

FORMAÇÃO DE PZ, PT e PZT A PARTIR DE CITRATOS METÁLICOS.

PZ, PT AND PZT FORMATION FROM METAL CITRATES.

Cláudia Martins Rocha Bastos, Maria Aparecida Zaghetto, Miguel Jafelicci Junior, José Arana Varela.
 Instituto de Química de Araraquara - UNESP - Araraquara, São Paulo.

ABSTRACT

Lead zirconate, lead titanate and lead titanate-zirconate were obtained by mechanical mixing of lead, titanium and zirconium citrates in ether and by calcination. The process was analyzed by DTA, TGA, IR, pore size distribution and surface area measurements. The results indicate that the decomposition reaction and formation of PZ, PT occur simultaneously without formation of intermediate compounds. PZT was formed from 500°C.

I - INTRODUÇÃO

Titanato Zirconato de Chumbo, PZT, é formado por uma solução sólida do tipo $PbZrO_3 \cdot PbTiO_3$ (PZ.PT). As propriedades do PZT dependem basicamente do processamento e da microestrutura do material. Estes por sua vez dependem da homogeneidade, estequiometria, tamanho e forma das partículas dos pós utilizados. A preparação do pó cerâmico PZT é a etapa fundamental para se obter um material altamente reativo e homogêneo(1).

O controle das etapas intermediárias dos processos de preparação das matérias-primas a partir de uma solução verdadeira, permite a obtenção de material homogêneo, com estreita faixa de distribuição granulométrica e altamente dispersos. Métodos como: precipitação simultânea, sol-gel, evaporação do solvente possibilitam a obtenção de pós altamente reativos que permitem abaixamento da temperatura de calcinação e sinterização evitando-se perdas de PbO por evaporação.

A precipitação simultânea de quelantes e a formação de géis permitem que a estequiometria e a homogeneidade da mistura permaneça no produto final(2).

A precipitação de hidróxidos é recomendada para a preparação de óxidos simples. O método convencional de mistura mecânica pode dificultar a homogeneidade em função das diferentes densidades dos pós.

A utilização de citratos metálicos como precursores de cerâmicas especiais, na preparação de géis(3), na precipitação simultânea de metais(4,5), ou mesmo em misturas mecânicas tem despertado o interesse. Os citratos são ótimos sequestrantes dos cátions em solução, possuem também a propriedade de se polimerizar formando géis vítreos com homogeneidade atômica e estequiometria fixa, são de fácil preparação, normalmente solúveis em água e insolúveis em álcoois, cetonas e éteres.

Os efeitos de sua preparação e decomposição nas características das cerâmicas são pouco conhecidos. A otimização do processamento dos citratos para uso como precursores de óxidos ou como formador de intermediários poliméricos e géis ainda se faz necessária.

II - MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias-primas: citratos de chumbo, titânio e zircônio foram preparadas e caracterizadas no laboratório.

Os óxidos $PbZrO_3$ (PZ) e $PbTiO_3$ (PT) foram preparados a partir das misturas dos citratos de chumbo e zircônio (CPZ) e citratos de chumbo e titânio (CPT), respectivamente, homogeneizadas em éter etílico. O tratamento térmico das amostras foi realizado em duas etapas. Na primeira, elevou-se a temperatura lentamente, 300 - 350°C, permanecendo constante por 30 minutos; na segunda etapa aqueceu-se até a temperatura final na faixa de 300 a 850°C por 2 horas. O

fluxograma I apresenta o procedimento adotado.

O $Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$ foi preparado à partir das misturas CPZ+CPT (CPZT) homogeneizada mecanicamente em éter etílico. O tratamento térmico das amostras foi realizado em forno estabilizado na temperatura desejada. O fluxograma II mostra o procedimento adotado.

O acompanhamento da decomposição térmica dos precursores (CPZ, CPT e CPZT) e da formação dos óxidos foi realizado pela caracterização dos produtos pelas técnicas: análise térmica diferencial (DTA), no aparelho da BP Engenharia; análise termo-gravimétrica, na termobalança Perkin Elmer, TGS-2; absorção no infravermelho (IV), no espectro fotômetro, Perkin Elmer, modelo 567; difração de raios-X (DRX), no difratômetro HZG/4B.

III - RESULTADOS E DISCUSSÕES

O PZ, PT e PZT foram obtidos através da mistura dos citratos de chumbo, titânio e zircônio.

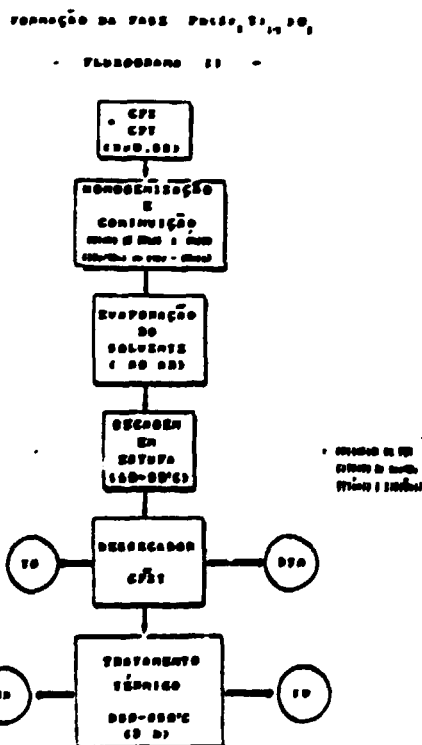
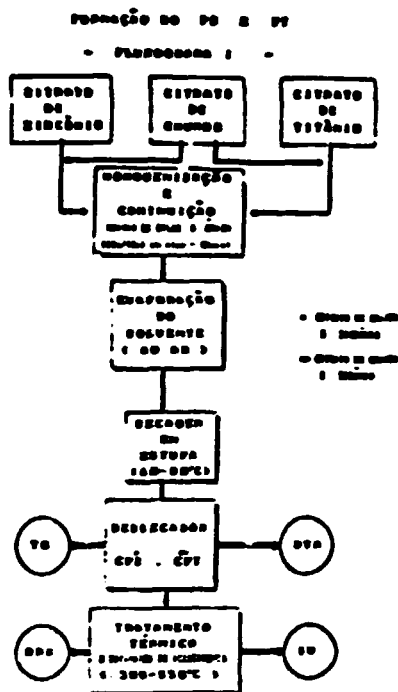
A preparação de PZ, PT e PZT via mistura mecânica dos citratos foi adotado neste caso com as finalidades de: a) manter a estequiometria inicial, evitando-se perdas de metais por solubilização; b) estudar a formação de PZ, PT e PZT a partir de citratos utilizando a mistura mecânica.

Após a secagem em estufa, o pó obtido por homogeneização em meio étereo por 40 minutos apresentou-se com porosidade média uniforme em torno de $3 \mu m$ e área superficial em torno de $1 a 2 m^2/g$.

À partir das curvas de TG e DTA, Figuras 1 e 2, pode-se verificar que a decomposição do CPZ e CPT, assim como a formação de PZ e PT são exotérmicas e contínuas. A maior perda de massa ocorre nas temperaturas intermediárias: $350^\circ C$ para o CPZ e na faixa de $200 a 600^\circ C$ para o CPT. A decomposição total do CPT e CPZ ocorre à aproximadamente $620^\circ C$ e $770^\circ C$, respectivamente.

Chandrateya⁽¹⁾, verificou que à partir dos óxidos PbO , TiO_2 e ZrO_2 , a formação de PT inicia-se à $450^\circ C$ e termina à $650^\circ C$ exotermicamente, enquanto a formação de PZ inicia-se à $700^\circ C$ e completa-se à $820^\circ C$ endotermicamente.

Os difratogramas de raios-X dos produtos da decomposição de CPZ e CPT, Figura 3, mostram que a formação da fase cristalina $PbTiO_3$ inicia-se a $435^\circ C$ e a fase cristalina $PbZrO_3$ a partir de $610^\circ C$. A presença de óxidos intermediários não foi ob-



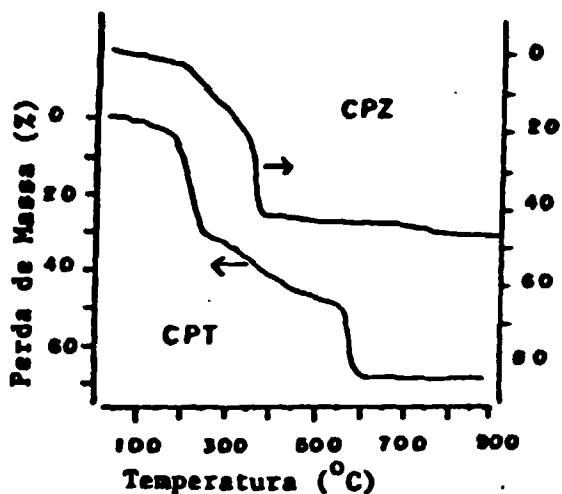


Figura 1 - Curvas de decomposição termogravimétrica (TG) das misturas CPZ e CPT.

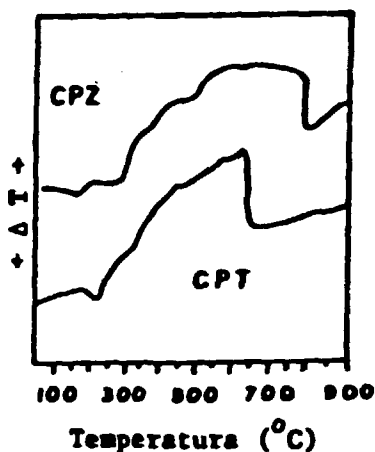


Figura 2 - Curvas de análise térmica diferencial (DTA) das misturas CPZ e CPT.

servada a nível da sensibilidade permitida pela técnica.

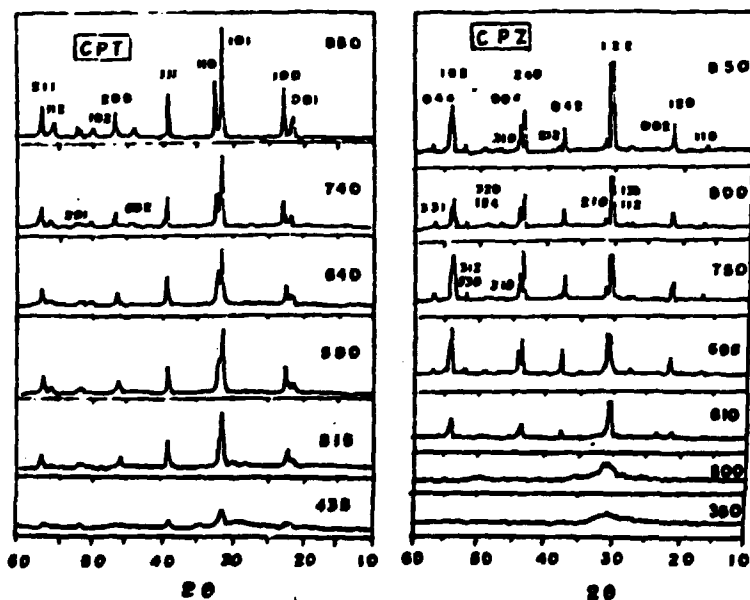


Figura 3 - Difratoogramas de raios-X dos produtos da decomposição térmica do CPT e CPZ nas temperaturas especificadas.

Através dos espectros infravermelhos dos produtos da decomposição térmica do CPZ e CPT, Figura 4, pode-se acompanhar a eliminação da matéria orgânica. O material calcinado em temperaturas até 350°C apresentava-se com coloração escura. No IV observou-se para os mesmos modos vibracionais compatíveis com as vibrações dos grupos citratos (carboxilato) 1400 - 1600 cm^{-1} , carbonila (-C=O) 1700 cm^{-1} ; -NH e -O-H 3500-2500 cm^{-1} . Este material apresentava-se amorfo à

difração de raios-X, Figura 3.

Pode-se observar a provável formação de uma fase carbonato, estável em 850°C, representada pelo modo de vibração à 1430 cm^{-1} . Esta fase não foi identificada por DRX. Apenas alguns citratos estabilizam a fase carbonato durante sua decomposição, Pb e Ca são exemplos (6,7).

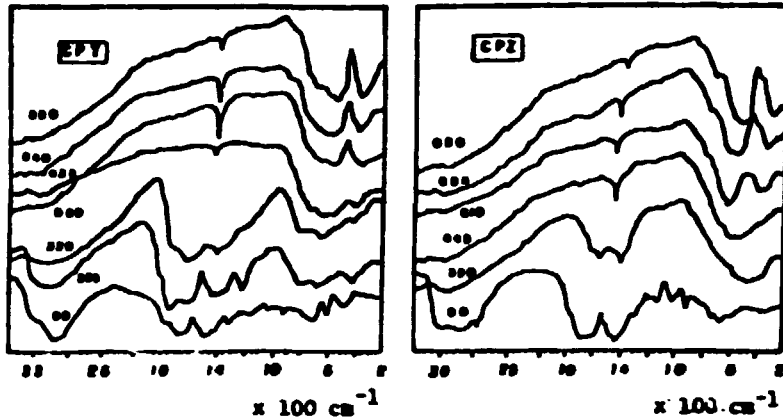


Figura 4 - Espectros no infravermelho dos produtos da decomposição térmica do CPT e CPZ nas temperaturas especificadas.

Abaixo de 800 cm^{-1} pode-se verificar que as bandas correspondentes à ligação metal-oxigênio são definidas a partir de 610°C para o CPZ, à 580°C para o CPT. Isto caracteriza a estabilização dos óxidos PZ e PT. O deslocamento destas bandas para regiões de menor energia com a elevação da temperatura pode ser observado.

Isto é indicativo do aumento da estabilidade da ligação metal-oxigênio ou prováveis rearranjos na ordem a curta distância do material. Os DRXs, Figura 3, confirmam esta hipótese.

A decomposição do CPZT preparado segundo o Fluxograma II, foi acompanhada por análise térmica diferencial, Figura 5 e análise gravimétrica, Figura 6. Pelo DTA observa-se que a reação final ocorre próximo à 600°C. A curva TG mostra o final da decomposição à 500°C, com perda de massa desprezível a partir desta temperatura. Em função destes resultados a mistura CPZT foi calcinada nas seguintes temperaturas: 543°C, 647°C, 750°C, 850°C.

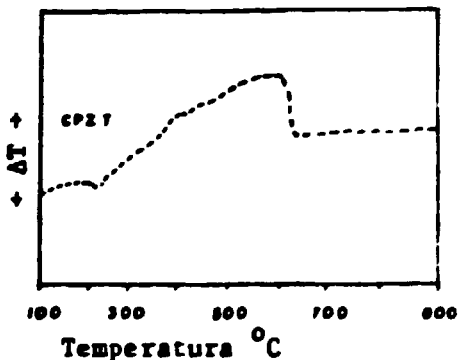


Figura 5 - Curva de análise térmica diferencial da mistura CPZT

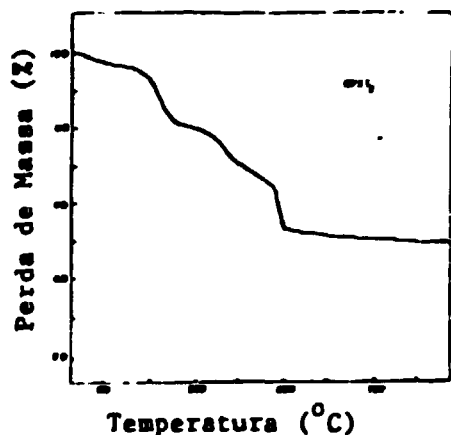


Figura 6 - Curva de decomposição termogravimétrica do CPZT.

Os espectros IV dos pós calcinados, Figura 7, mostram bandas resolvidas na região de 800 a 200 cm^{-1} , indicativas do modo vibracional da ligação Pb-O . A ausência do modo de vibração a 1430 cm^{-1} nos espectros da Figura 7 pode indicar a não estabilização da fase carbonato no produto de decomposição da mistura dos três citratos. Este fato também foi verificado por Srivastava⁽⁶⁾ para o carbonato de cálcio na preparação de óxidos mistos.

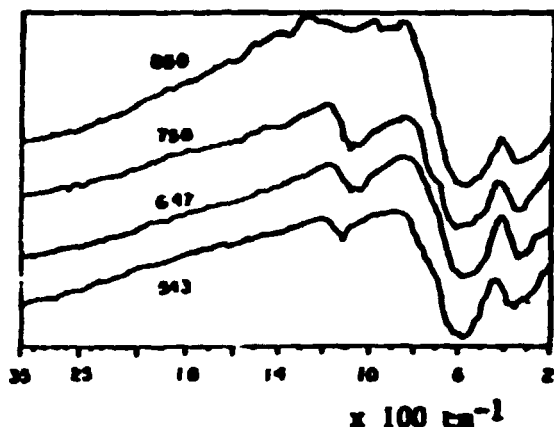


Figura 7 - Espectros no infravermelho dos produtos da decomposição térmica do CPZT nas temperaturas específicas.

A difração de raios-X destas amostras, Figura 8, também mostra picos correspondentes à difração da fase cristalina $\text{Pb}(\text{Zr}_1\text{Ti})\text{O}_3$ a partir de 540°C . Em 850°C há definição da simetria romboédrica.

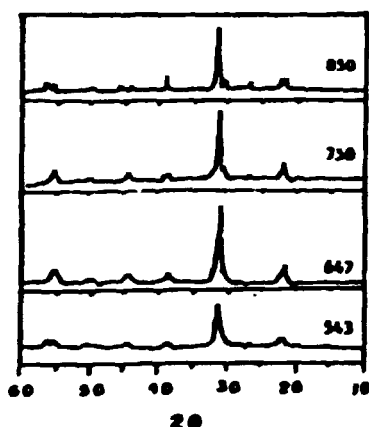


Figura 8 - Difratoogramas de raios-X dos produtos da decomposição térmica do CPZT nas temperaturas especificadas.

IV - CONCLUSÕES

As reações de decomposição dos citratos e de formação dos óxidos mistos ocorrem simultaneamente.

A partir dos respectivos citratos metálicos PT se forma em temperatura menor (435°C) do que o PZ, (610°C). PZT que a ser formado a uma temperatura intermediária (540°C).

V - AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio das instituições: MCT, CNPq, FINEP, FAPESP e a colaboração dos docentes: Dra. Marisa Spirandelli Crespi, Dr. Masao Ionashiro.

VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. CHANDRATEYA, S. S.; FULRATH, R. B.; PASK, J. A., "Relaction mechanisms in the formation of PZT solid solutions", J. Am. Ceram. Soc., 64 (7): 422-25, (1981).
02. SHEPPARD, L. M., "International Trends in Powder Technology", Ceramic Bulletin, 68 (5), 979-985, (1989).
03. SALE, F. R.; MAHLOOJCHI, F., "Citrate gel processing of oxide super conductors", Ceramics International, 14: 229-237, (1988).
04. MULDER, B. J. "Preparation of BaTiO₃ and other ceramic powder by coprecipitation of citrates in a alcohol", Ceram. Bulletin, 49 (11): 990-993, (1970).
05. ZAGHETE, M. A.; BASTOS, C. M. R.; VARELA, J. A.; TARUMOTO, M., "Utilização de citratos na preparação de cerâmicas piezoelétricas". Trabalho apresentado no 33º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Serra Negra, Maio, 1989.
06. SRIVASTAVA, A.; GUNJIKAR, V. G.; "Thermoanalytical studies of zinc citrate, bismuth citrate and calcium citrate". Thermochemica Acta, 17: 201-207, (1987).
07. BASTOS, C. M. R.; ZAGHETE, M. A., JAFELICCI Jr., M., TARUMOTO, M. "Preparação de citratos para uso em cerâmicas especiais", Trabalho apresentado no 33º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Serra Negra, Maio, 1989.
08. Powder Diffraction File, Joint Committee on powder diffraction standards. File nº 6-452 e File nº 20-608.
09. HIREMATH, B. V., KINGON, "Reaction Sequence in the formation of Lead Titanate Solid Solutions: Role of Raw Materials", J. of Am. Ceramic Society, 15 (19): 790-793, (1982).