnica de FT-IR tem se mostrado muito eficiente considerando o aspecto de avaliação qualitativa na contaminação dos pós analisados, pois foi possível verificar para todas as composições submetidas à lixiviação alguma alteração no espectro em referência aos picos relacionados ao carbonato de bário.

Na Fig. 3 é enfatizado o efeito das lavagens em pH = 2 nas amostras com diferentes temperaturas de calcinação. Existem mudanças na intensidade dos picos referentes ao carbonato para todas as condições. As intensidades dos picos referentes à absorção devido ao carbonato diminuem com o aumento da temperatura de calcinação, assim como para os picos da H_2O na região de 3600-3350 e 1630 cm^{-1} . Isto demonstra que a técnica de FT-IR é sensível à área de superfície específica do material analisado, ou seja, quanto maior a área de superfície, maior é a quantidade de material adsorvido e mais intenso é o pico. Por isso é difícil avaliar quantitativamente a dissolução do carbonato baseado apenas nesta análise.

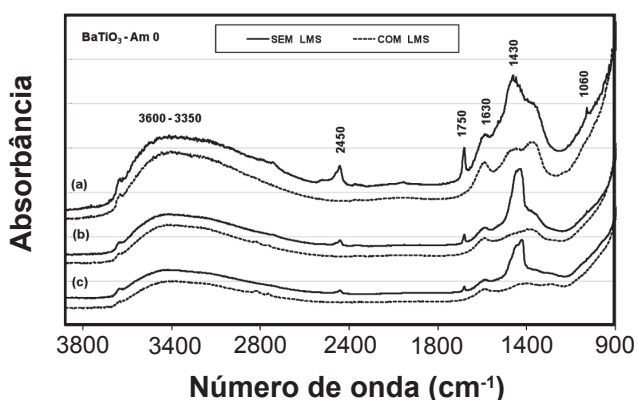


Figura 3: DRIFT da amostra Am 0 calcinada a: (a) 600 °C (b) 800 °C e (c) 950 °C, sem LMS e com LMS em pH = 2,0 - (tempo de LMS = 5 h).

[Figure 3: DRIFT spectra of the Am 0 sample calcined at: (a) 600 °C (b) 800 °C and (c) 950 °C, without LMS and with LMS at pH = 2.0 - (time of treatment = 5 h).]

Pode-se dizer que é possível eliminar o contaminante carbonato do sistema estudado, pois os tratamentos químicos dos pós sintetizados feitos em pH abaixo de 5,0 mostraram boa eficiência. Também foi constatado que o tratamento a pH = 5,0 durante 5 h não foi suficiente para eliminar os carbonatos dos pós calcinados a 600 °C. Porém, em

pH = 2,0 ou pH = 1,0 houve grande eficiência. No entanto, para os pós calcinados a 800 e 950 °C existem indícios que em pH = 5,0 seja possível a eliminação do carbonato com menor tempo, visto que tratamentos de 5 h demonstraram boa eficiência. Tratamentos foram feitos a pH = 5,0 em tempos mais longos para a amostra calcinada a 600 °C. O objetivo foi conseguir a eliminação dos carbonatos em um pó com alta área de superfície específica e verificar se, após a eliminação do carbonato, ocorre novas contaminações no pó com tratamentos térmicos posteriores. Então as amostras calcinadas a 600 °C por 10 h foram submetidas a tratamentos químicos de LMS a pH = 5,0 por 24 h. Posteriormente foram novamente calcinadas a 800 e 950 °C por 5 h sem controle de ambiente.

A Fig. 4 ilustra a modificação da amostra Am 0 com e sem tratamento químico submetida a calcinações posteriores. Os principais picos referentes ao carbonato de 2450, 1750, 1430 e 1060 cm^{-1} estão nas três curvas de calcinação dos pós sem lixiviação. Uma redução na intensidade dos picos de carbonato acompanha a redução da região da H_2O em 3500 cm^{-1} , indicando variação na área de superfície específica. Portanto é difícil quantificar a decomposição térmica parcial do carbonato, porém existem indícios suficientes baseados nos resultados até agora apresentados da decomposição com o aumento da temperatura e com os tratamentos de lixiviação.

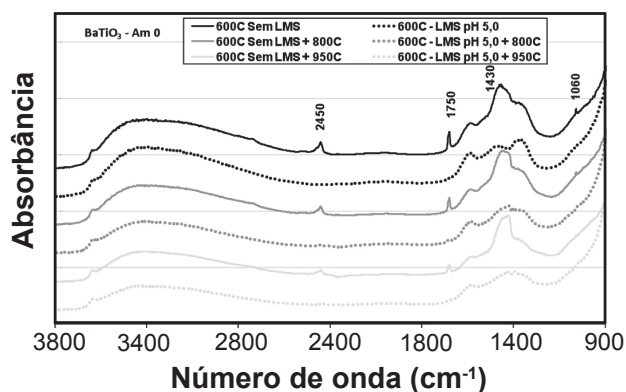


Figura 4: DRIFT da amostra Am 0 calcinada a 600 °C, 800 °C ou 950 °C submetidas a LMS a pH = 5,0 por 24 h comparadas às amostras sem LMS.

[Figure 4: DRIFT spectra of Am 0 sample calcined at 600 °C, 800 °C and 950 °C with LMS at pH = 5.0 for 24 h and compared to samples without LMS.]

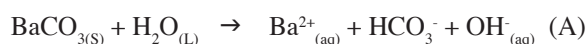
Para as curvas da amostra submetida à lixiviação com posteriores calcinações não foram observados os picos do carbonato indicando que o tratamento a pH = 5,0 durante 24 h teve total eficiência na descontaminação dos pós analisados. As calcinações posteriores ao LMS não apresentaram traços de carbonato e assim acredita-se que não há formação de carbonato depois da lavagem por reação com o CO_2 da atmosfera do forno. Os resultados demonstram que o pó, uma vez eliminado o carbonato, não reabsorvem o CO_2 para geração do carbonato com tratamentos térmicos posteriores.

Análises eletrocinéticas dos pós

Os óxidos cerâmicos de alta pureza têm um ponto isoeletrico (PIE) bem definido e pequenas variações de unidades de pH inicial do pó em água são considerados normais, já que existe a possibilidade de haver segregação de impurezas ou adsorção de gases. O PIE de um óxido é um importante parâmetro a ser determinado, pois neste pH a aglomeração da dispersão é esperada e as forças atuantes são as forças de curta distância, tipo van der Waals [5]. Ao mesmo tempo, o PIE define a estratégia de dispersão de um pó cerâmico. No caso do BaTiO_3 os valores de PIE reportados na literatura são muito distintos. Alguns trabalhos indicam que o PIE é ácido em pH = 4,3 [5] ou em pH = 4,7 [5], outros indicam como básico (pH ~ 10,0) [5, 6]. Isto ocorre provavelmente devido às mudanças na estequiometria, onde o TiO_2 tem um PIE ácido e o BaCO_3 ou BaO tem PIE básicos. No entanto, foram reportadas evidências experimentais de que o PIE do BaTiO_3 com extrapolação para zero de contaminação de BaCO_3 é igual a 6,5 [5].

A Fig. 5 mostra a curva de mobilidade eletroforética dinâmica (μ_d) em função do pH para um pó calcinado a 600 °C por 10 h e o mesmo submetido à lixiviação a pH = 2,0 por 5 h. O pH inicial para a amostra calcinada a 600 °C foi de aproximadamente 10 e não foi encontrado nenhum ponto isoeletrico. Visto que a mobilidade é positiva em toda faixa de pH, que é uma característica da adsorção específica de cátions, pode-se supor que provavelmente o Ba^{2+} esteja envolvido na mudança da mobilidade e do ponto isoeletrico. O aumento da concentração de CO_3^{2-} tem efeito no aumento do pH, isto explica os altos valores de pH inicial dos pós em H_2O [29].

A reação de hidrólise do BaCO_3 pode ser descrita como:



Considerando então que o BaCO_3 é pouco solúvel em

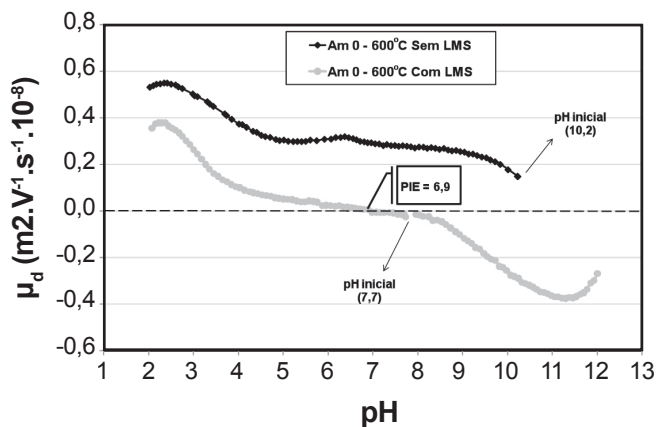


Figura 5: Mobilidade eletroforética dinâmica (μ_d) durante a titulação potenciométrica da amostra Am 0 calcinada a 600 °C (10 h), sem LMS e com LMS em pH = 2,0 (5 h).

[Figure 5: Dynamic electrophoretic mobility (μ_d) during potentiometric titration of the Am 0 sample calcined at 600 °C (10 h), without LMS and with LMS at pH = 2.0 (5 h).]

água (~20 mg/dm³) e tem um aumento na solubilidade com a redução do pH [29], é possível dizer que o elevado valor de pH inicial do pó sem tratamento químico pode ser explicado pela quantidade de carbonato de bário residual presente no material. Esta deve ter duas origens, ou seja, tanto em uma segunda fase [19] como de carbonatos adsorvidos na superfície. A possibilidade de existir grande parte do carbonato na forma de espécies adsorvidas pôde ser verificada nas amostras calcinadas a 950 °C [19]. Neste caso foi mostrado que a fase cristalina residual de BaCO₃ é imperceptível nas análises de DRX e nas observações da microestrutura por microscopia, mas ainda existem espécies carbonatadas observadas pelas análises DRIFT [19]. Os resultados de potencial zeta e condutividade elétrica da dispersão, neste caso, demonstram ainda um forte efeito da dissolução dos carbonatos, que para 950 °C são oriundos somente de superfície. Os pós preparados a 600 °C tem uma elevada ASE e, por isso, uma maior possibilidade de adsorção de carbonatos. Outro fator importante é que o tamanho das partículas de carbonato de bário observadas por microscopia eletrônica (Fig. 6) são bastante maiores que os da fase BaTiO₃. O fator inercial das partículas grandes faz com que o sinal acústico obtido durante as medidas de ESA sejam bastante mais evidentes para as partículas de pequeno tamanho e, assim acredita-se que os resultados apresentados na Fig. 5 sejam principalmente devido às pequenas partículas de BaTiO₃ e que apresenta forte adsorção de carbonatos. Uma vez o carbonato adsorvido ter sido dissolvido pela ação da solução ácida, a superfície apresenta características completamente diferentes como observado na Fig. 5, e onde se pode considerar uma superfície “limpa”.

O elevado valor de mobilidade dinâmica provavelmente se deve pelos íons Ba²⁺, produto da dissolução do BaCO₃ como indica a reação de hidrólise (A), que podem estar adsorvidos na superfície do BaTiO₃. Foi reportado que o Ba²⁺ é um íon agente determinante de potencial que adsorve preferencialmente na superfície do BaTiO₃ gerando cargas positivas [29].

Para a amostra com LMS, o pH inicial da dispersão do pó em água foi de 7,7 com a mobilidade próxima de zero, e existe um PIE bem definido em pH igual a 6,9. Esta mudança mostra que há uma diferença representativa entre os dois pós analisados demonstrando suas principais características, onde a amostra sem tratamento químico caracteriza um pó com contaminante, como já verificado anteriormente, e a amostra submetida a tratamento químico, como um pó com características comuns a óxidos cerâmicos puros. Os valores obtidos para este pó com lixiviação são muito próximos aos indicados por López e Riley [29] para o BaTiO₃ sem a presença de contaminantes e apresentando o pH inicial próximo ao PIE. Neste caso com a adição de ácido e base, os íons determinantes de potencial para pH abaixo do PIE são os íons H⁺ com adsorção preferencial gerando cargas positivas e para pH acima do PIE os íons OH⁻ com adsorção gerando cargas negativas.

A partir dos resultados é possível afirmar que os tratamentos de LMS modificam o comportamento dos pós analisados

de forma significativa e que, mesmo os materiais onde a temperatura de queima foi elevada e pouco carbonato livre foi detectado [19], existe uma fração considerável de carbonatos adsorvidos à superfície do pó e que pode ser considerada uma impureza da superfície. Contudo, pode ser devidamente corrigida através de técnicas simples de lixiviação que podem ser adicionadas mesmo em processo de moagem. Por outro lado, a lavagem só pode ser considerada se não afetar propriedades físicas importantes como tamanho de partículas e área de superfície específica ou a estequiometria do pó. Os próximos itens têm o objetivo de verificar a influência da lixiviação nessas características dos pós.

Medidas de área de superfície específica dos pós

Na literatura existe uma carência muito grande de informações da evolução da área de superfície específica em relação a tratamentos químicos, térmicos e moagem de pós de BaTiO₃. Neste item buscou-se dar atenção à evolução da área específica em relação a estas variáveis.

A intenção foi demonstrar qual o efeito que etapas de moagem e lixiviação (pH = 5,0), simultâneas ou não, poderiam ter nas características de um pó calcinado a 600 °C (10 h), e ainda verificar como as partículas evoluem nestes pós tratados ou não com calcinações posteriores a 800 e 950 °C (5 h).

A Tabela II mostra os valores de área de superfície específica S_{BET} para os diferentes pós. Pode-se observar que para as amostras calcinadas a 600 °C existe uma mudança significativa em consequência dos tratamentos. Para os pós sem tratamento, a S_{BET} apresentada foi próxima de 20 m²/g.

Tabela II – Área de superfície específica (S_{BET}) em função da temperatura de calcinação, moagem e lixiviação.

[Table II – Specific surface area for different calcination temperatures, milling and acid washed.]

Área de Superfície Específica (m ² /g)	
600 °C (10 h)	20,2
600 °C (10 h) + MU	29,0
600 °C (10 h) + LA	22,5
600 °C (10 h) + LMS	36,7
600 °C (10 h) + 800 °C (5 h)	10,3
600 °C (10 h) + MU + 800 °C (5 h)	8,1
600 °C (10 h) + LA + 800 °C (5 h)	10,3
600 °C (10 h) + LMS + 800 °C (5 h)	18,7
600 °C (10 h) + 950 °C (5h)	5,2
600 °C (10 h) + MU + 950 °C (5 h)	3,4
600 °C (10 h) + LA + 950 °C (5 h)	4,0
600 °C (10 h) + LMS + 950 °C (5 h)	7,6

Obs.- Os tratamentos foram feitos por 24 h e a lixiviação em pH = 5,0. MU = moagem úmida, LA = lixiviação ácida

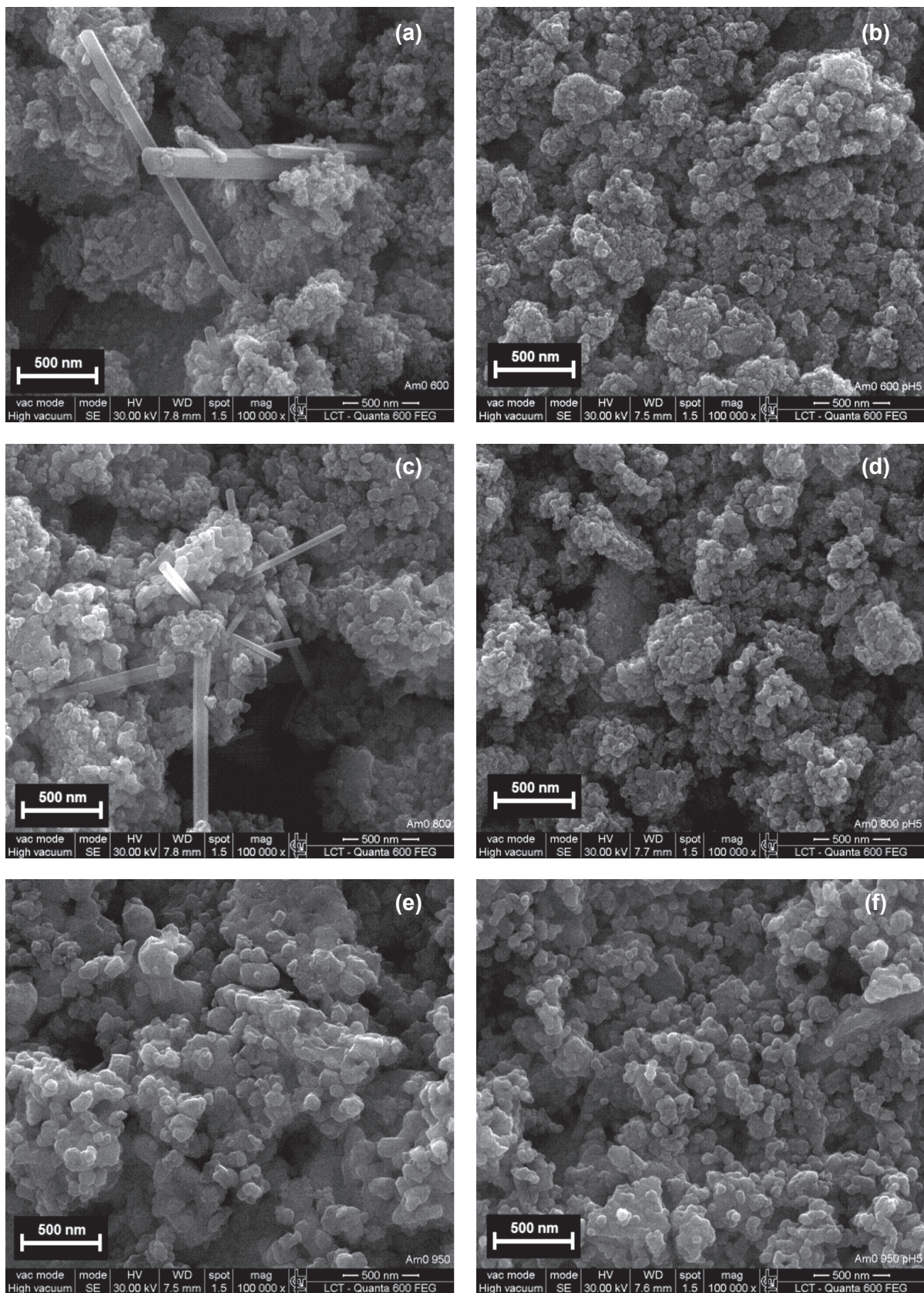


Figura 6: Imagens de MEV das partículas da Am 0 (a) 600 °C c/ MU (b) 600 °C c/ LMS em pH = 5,0 (c) 800 °C c/ MU (d) 600 °C c/ LMS em pH = 5,0 + 800 °C (e) 950 °C c/ MU (f) 600 °C c/ LMS em pH = 5,0 + 950 °C.

[Figure 6: SEM images of the Am 0 particles (a) 600 °C with MU (b) 600 °C with LMS at pH = 5.0 (c) 800 °C with MU (d) 600 °C with LMS at pH = 5.0 + 800 °C (e) 950 °C with MU (f) 600 °C with LMS at pH = 5.0 + 950 °C.]

Para as amostras com tratamentos simultâneos de moagem e lixiviação a área aumentou para aproximadamente 37 m²/g. Ou seja, um aumento de 85% da área inicial. Este aumento significativo deve-se a duas contribuições: etapa de moagem a úmido (MU) onde o pó apresentou um aumento de 45% e etapa de lixiviação ácida (LA) com o qual ocorreu um aumento de 15%.

O aumento da S_{BET} das amostras com os tratamentos simultâneos pode ser explicado principalmente pelo fato da variação feita no pH aumentar a quantidade de íons determinantes de potencial em solução, sejam eles H⁺ ou Ba²⁺ elevando assim o efeito de dispersão das partículas. Este fato tem ligação direta com a moagem, pois quanto maior a dispersão mais eficiente esta será. Além deste fato, o carbonato de bário, que é constituído de partículas grandes (foto da Fig. 6 e da Fig. 7), e por consequência de baixa área de superfície específica, é eliminado através da dissolução e interfere no valor total de S_{BET} medida.

Para as amostras calcinadas a 600 °C tratadas em pH = 5,0 com posteriores calcinações a 800 e 950 °C, houve um pequeno aumento na área de superfície apenas para o pó onde os tratamentos foram simultâneos. Para as amostras onde os tratamentos foram feitos separadamente a área teve tendência a uma pequena queda principalmente para o pó moído.

Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de MEV foram obtidas e para esta avaliação foram utilizadas as amostras calcinadas a 600 °C com MU, e com LMS em pH = 5,0, além de calcinações posteriores a 800 e 950 °C.

A Fig. 5 mostra algumas imagens da amostra Am 0 onde é possível verificar que quando calcinadas a 600 ou 800 °C algumas partículas na forma de bastonetes foram observadas, o que já não ocorre para a amostra tratadas a 950 °C. As partículas na forma de bastonetes também não foram observadas para as amostras submetidas à lixiviação e posteriores calcinações. Estes bastonetes são constituídos de carbonato de bário [17] que ainda não passaram por decomposição. A partir destas imagens é possível afirmar que com o aumento da temperatura de calcinação os bastonetes passam por um processo de decomposição, pois os bastonetes observados para a amostra calcinada a 600 °C sem lixiviação tiveram tendência a diminuir em tamanho para a calcinação feita a 800 °C. Para a calcinação a 950 °C não foram mais observados os bastonetes, entretanto não se pode descartar a possibilidade de que o BaCO₃ esteja presente na forma de particulado cristalizado. Porém, como observado pelas análises de µd, a hipótese que o mesmo possa estar presente na forma de contaminante adsorvido à superfície é válida. Se considerarmos as imagens obtidas para as amostras que passaram por etapa de tratamento químico em meio ácido, e ainda os resultados de FT-IR apresentados

anteriormente, é possível constatar a eficiência da lixiviação na eliminação do carbonato, pois para as três temperaturas de calcinação apresentadas, não foi verificada a presença dos bastonetes. Baseado nos resultados de S_{BET} e MEV apresentados foi possível verificar indícios no crescimento de partículas com o aumento da temperatura de calcinação. A Fig. 7 ilustra algumas imagens da Am 0 com e sem lixiviação para calcinações a 600, 800 e 950 °C e apesar das partículas estarem bastante aglomeradas, é possível confirmar que para temperaturas mais altas existe um aumento de tamanho de partícula para a Am 0. Isto é esperado devido aos processos de crescimento de partículas serem ativados pela temperatura através da difusão.

Tabela III – Tamanho de partícula (D_{MEV}) em função da Temperatura de Calcinação e Lixiviação dos pós.

[Table III – Particle size for different calcination temperatures and acid washes.]

Temperatura (°C)	Preparação	Faixa de tamanho de partícula (nm)
600	Sem LMS	20 a 50
	Com LMS	20 a 40
800	Sem LMS	40 a 80
	Com LMS	30 a 60
950	Sem LMS	80 a 150
	Com LMS	50 a 100

Obs.- Os pós sem lixiviação não passaram por moagem, já os pós com lixiviação foram tratados com moagens e lixiviação simultâneas em moinho de bolas por 24 h.

A Tabela III mostra a faixa de tamanho de partícula observada nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

Determinação da relação Ba:Ti por fluorescência de raios X

A dissolução dos carbonatos pode alterar a estequiometria dos pós, visto que possivelmente há perda de Ba²⁺. Para determinar as mudanças na estequiometria do material sintetizado submetido aos tratamentos de LMS foram feitas análises químicas quantitativas por FRX através de uma curva padrão com referências de pós ultra puros. Foram selecionadas para esta análise duas sequências de lixiviação: a primeira são tratamentos com duração de 5 h em diferentes pHs na amostra Am 0 calcinada a 600 °C; a segunda são tratamentos com duração de 24 h em pH = 5,0 para a amostra Am 0 calcinada em três temperaturas diferentes 600, 800 e 950 °C.

A Tabela IV mostra a variação na relação molar de Ba e Ti na amostra calcinada a 600 °C (primeira sequência) tratada em diferentes pHs. É possível verificar que a alteração na estequiometria é representativa, pois a quantidade de Ba na composição inicial que era de 50% em mol em relação ao Ti diminuiu para 44,4%.

* Rugosidade observada na superfície das partículas se deve ao recobrimento de platina utilizado, que provavelmente foi feito por tempo superior ao necessário.

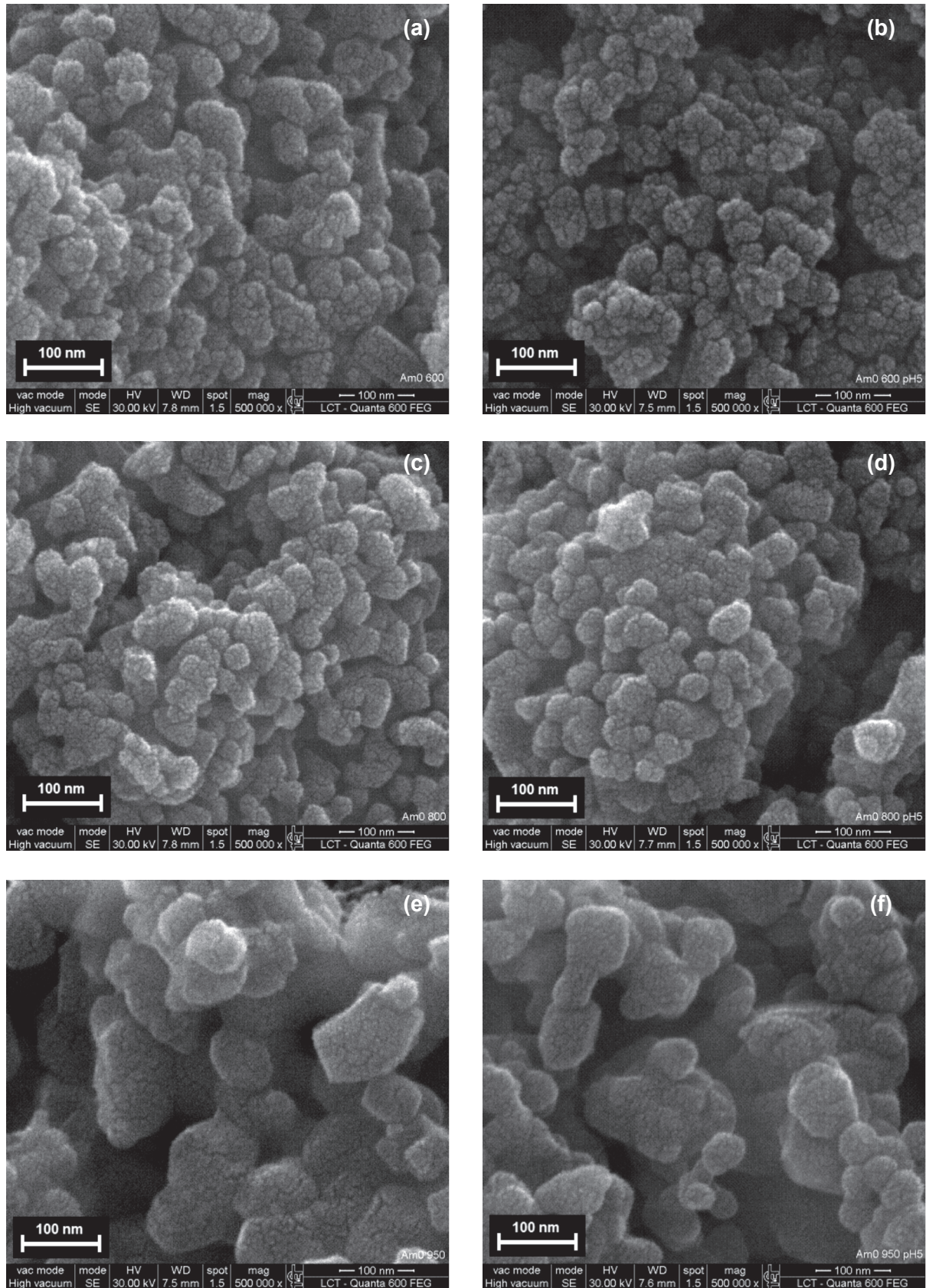


Figura 7: Imagens de MEV das partículas da Am 0 (a) 600 °C c/ MU (b) 600 °C c/ LMS em pH = 5,0 (c) 800 °C c/ MU (d) 600 °C c/ LMS em pH = 5,0 + 800 °C (e) 950 °C c/ MU (f) 600 °C c/ LMS em pH = 5,0 + 950 °C.

[Figure 7: SEM images of the Am 0 particles (a) 600 °C with MU (b) 600 °C with LMS at pH = 5.0 (c) 800 °C with MU (d) 600 °C with LMS at pH = 5.0 + 800 °C (e) 950 °C with MU (f) 600 °C with LMS at pH = 5.0 + 950 °C.]

Tabela IV - Variação na estequiometria da amostra Am 0 calcinada a 600 °C submetida à lixiviação em diferentes pHs (5 h).

[Table IV - Stoichiometric variation of Am 0 sample calcined at 600 °C with LMS at different pHs (5 h).]

	Ba (mol%)	Ti (mol%)	Ba/Ti
600 °C (10 h)	50,0	50,0	1,00
600 °C (10 h) + LMS (pH 5,0)	48,6	51,4	0,95
600 °C (10 h) + LMS (pH 2,0)	47,0	53,0	0,89
600 °C (10 h) + LMS (pH 1,0)	44,4	55,6	0,80

A Fig. 8 ilustra a alteração nas concentrações de Ba e Ti com os tratamentos que a Am 0 foi submetida, e quanto menor o pH de LMS caracteriza maior dissolução de bário.

Os resultados da Tabela V são referentes às amostras calcinadas em três temperaturas distintas e submetidas à lixiviação a pH = 5,0 durante 24 h. O aumento da temperatura de calcinação não teve influência representativa na estequiometria do pó, pois para as três temperaturas de calcinação a quantidade de Ba e Ti foram muito próximas da razão 1:1. Já para as amostras com LMS, houve uma dissolução de bário substancial que foi muito semelhante para os pós calcinados a 600 ou 800 °C e um pouco menor para a amostra calcinada a 950 °C.

Pode-se considerar, a partir destes resultados, que quando existe maior quantidade de carbonato particulado, caso das amostras calcinadas a 600 ou 800 °C (observadas nas imagens de MEV), a dissolução de bário é maior. Para a amostra calcinada a 950 °C onde não foram observadas partículas de carbonato nas micrografias, mas as análises de FT-IR mostraram evidências da presença do mesmo, a dissolução de bário apresentada foi menor e possivelmente

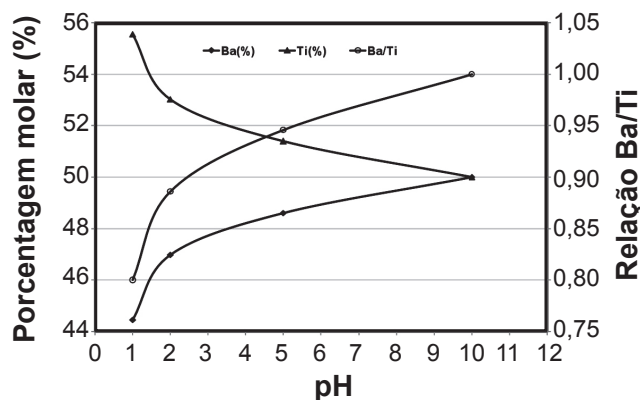


Figura 8: Análise química por FRX da amostra Am 0 submetida a LMS em diferentes pHs (5 h).

[Figure 8: Chemical analysis to XRF of Am 0 sample with LMS at different pHs (5 h).]

Tabela V - Variação na estequiometria da amostra Am 0 calcinada a 600 °C, 800 °C e 950 °C submetidas à lixiviação em pH = 5,0 (24 h).

[Table V - Stoichiometric variation of Am 0 sample calcined at 600 °C, 800 °C e 950 °C with LMS at pH = 5.0 (24 h).]

	Ba (mol%)	Ti (mol%)	Ba/Ti
600 °C (10 h)	50,3	49,7	1,01
600 °C (10 h) + LMS	46,9	53,1	0,88
600 °C (10 h) + 800 °C (5 h)	50,2	49,8	1,01
600 °C (10 h) + LMS + 800 °C (5 h)	46,7	53,3	0,88
600 °C (10 h) + 950 °C (5 h)	50,2	49,8	1,01
600 °C (10 h) + LMS + 950 °C (5 h)	48,3	51,7	0,93

do carbonato de bário formado na superfície das partículas de titanato de bário.

CONCLUSÕES

Os resultados demonstraram que é possível verificar a presença de carbonatos nos pós de titanato de bário obtidos por Pechini utilizando a técnica de FT-IR e que com um procedimento de lixiviação ácida com tempos e pHs controlados, o carbonato pode ser eliminado. Outro dado importante é que não foi verificada a presença de carbonatos em amostras que passaram por descontaminação e depois foram calcinadas em ar natural. A técnica eletroacústica também se mostra importante na caracterização da química de superfície dos pós demonstrando mudanças importantes no ponto isoelétrico do material. Nas análises de área de superfície específica foi possível verificar que existem duas variáveis que podem influenciar no aumento da área com o procedimento de lixiviação com moagem simultânea, pois tanto a lavagem ácida quanto a moagem dos pós fazem com que a área aumente. Então é importante um controle minucioso destas variáveis.

Finalmente foi verificada uma dissolução de Ba que promove uma alteração na estequiometria do titanato de bário. Portanto devem ser feitos trabalhos com o objetivo de balancear a estequiometria do material e verificar suas propriedades.

AGRADECIMENTOS

À Indústria Eletromecânica Balestro Ltda. e à FAPESP pelo financiamento (Proc. 05/53241-9).

REFERÊNCIAS

- [1] R. H. R. Castro, G. J. Pereira, D. Gouvêa, Appl. Surface Sci. **253** (2007) 4581-4585.
- [2] M. D. P. Hidalgo, R. H. R. Castro, A. C. V. Coelho, D.

- Gouvêa, Chem. Mater. **17** (2005) 4149-4153.
- [3] P. J. B. Marcos, D. Gouvêa, Cerâmica **48** (2002) 187-191.
- [4] S. L. M. Brito, D. Gouvêa, R. Ganzella, Cerâmica **53**, 326 (2007) 169-174.
- [5] S. L. M. Brito, D. Gouvêa, R. Ganzella, Cerâmica **51**, 317 (2005) 30-36.
- [6] U. Paik, J-G. Yeo, M-H. Lee, V. A. Hackley, Y-G. Jung, Mater. Res. Bull. **37** (2002) 1623-1631.
- [7] C.-W. Chiang, J.-H. Jean, Mater. Chem. Phys. **80** (2003) 647-655.
- [8] L. Bergström, *Surface chemical characterization of ceramic powders - Surface and colloid chemistry in Advanced Ceramics Processing* (Edited by R. J. Pugh and L. Bergström), New York (USA): Marcel Dekker Inc. (1994) 71-120.
- [9] S. L. M. Brito, P. J. B. Marcos, M. M. Henrique, D. Gouvêa, Cerâmica **53**, 325 (2007) 104-110.
- [10] R. H. R. Castro, S. V. Ushakov, L. Gengembre, D. Gouvêa, A. Navrotsky, Chem. Mater. **18** (2006) 1867-1872.
- [11] R. H. R. Castro, P. J. B. Marcos, E. Sakamoto, D. Gouvêa, J. Mater. Sci. **42** (2007) 6946-6950.
- [12] G. J. Pereira, R. H. R. Castro, D. Z. Florio, E. N. S. Muccillo, D. Gouvêa, Mater. Lett. **59** (2005) 1195-1199.
- [13] A. Ries, A. Z. Simoes, M. Cilense, M. A. Zaghete, J. A. Varela, Mater. Characterization **50** (2003) 217-221.
- [14] C. Hérard, A. Faivre, J. Lemaître, J. Eur. Ceram. Soc. **15** (1995) 135-143.
- [15] C. Hérard, A. Faivre, J. Lemaître, J. Eur. Ceram. Soc. **15** (1995) 145-153.
- [16] D. Voltzke, H.-P. Abicht, J. Woltersdorf, E. Pippel, Mater. Chem. Phys. **73** (2002) 274-280.
- [17] M. C. B. López, G. Fourlaris, B. Rand, F. L. Riley, J. Am. Ceram. Soc. **82** (1999) 1777-1786.
- [18] M. Pechini, *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same from a capacitor*. U. S. Patent. 3330697 (1967).
- [19] S. L. M. Brito, D. Gouvêa, Cerâmica **56**, 339 (2010) 228-236.
- [20] W. S. Cho, E. Hamada, J. Alloys Compnd. **266** (1998) 118-122.
- [21] V. Vinothini, P. Singh, M. Balasubramnian, Ceram. Int. **32** (2006) 99-103.
- [22] P. Durán, F. Capel, J. Tartaj, C. Gutierrez, C. Moure, Solid State Ionics **141-142** (2001) 529-539.
- [23] J. A. Lercher, C. Colombier, H. Noller, J. Chem. Soc. **80** (1984) 949-959.
- [24] J. S. Reed, *Principles of ceramic processing*, 2nd Ed. John Wiley and Sons, New York (1995) 152.
- [25] J. H. Jean, H. R. Wang, J. Am. Soc. **81** (1998) 1589-1599.
- [26] P. Gherardi, E. Matijevic, Colloids Surfaces **32** (1988) 257-274.
- [27] A. W. N. De Laat, W. P. T. Derks, Colloids Surfaces **71**, 2 (1993) 147-153.
- [28] A. W. N. De Laat, G. L. T. Van Den Heuvel, Colloids Surfaces **70**, 2 (1993) 179-187.
- [29] M. C. B. López, B. Rand, F. L. Riley, J. Eur. Ceram. Soc. **20** (2000) 107-118.
- (*Rec. 18/08/2010, Rev. 29/11/2010, Ac. 16/12/2010*)