

Caracterização superficial de nanopartículas de BaTiO₃ preparado pelo método dos precursores poliméricos

(Surface characterization of BaTiO₃ nanoparticles prepared 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

A síntese de nanopartículas e a sua caracterização têm sido a grande mola propulsora do desenvolvimento de materiais nanoestruturados. Pouca atenção tem sido dedicada aos fenômenos físico-químicos relacionados às enormes superfícies intrínsecas destes materiais. Dentre eles, o titanato de bário ocupa uma posição de destaque devido ao seu grande potencial na geração de produtos de alta tecnologia. Neste estudo o BaTiO₃ foi sintetizado pelo método dos precursores poliméricos, que proporciona a geração de nanopartículas de grande uniformidade química. Contudo, o uso de cátions que formam carbonatos de alta estabilidade pode inviabilizar o uso do método. Os pós de titanato de bário preparados apresentaram elevada área de superfície específica, porém com formação de fases parasitas de carbonato de bário e carbonatos adsorvidos na superfície do titanato de bário. O estudo da química de superfície utilizando métodos como espectroscopia de infravermelho e análises eletrocinéticas permitiu a caracterização deste contaminante e demonstraram indícios de condições específicas de dissolução do carbonato de bário, que podem possibilitar a descontaminação do titanato de bário.

Palavras-chave: titanato de bário, nanopartículas, método dos precursores poliméricos, análises eletrocinéticas.

Abstract

The advance in new nanostructured materials technology is promoted by the development of new synthesis and characterization methods. The attention on the enormous specific surface area intrinsically associated to this material family and specifically on the physical-chemistry properties has been underestimated. BaTiO₃ is an important material for producing ferroelectric ceramics and special attention is focused on the large potential offered by the properties of nanoparticles of this oxide. Our work proposes the understanding of the surface properties of BaTiO₃ nanoparticles prepared by the polymeric precursor method. We dedicated a particular attention to the carbonates species formed during the polymeric precursor pyrolysis on the powder surface for which characterization was done by DRIFT and dynamic electrophoretic mobility. The powder synthesis and the structure were investigated by X-ray diffraction, thermal analysis and electron microscopy. The simultaneous analysis by dynamic electrophoretic mobility and DRIFT versus pH carbonated shows that it is possible to eliminate the carbonate species adsorbed onto the powder surface.

Keywords: barium titanate, nanoparticles, polymeric precursor method, electrokinetics analysis.

INTRODUÇÃO

A físico-química de superfície de um pó cerâmico pode ser caracterizada por meio do comportamento eletrocinético da sua dispersão em solventes adequados [1, 2]. Tipicamente pós cerâmicos apresentam pouca solubilidade em H₂O [3, 4], mas os grupos superficiais permanecem em equilíbrio com o solvente promovendo a formação da dupla camada elétrica [5], a qual 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, as análises eletrocinéticas têm se mostrado uma ferramenta muito importante para caracterização de superfície de partículas em meios de dispersão objetivando verificar a influência de aditivos [6-8].

A síntese do BaTiO₃ se dá tradicionalmente via reação

em estado sólido a partir da calcinação de uma mistura de BaCO₃ e TiO₂. Porém, são necessárias temperaturas da ordem de 1000 °C a 1200 °C resultando em particulados com baixa área de superfície específica e tamanho médio de partículas em torno ou acima de 1 µm [9-12].

Para se obter pós nanométricos, métodos via química podem-se utilizados, como por exemplo, o método dos precursores poliméricos [13]. Neste método há a formação de um quelato de cátions misturados (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-hidroxilado (usualmente etilenoglicol) sob aquecimento (de 70 °C a 110 °C). Durante um aquecimento moderado posterior entre 120 °C e 250 °C, o álcool esterifica as moléculas complexadas e as não-complexadas do ácido carboxílico gerando água, que 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 atômicamente ao longo da estrutura molecular da resina. Esta resina é então pirolizada e o pó calcinado em temperaturas entre 500 °C e 900 °C.

A presença de contaminações de fase residual de carbonato de bário vem sendo bastante estudada pela sua estabilidade térmica. Foi demonstrada uma série de caracterizações deste carbonato residual como contaminante de superfície e segunda fase, além de distintas possibilidades para sua eliminação e a influência nas características do pó titanato de bário [14-17].

Neste trabalho utilizou-se principalmente as análises eletrocinéticas, juntamente com as medidas de FT-IR pela técnica DRIFT para o entendimento da decomposição e dissolução do BaCO₃ gerados durante a síntese do titanato de bário por via química derivada do método dos precursores poliméricos e presentes como segunda fase ou ligados à superfície.

MATERIAIS E MÉTODOS

A preparação do titanato de bário foi feita a partir do método já citado e conhecido como método dos precursores poliméricos, que é baseado na patente de Pechini [13]. Este trabalho propõe uma via de preparação química de óxidos que limita a adição de contra íons inorgânicos e permite a cristalização lenta das partículas e o controle do tamanho em níveis nanométricos [7, 18-20]. Por meio da técnica do precursor polimérico foi preparado o BaTiO₃ e chamado Am0. A proporção molar da mistura Ba:Ti:Ácido cítrico:etilenoglicol que originou a resina foi 1:1:4:16. A Tabela I a seguir mostra as características principais dos reagentes utilizados na etapa de síntese dos pós.

O procedimento da mistura e a proporção utilizada foi similar à reportada [21-23], tendo como principal dificuldade nesta etapa a solubilidade do isopropóxido de titânio. A solubilização total do precursor de Ti foi possível adicionando-se lentamente 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 algum composto 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 particulados, 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 [24] 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 para avaliar a continuidade na decomposição e a formação das fases cristalinas, sendo que durante a calcinação foi mantida a mesma taxa de aquecimento de 2 °C/min e tempo de tratamento de 10 h. As temperaturas de tratamento foram 600, 700, 800, 900 e 950 °C, que foram selecionadas por meio dos estudos de análise térmica em um equipamento Setaram Setsys 16 em atmosfera com fluxo de ar sintético 20 mL/min, com taxa de aquecimento 1 °C/min a partir da temperatura ambiente até 500 °C (pirólise) e taxa de aquecimento de 5 °C/min de 500 °C até 1000 °C.

Além da análise térmica, outras técnicas foram utilizadas na caracterização dos pós: difração de raios X (DRX) em difratômetro Philips X'Pert-MPD 1880, com radiação monocromática Cu-K_α (1.5406 Å) e varredura 2θ de 20° a 80° e passo 0,02°, exposição 1 s; microscopia eletrônica de varredura (MEV) com um microscópio FEI Quanta 600 com filamento FEG; microscopia eletrônica de transmissão (MET), com um microscópio JEOL JEM-2100; análise de área de superfície específica (BET), em um Gemini III 2375 Surface Area Analyser (Micromeritics), com tratamento térmico anterior à análise realizado a 250 °C durante 24 h sob pressão 100 μm de Hg (0,1 torr) com uma unidade VacPrep 061 (Micromeritics) acoplada para a remoção de possíveis espécies adsorvidas à superfície; espectroscopia de infravermelho (FT-IR), com um equipamento 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), para avaliar mudanças de superfície e/ou dissolução com adição de um ácido (HNO₃-2N) e uma base (KOH-2N), equipamento ESA 9800 Matec Applied Sciences; acoplado a este equipamento existe um banho termostatizado Tecnal TE-184 com a função de evitar oscilações térmicas garantindo estabilidade em 25 °C. Para

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

Nomenclatura	Fórmula	Grau / Pureza	Massa Molecular	Fabricante
carbonato de bário	BaCO ₃	PA/99%	197,35	VE TEC
isopropóxido de titânio	(Ti(OC ₃ H ₇) ₄)	PA/97%	284,02	ALDRICH
ácido cítrico anidro	C ₆ H ₈ O ₇	PA/99,5%	192,13	CAAL
etilenoglicol	C ₂ H ₆ O ₂	PA/99%	62,07	CAAL

esta análise, as amostras sintetizadas foram adicionadas em água deionizada com concentração de sólidos de 2% em volume e mantidas em moinhos de bolas durante 2 h antes da análise.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise termogravimétrica dos precursores poliméricos

A Fig. 1 mostra a curva de perda de massa da resina polimérica para a amostra Am0 submetida a um tratamento térmico. Pode-se observar uma primeira região entre 30 e 150 °C, que deve estar associada a eliminação da pequena quantidade de água adicionada à resina ao término da síntese e a água formada como produto da reação de condensação durante a síntese. Em ~ 210 °C ocorre uma intensa perda de massa provavelmente associada a pirólise do polímero com liberação de CO₂ que é contínua até 500 °C apresentando pequenos picos a 260, 360 e 460 °C.

A seqüência detalhada de reações em função da faixa de temperatura para decomposição total de um polímero

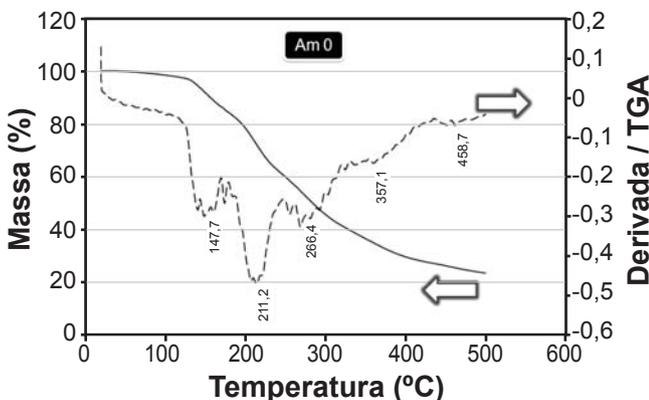
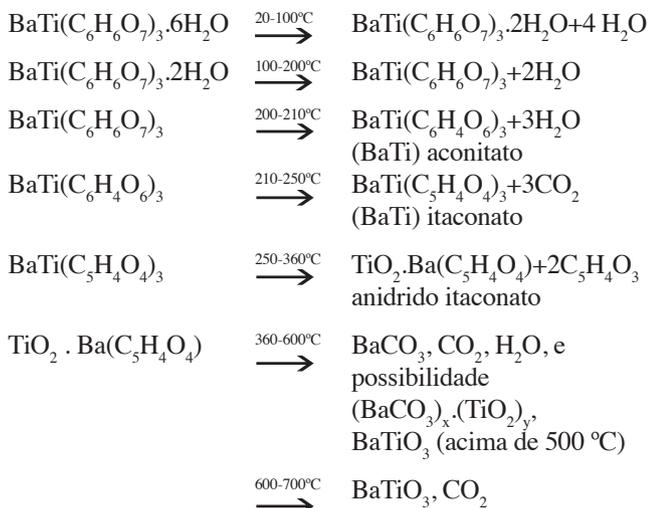


Figura 1: Curvas de análise termogravimétrica da pirólise do precursor polimérico (Am 0 - BaTiO₃).

[Figure 1: Thermogravimetric analysis curves of the polymeric precursor pyrolysis (Am 0 - BaTiO₃).]



formado pelo método dos precursores poliméricos e a formação do BaTiO₃ foi reportada [26]. As reações podem ser vistas a seguir e pode-se observar que seguem o mesmo comportamento apresentado na curva de TG obtida neste trabalho caracterizando bem todas as reações.

Pode-se sugerir a partir destas análises e das observações de outros autores [14, 25] que as reações de decomposição do precursor e a formação do titanato não são concluídas em 500 °C e que existem subprodutos residuais formados e reações de formação que ocorrem acima desta temperatura. Para o melhor entendimento do processo de formação dos titanatos foram feitas ainda análises térmicas termogravimétricas acompanhadas por DSC acima de 500 °C que serão apresentadas na seqüência.

Formação das fases e decomposição de carbonatos acompanhada por TG e DSC

As medidas foram seqüenciais às análises já apresentadas. O objetivo foi complementar os resultados obtidos com as análises de TG para que fosse possível compreender as reações de decomposição dos precursores e formação do titanato de bário sem a interferência da decomposição da resina, e assim obter informações mais detalhadas. As reações discutidas no item anterior mostram que a formação do titanato deve ser continuada acima de 500 °C. A Fig. 2 mostra a perda de massa da amostra acima de 500 °C. Pode-se observar que até ~ 750 °C ainda há perda de massa. Porém acima de 750 °C não existe mais alteração na massa da amostra.

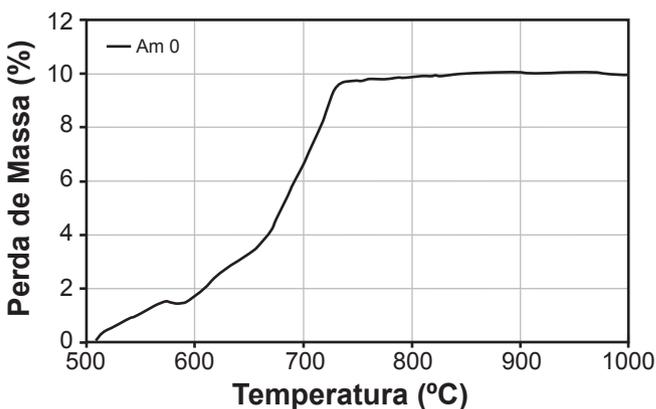


Figura 2: Perda de massa do pó Am0 de 500 a 1000 °C.

[Figure 2: Weight loss of the Am0 powder from 500 to 1000 °C.]

Na Fig. 3 são apresentadas as curvas de DSC destas amostras e acredita-se que o pico exotérmico, que pode ser observado entre 500 e 600 °C refere-se à principal faixa de decomposição do carbonato e formação dos titanatos, como sugerem as reações já observadas [25]. Acima de 600 °C pode-se verificar que ocorre uma nova perda de massa mais acentuada que pode ser vista na Fig. 2, e que deve ser consequência da continuidade da reação do carbonato residual formando titanato.

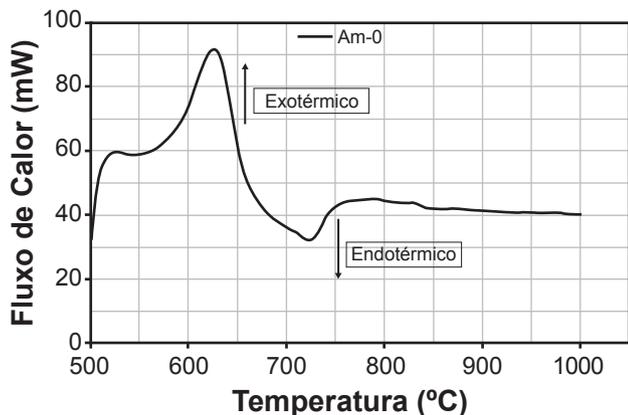


Figura 3: Curva de DSC do pó Am0 de 500 a 1000 °C.
[Figure 3: DSC curve of the Am0 powder from 500 to 1000 °C.]

Análises por difração de raios X

Com o propósito de avaliar a evolução na cristalização do titanato de bário foram feitos tratamentos térmicos de 600 a 950 °C para a amostra Am0 e os difratogramas de raios X dos pós sintetizados podem ser observados na Fig. 4. Os picos identificados são característicos do titanato de bário e pode-se observar um efeito causado pelo aumento da temperatura de calcinação que é o aumento na intensidade das raias de difração, que sugerem um aumento da cristalinidade e do tamanho de cristalito para temperaturas mais altas de calcinação.

Outro fator observado foi que alguns picos de

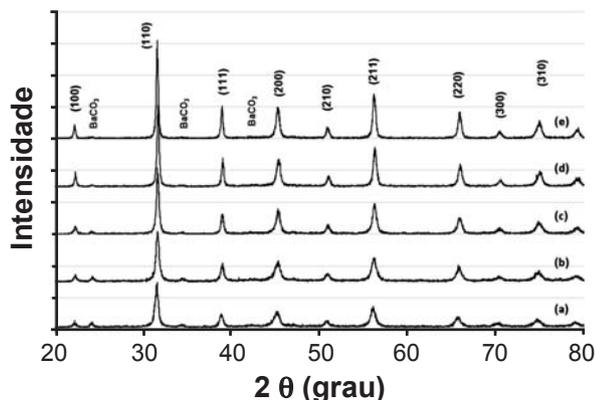


Figura 4: Difratogramas de raios X da amostra Am0 em diferentes temperaturas de calcinação (10 h): (a) 600, (b) 700, (c) 800, (d) 900, (e) 950 °C.

[Figure 4: X-ray diffraction patterns of the Am0 sample at different calcination temperatures (10 h): (a) 600, (b) 700, (c) 800, (d) 900, and (e) 950 °C.]

difração, referentes ao carbonato de bário, estão presentes, demonstrando assim sua existência nestas temperaturas. Porém a amplitude destes picos diminui quando há um aumento da temperatura de calcinação pela sua decomposição.

Na Fig. 5 observa-se com mais destaque que as principais raias do BaCO₃ de simetria ortorrômbica estão presentes até

800 °C, porém em 950 °C este sinal é praticamente nulo, mas a estrutura cristalina do BaTiO₃ já está bem definida e predomina em todas as temperaturas. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico ocorre a redução da intensidade dos picos do BaCO₃ e em 950 °C este pico está ausente, sugerindo uma possível eliminação do carbonato. Isto evidencia que o aumento da temperatura promove a decomposição do carbonato de bário com formação do titanato de bário, como sugerem as curvas de TG e DSC já apresentadas nas Figs. 2 e 3. Pode-se observar também que a área de superfície específica dos pós variou entre 19 a 4 m²/g entre 600 e 950 °C, respectivamente. Estas áreas foram medidas pelo método BET para os pós sem moagem.

Nos próximos itens serão apresentadas análises de MEV, FT-IR e ESA para que se possa discutir melhor a decomposição do carbonato de bário para estas temperaturas, sugerindo ainda que exista a probabilidade desta fase residual de carbonato se encontre também adsorvido na superfície do titanato de bário.

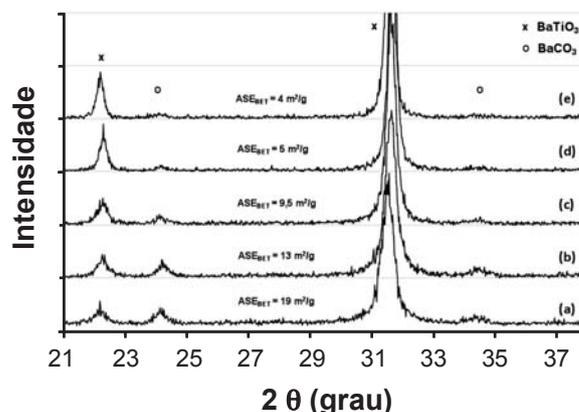


Figura 5: Difratogramas de raios X da amostra Am0 em diferentes temperaturas de calcinação: (a) 600, (b) 700, (c) 800, (d) 900, (e) 950 °C.

[Figure 5: X-ray diffraction patterns of the Am0 powder at different calcination temperatures. (a) 600, (b) 700, (c) 800, (d) 900, and (e) 950 °C.]

Microscopia eletrônica de varredura

A Fig. 6 mostra imagens das partículas da amostra Am0 que foram calcinadas em três temperaturas: 600 °C, 800 °C e 950 °C. Nestas imagens é possível observar que para a calcinação a 600 °C existem bastonetes com tamanhos superiores aos particulados predominantes (BaTiO₃ com formas arredondadas). Estes bastonetes são característicos da fase BaCO₃ [26]. A Fig. 7 ilustra bem as diferenças entre os dois particulados a partir de imagens feitas com microscopia eletrônica de transmissão da amostra Am0 - 600°C, onde se verifica que os bastonetes de BaCO₃ são extremamente grandes quando comparados com as partículas primárias de BaTiO₃ de tamanhos da ordem de 5 a 10 nm. A 800 °C houve uma diminuição do tamanho

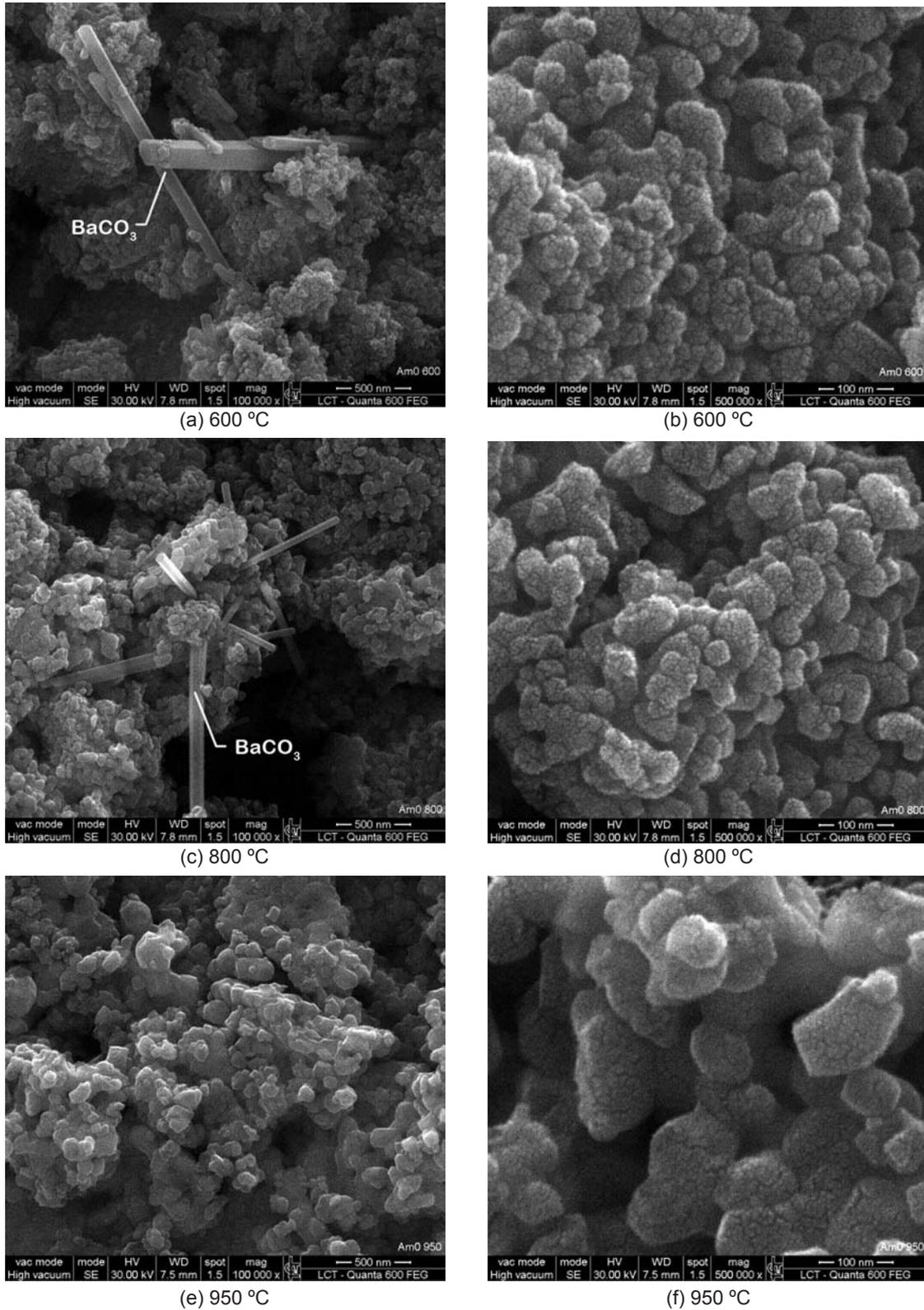


Figura 6: Imagens de MEV das partículas da amostra Am0 (a) e (b) 600 °C, (c) e (d) 800 °C, (e) e (f) 950 °C.
 [Figure 6: SEM images of the Am0 particles (a) and (b) 600 °C, (c) and (d) 800 °C, (e) and (f) 950 °C.]

do carbonato de bário na forma de bastonetes em relação ao de 600 °C. Em temperaturas de calcinação de 950 °C a mudança foi ainda mais significativa e não foi possível observar bastonetes de BaTiO₃, sendo difícil afirmar sua

presença mesmo na forma de particulados de carbonato de bário. Isto demonstra que ocorre a decomposição do BaCO₃ e formação do BaTiO₃ simultaneamente ao crescimento de partícula com o aumento da temperatura de calcinação de 50

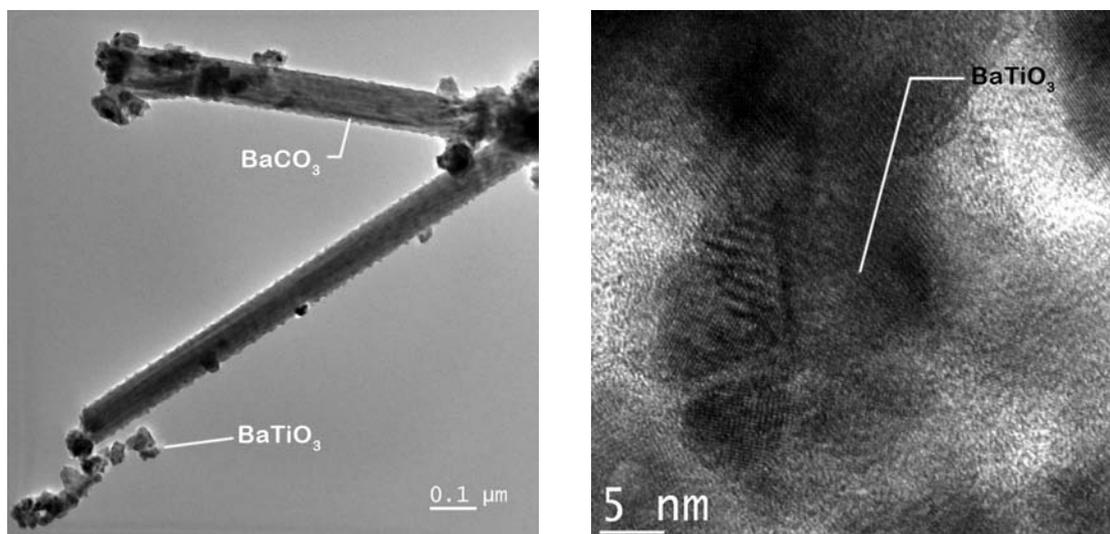


Figura 7: Imagens de MET das partículas da amostra Am0 (600 °C - 10 h).
[Figure 7: TEM images of Am0 nanoparticles (600 °C - 10 h).]

a 200 nm e com alto grau de aglomeração.

Análises de espectroscopia de FT-IR

A caracterização de pós sintetizados pelo método dos precursores poliméricos tem sido extensivamente feita por DRIFT [7, 8, 18-20, 27]. No caso do titanato de bário, a técnica permite verificar a formação de carbonato de bário e auxilia o entendimento da presença dos carbonatos como segunda fase e adsorvidos na superfície. Os carbonatos adsorvidos na superfície podem modificar as características e o crescimento de partículas [14, 15]. A Fig. 8 apresenta o espectro de FT-IR de um carbonato de bário comercial com o propósito de verificar quais os principais picos de vibração deste composto. Para isto foi analisada uma amostra de BaCO₃ Vetec, o mesmo utilizado para as sínteses deste trabalho. No espectro observam-se picos bem característicos de carbonatos: um primeiro pico na região de 1440 cm⁻¹, que corresponde a um carbonato iônico simples CO₃²⁻ (estiramento assimétrico - 1415 cm⁻¹) e um segundo de carbonato ligante unidentado (estiramento assimétrico - 1480 cm⁻¹, estiramento simétrico - 1370 cm⁻¹) [26]. Em 2340 cm⁻¹ a pequena vibração corresponde a CO₂ adsorvido em um cátion metálico [28]. O pico intenso em 1750 cm⁻¹ é devido a um carbonato orgânico [26]. A vibração que aparece em 2450 cm⁻¹ corresponde a um bicarbonato. Na região entre 2840 cm⁻¹ e 2920 cm⁻¹ os picos estão relacionados a estiramentos C-H. Além das vibrações em altas frequências na região de 3000 cm⁻¹ até 3700 cm⁻¹ correspondentes a vibrações simétricas e assimétricas de moléculas de água adsorvidas na superfície do carbonato.

Para verificar a evolução do resíduo de carbonatos foram feitas análises das amostras preparadas em 600, 700, 800, 900 e 950 °C, e os resultados são apresentados na Fig. 9. Considerando o espectro do BaCO₃ apresentado na Fig. 8, pode-se relacionar e considerar vários picos da amostra sintetizada como característicos de vibrações

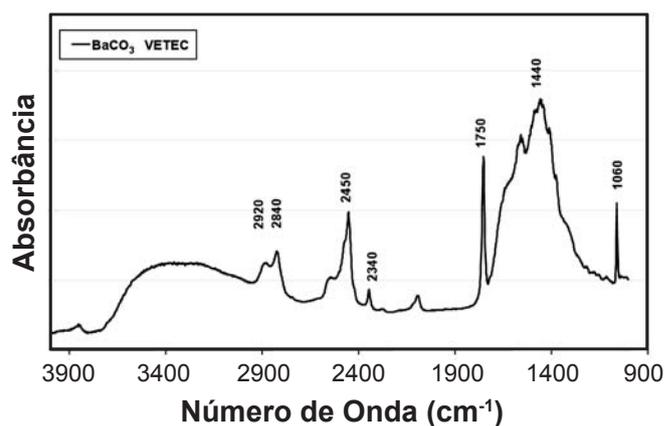


Figura 8: Espectro de DRIFT de uma amostra de BaCO₃.
[Figure 8: DRIFT spectrum of a BaCO₃ sample.]

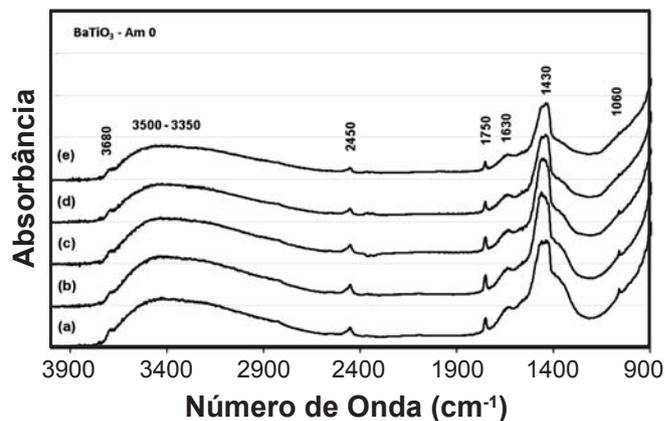


Figura 9: Espectros de DRIFT da amostra Am0 para diferentes temperaturas de calcinação. (a) 600, (b) 700, (c) 800, (d) 900, (e) 950 °C.

[Figure 9: DRIFT spectra of the Am0 sample at different calcination temperatures. (a) 600, (b) 700, (c) 800, (d) 900, (e) 950 °C.]

de carbonatos: 2450, 1750, 1430 e 1060 cm^{-1} . Não foi verificada nenhuma mudança significativa nas vibrações observadas para as diferentes temperaturas de calcinação, o que sugere que os tratamentos térmicos aos quais as amostras foram submetidas não foram suficientes para total eliminação dos compostos de carbonato. Há trabalhos onde pode-se verificar a presença de carbonatos em pós de BaTiO_3 sintetizados por diferentes métodos [14, 26]; este é um indício concreto do problema na síntese de titanato de bário que é o carbonato residual.

O pico observado entre 3500 e 3350 cm^{-1} é referente a vibrações que correspondem ao estiramento O-H oriundo de duas contribuições: (1) moléculas de H_2O não-dissociadas e (2) espécies O-H (H_2O dissociada), ambas adsorvidas na superfície. A vibração identificada a 1630 cm^{-1} constitui a deformação (*bending*) do estiramento O-H já observado na região entre 3500 e 3350 cm^{-1} . O pico na região de 3680 cm^{-1} refere-se a um estiramento O-H bidentado [8, 29].

Em uma análise mais detalhada é possível verificar que houve uma mudança na intensidade dos picos de carbonato. A Fig. 10 mostra a evolução das vibrações em 1750 e 2450 cm^{-1} e pode-se notar um decréscimo de intensidade para estes picos com o respectivo aumento da temperatura de calcinação. Isto sugere que parte do carbonato pode ter sido decomposto diminuindo a quantidade total de carbonato. Outra consideração é que com o aumento da temperatura de calcinação ocorre uma diminuição da área de superfície específica. Com isto, a intensidade dos picos de água adsorvida diminui juntamente com os picos de carbonato, 2450 e 1750 cm^{-1} , como observado na Fig. 9.

A decomposição do carbonato cristalizado ocorre com o aumento da temperatura de calcinação como pode ser observado pelos resultados de DRX e análise térmica. Contudo, baseando-se nos espectros de FT-IR é possível afirmar que uma espécie de carbonato continua existindo, mesmo em temperaturas de 950 °C. Fica evidente que a contaminação do pó por carbonato de bário existe, e apenas

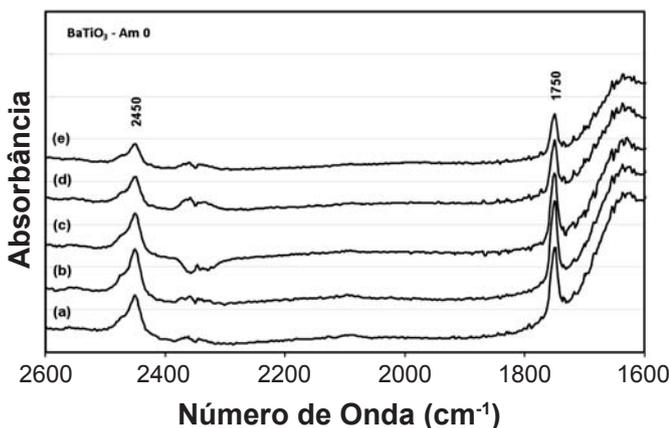


Figura 10: Evolução dos picos do espectro DRIFT em 1750 e 2450 cm^{-1} da amostra Am0 com o aumento da temperatura de calcinação: (a) 600, (b) 700, (c) 800, (d) 900, (e) 950 °C.

[Figure 10: DRIFT spectra evolution from 1750 to 2450 cm^{-1} of the Am0 powder with increasing heating temperature treatments: (a) 600, (b) 700, (c) 800, (d) 900, (e) 950 °C.]

tratamentos térmicos nesta faixa de temperatura com 10 h de duração não são suficientes para total decomposição.

Análises da mobilidade eletroforética durante a titulação potenciométrica

A Fig. 11 mostra a curva da mobilidade eletroforética dinâmica das partículas de carbonato de bário em função do pH.

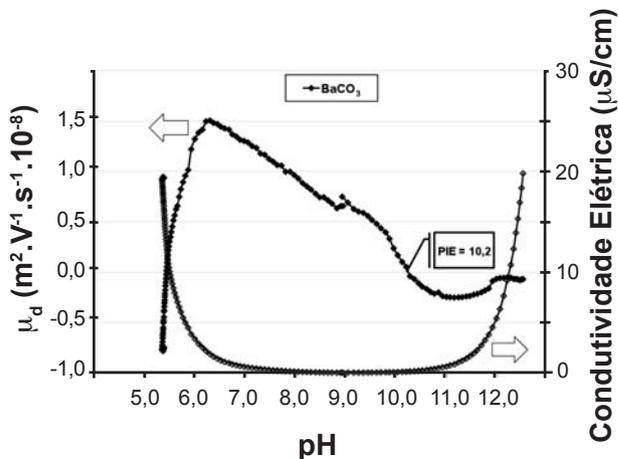


Figura 11: Mobilidade dinâmica electrocinética versus pH para o BaCO_3 .

[Figure 11: Dynamic electrokinetic mobility during surface titration of BaCO_3 .]

Pode-se observar que o caráter de superfície deste material é básico em meio aquoso, pois apresentou pH de equilíbrio igual a 9,0 e um ponto isoelétrico a $\text{pH}=10,2$. Quando adicionado um ácido houve um acréscimo de mobilidade das partículas gerada provavelmente por cargas positivas oriundas de adsorção preferencial de íons H^+ . Por volta de $\text{pH}=6,0$ esta adsorção foi interrompida sugerindo uma reação de dissolução do carbonato, visto que a mobilidade da partícula caiu bruscamente com um comportamento característico de dissolução. Esta informação é fundamental para a seqüência do trabalho, pois permite estabelecer uma relação com os carbonatos presentes nos pós de titanato de bário sintetizados.

A Fig. 12 mostra as medidas de mobilidade eletrocinética e condutividade iônica em função do pH para as dispersões em água deionizada da amostra Am0 calcinada em três temperaturas: 600, 800 e 950 °C. O pH inicial para os três pós foi acima de 10, o que demonstra o forte caráter básico das superfícies. Ao mesmo tempo, a condutividade elétrica da dispersão apresentou-se muito elevada quando comparada com óxidos cerâmicos e nenhum ponto isoelétrico foi detectado. Isto é uma evidência de que os íons presentes na superfície dos pós, bem como aqueles presentes no carbonato de bário, determinam o pH final da dispersão em água. É conhecido que o ponto isoelétrico do carbonato de bário é básico como visto na Fig. 11, de forma semelhante que para toda a família de alcalinos terrosos

[30]. Já o óxido de titânio apresenta ponto isoelétrico ácido [31, 32]. Logo, por esta característica básica, acredita-se que os íons bário tenham papel fundamental nas características físico-químicas da superfície do BaTiO_3 .

Pouca variação de mobilidade eletroforética é observada para a amostra Am0 calcinada a 950 °C até pH próximo de 6,0. Já para as amostras calcinadas a 600 e 800 °C pelo mesmo tempo parece ser evidente a presença de duas inclinações neste mesmo intervalo, sugerindo dois ciclos de dissolução, possivelmente de duas espécies de carbonato. Para a amostra Am0 calcinada em 600 °C este patamar é um pouco mais extenso e vai até pH 5,0. A condutividade elétrica para a amostra Am0-600 °C também demonstra uma variação em seu comportamento em pH, reforçando a hipótese de dissolução. Para a temperatura de calcinação de 800 °C este patamar é um pouco menos evidente, porém ele existe. O pH inicial apresentado para as amostras foram: em 600 °C = 10,2; em 800 °C = 10,4 e em 950 °C = 10,6. A manutenção da condutividade elétrica da dispersão e da mobilidade eletroforética das partículas pode significar que durante todo o intervalo de pH de equilíbrio até em torno de 6, o ácido introduzido estaria sendo consumido pela dissolução dos carbonatos presentes, tanto o cristalizado como o adsorvido na superfície. Dados obtidos por FT-IR mostram que existe uma grande quantidade de carbonato mesmo na temperatura de 950 °C; no entanto, os dados de DRX mostram o contrário. Em 950 °C a quantidade detectada de carbonato cristalizado nos difratogramas é imperceptível assim como nas análises de microscopia.

A associação dos resultados demonstra que o carbonato de bário deve existir em duas fases diferentes: cristalizado e adsorvido na superfície do titanato cristalizado. Outro fato é que os indícios de dissolução dos carbonatos podem promover a descontaminação do titanato de bário apenas com variações de pH em situações ácidas.

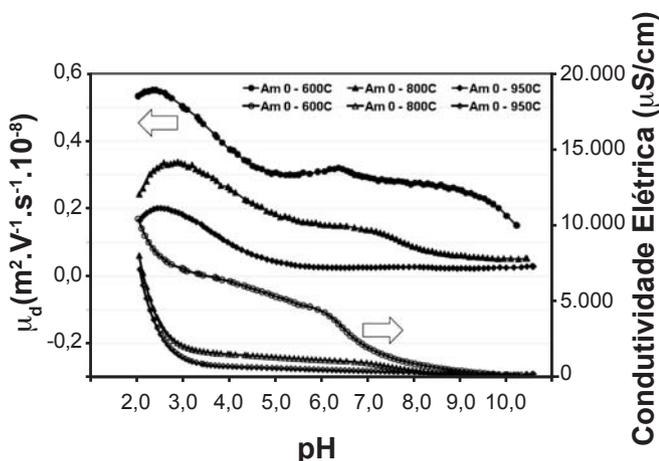


Figura 12: Mobilidade dinâmico eletroforética durante a titulação potenciométrica da amostra Am0 calcinada em 600, 800 e 950 °C.

[Figure 12: Dynamic electrophoretic mobility during potentiometric titration of the Am0 powders calcinated at 600, 800 and 950 °C.]

CONCLUSÕES

O método dos precursores poliméricos é eficiente para obtenção de nanopartículas de titanato de bário. Análises de DSC, TG e DRX mostraram que a formação do BaTiO_3 se dá entre 600 °C e 950 °C. Nessa faixa de temperatura os pós apresentaram alta aglomeração e redução média na área de superfície específica de 20 para 5 m^2/g , sendo que para tal medida estes titanatos foram apenas desaglomerados em almofariz de ágata após a calcinação. Imagens de MEV mostraram a presença de carbonatos na forma de particulados cristalizados até tratamentos térmicos de 800 °C; acima de 900 °C não foi possível verificar a existência de particulados, porém as análises de FT-IR e DRX mostraram a presença do mesmo acima de 900 °C, provavelmente na forma de contaminante de superfície. Análises eletrocinéticas mostraram intervalos onde existem indícios de dissolução do carbonato cristalizado e adsorvido na superfície, caracterizando uma possível forma de descontaminação do pó com variações de pH.

AGRADECIMENTOS

À Indústria Eletromecânica Balestro Ltda. e à FAPESP pelo financiamento (Projeto Temático: Estudo de Fenômenos Intergranulares em Materiais Cerâmicos, Proc. 05/53241-9).

REFERÊNCIAS

- [1] S. L. M. Brito, D. Gouvêa, R. Ganzella, Cerâmica **53** (2007) 169-174.
- [2] S. L. M. Brito, D. Gouvêa, R. Ganzella, Cerâmica **51** (2005) 30-36.
- [3] U. Paik, J-G. Yeo, M-H. Lee, V. A. Hackley, Y-G. Jung, Mater. Res. Bull. **37** (2002) 1623-1631.
- [4] C.-W Chiang, J.-H Jean, Mater. Chem. Phys. **80** (2003) 647-655.
- [5] L. Bergström, Surface Chemical Characterization of Ceramic Powders – Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing, Ed. R. J. Pugh, L. Bergström, Marcel Dekker Inc., New York, EUA (1994) 71-120.
- [6] S. L. M. Brito, P. J. B. Marcos, M. M. Henrique, D. Gouvêa, Cerâmica **53** (2007) 104-110.
- [7] R. H. R. Castro, S. V. Ushakov, L. Gengenbre, D. Gouvêa, A. Navrotsky, Chem. Mater. **18** (2006) 1867-1872.
- [8] P. J. B. Marcos, D. Gouvêa, Cerâmica **48** (2002) 187-191.
- [9] A. Beauger, J. C. Mutin, J. C. Niepce, J. Mater. Sci. **18** (1983) 3041-3046.
- [10] P. P. Phule, S. H. Risbud, J. Mater. Sci. **25** (1990) 1169-1183.
- [11] M. S. H. Chu, A. M. Rae, Am. Ceram. Soc. Bull. **74** (1995) 69-72.
- [12] M. S. Castro, E. Brzozowski, J. Eur. Ceram. Soc. **20** (2000) 2347-2351.
- [13] 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).

[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. Lopez, G. Fourlaris, B. F. L. Rand, J. Am. Ceram. Soc. **82** (1999) 1777-1786.

[18] R. H. R. Castro, G. J. Pereira, D. Gouvêa, Appl. Surf. Sci. **253** (2007) 4581-4585.

[19] G. J. Pereira, R. H. R. Castro, D. Z. Florio, E. N. S. Muccillo, D. Gouvêa, Mater. Lett. **59** (2005) 1195-1199.

[20] M. D. P. Hidalgo, R. H. R. Castro, A. C. V. Coelho, D. Gouvêa, Chem. Mater. **17** (2005) 4149-4153.

[21] W. S. Cho, E. Hamada, J. Alloys Compounds **266** (1998) 118-122.

[22] V. Vinothini, P. Singh, M. Balasubramanian, Ceram. Int. **32** (2006) 99-103.

[23] A. Ries, A. Z. Simões, M. Cilense, M. A. Zaghete, J. A. Varela, Mater. Character. **50** (2003) 217-221.

[24] P. Durán, F. Capel, J. Tartaj, C. Gutierrez, C. Moure, Solid State Ionics **141-142** (2001) 529-539.

[25] D. Hennings, W. Mayr, J. Solid State Chem. **26** (1978) 329-338.

[26] M. C. B. Lopez, G. Fourlaris, B. Rand, F. L. Riley, J. Am Ceram. Soc. **82** (1999) 1777-1786.

[27] R. H. R. Castro, P. J. B. Marcos, E. Sakamoto, D. Gouvêa, J. Mater. Sci. **42** (2007) 6946-6950.

[28] J. A. Lercher, C. Colombier, H. Noller, J. Chem. Soc. **80** (1984) 949-959.

[29] R. H. R. Castro, P. J. B. Marcos, A. Lorriaux, M. C. Steil, L. Genegembre, P. Roussel, D. Gouvêa, Chem. Mater. **20** (2008) 3505-3511.

[30] J. Chen, T. He, W. Wu, D. Cao, J. C. K. Tan Yun, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects **232** (2004) 163-168.

[31] Z. E. Allouni, M. R. Cimpan, P. P. J. Hol, T. Skodvin, N. R. Gjerdet, Colloids and Surface B: Biointerfaces **68** (2009) 83-87.

[32] H. Chang, C. S. Jwo, C. H. Lo, M. J. Kao, S. H. Pai, J. Alloys Cpnd. **434-435** (2007) 668-671.

(*Rec. 04/12/2009, Ac. 20/02/2010*)