

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

ANDRÉ LUIZ MIRANDA GUIMARÃES

SÍNTESE DE TITANATO DE BÁRIO PELO MÉTODO PECHINI

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2020

ANDRÉ LUIZ MIRANDA GUIMARÃES

SÍNTESE DE TITANATO DE BÁRIO PELO MÉTODO PECHINI

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais (DAEMA) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) como requisito parcial de obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Florian

LONDRINA

2020

TERMO DE APROVAÇÃO



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Londrina
Coordenação de Engenharia de Materiais



Apêndice 11 TERMO DE APROVAÇÃO

André Luiz Miranda Guimarães

Síntese de Titanato de Bário pelo Método Pechini

Trabalho de conclusão de curso apresentado no dia 16 de julho de 2020 como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Profª Drª Délia do Carmo Vieira
(UTFPR – DAEMA)

Profª Drª Pollyane Márcia de Souto
(UTFPR – DAEMA)

Prof. Dr. Márcio Florian
(UTFPR – DAEMA)

Profª. Drª. Sílvia Midori Higa
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)
Coordenadora do Curso de Engenharia de Materiais

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho:

A meu pai Paulo Evaristo de Oliveira Guimarães, minha mãe Soraya Miranda Guimarães e meus irmãos Gustavo Miranda Guimarães e Diego Miranda Guimarães pelo grande apoio e incentivo em meus estudos.

A todos meus amigos, os quais me apoiaram nesta jornada

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná, pela oportunidade de realizar o curso.

Ao meu orientador Márcio Florian, que me ajudou muito com a conclusão deste trabalho. E a todos os professores que passei pela graduação.

E por fim gostaria de agradecer ao Laboratório Multiusuário do Câmpus Londrina da Universidade Tecnológica Federal do Paraná pelas análises de difração de raios X realizadas.

RESUMO

GUIMARÃES, A.L.M. **SÍNTESE DE TITANATO DE BÁRIO PELO METODO PECHINI**. 2020. 31f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2020.

O titanato de bário tem como principais características a ferroeletricidade, piezoeletricidade e possuir altas constantes dielétricas. Em função dessas características há diversas aplicações como em capacitores, dispositivos eletrônicos, linhas de transmissão de energia, entre outros. O presente trabalho propõe a síntese de $BaTiO_3$ pela via sol-gel utilizando o método Pechini. Para isso, utilizou-se como reagentes o propóxido de titânio como fonte de titânio, cloreto de bário como fonte de bário, ácido cítrico como composto quelante e polietilenoglicol (PEG 6000) ou Etilenoglicol (EG) como agente de esterificação. Para avaliar o efeito do agente de esterificação na síntese, utilizou-se 17,2 e 4,3 gramas de PEG 6000 e 2,7 gramas para o EG. Para as amostras sintetizadas variou tanto a temperatura de calcinação (400, 800 e 1100°C) quanto os agentes de esterificação. Em condições similares o PEG 6000 aumentou a intensidade dos picos gerados pelo de DRX à medida que se utilizou uma menor a quantidade de reagente. Dessa forma, este foi substituído pelo EG qual possui menor massa molecular e obteve melhores resultados. A formação da fase de titanato de bário foi obtida a partir da calcinação a 1100°C com EG.

Palavras chaves: Titanato de bário, sol-gel, Pechini.

ABSTRACT

GUIMARÃES, M. L. A. **SYNTHESIS OF BARIUM TITANATE BY PECHINI METHOD**. 2020. 31f. Course completion work (Bachelor in Materials Engineering) - Academic Department of Materials Engineering. Federal University of Technology Paraná. Londrina, 2020.

The main characteristics of barium titanate are ferroelectricity, piezoelectricity, and high dielectric constants. Due to these characteristics, there are several applications such as capacitors, electronic devices, power transmission lines, among others. The present work proposes the synthesis of BaTiO₃ by the sol-gel route using the Pechini method. For this, titanium propoxide was used as the titanium source, barium chloride as the barium source, citric acid as the chelating compound, and polyethylene glycol (PEG 6000) or Ethylene glycol (EG) as an esterifying agent. To evaluate the effect of the esterifying agent on the synthesis, 17.2 and 4.3 grams of PEG 6000 and 2.7 grams for EG were used. For the synthesized samples, the calcination temperature varied (400, 800, and 1100°C) as well as the esterification agents. PEG 6000 hindered synthesis because of the smaller amount used, the greater crystallinity was obtained. This was then replaced by the EG which has less molecular weight and obtained better results. The formation of the barium titanate phase was obtained from calcination at 1100°C with EG.

Keywords: Barium titanate, sol-gel, Pechini.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura perovskita do titanato de bário.	13
Figura 2 - Tipos de sistemas cristalinos em função da transição de fase.	14
Figura 3 - Possíveis rotas sol-gel e seus tipos de pó obtido.	18
Figura 4 - Ilustração esquemática mostrando a solução química e reações envolvidas no processo Pechini.....	19
Figura 5 - Rota de síntese via método Pechini.	21
Figura 6 - Processo de calcinação do material para os diferentes patamares de temperaturas.	22
Figura 7 - Difratoograma da calcinação realizada em 400°C e 800°C, utilizando PEG 6000.	24
Figura 8 - Análise DRX das amostras com PEG 6000 a 400°C e 800°C	25
Figura 9 - Difratoograma da calcinação realizada em 400°C e 800°C, utilizando EG.....	26
Figura 10 - Calcinação não homogênea a 1100°C; diferença de tonalidade de cor entre região A (tom mais escura) e B (tom mais clara).	27
Figura 11 - Análise DRX da amostra a 1100°C de calcinação pela primeira e segunda vez.	27

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Constante dielétrica e resistência dielétrica para alguns materiais cerâmicos	14
Tabela 2 - Reagentes utilizados	20
Tabela 3 - Quantidade utilizada do reagente para formação de TB e suas temperaturas de calcinação.	22
Tabela 4 - Dados referentes a fase obtida pelo DRX: código de referência, fórmula química e sistema cristalino, do EG a 1100° pela primeira e segunda calcinação.	28

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

TB	BaTiO ₃ ,
EG	Etilenoglicol
DRX	Difração de Raios X
PEG	Polietilenoglicol 6000
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
LabMulti-Ld	Laboratório Multiusuário - Londrina

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS	11
3. JUSTIFICATIVA	12
4. REFERENCIAL TEÓRICO	13
4.1. Características do BaTiO ₃	13
4.1.1. Estrutura.....	13
4.1.2. Propriedades.....	14
4.2. Síntese.....	15
4.2.3. Síntese sol-gel.....	17
4.2.3.1. Histórico.....	17
4.2.3.2. Definição	17
4.2.3.3. Método Pechini.....	18
5. MATERIAIS E MÉTODOS	20
5.1. Reagentes	20
5.2. Métodos.....	20
6. RESULTADOS e DISCUSSÃO	24
7. CONCLUSÃO.....	29
REFERÊNCIAS.....	30

1. INTRODUÇÃO

Cerâmicas ferroelétricas com estrutura perovskita têm sido estudadas amplamente devido à necessidade de aprimorar os capacitores e memórias. Dentre essas cerâmicas, destaca-se o titanato de bário (BaTiO_3) principalmente em função de sua alta constante dielétrica e pelas suas propriedades ferroelétricas abaixo da temperatura de Curie no estado sólido ($T_c=120^\circ\text{C}$) (CERCONI; GONZÁLEZ-BORRERO, 2013).

Tradicionalmente o titanato de bário é sintetizado por meio da reação por estado sólido, na qual as matérias-primas em pó com alta pureza (ex. carbonato de bário e dióxido de titânio) são preparadas em altas temperaturas ($800\text{-}1100^\circ\text{C}$), depois são cominuídas e novamente levadas em altas temperaturas. Este processo é repetido até obter a reação completa para que possa superar a baixa taxa de difusão, uma vez que é improvável misturá-los fisicamente na escala atômica (KAREIVA et al., 1999; CHEN; CHEN, 2003).

Assim, umas das desvantagens desse método é a geração de partículas de BaTiO_3 não uniformes e com morfologias irregulares, além de ser um processo demorado com altas temperaturas de forno e requerer moagem. Para obter características necessárias como pós puros com morfologia uniforme e tamanho de partícula micrométrico podem ser realizadas por meio da síntese por fase líquida, sendo alguns exemplos, o sol-gel, a hidrotermal, aquecimento por micro-ondas e coprecipitação (CHEN; CHEN, 2003).

Neste trabalho foi realizada a síntese do titanato de bário via sol-gel pelo método Pechini. Este método é baseado na polimerização de citratos do metal usando o etilenoglicol. A calcinação foi realizada em diferentes temperaturas de calcinação como 400 , 800 e 1100°C e posteriormente analisado os resultados de difração de raios X para avaliar as fases cristalinas formadas.

2. OBJETIVOS

Objetivo Geral:

- Sintetizar titanato de bário por sol-gel pelo método Pechini.

Objetivos Específicos:

- Avaliar o efeito das proporções de reagentes orgânicos na síntese do titanato de bário.
- Avaliar o efeito da temperatura de calcinação na síntese do titanato de bário.

3. JUSTIFICATIVA

O titanato de bário possui diversas propriedades interessantes como ser dielétrico, apresentar piezoelectricidade e ser ferroelétrico. Tais características a tornam fontes de pesquisa para métodos de síntese, processamento e aplicações (KAVIAN; SAIDI, 2009).

O mercado de dispositivos eletrônicos possui grande interesse no titanato de bário e como a partir de 2003 teve proibição da utilização de elementos tóxicos ao ambiente, as pesquisas para o titanato de bário aumentou consideravelmente já que este é uma alternativa ao titanato de chumbo (KLEIN, 2018).

O método Pechini foi escolhido devido a sua praticidade e ao fato em que não necessita de equipamentos sofisticados para sua realização. Além disso, tem a possibilidade para obter alta pureza e controle morfológico do pó produzido.

Assim o presente trabalho procura contribuir com pesquisas relacionadas a síntese de TB com o uso de reagentes não usuais como o cloreto de bário e o propóxido de titânio. e também com uso do EG e PEG 6000 como agente de esterificação na síntese proposta.

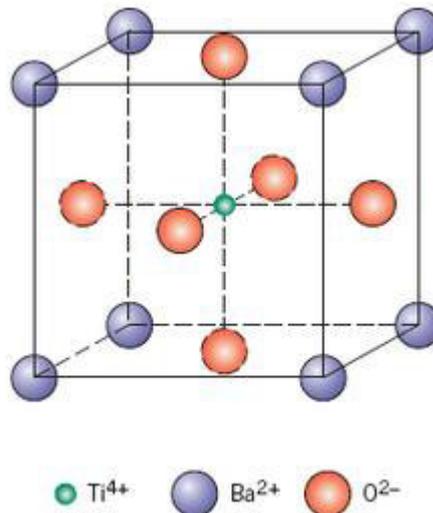
4. REFERENCIAL TEÓRICO

4.1. Características do BaTiO₃

4.1.1. Estrutura

O titanato de bário é classificado por ter uma estrutura cristalina do tipo ABX₃, pois é um composto cerâmico no qual possui dois tipos de cátions (Ba²⁺ e Ti⁴⁺) no qual são apresentados por A e B respectivamente. O ânion neste caso é representado pelo X é o O²⁻. Dessa forma, este material possui uma estrutura cristalina chamada perovskita conforme apresentada na Figura 1.

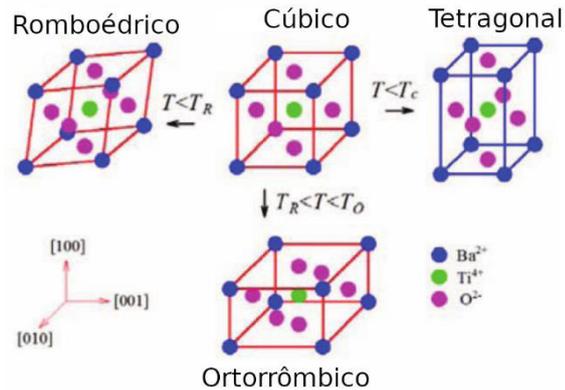
Figura 1 - Estrutura perovskita do titanato de bário.



Fonte: CALLISTER, 2016

A estrutura do titanato de bário apresenta polimorfismo, ou seja, esta pode apresentar mais de um sistema cristalino em função da temperatura e pressão (CALLISTER, 2016). Essas estruturas são romboédrica (estável abaixo de -90°C), ortorrômbico (estável entre -90°C à 0°C), tetragonal (estável entre 0°C à 120°C) e cúbica (estável acima de 120°C) (CARLSSON, 1966), conforme apresentada na Figura 2.

Figura 2 - Tipos de sistemas cristalinos em função da transição de fase.



Fonte: Adaptado de ZHANG, 2013

4.1.2. Propriedades

Uma importante propriedade do TB é ser um material dielétrico, isto é, um isolante elétrico, tendo aplicações em linhas de transmissão de energia, bases de interruptores, bocais de lâmpadas e em capacitores. Na Tabela 1 são apresentadas diversas cerâmicas como por exemplo o vidro, a porcelana, a esteatita e a mica que apresentam constantes dielétricas na faixa de 6 a 9. Pode-se observar que as cerâmicas à base de titanato os quais apresentam um maior intervalo de constante dielétrica, dessa forma, materiais como o titanato de bário podem ser fabricados para possuírem constantes dielétricas extremamente altas, o que é essencial para aplicações em capacitores (CALLISTER, 2016).

Tabela 1 - Constante dielétrica e resistência dielétrica para alguns materiais cerâmicos

Material	Constante Dielétrica		*Resistência Dielétrica (V/mil) ^a
	60Hz	1MHz	
Cerâmicas à base de titanato	-	15-10.000	50-300
Mica	-	5,4-8,7	1000-2000
Esteatita (MgO-SiO ₂)	-	5,5-7,5	200-350
Vidro de cal de soda	6,9	6,9	250
Porcelana	6,0	6,0	40-400
Sílica fundida	4,0	3,8	250

*^a Um mil = 0,001 in. Esses valores para a resistência dielétrica são valores médios, em que a magnitude depende da espessura e da geometria da amostra, assim como da taxa de aplicação e da duração da aplicação do campo elétrico.

Fonte: Adaptado de CALLISTER, 2016

Dielétricos são materiais que se polarizam e possuem a capacidade de armazenar energia elétrica devido ao deslocamento de cargas (polarização) na presença de um campo elétrico. Já a ferroeletricidade é um material ferroelétrico que possui momento de dipolo permanente (Pinheiro, 2010).

O TB além ser dielétrico, também apresenta a ferroeletricidade sendo que o titanato de bário é um dos materiais ferroelétricos mais comum. Os materiais ferroelétricos apresentam polarização espontânea, ou seja, há polarização na ausência de um campo elétrico e em função disso, apresentam constantes dielétricas altas. Eles são análogos dielétricos aos materiais ferromagnéticos, os quais podem exibir um comportamento magnético permanente (CALLISTER, 2016).

A ferroeletricidade desaparece acima de uma certa temperatura de transição (temperatura Curie) acima da qual o cristal é considerado paraelétrico; isso ocorre porque o movimento térmico destruiu a ordem ferroelétrica. Dessa forma, quando o TB está abaixo da temperatura de Curie (120°) este apresenta fase tetragonal, ou seja, a fase ferroelétrica. E quando é aquecido em uma temperatura acima de sua temperatura de Curie a célula unitária se torna cúbica e apresenta a fase paraelétrica (Pinheiro, 2010).

4.2. Síntese

4.2.1. Reação sólido-sólido

A reação sólido-sólido é um dos métodos mais antigo e ainda mais comum de preparar materiais sólidos multicomponentes sendo realizada por reação direta de componentes sólidos em altas temperaturas. Como os sólidos não reagem entre si em temperatura ambiente - são necessárias altas temperaturas para atingir taxas de reação apreciáveis. A vantagem das reações em estado sólido é a pronta disponibilidade dos precursores e o baixo custo para a produção de pó em escala industrial (SCHUBERT, 2019)

Nas reações sólido-sólido ocorre a interdifusão sólida, onde os reagentes no estado sólido interdifundem nos pontos de contato das partículas em pó. No entanto, isso não implica necessariamente que todos os componentes ainda estejam no estado sólido nas temperaturas necessárias para que a reação ocorra, pois pode ocorrer que uma fase líquida (fusão) ou mesmo intermediários gasosos podem estar envolvidos para fornecer transporte de massa (LALENA, 2008).

Um das características da interface sólida-sólida é que ambas as fases são bem compactadas, e para que uma fase se mova para a outra, são necessários de vacâncias e interstícios. Mover átomos de uma fase para acomodar átomos da outra fase exigirá uma grande quantidade de energia. O coeficiente de difusão para átomos neste cenário é baixo. Os coeficientes de difusão, D , para átomos em um sólido são muitas ordens de magnitude inferiores ao que é observado em líquidos e gases. Os valores típicos de D são: gases, 10^{-1} cm^2/s ; líquidos, 10^{-5} cm^2/s ; e sólidos, 10^{-20} cm^2/s . As unidades no coeficiente de difusão, cm^2/s , são tais que Dt , em que t é o tempo em segundos, fornece o quadrado da distância média percorrida por um átomo em particular. Portanto, em 1 minuto, uma molécula em um líquido com $D = 10^{-5}$ cm^2/s difundirá, em média, 0,02 cm. No entanto, em um sólido na mesma escala de tempo, um átomo difunde apenas $7,7 \cdot 10^{-10}$ cm (LALENA, 2008).

Tem-se como exemplo de reação sólido-sólido do titanato de bário a reação entre os sólidos BaCO_3 e TiO_2 junto com fluoreto de potássio como fundente. A mistura de carbonato de bário, óxido de titânio e fluoreto de potássio é aquecida lentamente no princípio, permitindo que o dióxido de carbono escape. O fluoreto de potássio apresenta um ponto de fusão de 860°C . Após terminar a liberação de gás e o fluoreto de potássio fundir, a reação continua na temperatura de 1160°C por 12 horas, seguida de resfriamento de $25^\circ\text{C}/\text{hora}$ até 900°C , em que o fundente líquido pode ser derramado. Os cristais do produto são resfriados lentamente até a temperatura ambiente e o fundente restante é lavado com água quente. (LALENA, 2008).

4.2.2. Reação sólido-líquido

As forças coesivas entre as partículas de um líquido são intermediárias entre as forças de um sólido e gás. As partículas de um líquido têm maior mobilidade e, portanto, mais energia cinética e energia interna do que as de um sólido, mas menos que as de um gás. Assim, reações sólidas-líquidas têm uma cinética de reação razoavelmente rápida em baixas temperaturas (LALENA, 2008).

Um dos métodos para reação sólido-líquido é síntese hidrotermal. Ela refere-se a reações heterogêneas em meios aquosos acima de 100°C e 1 bar (O'HARE, 2001)

É possível sintetizar o TB como uma reação sólida-líquida pelo método hidrotermal com hidróxido de bário, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, e óxido de titânio fase sólida, TiO_2 , resultando em TB e água. É um processo de etapa única no qual não envolve a calcinação (SCHUBERT, 2019).

4.2.3. Síntese sol-gel

4.2.3.1. Histórico

Por volta de 1970, três grupos diferentes no ramo de materiais inorgânicos publicaram resultados de pesquisa em cerâmicas e vidros realizadas via soluções ou sol-gel. Dislich preparou uma lente de vidro de borossilicato do tipo Pyrex aquecendo um pó compacto de metal alcóxido em temperaturas próximas de 650°C. Roy preparou uma peça milimétrica de vidro de sílica por sol-gel em temperaturas próximas de 1000°C (SAKKA, 2005). Mazdidasni preparou cerâmica densa e transparente de titanato de chumbo e de zirconato de lantânio por sinterização de misturas de pó derivadas de solução de alcóxidos metálicos. Este método sol-gel, a partir de soluções, possibilitou a obtenção de produtos densos e homogêneos por aquecimento em temperaturas de 300-400°C inferiores às temperaturas empregadas no método convencional a partir de uma mistura de pós sólidos. No entanto, essas pesquisas não ocasionaram um extenso desenvolvimento da preparação de materiais ferroelétricos antes da década de 1980 (KLEIN, 2018; SAKKA, 2005).

Os materiais utilizados até então para dispositivos eletrônicos em geral continham elementos tóxicos como o chumbo. Somente em 2003 houve a proibição do uso de elementos tóxicos em dispositivos eletrônicos como chumbo, cádmio e mercúrio, isto surpreendeu os pesquisadores quais não esperavam a mudança, já que consideravam compostos contendo chumbo como $Pb(Zr, Ti)O_3$ e $Pb(Mg, Nb)O_3$ os mais importantes materiais ferroelétricos. No entanto, alguns pesquisadores já haviam previsto essa restrição, e dessa forma havia algumas pesquisas visando a melhoria do desempenho de materiais ferroelétricos sem chumbo existentes ou o desenvolvimento de novos materiais sem chumbo (KLEIN, 2018).

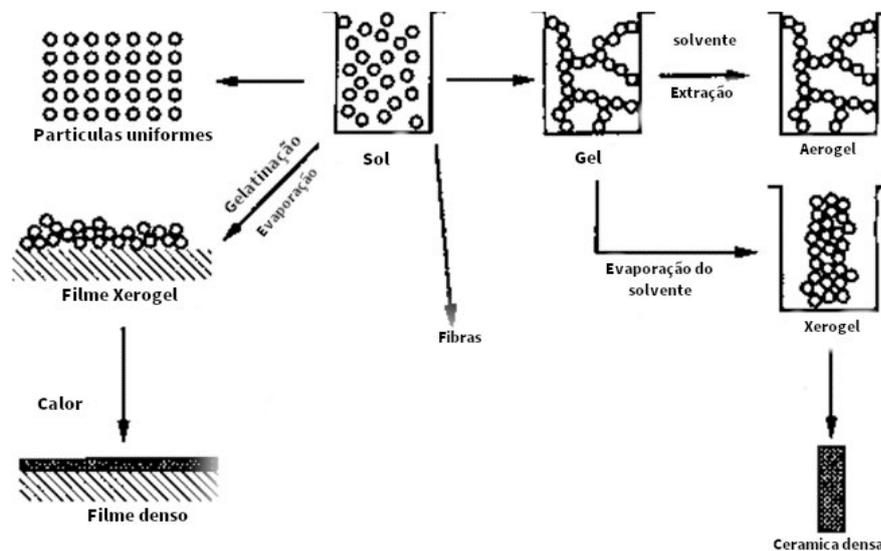
4.2.3.2. Definição

O termo sol-gel tem sido usado pela comunidade de ciência dos materiais para descrever, embora erroneamente, virtualmente todo o processamento químico de cerâmicas a partir de soluções. As soluções sol-gel formam uma verdadeira suspensão coloidal, um sol. Após a desestabilização deste sol, ocorre a agregação e forma-se uma rede rígida: um gel. Um gel é intermediário entre um sólido e um líquido (RING, 1996).

No processo sol-gel é possível, dependendo da rota utilizada, obter pós na forma de xerogel ou aerogel. Um xerogel é formado quando é feita a secagem, evaporação do solvente do gel, em condições normais de pressão. É possível obter também pela gelificação e evaporação simultânea a partir do sol com finalidade de formar filmes finos. O aerogel é

formado quando a remoção do líquido é realizada por uma secagem acima de uma pressão crítica e de uma temperatura crítica. Essas e outras rotas de obtenção é ilustrada na Figura 3 (RAHAMAN, 2003).

Figura 3 - Possíveis rotas sol-gel e seus tipos de pó obtido.



Fonte: adaptado de RAHAMAN, 2003

4.2.3.3. Método Pechini

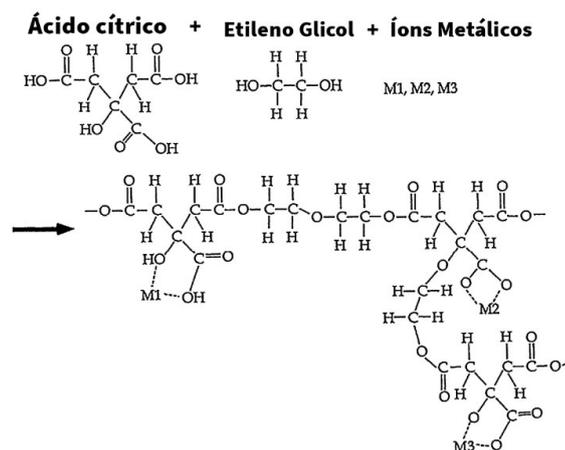
O método Pechini é baseado na polimerização de citratos do metal usando o etilenoglicol, ácido hidrocarboxílico e ácido cítrico formam quelatos de ácido polibásico com cátions metálicos em soluções aquosas. Em comparação com a maioria dos ácidos, o ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) é amplamente utilizado no processamento de Pechini devido à sua alta estabilidade (KLEIN, 2018).

Este método foi desenvolvido em 1967, sendo um método no qual é possível preparar pós de óxido de metal em baixas temperaturas, cujo seus precursores poliméricos são feitos de sais de metal, etilenoglicol, e ácido cítrico. Este método permite que os cátions metálicos sejam misturados em um nível molecular e as composições estequiométricas serem alcançadas pela quelação dos íons metálicos em solução por ácido cítrico (KLEIN, 2018).

Quando a mistura é aquecida, a poliesterificação ocorre na solução líquida e resulta em um sol homogêneo, no qual os íons metálicos são uniformemente distribuídos por toda a matriz orgânica. O sol é aquecido adicionalmente para remover o excesso de solventes e uma resina rígida intermediária será formada. Devido à alta viscosidade da resina e as fortes

interações de coordenação associadas ao complexo, os íons metálicos são "congelados" na rede polimérica sólida e permanecem homogêaneamente distribuídos. A resina sólida é então aquecida em temperaturas elevadas para remover resíduos orgânicos. Os precursores metálicos são quimicamente combinados para formar os compostos estequiométricos desejados durante a pirólise. A solução química e as reações que ocorrem no processo Pechini podem ser esquematicamente ilustradas na Figura 4 (LIU; WANG, 1995).

Figura 4 - Ilustração esquemática mostrando a solução química e reações envolvidas no processo Pechini



Fonte: adaptado de LIU; WANG, 1995

As vantagens do método Pechini são a versatilidade de ser prático na preparação de materiais estruturais e funcionais com diferentes formas e complexidade, boa homogeneidade química proporcionada no controle da estequiometria das amostras e sobretudo, na possibilidade de obter materiais na forma de pó. Entretanto, as principais desvantagens apresentadas por este método são o baixo rendimento em massa e formação de partículas fortemente aglomeradas durante o processo de decomposição térmica (calcinação) (SILVA, 2009).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

O processo de síntese está separado por tópicos no qual primeiramente tem-se os reagentes utilizados, depois o método utilizado para realizar a síntese e finalmente os procedimentos das análises realizadas.

5.1. Reagentes

A Tabela 2 apresenta os reagentes utilizados e características como fornecedor, fórmula e peso molecular.

Tabela 2 - Reagentes utilizados

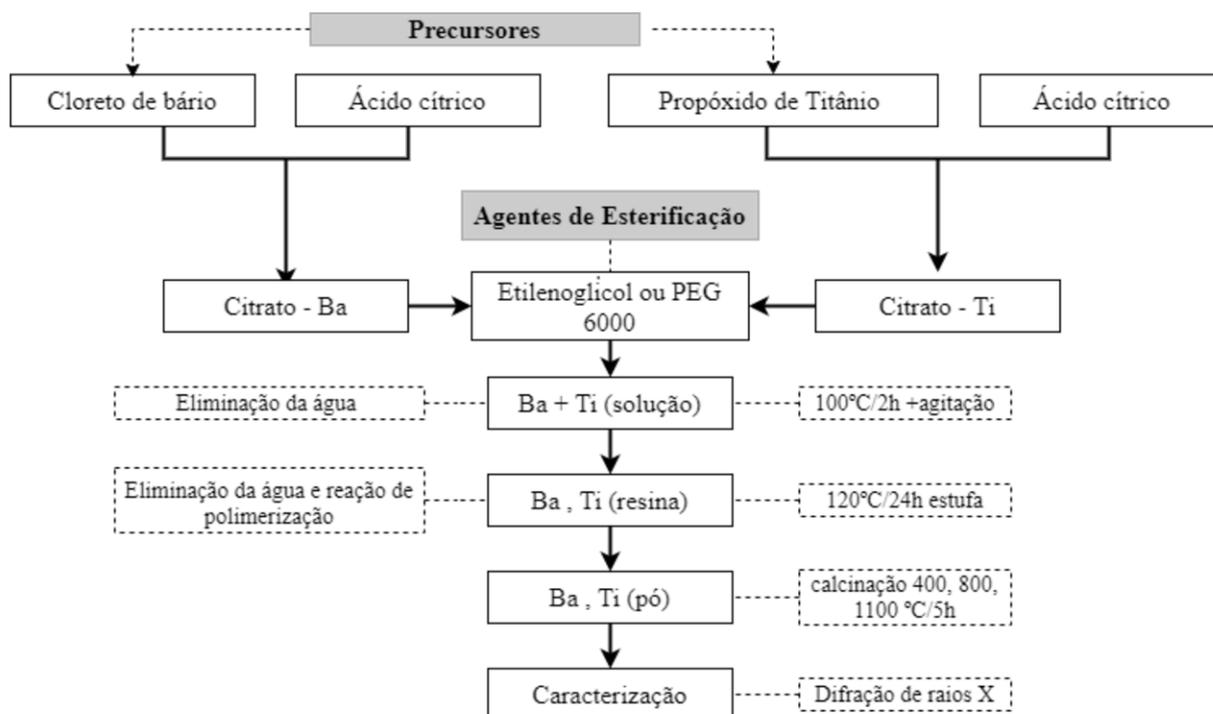
Nome	Fórmula	Massa Molar(g/mol)	Fornecedor
Propóxido de Titânio	Ti(OC ₃ H ₇) ₄	284,22	Sigma-Aldrich
Cloreto de Bário	BaCl ₂ .H ₂ O	226,25	-
Ácido Cítrico Anidro	C ₆ H ₈ O ₇	192,13	Alphatec
Etilenoglicol	C ₂ H ₄ (OH) ₂	62,068	Dinâmica
Polietilenoglicol 6000	HO-(C ₂ H ₄ O) _n -H	Entre 5800 e 6200	Dinâmica

Fonte: autoria própria

5.2. Métodos

Na Figura 5 é apresentado um esquema da rota seguida para a obtenção do Titanato de Bário. Neste trabalho, foram realizadas 8 amostras para análise, sendo 4 amostras com o reagente polietilenoglicol 6000 e outras 4 com o reagente etilenoglicol.

Figura 5 - Rota de síntese via método Pechini.



Fonte autoria própria

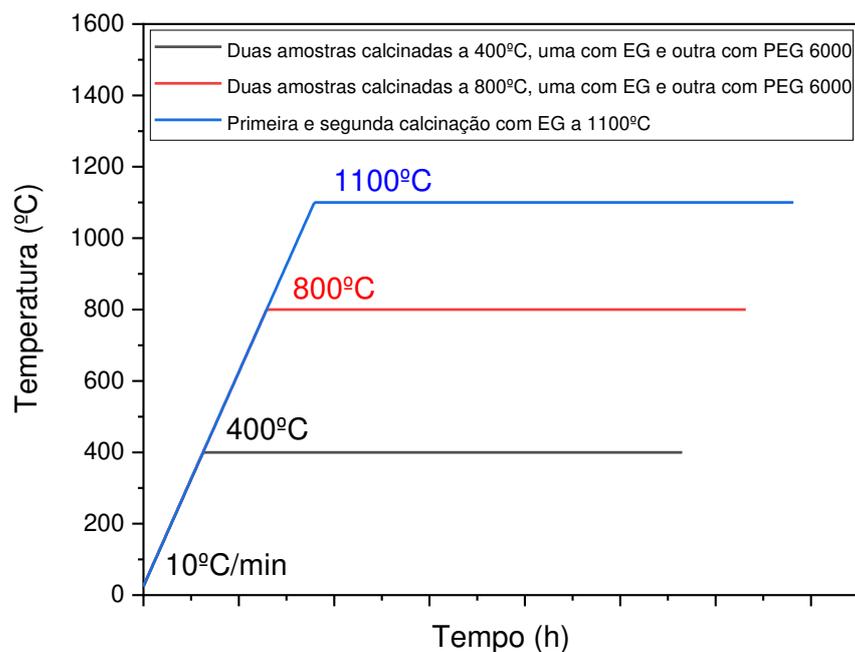
Conforme é observado na Figura 5, os citratos foram obtidos separadamente. Primeiramente ácido cítrico foi dissolvido em água e a essa solução foi adicionado o cloreto de bário, permanecendo sob agitação constante por 90 °C durante 5 min, formando assim o citrato de bário. O citrato de titânio foi obtido de maneira análoga.

Após a obtenção dos citratos, misturou-se o citrato de bário e o citrato de titânio em um mesmo recipiente. E então foi acrescentado o EG ou o PEG 6000 na solução com finalidade de promover a polimerização entre o citrato e os íons metálicos.

Nesta parte do processo a solução ficou sob agitação constante e, com o intuito de eliminar a água, foi mantida em uma temperatura de aproximadamente 100°C por 2h. A fim de promover a polimerização, o material foi levado a estufa convencional (equipamento da marca Sterilifer modelo CR-100) durante 24h na temperatura de 120°C.

Na Figura 6 é apresentado o processo de calcinação para diferentes patamares de temperaturas. Podemos observar nele que a amostra em que passou pelo processo de calcinação a 800°C com EG (marcado com legenda B), fora submetida novamente a calcinação a 1100°C por duas vezes após devido resfriamento (marcado com legenda C e D).

Figura 6 - Processo de calcinação do material para os diferentes patamares de temperaturas



Fonte: autoria própria

Na Tabela 3 é possível observar as amostras que foram sintetizadas com etilenoglicol e polietilenoglicol e em suas respectivas temperaturas de calcinação e suas respectivas proporções dos reagentes.

Tabela 3 - Quantidade utilizada do reagente para formação de TB e suas temperaturas de calcinação.

Reagente utilizado	Quantidade em gramas para formação de 10g de TB	Temperatura de calcinação
PEG 6000	17,2	400°C e 800°C
PEG 6000	4,3	400°C e 800°C
EG	2,7	400°C, 800 e 1100°C

Fonte: autoria própria

5.3. ANÁLISE DOS RESULTADOS

A caracterização do material sintetizado foi realizada por meio da difração de raios X, no LabMulti-Ld da UTFPR Londrina utilizando difratômetro de raios X da Bruker modelo D2 PHASER. A análise foi realizada no modo varredura rápida 2θ entre $20-80^\circ$ e velocidade: $0,03^\circ/s$ com fenda de 3 mm.

A análise dos dados gerenciados pelo DRX foi realizada pelo programa Match! - Phase Identification from Powder Diffraction

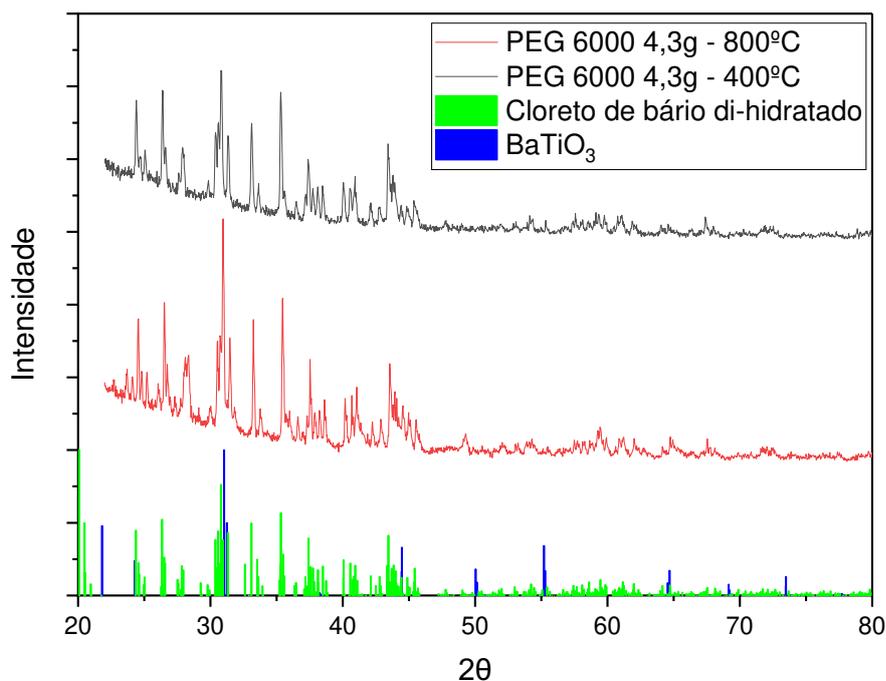
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a primeira síntese foram geradas duas amostras com PEG 6000, nos quais diferenciam a temperatura de tratamento térmico. Uma amostra permaneceu por 5 horas a 400°C enquanto outra a 800°C. Ambas as amostras foram avaliadas por difração de raios X, porém não foi possível comprovar a presença de titanato de bário ou outra fase diferente dos reagentes iniciais.

Dessa forma foi realizado uma segunda síntese reduzindo a quantidade de polietilenoglicol, pois este apresentou dificuldades na sua reação com os íons metálicos e degradação.

A difração de raios X dessa nova síntese, não obteve boa correspondência com titanato de bário, mas sim com cloreto de bário di-hidratado em ambas temperaturas de calcinação 400 e 800°C, conforme mostrado na Figura 7. Deste modo, observa-se que houve pouca reação e que revelou a presença de um dos reagentes de síntese no difratograma.

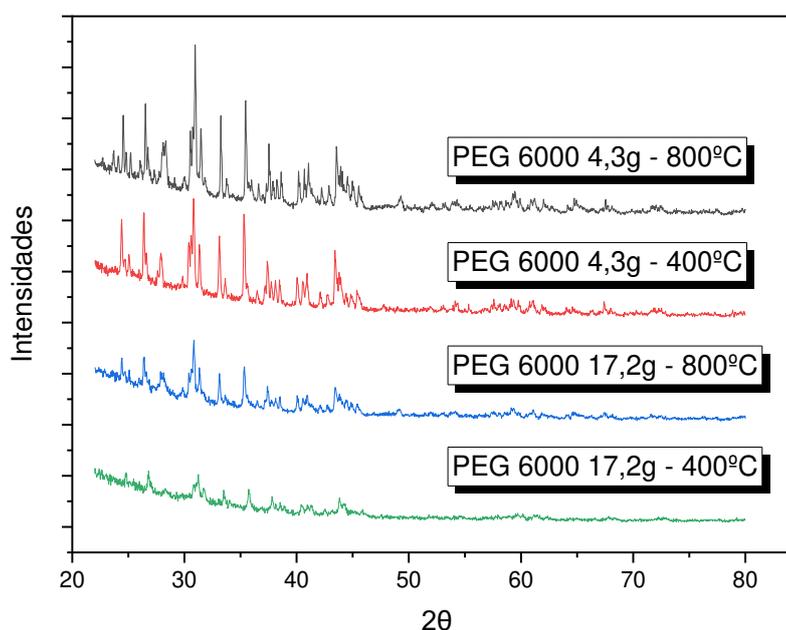
Figura 7 - Difratograma da calcinação realizada em 400°C e 800°C, utilizando PEG 6000.



Fonte: autoria própria.

Na Figura 8 é apresentado os difratogramas da primeira e segunda síntese juntos e observa-se que a intensidade dos picos da segunda síntese foi maior em relação a primeira em função da redução da quantidade de PEG. Além disso, os picos aumentaram sua intensidade de acordo com o acréscimo da temperatura, evidenciado um aumento da cristalinidade do material.

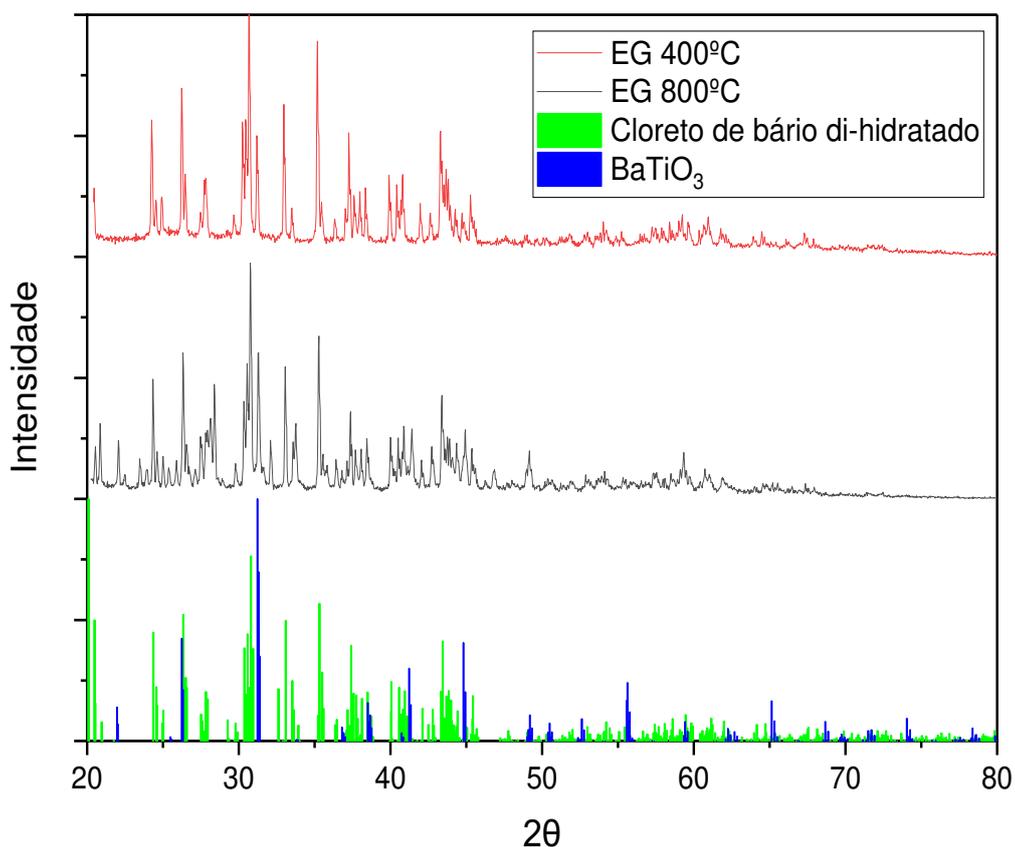
Figura 8 - Análise DRX das amostras com PEG 6000 a 400°C e 800°C



Fonte: autoria própria.

Dessa forma foi realizado uma terceira síntese substituindo o polietilenoglicol 6000 por etilenoglicol. O etilenoglicol por apresentar uma molécula menor pode ocasionar uma maior proximidade entre os íons de bário e titânio durante a polimerização e assim a síntese tem uma maior probabilidade de formar a fase desejada. Nesta síntese foram geradas duas amostras obtidas por tratamento térmico de 400°C e 800°C, os quais, foram submetidas a análise de DRX. No entanto, também não obteve boa correspondência com a fase de titanato de bário, mas sim com cloreto de bário di-hidratado tanto na temperatura de calcinação 400 e 800°C, conforme mostrado na Figura 9. Este último, no entanto, teve uma redução da correspondência com o cloreto de bário di-hidratado e aumento do BaTiO₃.

Figura 9 - Difratoograma da calcinação realizada em 400°C e 800°C, utilizando EG



Fonte: autoria própria.

Em função da baixa correspondência com TB das amostras anteriores uma alternativa para melhorar os resultados foi aumentar a temperatura de calcinação. Dessa forma foi então retirado uma amostra para ser submetida novamente ao tratamento térmico na temperatura de 1100°C por 5 horas de patamar.

Na amostra há duas tonalidades de cores conforme mostrado na Figura 10, isto geralmente é resultado da calcinação incompleta por falta de oxigênio devido ao forno não ter atmosfera controlada e fluxo de gás. Mesmo assim a análise DRX constata a presença majoritária de BaTiO₃ conforme a Figura 11.

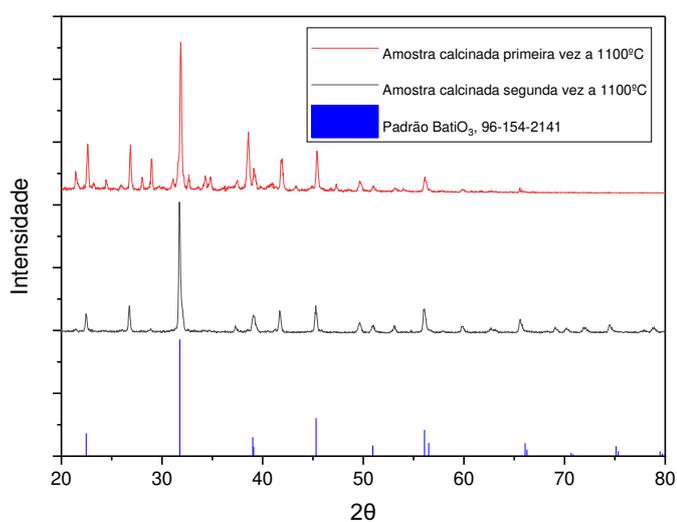
Figura 10 - Calcinação não homogênea a 1100°C; diferença de tonalidade de cor entre região A (tom mais escura) e B (tom mais clara).



Fonte: autoria própria

Para obter uma calcinação homogênea foi realizado uma segunda calcinação em 1100°C por 5 horas para garantir que todo material orgânico fosse pirolisado. Na Figura 11 pode-se observar o DRX sendo compatível com o TB. Além disso houve redução da maioria dos picos não correspondidos a TB relativo à calcinação não homogênea. E não foi possível encontrar a origem dos picos não correspondidos remanescentes.

Figura 11 - Análise DRX da amostra a 1100°C de calcinação pela primeira e segunda vez.



Fonte: autoria própria.

Na Tabela 4, tem-se o código de referência, fórmula química e sistema cristalino da fase correspondente ao DRX, os quais foram utilizados o banco de dados de estruturas cristalinas da COD (Crystallography Open Database).

Tabela 4 - Dados referentes a fase obtida pelo DRX: código de referência, fórmula química e sistema cristalino, do EG a 1100° pela primeira e segunda calcinação.

Dados referentes a fase obtida pelo DRX	
EG 1100°C, primeira e segunda calcinação	
Código de referência	96-154-2141
Fórmula química	BaTiO ₃
Sistema cristalino	Cúbico

Fonte: autoria própria

Tendo em vista as sínteses realizadas e suas análises, temos que o EG com temperatura de calcinação de 1100°C foi a escolha na qual obteve-se melhor resultado em comparação aos demais. Isto é comprovado pela análise de raios X, (Figura 11), na qual apresentou a fase prevista (Titanato de Bário) e uma maior cristalinidade dos picos.

7. CONCLUSÃO

Ao decorrer de todas as análises e procedimentos realizados foi observado que primeiramente para temperaturas de calcinação abaixo de 1100°C (400 e 800°C), não foi possível detectar a fase desejada de titanato de bário.

Na sequência, conclui-se que o agente de esterificação usado inicialmente, o PEG 6000, dificultou o processo de sintetização, pois após sua redução em condições semelhantes observou-se uma maior intensidade dos picos gerados pelo de DRX, sendo até detectado com presença majoritária de cloreto de bário di-hidratado, o que não era possível sem a redução.

Com a substituição do PEG 6000 para EG obteve-se resultados similares para temperatura de calcinação a 400°C, mas na temperatura de 800°C houve uma pequena redução da presença de cloreto de bário di-hidratado e aumento da fase de TB. No qual sendo essa última melhoria devido ao EG possuir o menor massa molar conseguindo então se aproximar melhor do bário e titânio na etapa da polimerização e facilitando sua reação durante a calcinação.

Finalmente a temperatura de calcinação, no qual fora obtido melhor resultado foi em 1100°C, principalmente durante sua segunda calcinação, o qual teve uma calcinação homogênea. Para esta temperatura geralmente é representada para valores relativos à síntese de via sólido-sólido. O que leva a questionar caso houve completa formação dos géis pelo método Pechini para facilitar sua sintetização. No entanto em reações via sólido-sólido é necessário repetir a calcinação diversas vezes para obter a fase de titanato de bário enquanto neste caso o TB fora obtido homogeneamente com apenas duas calcinações.

Como sugestões para trabalhos futuros estão os estudos relacionados a obtenção do TB em temperaturas menores com isso será necessário investigar e melhorar o processo de formação dos géis e polimerização. Também é válido a caracterização por MEV a fim de visualizar a morfologia obtidas e realizar a síntese via estado sólido-sólido para fins comparativos. Além disso estudos relacionados com a caracterização das propriedades do TB como a constante dielétrica e ferroeletricidade.

REFERÊNCIAS

- CARLSSON, L. **Crystal structure changes in BaTiO₃**. Acta Crystallographica, [s. l.], v. 20, n. 3, p. 459–459, 1966.
- CERCONI, C.; GONZÁLEZ-BORRERO, P. P. **Preparação e caracterização de pós e filmes finos de BaTiO₃ sintetizados via método Pechini**. Matéria (Rio de Janeiro), [s. l.], v. 18, n. 4, p. 1510–1524, 2013.
- CHEN, H.-J.; CHEN, Y.-W. **Hydrothermal Synthesis of Barium Titanate**. Industrial & Engineering Chemistry Research, [s. l.], v. 42, n. 3, p. 473–483, 2003.
- KAREIVA, A. et al. **Sol-gel synthesis and characterization of barium titanate powders**. Journal of Materials Science, [s. l.], v. 34, n. 19, p. 4853–4857, 1999.
- KAVIAN, R.; SAIDI, A. **Sol-gel derived BaTiO₃ nanopowders**. Journal of Alloys and Compounds, [s. l.], v. 468, n. 1–2, p. 528–532, 2009.
- KLEIN, L. **Handbook of sol-gel science and technology: processing, characterization and applications**. New York, NY: Springer Berlin Heidelberg, 2018.
- LALINA, J. N. (ED.). **Inorganic materials synthesis and fabrication**. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, 2008.
- LIU, M.; WANG, D. **Preparation of La_{1-z}Sr_zCo_{1-y}Fe_yO_{3-x} thin films, membranes, and coatings on dense and porous substrates**. J. Mater. Res., [s. l.], v. 10, n. 12, p. 12, 1995.
- O'HARE, D. Hydrothermal Synthesis. In: **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**. [s.l.] Elsevier, 2001. p. 3989–3992.
- PINHEIRO, G. K. (2010). **Propriedades dielétricas de compósitos de PVA:BaTiO₃**. Dissertação (Dissertação em Engenharia Elétrica) – UFSC, Santa Catarina
- RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering**. 2nd ed ed. New York: M. Dekker, 2003.
- RING, T. A. **Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis**. San Diego: Academic Press, 1996.
- SAKKA, S. (ED.). **Handbook of sol-gel science and technology: processing, characterization, and applications**. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2005.
- SCHUBERT, U. S. H., NICOLA. **SYNTHESIS OF INORGANIC MATERIALS**. Place of publication not identified: WILEY-VCH, 2019.
- SILVA, L. F. DA. **Síntese e Caracterização do Composto SrTi_{1-x}Fe_xO₃ Nanoestruturado**. Mestrado em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais—São Carlos: Universidade de São Paulo, 23 abr. 2009.

ZHANG, H. **A theory for structural phase transitions in BaTiO₃ single crystal and PbZrO₃ - x PbTiO₃ solid solution.** AIP Advances, [s. l.], v. 3, n. 4, p. 042118, 2013.