

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE TITANATO DE BÁRIO, DOPADOS COM EURÓPIO E NEODÍMIO

Fernanda L.C.Sousa^{1*}, Alciney M. Cabral¹, Ademir O. Silva¹ e João B.L.Oliveiro¹

¹Instituto de Química (IQ), Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). *nanda_louise@yahoo.com.br

INTRODUÇÃO

Cerâmicas avançadas ferroelétricas apresentam propriedades piezolétricas, dielétricas e eletro-ópticas e suas incomparáveis características as tornam bastante aplicadas em tecnologia de comunicação. Cerâmicas avançadas com estrutura da perovskita de Titanato de Bário (ATiO₃), onde A pode ser cátions como Ba²⁺, Sr²⁺ e Ca²⁺ ou até lantanídeos La³⁺, La²⁺, Nd³⁺, Nd²⁺, Eu³⁺ e Eu²⁺ se enquadram na classe das chamadas cerâmicas eletroeletrônicas. A potencialidade dessas estruturas dopadas com as “terras-raras” as torna boas candidatas para o emprego com material a base para capacitores e antenas ressoadoras dielétricas (DRA), além de serem utilizadas em sensores de temperatura, por possuir o denominado efeito PTC (coeficiente positivo de temperatura) [1]. Materiais que exibem capacidade de apresentar um comportamento dielétrico tornando-se bons candidatos para aplicação na construção de antenas ressoadora dielétricas (DRA), que são materiais de altas tecnologias, fabricadas a partir de materiais dielétricos [2]. Elas filtram, selecionam, sintonizam frequências em osciladores e amplificadores de circuitos de microondas, apresentam baixas perdas e a frequência de ressonância estar em função do seu

tamanho e forma, operam na faixa de (8 – 14 GHz) a mesma das “Bluetooth e Wi-Fi”, para projeto de antena deve possuir um alto valor da permissividade elétrica (constante dielétrica) $\epsilon_r > 10$ [3].

O presente trabalho adota a estratégia para se entender o efeito da dopagem de lantanídeos Európio e Neodímio em Titanato de Bário utilizando a síntese dos precursores poliméricos [4], para a formação dos óxidos mistos e Nd_{0,05}Ba_{0,05}Ti_{1,4375}O₃.

OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo em sintetizar e caracterizar dos óxidos mistos na matriz de Titânio de Bário em dopagem com Neodímio e Európio analisando a curvas termogravimétricas, bandas características na região do infravermelho do complexo polimérico, que são intermediários aos óxidos mistos e identificar a formação dos mesmos e cristalinidade através das análises de DRX. Com melhor aplicação para antenas dielétricas.

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Os óxidos de Titanato de Bário dopados com Európio ou Neodímio foram sintetizados pelo

método de Pechini. Utilizando os reagentes contidos na tabela 1.

Ao termina o processo de síntese, o composto foi aquecido em uma mufla, até 300°C por duas horas e analisado através das curvas termogravimétricas e os espectros de infravermelho. O restante deixou em aquecimento até 700°C por duas horas sendo realizadas as curvas TG, os espectros de IV, difratometria de raio-x e permissividade elétrica .

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Analisando a figura 1, observa-se que as duas primeiras perdas são referentes à água, totalizando 1 mol desse composto na amostra. Na seguinte perda se caracteriza pela saída do dióxido de carbono apresentando 4,7 mols na porção poliéster formados e da ultima, também é dióxido de carbono, contendo 9,5 mols. Restando apenas o óxido misto $\text{Eu}_{0,05}\text{Ba}_{0,05}\text{Ti}_{1,4375}\text{O}_3$.

Na figura 2, temos duas perdas de massa associada aos resíduos de carbono e umidade do composto. Assim, sobrando o composto mais estável $\text{Eu}_{0,05}\text{Ba}_{0,05}\text{Ti}_{1,4375}\text{O}_3$.

A banda característica de infravermelho médio, na figura 3, para o $\text{Eu}_{0,05}\text{Ba}_{0,05}\text{Ti}_{1,4375}\text{O}_3$. O complexo polimérico metálico formado a 300 °C (“puff”), e as suas respectivas associações de seus grupos funcionais, estão listadas na tabela 2.

Analisando a figura 4, para o óxido dopado com neodímio, observe que primeira perda é referente à água, totalizando 1 mol desses na amostra. Na segunda perda se caracteriza pela saída do dióxido de carbono em 160 °C a 400 °C, apresentando 2,31 mols e a ultima em 402°C e 550,29 °C também dióxido de carbono, caracterizada pela saída de contendo 5,55 mols.

As perdas de massa características são referentes à decomposição do grupo poliéster, assim no final restando apenas o óxido misto $\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,05}\text{Ti}_{1,4375}\text{O}_3$.

A curva TG, na figura 5, apresenta duas perdas de massa associada aos resíduos de carbono e umidade do composto, obtendo-se assim o $\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,05}\text{Ti}_{1,4375}\text{O}_3$.

A banda característica de infravermelho médio está presente na figura 6 para o $\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,05}\text{Ti}_{1,4375}\text{O}_3$.do complexo polimérico metálico formado a 300° C (“puff”), e as suas respectivas associações de seus grupos funcionais, estão listadas na tabela 3.

Em relação à permissividade elétrica, foi utilizada com objetivo de avaliar como cada material se comporta numa determina frequência. No trabalho variamos a frequência de 2 GHz a 45 GHz no qual estas variações estão aplicadas a antenas dielétricas como mostram a figura 7 e 8.

No tocante as análises estruturais dos materiais cerâmicos temos que os dois difratogramas de raio-x presentes nas figuras 9 e 10, referentes ao $\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,05}\text{Ti}_{1,4375}\text{O}_3$ e , respectivamente, observamos a prioridade da fase de óxido de titânio na fase “anatase”, e a presença dos dopantes na estrutura que foi monofásica nesta matriz.

O grau de cristalinidade das estruturas e os parâmetros microestruturais do Európio e do Neodímio na matriz de titânio de bário podem ser vistos na figura 11 e tabela 3. Nota-se que na figura, o material dopado com Európio e sintetizado a 900°C é cerca de 3% mais cristalino que o dopado com Neodímio.

IMAGENS

Figura 1 - Curva da Termogravimétrica do $\text{Eu}_{0,05}\text{Ba}_{0,05}\text{Ti}_{1,4375}\text{O}_3$ à 300°C “puff”.

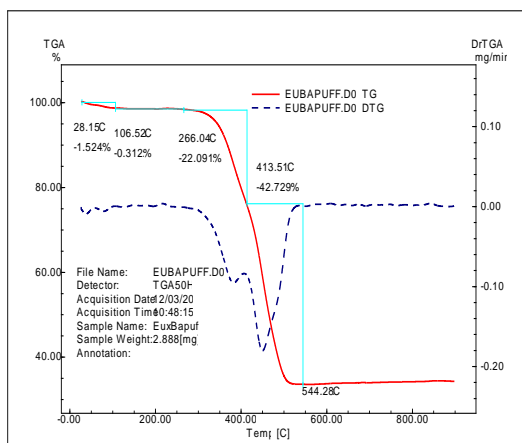


Figura 2 - Curva da Termogravimétrica do $\text{Eu}_{0,05}\text{Ba}_{0,05}\text{Ti}_{1,4375}\text{O}_3$ de 700 ° C.

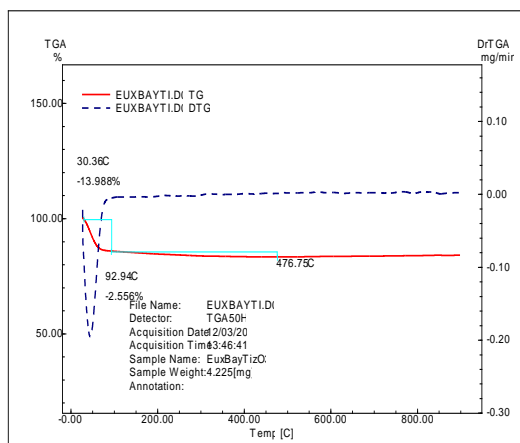


Figura 3 - Infravermelho Médio do à 300°C “puff” $\text{Eu}_{0,05}\text{Ba}_{0,05}\text{Ti}_{1,4375}\text{O}_3$.

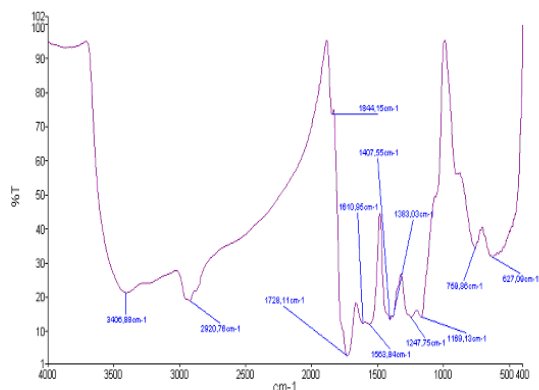


Figura 4 - Curva da Termogravimétrica do $\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,05}\text{Ti}_{1,4375}\text{O}_3$ à 300°C “puff”.

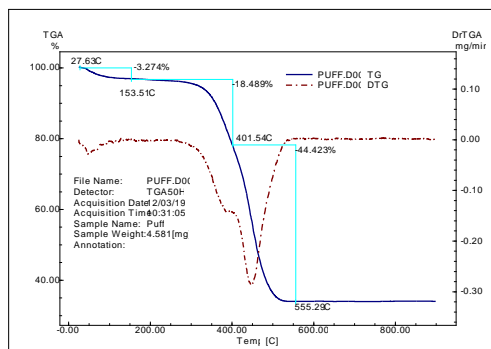


Figura 5 - Curva da Termogravimétrica do $\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,05}\text{Ti}_{1,4375}\text{O}_3$ à 700 ° C.

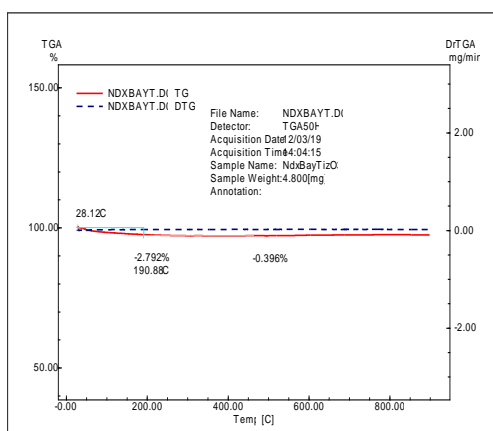


Figura 6 - Infravermelho Médio do à $\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,05}\text{Ti}_{1,4375}\text{O}_3$ 300°C “puff”.

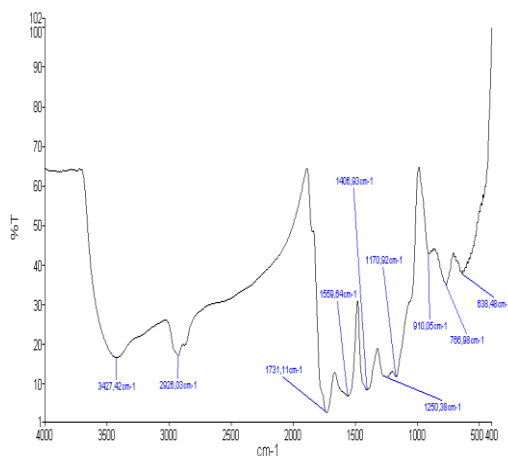


Figura 7 - Permissividade Elétrica do $\text{Eu}_{0,05}\text{Ba}_{0,05}\text{Ti}_{1,4375}\text{O}_3$.

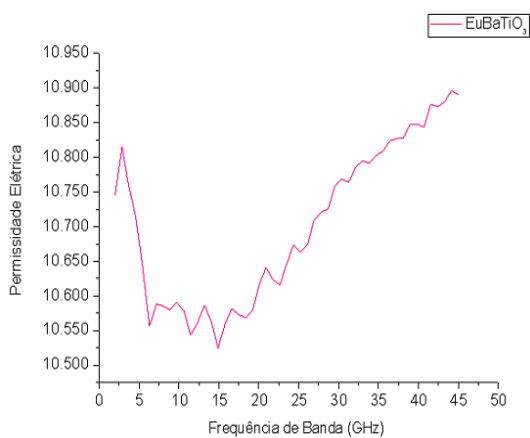


Figura 8 - Permissividade Elétrica do $\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,05}\text{Ti}_{1,4375}\text{O}_3$.

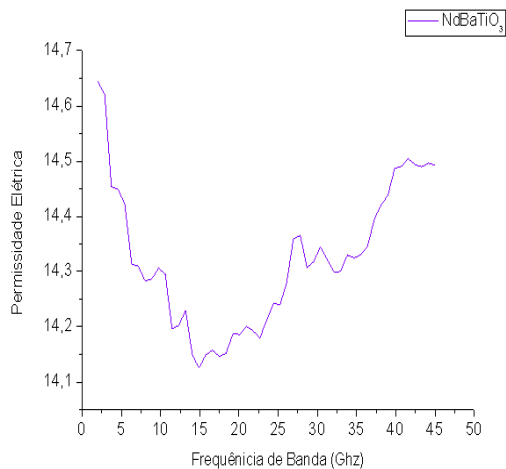


Figura 9- Difratoograma de raios-x do $\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,05}\text{Ti}_{1,4375}\text{O}_3$.

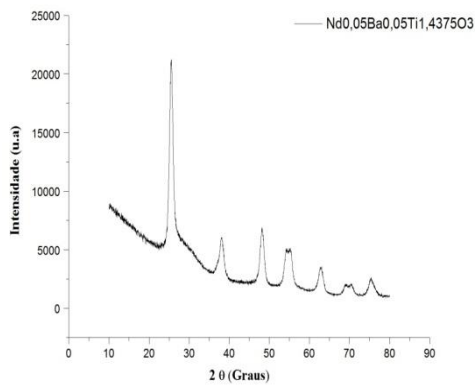


Figura 10- Difratoograma de raios-x do $\text{Eu}_{0,05}\text{Ba}_{0,05}\text{Ti}_{1,4375}\text{O}_3$.

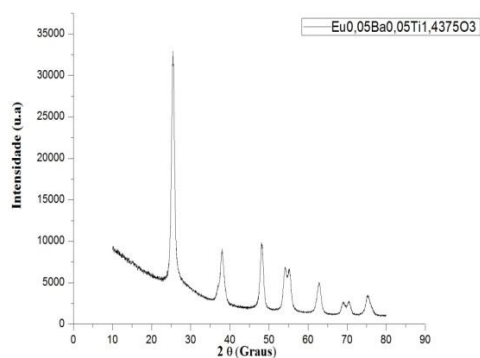
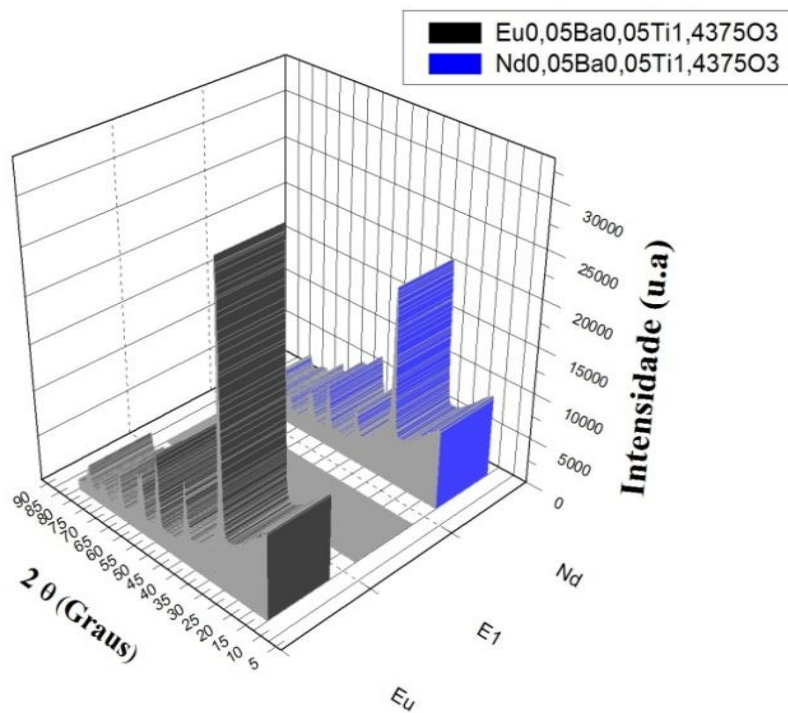


Figura 11- Cristalinidade do $\text{Eu}_{0,05}\text{Ba}_{0,05}\text{Ti}_{1,4375}\text{O}_3$.
e $\text{Nd}_{0,05}\text{Ba}_{0,05}\text{Ti}_{1,4375}\text{O}_3$.



TABELAS

Tabela 1 - Reagentes utilizados.

Reagentes	Formula Molecular	Massa Molar g/mol	Fornecedor	Pureza
Isopropóxido de titânio IV	(Ti(OC ₃ H ₇) ₄)	284,02	Aldrich	PA/97%
Nitrato de Neodímio	Nd(NO ₃) ₃ ° 6H ₂ O	438.3493 g/mol	Aldrich	99%
Nitrato de Bário	Ba(NO ₃) ₂	261.3377 g/mol	Vetec	98%
Nitrato de Európio	Eu(NO ₃) ₃ ° 5H ₂ O	428.0557 g/mol	Aldrich	99%
Etileno Glicol	C ₂ H ₆ O ₂	62,07	Vetec	PA/99%
Acido Cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	192,13	Vetec	PA/99,5%

Tabela 2 - Associação das bandas de Infravermelho Médio do Eu_{0,05}Ba_{0,05}Ti_{1,4375}O₃ “puff” à 300°C.

Numero de onda	Associação grupo funcional
3427,42cm ⁻¹	(3.600 - 3.200 cm ⁻¹) O-H (associado)
2926,03 cm ⁻¹	(2.960 - 2.850 cm ⁻¹) C-H alifáticos
1731,11 cm ⁻¹	(1.740 - 1.720 cm ⁻¹) C=O de aldeídos
1559,64 cm ⁻¹	(1.590 - 1.550 cm ⁻¹)
1406,93 cm ⁻¹	CH ₂ - Adjacente a carbonila
1250,38 cm ⁻¹	C-O de éteres
1170,92 cm ⁻¹	C-O de ésteres
910,05 cm ⁻¹	(990 e 910 cm ⁻¹) RCH=CH ₂ deformação angular fora do plano.
766,98 cm ⁻¹	(730 - 675 cm ⁻¹) -CH=CH- C-H fora do plano.
638,48 cm ⁻¹	Estiramento Ti-O, Ba-O e Eu-O

Tabela 3 - Associação das bandas de Infravermelho Médio do Nd_{0,05}Ba_{0,05}Ti_{1,4375}O₃ “puff” à 300°C.

Numero de onda	Associação grupo funcional
3427,42cm ⁻¹	(3.600 - 3.200 cm ⁻¹) O-H (associado)
2926,03 cm ⁻¹	(2.960 - 2.850 cm ⁻¹) C-H alifáticos

1731,11 cm ⁻¹	(1.740 - 1.720 cm ⁻¹) C=O de aldeídos
1559,64 cm ⁻¹	(1.590 - 1.550 cm ⁻¹)
1406,93 cm ⁻¹	CH ₂ - Adjacente a carbonila
1250,38 cm ⁻¹	C-O de éteres
1170,92 cm ⁻¹	C-O de ésteres
910,05 cm ⁻¹	(990 e 910 cm ⁻¹) RCH=CH ₂ deformação angular fora do plano.
766,98 cm ⁻¹	(730 - 675 cm ⁻¹) -CH=CH- C-H fora do plano.
638,48 cm ⁻¹	Estiramento Ti-O, Ba-O e Nd-O

CONCLUSÃO

Sabendo-se que os materiais utilizados em antenas devem possuir um valor da constante dielétrica maior que 10, podemos concluir que os complexos sintetizados nesse trabalho podem ser utilizados como antenas de comunicação movel. E o uso de lantanídeos podem aperfeiçoar as propriedades elétricas para a performase da antena desejada.

AGRADECIMENTO

Ao PRH-PB 22, INCT-CSF, CNPq e TR-2012.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] PEREIRA, R. A Síntese e caracterização de titanato de bário hidrotérmico dopado com lantânio e manganês. Ouro Preto: Escola de Minas, REDEMAT, Universidade Federal de

Ouro Preto, 2004. 91 f. (Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais).

[2] KIMINAMI, R. H. G. A.; MORELLI M. R. ;FOLZ D. C. ;CLARK, D. E. ;**Am. Ceram. Soc. Bull.** 70, 3 (2000) 63-67.

[3] OLIVEIRA E. E. C.; D'ASSUNÇÃO, A. G.; OLIVEIRA, J.B. L.; CABRAL, A.M.; Small size dual-band rectangular dielectric resonator antenna based on calcium titanate (CaTiO₃). **Microwave and Optical Technology Letters** Vol 54, Issue 4, pages 976–979, April 2012.

[4] BRITO, S. L. M. ; GOUVEA, D.. Caracterização superficial de nanopartículas de BaTiO₃ preparado pelo método dos precursores poliméricos. **Cerâmica [online]**. 2010, vol.56, n.339, pp. 228-236. ISSN 0366-691