



Caracterização de compostos inorgânicos produzidos pelo método de microondas hidrotermal

Characterization of inorganic compounds produced by the hydrothermal microwave method

Jorge Jamhour Junior¹, Jaqueline Pastro², Wagner da Silveira³

RESUMO

A preparação de diferentes tipos de perovskita tem sido considerada tema de pesquisa devido ao desenvolvimento e de descobertas de novas propriedades tecnológicas, o que acaba requerendo o descobrimento de novos materiais com propriedades diferentes e, conseqüentemente, com morfologias físicas bem específicas. Técnicas de produção de perovskitas por estado sólido ou metátese do estado sólido tem se demonstrado demorada e cara. Uma técnica nova e rápida e barata que tem sido estudada é a fabricação de perovskitas pelo método de micro-ondas hidrotermal. Neste trabalho foi produzido o titanato de cálcio pelo método de micro-ondas hidrotermal. Sendo depois o material caracterizado por Raio X e por impedância elétrica.

PALAVRAS-CHAVE: caracterização; perovskita; titanato de cálcio.

ABSTRACT

The preparation of different types of perovskites has been considered a research topic due to the development and discovery of new technological properties, which ends up requiring the discovery of new materials with different properties and, consequently, with very specific physical morphologies. Techniques for producing perovskites by solid state or solid-state metathesis have proven to be time-consuming and expensive. A new, fast and cheap technique that has been studied is the manufacture of perovskites by the hydrothermal microwave method. In this work, calcium titanate was produced using the hydrothermal microwave method. The material was characterized by X-ray and electrical impedance.

KEYWORDS: characterization; perovskite; calcium titanate.

INTRODUÇÃO

Nas últimas três décadas, têm sido realizados vários esforços para produzir e entender melhor as propriedades e a estrutura das perovskitas, uma abrangente classe dos materiais cerâmicos. Esse interesse decorre da multiplicidade de propriedades interessantes às aplicações de engenharia como, por exemplo, ferroeletricidade, piezoeletricidade, piroeletricidade e comportamento dielétrico não linear (dentre outros), que estes materiais possuem (CAVALCANTE, 2008; DEMIRÖRS, 2009).

Outro estudo que tem atraído a atenção é sobre o processo de produção das perovskitas. O método Hidrotermal Assistido por Micro-ondas (HAM) é muito usado devido à rapidez e por não produzir subprodutos poluentes (SOUZA, 2011).

¹ Bolsista do programa de Iniciação Científica Voluntária. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil. Email: jorge.ghizzi@gmail.com. ID Lattes: 9511812068008089

² Bolsista do CNPq. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil. Email: jaquelinepastro@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 9451069030536074.

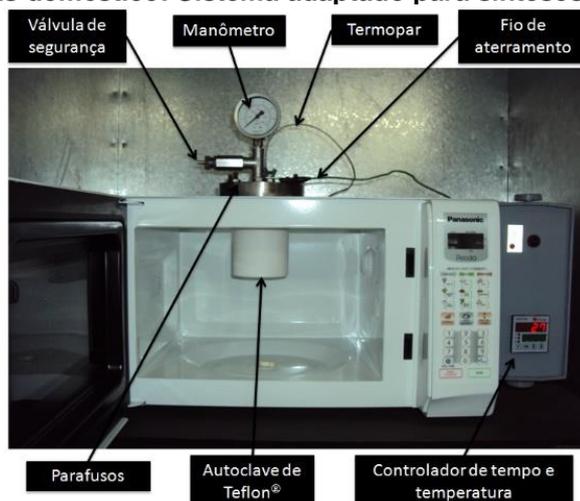
³ Docente no Departamento de Engenharia. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil. Email: wagnersilveira@utfpr.edu.br. ID Lattes: 6151875285614236.

Baseado neste conjunto de fatos foi proposto, para o presente trabalho de pesquisa, a produção e caracterização do titanato de cálcio produzido pelo método Hidrotermal Assistido por Micro-ondas (HAM).

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a produção de titanato de cálcio utilizou-se 0,01 mol de cloreto de cálcio que foi previamente dissolvido em um Becker com 20 mL de água deionizada. Essa mistura ficou sob agitação entre 15 e 20 minutos, sendo, posteriormente, transferida para um copo coletor de Teflon®. Após essa transferência, foi adicionado ao coletor de Teflon®, 3,1 mL de tetraisopropanolato de titânio e, em seguida, foram acrescentados rapidamente 50 mL de KOH (12 molar). Concluído esse procedimento, o copo coletor foi colocado dentro de uma célula reacional, que foi hermeticamente fechada e depois levada ao forno de micro-ondas. O equipamento utilizado é um forno comercial adaptado com uma autoclave de Teflon®, no qual é inserido o copo coletor (Figura 1). Esse dispositivo foi desenvolvido pelo grupo de pesquisa LIEC/UFSCar, São Carlos-SP.

Figura 1- Forno de micro-ondas doméstico: Sistema adaptado para sínteses de materiais cerâmicos



Fonte: Autores (2023).

Por conseguinte, a síntese dos titanatos foi realizada com aquecimento de 140 °C/min, com uma temperatura no patamar de 140 °C, mantida por um período de 40 min. Finalizado o tempo de reação, o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente e a solução resultante foi transferida para um Becker de 500 mL. Nessa solução, pode-se observar um pó cerâmico branco precipitado, que é o titanato. Assim, essa solução foi lavada com água deionizada até que o pH do sobrenadante estivesse neutro (pH ~ 7); o pó obtido sofreu um processo de secagem em uma estufa a 90 °C por 24 horas e, posteriormente, desaglomerado em almofariz de ágata e armazenamento para futura utilização.

Pastilhas foram preparadas com diferentes concentrações de titanato de cálcio e SiO₂. As pastilhas possuem em peso 10%CT90%Si O₂, 20%CT80%SiO₂, 50%CT50%SiO₂, 80%CT20%SiO₂, 90%CT10%SiO₂. Conseqüentemente, após a etapa da mistura do pó o material foi colocado em um molde cilíndrico com diâmetro de 10 mm. O molde foi

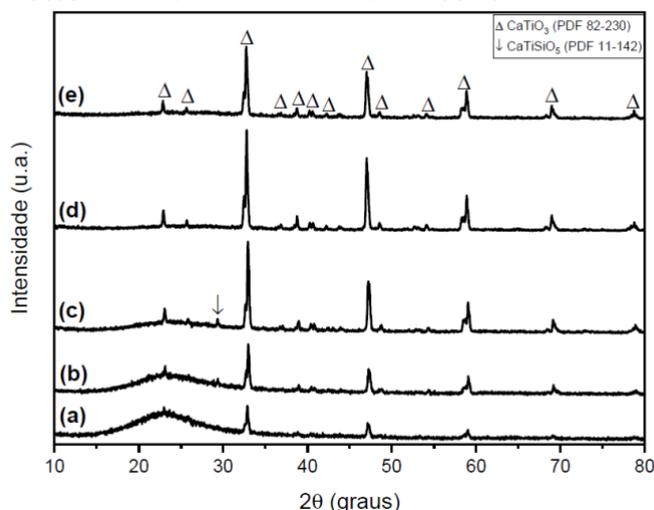
submetido à prensagem hidráulica uniaxial, na qual se aplicou uma pressão de 30 kN durante cinco minutos. Então, para a prensagem, empregou-se uma prensa hidráulica da marca Shimadzu. As pastilhas, depois de terem sido prensadas, foram sinterizadas em um forno de alta temperatura da marca SERVIFOR e submetidas a um patamar de sinterização de 1200 °C durante um período de 2 horas, tendo como taxa de aquecimento 10 °C/min.

A caracterização dielétrica foi realizada em um espectrômetro de impedância Solartron modelo 1260. Foram realizadas medidas aplicando-se tensões de 0,5 V em uma faixa de frequência de 10-2 Hz até 1 MHz. Todas as amostras foram caracterizadas pelo difratômetro (modelo XRD6000, marca Shimadzu) (Figura 3.3), utilizando radiação Cu K α 1 ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e Cu K α 2 ($\lambda = 1,5444 \text{ \AA}$), fendas de divergência e recepção de 1°, em modo de varredura contínua, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, velocidade de varredura de 2°/min e faixa angular 2 θ de 10° até 80°

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 2 mostra o difratograma das pastilhas com diferentes concentrações de óxido de silício e CT produzidas pelo método HAM.

Figura 2 - Difratogramas das pastilhas de CT. 10%Ca90%Si (a), 20%Ca90%Si (b), 50%Ca50%Si (c), 80%Ca20%Si e (d) 90%Ca10%Si. Todas foram tratadas a 1200 °C durante 2 horas



Fonte: Autores (2023).

Pode ser observado que em todas as amostras, da Figura 2 (a) até a Figura 2 (e), foi possível identificar a fase de CT (JCPDS 82-230) obtido pelo método HAM. Constatou-se o halo característico da fase amorfa na Figura 2 (a; b) e em menor quantidade na Figura 2 (c). Isso ocorre porque a quantidade de sílica é diminuída nas amostras da Figura 2 (a) para a Figura 2 (e).

Já na Figura 2 (c) foi detectada a fase CaTiSiO₅ (JCPDS 11-142), a titanita. Nas outras amostras essa fase não foi confirmada. Complementariamente, a fase CT predomina em todas as amostras, mesmo em baixas concentrações do precursor de Cálcio.

Os padrões indexados para identificação das fases encontradas na Figura 2 são mostrados na Tabela 1.



Tabela 1 - Padrões indexados para identificação das fases das pastilhas de CT tratadas termicamente a 1100 °C.

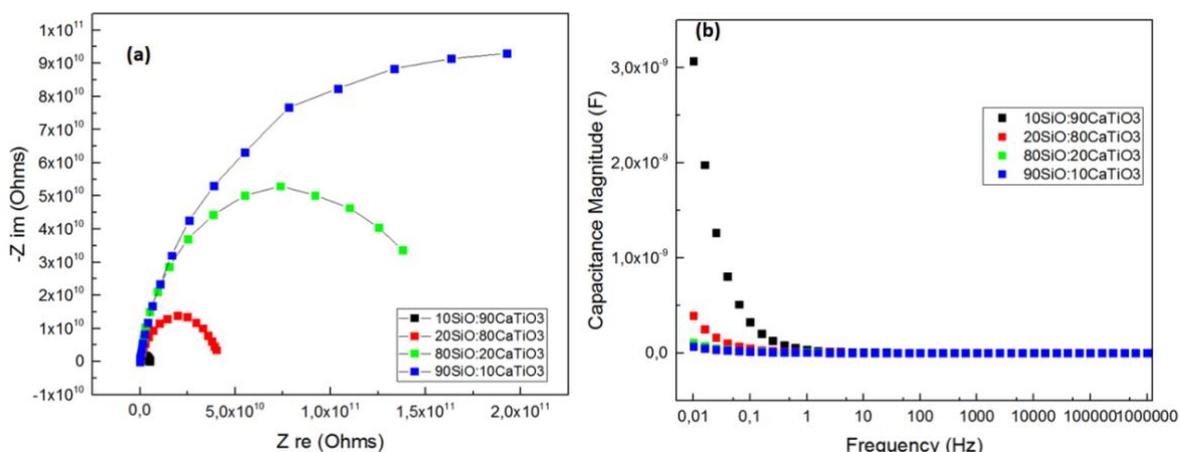
| Tratamento Térmico | Identificação do Material | Número da Ficha | Sistema Cristalino | Grupo Espacial |
|--------------------|---------------------------|-----------------|--------------------|----------------|
| 2 horas | CaTiO ₃ | 82-230 | Ortorrômbico | Pcmn |
| | CaTiSiO ₅ | 11-142 | Monoclínico | C2/2 |

Fonte: Autores (2023).

Como pode ser observado na Figura 2 abaixo, as pastilhas a base de CT demonstraram mudanças significativas em suas propriedades elétricas quando a proporção da pastilha de CT aumenta frente ao óxido de silício. Observando a **Error! Reference source not found.** (a), percebe-se que quanto maior a proporção de CT, menor a resistência de transferência de carga, ou seja, maior a condutividade.

Esta afirmação é contrariada quando observado o gráfico da capacitância *versus* a frequência apresentado na **Error! Reference source not found.** (b). Considerando que a capacitância é a capacidade de armazenar carga, ao invés de conduzir, para um material com maior quantidade de SiO₂, espera-se que o material seja muito mais capacitivo do que condutivo.

Figura 3 - Diagrama de Nyquist para a pastilha de CT com diferentes proporções de óxido de silício (a). Capacitância versus frequência para pastilha CT com diferentes proporções de óxido de silício (b).



De fato, as amostras com menor resistência de transferência de carga também são os de maior propriedade capacitiva

CONCLUSÃO

Nas etapas propostas e cumpridas para o cronograma deste trabalho, pode-se concluir, parcialmente, que a formação do composto CST é eficiente, usando o método de hidrotermalização assistida por micro-ondas. Os resultados das medidas elétricas necessitam reavaliação e correções para apresentação de valores confiáveis futuros.



Agradecimentos

Agradecimentos ao CNPq e a CAPES pelo auxílio financeiro.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

CAVALCANTE, L. S.; MARQUES, V. S.; SCZANCOSKI, J. C.; ESCOTE, M. T. *et al.* Synthesis, structural refinement and optical behavior of CaTiO₃ powders: A comparative study of processing in different furnaces. **Chemical Engineering Journal**, v. 143, p. 299-307, 2008.

DEMIRÖRS, A.F.; IMHOF, A. BaTiO₃, SrTiO₃, CaTiO₃, and Ba_xSr_{1-x}TiO₃ particles: A general approach for monodisperse colloidal perovskites. **Chemistry of materials**, v. 21, p.3002-0307, 2009.

SOUZA, A. E.; SANTOS, G. T. A.; SILVA, R. A.; MOREIRA, M. L. *et al.* Morphology and Properties of (Ba, Sr, Ca) Titanates Synthesized by Microwave-Assisted Hydrothermal Method. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 18, p. 062019, 2011.