



Utilização do processo via micro-ondas para produção de materiais Inorgânicos

Use of the microwave process for the production of inorganic materials

Samuel Thiago Telles Rodrigues¹, Camila Harumi Fujii², Jaqueline Pastro³, Wagner da Silveira⁴

RESUMO

O método Hidrotermal Assistido por Micro-ondas tem sido extensivamente pesquisado devido a possibilidade de produção de materiais orgânicos e inorgânicos de maneira rápida e barata. Essa técnica única permite a criação de perovskitas de tamanho controlado de maneira acelerada em comparação com o método tradicional de sol-gel ou precipitação. Foi proposto, para o presente trabalho de pesquisa, um aprofundamento nas características de um dos compostos estudados pelo grupo: o $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (CST). Assim sendo, o trabalho tem como objetivos principais: a síntese e caracterização do pó cerâmico de CST utilizando o método hidrotérmico assistido por micro-ondas, sua caracterização por Raio X e microscopia eletrônica de varredura. **PALAVRAS-CHAVE:** Caracterização; hidrotermal assistido por micro-ondas; titanato.

ABSTRACT

The Microwave Assisted Hydrothermal method has been extensively researched due to the possibility of producing organic and inorganic materials quickly and cheaply. This unique technique allows for the creation of size-controlled perovskite in an accelerated manner compared to sol-gel and precipitation method. For this research work, it was proposed to delve deeper into the characteristics of one of the compounds studied by the group: $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (CST). Therefore, the main objectives of the work are the synthesis and characterization of CST ceramic powder using the microwave-assisted hydrothermal method; its characterization by X-ray and scanning electron microscopy.

KEYWORDS: Characterization; microwave-assisted hydrothermal; 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 de materiais cerâmicos (GARBA, 2020). Esse interesse decorre da multiplicidade de propriedades interessantes para aplicações de engenharia, como, por exemplo, ferroeletricidade, piezoeletricidade, piroeletricidade e comportamento dielétrico não linear, entre outros, que esses materiais possuem (LI, 2017; CAO, 2019; REN, 2020). Essas propriedades dependem intrinsecamente da estrutura perovskita e, em alguns casos, dos defeitos presentes nela. Assim, a estrutura cristalina da perovskita pode ser modificada, e suas propriedades físicas ou químicas podem ser alteradas. Essa particularidade da família desses materiais permite que eles tenham propriedades físicas aplicáveis em dispositivos

¹ Bolsista do programa de Iniciação Científica Voluntária. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil. Email: samuelrodrigues@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 9511812068008089.

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

³ Bolsista do CNPq. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil. Email: jaquelinepastro@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 9451069030536074.

⁴ Docente no Departamento de Engenharia. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil. Email: wagnersilveira@utfpr.edu.br. ID Lattes: 6151875285614236.



eletrônicos, armazenamento de memória, transdutores, detecção de infravermelho, de gases, entre outros. (JAGAN; HOJAMBERDIEV, 2019).

Atualmente, o foco do estudo mundial em perovskitas tem se estabelecido em correlacionar a estrutura cristalina e a estequiometria dos seus constituintes. Com isso, espera-se poder entender melhor suas propriedades e modificá-las quando necessário. 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, 2012).

Esses materiais têm sido sintetizados utilizando o método hidrotérmico assistido por micro-ondas e caracterizados sob um ponto de vista óptico e morfológico. Tem sido observado que as substituições parciais dos modificadores de rede (Ba, Ca, Sr) alteram significativamente a propriedade fotoluminescente na região de frequência visível do espectro apresentada por esses materiais. Os estudos têm mostrado que essas alterações, por sua vez, estão intimamente relacionadas ao grau de ordem-desordem estrutural provocada pela formação de *clusters* com mais de um tipo de modificador de rede. Além disso, tem sido observado que a alteração da morfologia e do tamanho das nanopartículas, em função das substituições isomórficas, tem influenciado consideravelmente essa propriedade óptica. Também, tem sido observado que a formação das diferentes arquiteturas morfológicas das nanopartículas obedece a um processo de crescimento não clássico e, ousadamente, tem sido proposto um processo cíclico de crescimento, observado para todos os compostos supracitados. Baseado neste conjunto de fatos, foi proposto fabricar via processamento hidrotermal de perovskitas e caracterização desses compostos.

METODOLOGIA

Para a produção de Nanopartículas de $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (CST) 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, foi acrescentado rapidamente 50 mL de KOH (12 molar). A concentração x do composto $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ variou em 0, 0,25, 0,50, 0,75 e 1 (mol). Os cloretos precursores foram diluídos em um copo coletor de Teflon® com 20 ml de água deionizada

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. Esse dispositivo foi desenvolvido pelo grupo de pesquisa LIEC/UFSCar, São Carlos-SP.

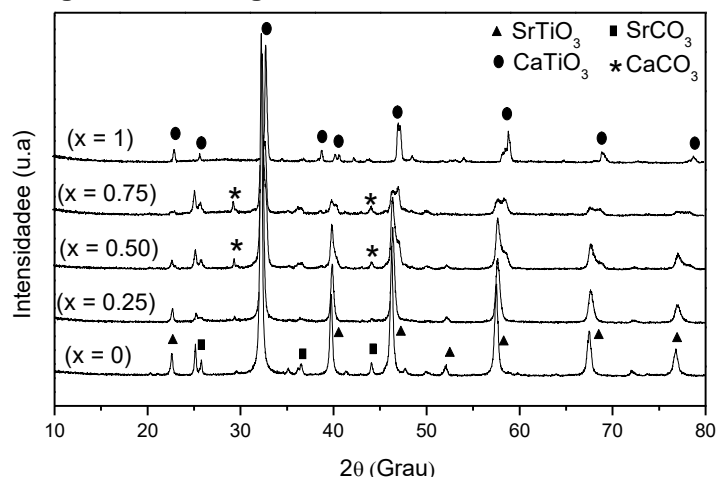
Posteriormente, o material produzido foi caracterizado por difração de Raio X e microscopia eletrônica de varredura.

RESULTADOS

Os difratogramas de raios X das amostras $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (CST) são mostrados na Figura 1. Para $x = 0$ foi observada a formação de uma fase cúbica SrTiO_3 e alguns picos, de baixa intensidade, característicos de uma fase secundária ortorrômbica de carbonato de estrôncio (SrCO_3 , JCPDS 84-1778). Esta fase SrCO_3 também foi identificada nas amostras

com $x = 0,25$, $x = 0,50$ e $x = 0,75$. Para as amostras com $x = 0,50$ e $x = 0,75$, foi observada, além do carbonato de estrôncio, um carbonato de cálcio (Calcita, JCPDS 24-27). Para $x = 0,25$ e $x = 0,50$ foi observada a formação da fase CST com boa aproximação estequiométrica, de acordo com os padrões indexados. Entretanto, para $x = 0,75$, foram identificadas duas fases distintas de titanatos; uma delas foi indexada por uma ficha padrão que indica a formação de uma fase com estequiometria $\text{Ca}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{TiO}_3$, e outra indicando a fase CaTiO_3 . Para a amostra com $x = 1$, uma fase única de CaTiO_3 ortorrômbica foi identificada.

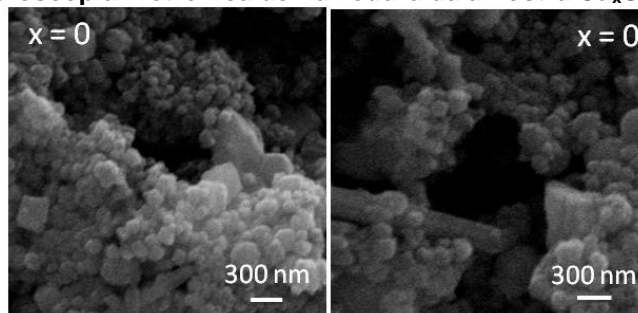
Figura 1 - Difratoograma de raios X da amostra $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$.



Fonte: Autores (2023).

A Figura 2 mostra algumas imagens de microscopia eletrônica de varredura do pó do composto $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$. Observa-se que, para $x = 0$ (SrTiO_3), as partículas são pequenas e estão bastante aglomeradas. Para esta amostra, verificou-se a presença de uma morfologia cúbica e algumas barras com secção reta aparentemente hexagonal.

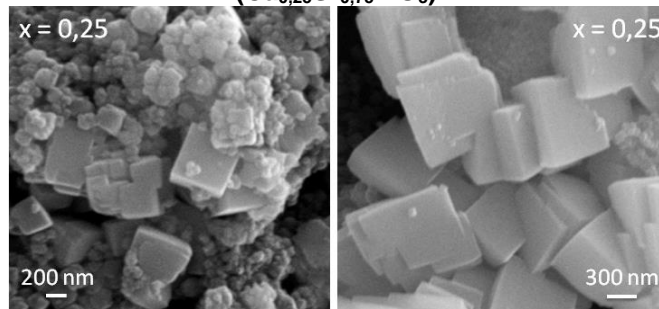
Figura 2 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ com $x = 0$ (SrTiO_3).



Fonte: Autores (2023).

Com a adição de 25% de Ca na rede do SrTiO_3 ($\text{Ca}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{TiO}_3$), a aglomeração de partículas ainda é observada, porém, com morfologias cúbicas mais definidas. Foi observado, também, um aumento significativo no tamanho das partículas, com a predominância desta morfologia cúbica.

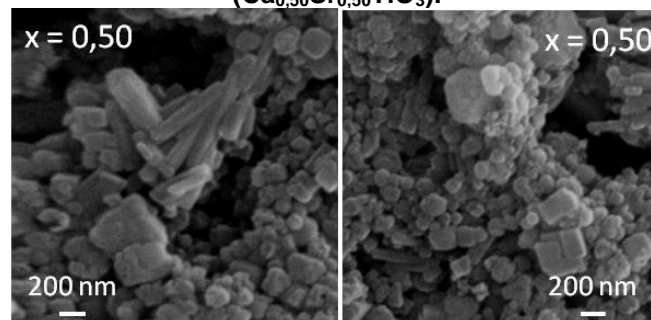
Figura 3 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ com $x = 0,25$ ($\text{Ca}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{TiO}_3$).



Fonte: Autores (2023).

Na amostra com $x = 0,50$ ($\text{Ca}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{TiO}_3$), ocorre uma diminuição no tamanho das partículas aglomeradas, embora a morfologia cúbica ainda se mostre presente. Foram observadas, novamente, para esta composição, a presença de barras hexagonais, as quais sempre se apresentam de forma aglomerada entre elas.

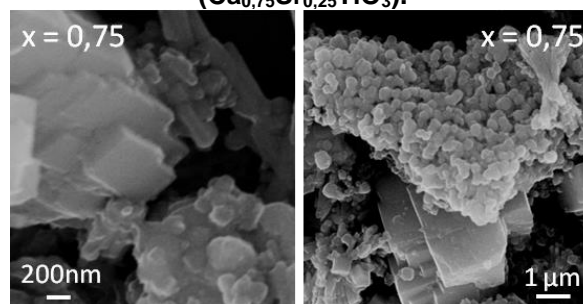
Figura 4 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ com $x = 0,50$ ($\text{Ca}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{TiO}_3$).



Fonte: Autores (2023).

Com $x = 0,75$ ($\text{Ca}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{TiO}_3$), também há a predominância de uma morfologia cúbica com tamanho de partículas maiores, da ordem de micrômetro. As barras hexagonais também estão presentes para esta composição e, foram observados grandes aglomerados de partículas aparentemente esféricas e com tamanhos menores que as partículas cúbicas encontradas nesta mesma amostra.

Figura 5 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ com $x = 0,75$ ($\text{Ca}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{TiO}_3$).

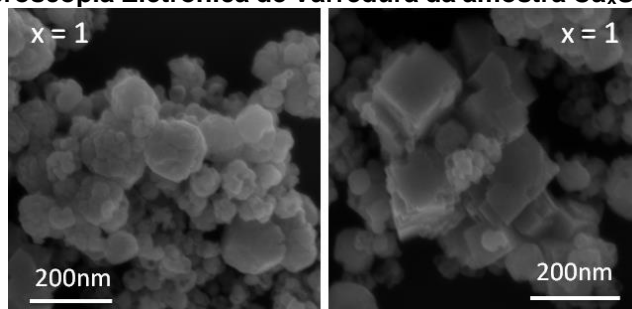


Fonte: Autores (2023).



A amostra com $x = 1$ (CaTiO_3) apresentou muitos aglomerados com partículas esféricas da ordem de nanômetros, além de algumas partículas já facetadas adquirindo a forma cúbica, formando, aparentemente, algumas partículas policristalinas.

Figura 6 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ com $x = 1$ (CaTiO_3).



Fonte: Autores (2023).

De uma forma geral, é observado um processo de crescimento não clássico, onde a aglomeração das partículas ocorre de forma orientada, num processo de automontagem espontâneo. Segundo trabalhos da literatura, nucleações múltiplas originam nanopartículas cristalinas, que, por sua vez, se agregam com orientações cristalográficas comuns para formar um cristal maior (KULAK *et al.*, 2007; MELDRUM; CÖLFEN, 2008; MOREIRA, 2011). Embora tenha sido identificada mais de uma fase em alguns compostos, que certamente resulta na existência de diferentes tipos de partículas, a literatura sugere que diferentes arquiteturas morfológicas em um mesmo composto pode estar relacionada ao processo inicial de nucleação e auto-organização, que ocorre de forma randômica, gerando diferentes tipos de agregados policristalinos (KULAK *et al.*, 2007). Este contexto pode ser observado na amostra com $x = 1$ (CaTiO_3), na qual não foi identificada nenhuma fase secundária e ainda assim, apresenta dois tipos de morfologias distintas. A observação da morfologia das partículas do pó cerâmico é importante para avaliar os filmes preparados por eletrodeposição, onde sua superfície também poderá ser analisada por microscopia eletrônica de varredura para verificação da morfologia favorecida durante o processo de deposição. Além disso, uma eventual comparação das propriedades elétricas poderá definir qual a melhor forma de processamento do material cerâmico para aplicação tecnológica, visto que, as pastilhas são preparadas com todas as morfologias existentes no material e o filme pode vir a conter apenas aquelas cuja morfologia é favorecida no processo eletroforético.

CONCLUSÃO

Pode-se concluir, que a formação do composto CST é eficiente, usando o método de hidrotermalização assistida por micro-ondas. Embora tenham sido identificadas, por DRX, algumas fases secundárias de carbonatos, verificou-se que o CST é a fase majoritária dos compostos. Estes resultados mostraram que as reações ocorrem na faixa de temperatura para transições de fases características dos compostos contendo Ca. Também, foi avaliado que a morfologia e o tamanho de partículas de cada composto varia com a concentração de Ca na rede do SrTiO_3 no qual foi possível observar um crescimento clássico das estruturas sintetizadas.



Agradecimentos

Agradecimentos ao CNPq e a CAPES pelo auxílio financeiro.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

CAO, Z.; CHEN, S.; WANG, Z.; MAO, X. *et al.* Biomass derivative-based fibrous perovskite electrocatalysts with a hierarchical porous structure for oxygen reduction in alkaline media. *International Journal of Hydrogen*. **Energy**, v. 44, p. 18019-18027, 2019.

GARBA, Z.N.; ZHOU, W.; ZHANG, M.; YUAN, Z. A review on the preparation, characterization and potential application of perovskites as adsorbents for wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 244, p. 125474, 2020.

KULAK, A. N.; IDDON, P.; LI, Y.; ARMES, S. P. *et al.* Continuous structural evolution of calcium carbonate particles: a unifying model of copolymer-mediated crystallization. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, p. 37293736, 2007.

LI, Z.; ZHANG, W.; WANG, H.; YANG, B. Two-dimensional perovskite LaNiO₃ nanosheets with hierarchical porous structure for high-rate capacitive energy storage. **Electrochimica Acta**, v. 258, p. 561-570, 2017.

MELDRUM, F. C.; CÖLFEN, H. Controlling mineral morphologies and structures in biological and synthetic systems. **Chemical Reviews**, v. 108, p. 4332-4432, 2008.

MOREIRA, M. L.; ANDRÈS, J.; MASTELARO, V. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. On the reverse crystal growth of BaZrO₃ decaoctahedron: shape evolution and mechanism. **CrysEngComm**, v. 13, p.5818-5824, 2011.

REN, L.; WANG, M.; LI, M.; WANG, S. *et al.* Enhanced self-powered photo response in perovskite films within situ induced p-n homojunction by Ar⁺ bombardment. **Optical Materials**, v. 100, p. 109687, 2020.

SOUZA, A. E.; SANTOS, G. T. A.; BARRA, B. C.; MACEDO, W. D.; TEIXEIRA, S. R.; SANTOS, C. M.; SENOS, A. M. O. R.; AMARAL, L.; LONGO, E. Photoluminescence of SrTiO₃: Influence of Particle Size and Morphology. **Crystal Growth & Design**, v. 12, p. 5671-5679, 2012.