

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
CAMPUS DE BAURU**

**Otimização das condições de síntese do método Pechini para
preparação de amostras cerâmicas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.**

DELTON AMARAL

Bauru

2007

DELTON AMARAL

**Otimização das condições de síntese de amostras cerâmicas do
composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ através do Método Pechini.**

Dissertação apresentada como requisito
à obtenção do Título de Mestre em
Ciência e Tecnologia de Materiais do
Programa de Pós Graduação em
Ciência e Tecnologia de Materiais, da
Universidade Estadual Paulista “Julio de
Mesquita Filho”.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa
Filho.

Co-Orientadora: Profa. Dra. Margarida Juri Saeki

Bauru

2007

*“Insanidade é fazer sempre a mesma
coisa várias vezes esperando obter um
resultado diferente”*
(Albert Einstein)

*Este trabalho é dedicado especialmente à minha esposa **Prescila**, amiga e meu "braço direito", com quem pude dividir os momentos de sucessos e dificuldades, sempre ao meu lado. Obrigado por todo apoio que deu a minha vida, tanto pessoal como profissional, e por incentivar-me a nunca desistir de meus sonhos.*

DEDICATÓRIA

Aos meus pais **Darci** e **Luzia**, pelo exemplo de luta e pelos seus preciosos ensinamentos, que iluminam meus caminhos transformando as dificuldades em desafios. Seus exemplos de vida nunca serão esquecidos. Muito obrigado!

Aos meus irmãos **Dalva**, **Djanira**, **Djalma**, **Denise** e **Debora** que no momento mais delicado da saúde de nossa mãe, souberam entender o motivo da minha ausência. Deixo aqui registrado o meu muitíssimo obrigado a todos.

HOMENAGEM

*Ao meu orientador, **Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho**. Há alguns anos ao ser aceito no Laboratório de Materiais Supercondutores (LMSC), encontrei o Pesquisador, que me ensinou o método. Algum tempo mais tarde, conheci o Humano, que me falou sobre a vida. Hoje, ao vê-lo, encontro o Amigo, que me pergunta o que penso. Os três merecem minha admiração, respeito e eterna gratidão.*

AGRADECIMENTO ESPECIAL

*À **Prof. Dr.ª. Margarida Juri Saeki**, co-orientadora deste trabalho, agradeço pelos valiosos ensinamentos e orientação, que mesmo diante de percalços colaborou de forma enriquecedora na minha formação como pesquisador, possibilitando meu crescimento científico através da pós-graduação.*

AGRADECIMENTOS

À **UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA (Unesp-Bauru)**, por ter me recebido como aluno do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais, possibilitando minha titulação.

Ao **Prof. Dr. Ariovaldo de Oliveira Florentino**, chefe do Departamento de Química e Bioquímica do Instituto de Biociências da Unesp-Botucatu pelos valiosos ensinamentos, paciência e autorização para a realização das medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Ao **Prof. Dr. Aldo Eloizo Job**, **Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino** e ao meu amigo **Deuber Lincon da Silva Agostini**, ambos do Instituto de Química, Física e Biologia da Unesp-Presidente Prudente, pela autorização, dedicação e colaboração na realização das medidas de Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

À **Profª. Drª. Dayse Iara dos Santos**, pela colaboração e autorização do uso Laboratório de Materiais Supercondutores (LMSC) para o preparo das amostras precursoras.

Ao **Prof. Dr. Alberto Adriano Cavalheiro**, do IBB/Unesp pelas frutíferas discussões em torno dos resultados deste trabalho.

À **Profª.** e amiga **Roberta** pela ajuda no início desse trabalho.

Aos colegas de laboratório e grandes amigos, **Camilla** pelas medidas de Raio-X, **Maycon** e **Cássio** pelas colaborações e pela prazerosa companhia dentro e fora do laboratório.

Resumo

Materiais cerâmicos supercondutores apresentam propriedades importantes para aplicações tecnológicas. A principal propriedade, resposta magnética depende fortemente da rota de síntese, método de processamento, e principalmente da estequiometria do material. No presente trabalho, foram estudadas algumas variações envolvidas nas condições de síntese de pós cerâmicos do composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sintetizados através do método Pechini. Com a finalidade de verificar-se amostras com o menor teor da fase secundária Carbonato de Bário (BaCO_3), utilizou-se as variações de pH em 3, 7 e 10 em amostras com e sem a utilização do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) na síntese do precursor polimérico. Buscou-se também melhor compreender os processos físico-químicos presentes nas diferentes etapas da preparação das amostras. Ainda nesse estudo, fez-se tratamentos térmicos em 400 °C, 700 °C e 900 °C para uma avaliação qualitativa das partículas.

Foi utilizado como fonte de cátions, óxidos de ítrio e cobre, além de carbonato de bário. Como agente complexante o ácido cítrico (AC) e como agente polimerizante o etilenoglicol (EG). A resina polimérica foi caracterizada usando-se análise térmica diferencial (DTG), Termogravimetria (TG) com acoplamento à espectrofotometria no Infravermelho (IRFT) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Tais caracterizações foram feitas de forma a relacionar a estrutura, condições de síntese e fenômenos que ocorrem em cada intervalo de temperatura.

O produto da pirólise da resina, denominado de “puff”, foi desaglomerado e calcinado a diferentes temperaturas, sob atmosfera ambiente, permitindo-se o acompanhamento da evolução das fases cristalográficas por difração de Raio-X (DRX), sendo a morfologia dos pós, verificada por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Por meio dos dados obtidos, percebe-se que as amostras preparadas em pH próximo de 7, sem a adição de EDTA e calcinadas em temperaturas de 900 °C foram as que apresentaram menor formação de fase secundária.

Palavras Chaves: Materiais cerâmicos, método Pechini; precursores poliméricos.

Abstract

Ceramic superconducting materials present significant properties for technological applications. These properties strongly depend on the synthesis routes, processing methods, and mainly on the chemical stoichiometry of the prepared compounds.

In this work some steps and variations on the synthesis conditions of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) were studied by using the Sol-Gel technique, known as the Pechini method. The influence of pH and the use of etilenodiaminotetracetic acid (EDTA) in the synthesis of the YBCO phase, as well as a possible formation of BaCO_3 as a secondary undesirable phase were tested. Oxides and carbonates were used as metallic salts, acid citric (CA) and the ethylene-glycol (EG) were used as complexing agent and polymerization agent, respectively.

The polymeric resin was characterized by differential thermal analysis (DTA/DSC) and thermogravimetric analysis (TG) associated with infrared spectroscopy (IRFT), trying to relate the polymer structure and the synthesis conditions for each temperature.

After that, the polymeric gel was pyrolyzed in a temperature of 200°C , ground and heat-treated under different temperatures, allowing the study of the crystallographic phase evolution by using X-ray diffraction (XRD). The powder morphology was also analyzed by means of scanning electron microscopy (SEM).

The obtained results indicated that the samples prepared using pH close to 7, without the use of EDTA under a temperature of 900°C , presented smaller amount of secondary phases.

Keywords: Ceramic materials, Pechini method, polymeric precursors method,

Lista de Figuras

Figura 1	Fluxograma do Método Pechini	5
Figura 2	Reação de complexação do cobre	8
Figura 2.1	Exemplos comuns de complexos	9
Figura 2.2	Ácido etilenodiaminotetracético (EDTA)	9
Figura 2.3	Representação esquemática do Método Pechini	11
Figura 2.4	Polímeros conectados através de íons de metais	12
Figura 2.5	Moléculas de água presas às redes tridimensionais poliméricas cruzadas	13
Figura 2.6	Fração em mol do EDTA e as dissociações das espécies (H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} , Y^{4-}) em função do pH	19
Figura 2.7	Relação entre os coeficientes das reações de Ringbon's α_L (L = EDTA) e pH.	23
Figura 2.8	A fM' ($M' = Y^{3+}$, Ba^{2+} ou Cu^{2+})-pH. As linhas correspondem à precipitação do excesso de EDTA na concentração de $10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$, isto é, $[EDTA] = [M] + 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$	25
Figura 2.9	A fM' ($M' = Sr^{2+}$, Ca^{2+} ou Cu^{2+})-pH. As linhas correspondem à precipitação do excesso de EDTA na concentração de $10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$, isto é, $[EDTA] = [M] + 10^{-4} \text{ mol. dm}^{-3}$.	25
Figura 3	Fluxograma de obtenção da resina polimérica	30
Figura 3.1	Fluxograma utilizado na preparação do pó $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.	31
Figura 3.2	Diagrama de energia mostrando diferentes transições de uma molécula para um modelo considerando dois estados eletrônicos de energia	33
Figura 3.3	Aparato típico de Espectroscopia de Infravermelho	34
Figura 3.4	TG acoplado com infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	35
Figura 3.5	Analizador Termogravimétrico NETZSCH modelo 209	36

Figura 3.6	Difratômetro de raios X (esquemático)	38
Figura 3.7	Difratômetro (esquemático)	39
Figura 3.8	Diagrama de blocos simplificado de um microscópio eletrônico de varredura (MEV)	41
Figura 3.9	Representação esquemática da interação dos elétrons com a matéria	42
Figuras 4a-b	Curvas do DSC do gel (superior) e do pó (inferior) da amostra AC/EG em pH 3	45
Figuras 4.1a-b	Curvas do DSC do gel (superior) e do pó (inferior) da amostra EDTA/AC/EG em pH 03	46
Figuras 4.2a-b	Curvas do DSC do gel (superior) e do pó (inferior) da amostra AC/EG em pH 07	47
Figuras 4.3a-b	Curvas do DSC do gel e do pó da amostra EDTA/AC/EG em pH 07	48
Figuras 4.4a-b	Curvas do DSC do gel (superior) e do pó (inferior) da amostra AC/EG em pH 10	49
Figuras 4.5a-b	Curvas do DSC do gel (superior) e do pó (inferior) da amostra EDTA/AC/EG em pH 10	50
Figuras 4.6a-b	Curvas de TG e DTG do gel (superior) e do pó (inferior) da amostra AC/EG em pH 03	52
Figuras 4.7a-b	Curvas de TG e DTG do gel (superior) e do pó (inferior) da amostra EDTA/AC/EG em pH 03	53
Figuras 4.8a-b	Curvas de TG e DTG do gel (superior) e do pó (inferior) da amostra AC/EG em pH 07	54
Figuras 4.9a-b	Curvas de TG e DTG do gel (superior) e do pó (inferior) da amostra EDTA/ AC/EG em pH 07	55
Figuras 4.10a-b	Curvas de TG e DTG do gel (superior) e do pó (inferior) da amostra AC/EG em pH 10	56
Figuras 4.11a-b	Curvas de TG e DTG do gel (superior) e do pó (inferior) da amostra EDTA/AC/EG em pH 10	58

Figuras 4.12	Espectros do infravermelho (FTIR) das amostras dos géis AC/EG em pHs 10, 7 e 3	61
Figuras 4.13a-b	Imagens tridimensionais resultantes das análises de TGA-FTIR dos resíduos voláteis da decomposição termo-oxidativa dos géis AC_EG (superior) e AC_EG_EDTA (inferior) em pH 07	63
Figuras 4.14	Espectros do FTIR das amostras dos géis AC/EG/EDTA em pHs 10, 7 e 3	64
Figuras 4.15a-b	Imagens tridimensionais resultante da análise de TGA-FTIR dos resíduos voláteis da termo-decomposição dos pós AC/EG em pH 7 (superior) e AC/EG/EDTA (inferior) em pH 7	65
Figuras 4.16	Difratogramas de raios X dos pós em pHs 3, 7 e 10 com EDTA com as possíveis fases formadas e suas respectivas fichas (JCPDS) de identificação	68
Figuras 4.17a-b	Difratogramas de raios X dos pós em pHs 10, 7 e 3 com EDTA a (acima) e pHs 10, 7 e 3 sem EDTA (abaixo) a 900°C respectivamente	69
Figuras 4.18a-b	Difratogramas de raios X dos pós em pHs 10, 7 e 3 com EDTA a (acima) e pHs 10, 7 e 3 sem EDTA (abaixo) a 700°C, respectivamente	70
Figuras 4.19a-b	Difratogramas de raios X dos pós em pHs 10, 7 e 3 com EDTA a (acima) e pHs 10, 7 e 3 sem EDTA (abaixo) a 400°C, respectivamente	71
Figuras 4.20a-b	Fotomicrografias a 900 °C em pH 10 sem EDTA (parte superior) e pH 10 com EDTA (parte inferior)	73
Figuras 4.21a-b	Fotomicrografias a 900 °C em pH 7 sem EDTA (parte superior) e pH 7 com EDTA (parte inferior)	74
Figuras 4.22a-b	Fotomicrografias a 900 °C em pH 3 sem EDTA (parte superior) e pH 3 com EDTA (parte inferior)	75
Figuras 4.23a-b	Fotomicrografias a 700 °C em pH 10 sem EDTA (parte superior) e pH 10 com EDTA	

	(parte inferior)	76
Figuras 4.24a-b	Fotomicrografias a 700 °C em pH 7 sem EDTA (parte superior) e pH 7 com EDTA (parte inferior)	77
Figuras 4.25a-b	Fotomicrografias a 700 °C em pH 3 sem EDTA (parte superior) e pH 3 com EDTA (parte inferior)	78

Lista de Tabelas

Tabela I	Constantes de estabilidade selecionadas (K) de vários complexos de metal-EDTA e suas constantes de estabilidade condicionais (K') para vários pHs (força iônica aproximada em 0,1 mol.dm ³)	21
Tabela II	Massas dos reagentes de partida utilizados na síntese do citrato Metálico	28
Tabela III	Procedência e o grau de pureza dos reagentes	28
Tabela IV	Possíveis fenômenos envolvendo as amostras dos géis e dos pós	43
Tabela V	Atribuições em espectros de FTIR dos grupos envolvidos nesse Trabalho	60
Tabela VI	Fichas de identificação JCPDS das principais fases formadas	67

Lista de símbolos e abreviações

FT-IR	Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de varredura
DRX	Difratometria de Raios X
TG	Termogravimetria
DTG	Termogravimetria Diferencial
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
EECC	Energia de Estabilização do Campo Cristalino
AC	Ácido Cítrico
EG	Etileno Glicol
EDTA	Ácido Etilenodiaminotetracético
Puff	Resina Polimérica Expandida
ATR	Reflexão total atenuada ou espectroscopia de reflexão interna
pH	Potencial Hidrogeniônico
fM	Fração Molar
PP	Polímero Precursor
PVA	Álcool polivinílico
PAA	Ácido poliacrílico
PEI	Polietilenoamina

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Considerações iniciais	2
1.2	Considerações gerais	3
2	Revisão Bibliográfica e Introdução Teórica	5
2.1	Rotas Sol-gel	5
2.2	Método Pechini	7
2.3	Aspectos Relevantes na preparação via Sol-Gel de óxidos supercondutores	13
3	Materiais e Métodos	27
3.1.	Síntese	27
3.1.1	Obtenção do Precursor Polimérico	28
3.1.2	Síntese das resinas poliméricas	29
3.2	Técnicas de caracterização das amostras	31
3.2.1	Caracterização óptica	31
3.2.2	Caracterização térmica	34
3.2.3	Caracterização estrutural	36
4	Resultados e Discussão	44
4.1	Caracterização físico-química dos materiais	44
4.1.1	Análises térmicas	44
4.2	Espectroscopia na região do infravermelho	60
4.3	Estudo da evolução das fases	68
5	Conclusões	80
6	Referências Bibliográficas	81

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas a humanidade tem presenciado extraordinários avanços da tecnologia e do domínio da natureza. A ciência e a tecnologia de materiais fazem parte destes avanços, permitindo ao homem o conhecimento das propriedades fundamentais da matéria e do uso destas em dispositivos tecnológicos.

Um dos desafios que ainda se faz atual à ciência e a tecnologia de materiais é a melhoria e otimização dos processos de síntese para a fabricação de materiais cerâmicos avançados com alto grau de homogeneidade.

Um processo que muito contribui para o avanço da síntese de materiais homogêneos em escala atômica foi descrito em 1967 por Maggio P. Pechini, no qual descreve a rota de obtenção de cerâmicas por reações entre um ácido alfa-carboxílico e um glicol, em quantidades estequiométricas, com isso, uma série de novas possibilidades de aplicações tecnológicas se tornou possível.

O método desenvolvido por Pechini, com inúmeras variações tem sido amplamente utilizado para a obtenção de diversos tipos de filmes finos, cerâmicas supercondutoras entre outros. Porém, existem alguns pontos de controvérsia tais como: agentes quelantes, faixas de pH no preparo da amostra e tratamentos térmicos ainda estão sendo discutidos e comparados quanto às reações químicas envolvendo tal síntese.

SAKKA aponta a importância do pH da solução na síntese das fibras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ via géis de acetato, indicando que a solução deveria ser ajustada a pH entre 6,0 e 6,1. Foi dito subsequente que a homogeneidade do gel acetato é geralmente perturbada pelo processo de cristalização do $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em soluções ajustadas a um pH menor que 5,6 ou pela floculação do hidróxido de cobre em soluções ajustadas a pH maior que 6,1 (CATANIA *et al*, 1990).

RAO e colaboradores propoem que géis derivados de uma solução aquosa misturada de acetatos de Y, Ba e Cu ajustados a um pH = 7,0 produzem uma amostra multifase com impureza da fase de Y_2BaCuO_5 depois de um tratamento de aquecimento à 900°C por 24 h ao ar. Os mesmos autores atribuíram em uma posterior publicação que era possível melhorar a homogeneidade do acetato para

evitar a formação da fase Y_2BaCuO_5 quando o pH da solução inicial foi ajustado a 6,0, contudo este método é considerado bom, do ponto de vista de controle da composição e de relativa simplicidade (ATSUK *et al.*, 1995). Nestes processos, são utilizados basicamente alcóxidos de metais de interesse, dissolvidos num solvente apropriado, formando uma solução homogênea dos cátions metálicos. Após a hidrólise ocorre à formação do gel que posteriormente, é calcinado obtendo-se assim partículas submicrométricas.

1.1 Considerações iniciais

Nos últimos anos, a busca por materiais economicamente viáveis tem crescido rapidamente e cada vez mais pesquisadores e indústrias têm voltado sua atenção para entendê-los. A pesquisa de novos materiais cerâmicos também vem evoluindo ao longo dos anos.

Os materiais em escalas reduzidas, geralmente exibem propriedades diferenciadas com relação aos demais materiais. Muitas aplicações estão diretamente relacionadas às suas propriedades estruturais. Em Ciência dos Materiais, o tamanho das partículas figura como parâmetro importante na explicação de vários fenômenos físicos e químicos, tais como propriedades elétricas, magnéticas e catalíticas apresentadas por um determinado material.

Para isso, métodos de síntese devem ser desenvolvidos para possibilitar a obtenção de partículas submicrométricas com baixo grau de aglomeração e estreita faixa de distribuição de tamanho. Para a obtenção destes materiais, destaca-se o método de precursores poliméricos (CALZADA *et al.*, 1990) pela rota sol-gel (POZNYAK *et al.*, 2000). Contudo, pouco adianta estudar diversos fenômenos físico-químicos envolvidos no processo sem entender como eles ocorrem. Sendo assim, esse trabalho visa estudar e as reações químicas envolvidas durante as diversas etapas de síntese e as otimizações possíveis no processo podendo assim, controlar a composição, forma e tamanho das partículas para a obtenção do composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

1.2 Considerações Gerais

No presente trabalho, estudamos as reações físico-químicas utilizando o princípio do método Pechini de acordo com a Figura 1. Tal método consiste na formação de quelatos entre os cátions metálicos com ácidos carboxílicos e posterior polimerização através de uma reação de poliesterificação com poliálcoois, visando uma distribuição melhor dos cátions (aleatoriedade) a nível atômico, na estrutura polimérica. O aquecimento a temperaturas moderadas (100 a 200°C), sob atmosfera de ar causa reações de condensação, com a formação de moléculas de água e de ésteres. Durante o aquecimento, ocorre a poliesterificação e a maior parte do excesso de água é removida, resultando numa resina polimérica viscosa. Após este estágio, o poliéster é decomposto em CO₂ e água, em aproximadamente 300°C, para eliminar o excesso de material orgânico. A relação ácido cítrico/metál é outro fator importante na estequiometria dos óxidos, CHU e colaboradores (CHU *et al.*, 1987) obtiveram óxidos supercondutores de YBa₂Cu₃O₇ pelo processo de citrato amorfo usando uma relação molar ácido cítrico/metál na proporção de 3:1, sendo esta a quantidade mínima de ácido cítrico necessária para coordenar todos os íons metálicos.

As diversas técnicas de síntese de partículas metálicas encontradas na literatura conduzem à obtenção de materiais alternativos com diferentes propriedades catalíticas e/ou magnéticas. Sendo assim, alguns dos parâmetros mais importantes a serem observados na escolha do método de síntese são aqueles que se direcionam a um melhor controle de área superficial, menor tamanho e forma das partículas e baixo grau de aglomeração.

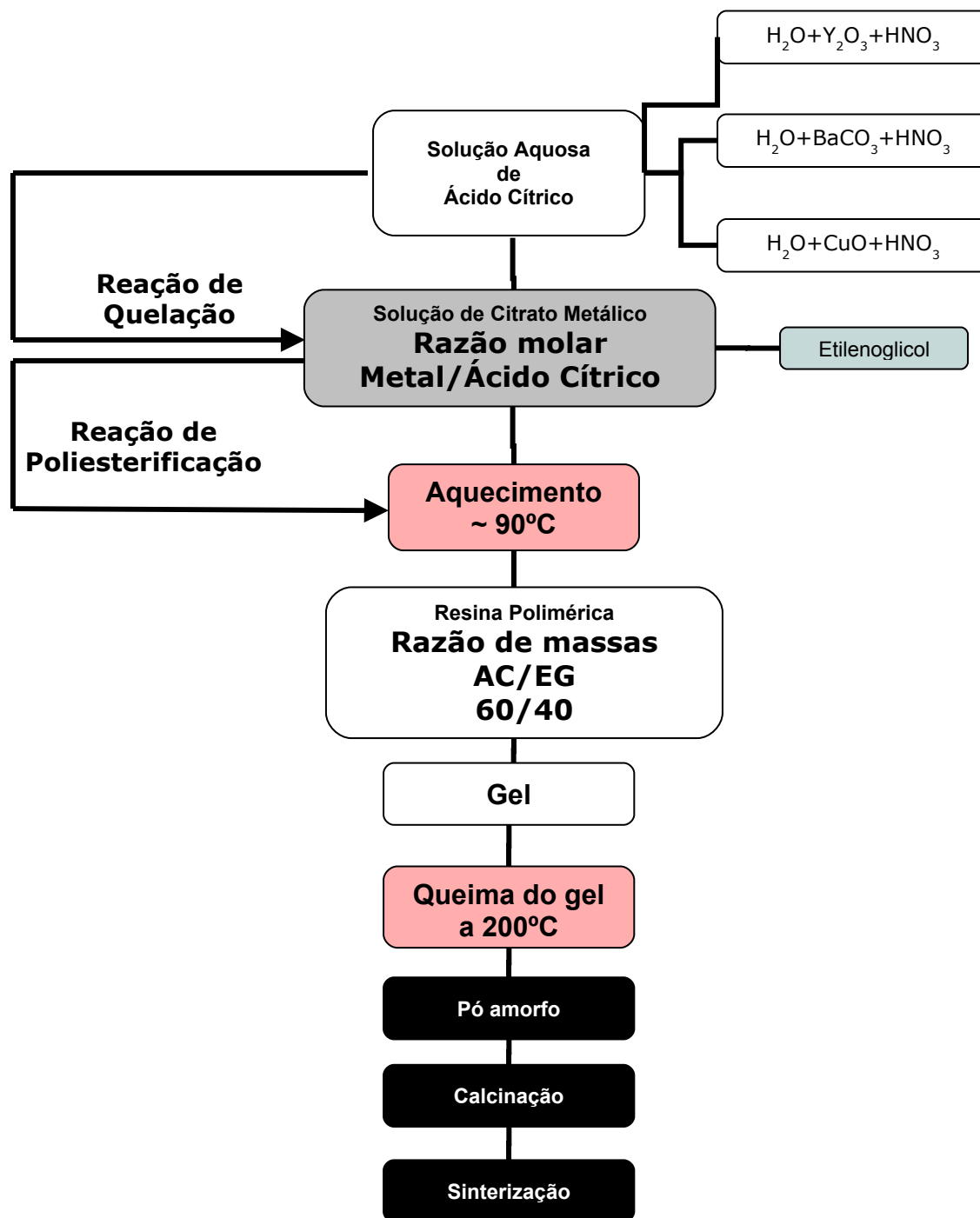


Figura 1 Fluxograma do método Pechini

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E INTRODUÇÃO TEÓRICA

A revisão dos trabalhos apresentados a seguir se restringe apenas às publicações consideradas mais relevantes sobre o tema, sendo então representativas das demais e, portanto, não se propõe a abordar todos os trabalhos realizados.

Poucos são os trabalhos descritos na literatura que investigam as reações envolvidas no método Pechini, porém um extenso trabalho de revisão foi escrito por M. Kakihana em “*Sol-gel” preparation of high temperature superconducting oxides*. J. Sol-Gel Sci. Tech (KAKIHANA, 1996).

2.1 Rotas SOL-GEL

Segundo Kakihana, há essencialmente três tipos diferentes de tecnologia sol-gel ou gel, a saber:

- (1) sol-gel coloidal;
- (2) gel polimérico inorgânico derivado de compostos organometálicos;
- (3) rotas de gel envolvendo a formação de polímeros orgânicos.

Na primeira, a chamada rota de sol-gel coloidal envolve a dispersão de partículas coloidais com diâmetros da ordem de 1-100 nm num meio líquido para formar um “sol” e esse fluido “sol” é convertido num “gel”. A gelatinização, nesse caso, controla as interações eletrostáticas entre as partículas coloidais no sol. Nesta tecnologia as interações interpartículas são interações físicas.

Já no segundo método (gel polimérico inorgânico) baseia-se na dissolução de compostos organometálicos num solvente apropriado, seguindo-se uma série de reações químicas de hidrólise, condensação e polimerização para produzir um gel com uma rede inorgânica contínua. Os géis poliméricos inorgânicos são obtidos, basicamente, de duas formas:

- I - de alcóxidos metálicos estabilizados num meio orgânico livre de água ou,
- II - de quelatos metálicos estabilizados mesmo em soluções aquosas (KAKIHANA, 1996).

Por fim, o terceiro método (gel polimérico orgânico) baseia-se na formação de uma rede polimérica orgânica, que envolve a preparação de uma solução viscosa que é convertida num gel termoplástico devido à concentração dessa solução. O objetivo é reduzir a mobilidade dos cátions distribuindo-os homogeneamente na cadeia polimérica. Um exemplo representativo dessa abordagem do método é conhecido como método dos precursores poliméricos ou método Pechini (PECHINI, 1967).

Esse método foi idealizado pelo mesmo na década de 60 e baseia-se na formação de um polímero no qual estão incorporados os cátions metálicos distribuídos homogeneamente na cadeia polimérica. Tal método consiste na formação de um quelato entre o ácido cítrico e o cátion metálico. Com a adição do etilenoglicol ocorre uma reação de esterificação pela reação entre um ácido carboxílico e um poliálcool formando um poliéster. Nesse processo o ácido cítrico é o agente quelante e o etilenoglicol o agente polimerizante. Embora pouco se saiba sobre a química envolvida na rota de Pechini, a química básica desse processo é a reação de desidratação de um ácido carboxílico e um álcool.

O método de Pechini tem sido utilizado com sucesso na obtenção de pós de diversos óxidos policatiônicos e também na obtenção de filmes finos (PONTES *et al.*, 2000) e (NOBRE *et al.*, 1996). No entanto, a busca incessante por rotas menos agressivas e mais econômicas tem levado aos processamentos em meios aquosos ou processamentos de baixa energia. Esse conceito, derivado da "soft chemistry" enfatiza a síntese de baixa energia para a obtenção de inúmeros compostos, tais como materiais óxidos supercondutores, fotocatalisadores, entre outros (YOSHIMURA *et al.*, 2000).

Essas rotas de síntese são baseadas, em soluções aquosas e têm se mostrado como uma alternativa promissora por não serem agressivas ao ambiente e consumirem menos energia em comparação às técnicas convencionais como as de reação do estado sólido.

2.2 O Método Pechini

Segundo Kakihana, o primeiro passo é preparar complexos de metal quelado estáveis, tais como complexos de metal em ácido cítrico. A maioria dos complexos de metal ácido cítrico são solúveis e estáveis em uma mistura de etileno glicol e água, porém alguns fatores devem favorecer a formação de quelatos (complexos):

1 – Íons pequenos de carga elevada com orbitais vazios com energias adequadas.

2 – A obtenção de uma configuração de gás nobre (regra do número atômico efetivo).

3 – A formação de complexos simétricos e com elevada energia de estabilização do campo cristalino (EECC).

Em alguns complexos, um ligante ocupa mais de uma posição de coordenação. Assim, mais de um átomo do ligante está coordenado ao metal central. Por exemplo, a etilenodiamina forma um complexo com íons cobre II, como mostra a Figura 2.

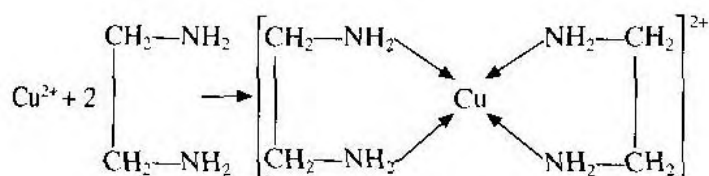


Figura 2 *Reação de complexação do cobre*

Nesse complexo o cobre está rodeado por quatro grupos NH_2 . Cada molécula de etilenodiamina está ligada ao cobre por dois sítios. Por esse motivo a etilenodiamina é designada ligante ou grupo bidentado. Forma-se dessa maneira como uma estrutura cíclica (no presente caso, um par de anéis de cinco membros). Complexos possuindo tais estruturas cíclicas são denominados quelatos (chelos é a palavra grega para caranguejo). Os quelatos são mais

estáveis que complexos com ligantes monodentados, pois a dissociação desse tipo de complexo implica na ruptura de duas ligações ao invés de uma.

As estruturas exatas dos complexos estão sendo estudadas, mas modelos têm sido propostos como os mostrados na Figura 2.1.

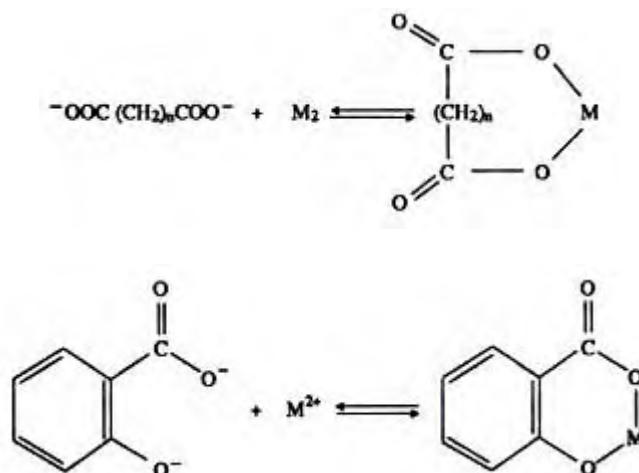


Figura 2.1 Exemplos comuns de complexos

Um exemplo importante desse último é o ácido etilenodiaminotetracético, representado na Figura 2.2. Esse se liga ao metal por meio de dois átomos de N e quatro de O, formando cinco anéis. Por causa dessas ligações, o EDTA (sigla para o ácido etilenodiaminotetraacético) pode formar complexos com a maioria dos íons metálicos.

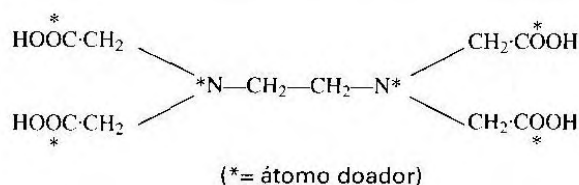


Figura 2.2 Ácido Etilenodiaminotetracético (EDTA)

Mesmo complexos com íons grandes como o Ca^{+2} , são relativamente estáveis, (o complexo $[\text{Ca}^{+2}(-\text{EDTA})]$ só se forma com $\text{pH} = 8$, e não em pHs inferiores).

A esterificação de ácido cítrico, tanto livre quanto na forma de complexo, ocorre facilmente em temperaturas moderadas entre 100 e 150°C, e um aquecimento prolongado da solução, com evaporação concomitante ao excesso de etilenoglicol, acusa a poliesterificação, criando um precursor de resina polimérica transparente.

Uma questão de vital importância é ter um precursor polimérico homogêneo com estequiometria adequada. Devido à alta estabilidade térmica dos complexos de metais em ácido cítrico, em temperaturas próximas de 130°C, tais metais podem ser fixados em uma rede polimérica, enquanto conservam os índices estequiométricos iniciais dos íons dos metais na solução inicial. O princípio da rota Pechini, representado na Figura 2.3, consiste em obter um precursor de resina polimérica, sendo formado de moléculas de polímeros ligadas aleatoriamente ao longo das quais os cátions são uniformemente distribuídos.

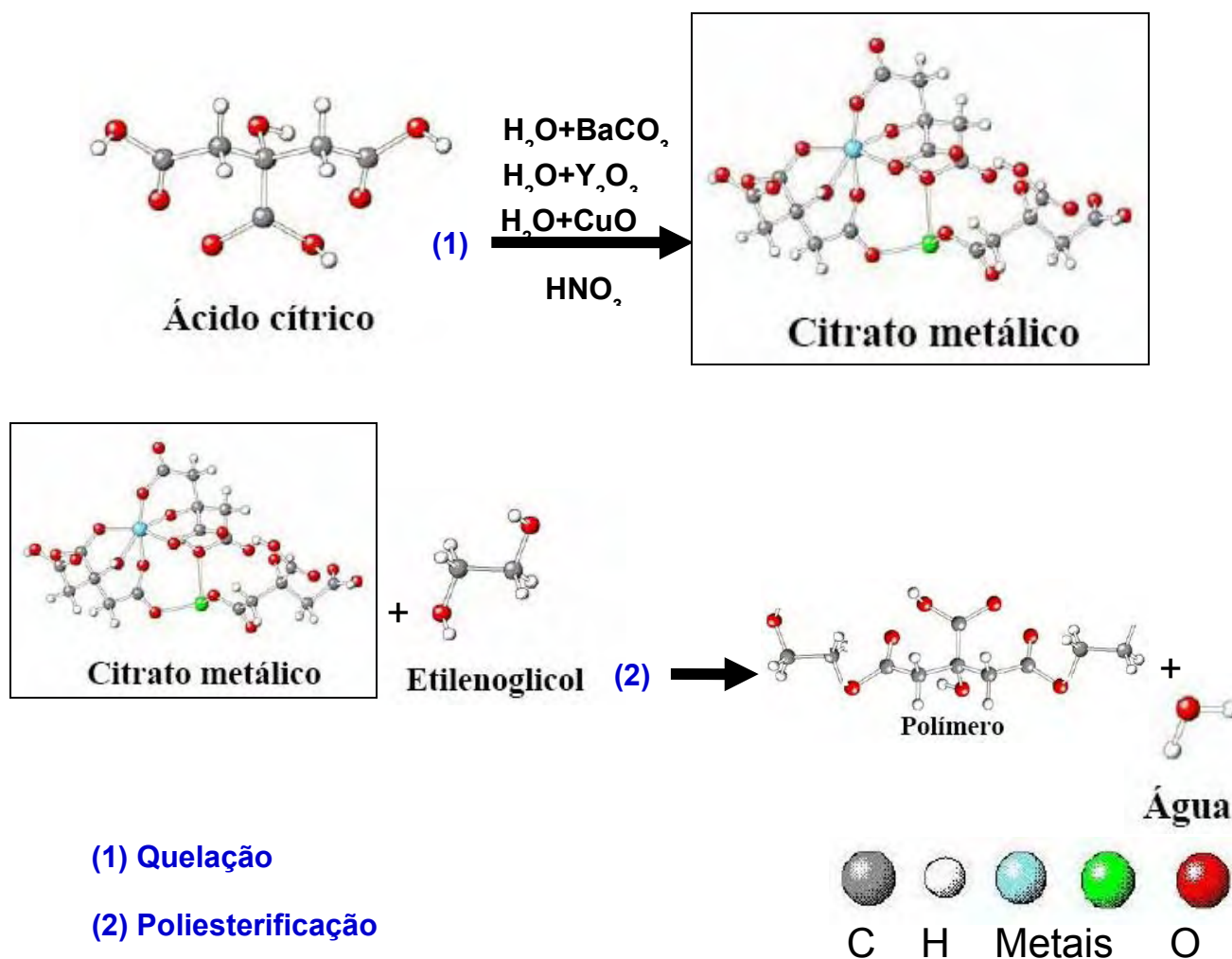


Figura 2.3 Representação esquemática do Método Pechini

O aquecimento da resina polimérica, acima de 300°C, causa a quebra do polímero. Apesar da termoplasticidade do polímero, acredita-se que uma segregação menos organizada de vários cátions ocorreria durante a pirólise por causa da baixa mobilidade dos cátions em tais ligações de polímeros saturados.

Depois de 1980, o método Pechini, baseado na reação de esterificação têm sido extensivamente usado para preparar uma variedade de óxidos multi-componentes, tais como, nióbio, chumbo e magnésio (ANDERSON *et al.*, 1987), LaMnO_3 (EROR *et al.*, 1986; LESSING, 1989), Sr dopado com Pb e La (TAI *et al.*, 1992) e SrTiO_3 (CHO *et al.*, 1990; BUDD *et al.*, 1984).

Mais recentemente foi demonstrada a reação do Cu baseado em óxidos supercondutores em alta temperatura, o método é apropriado para sistemas

complicados, onde as composições contêm quatro ou mais cátions. Reações de polimerização “*in situ*” que não sejam de poliesterificação na rota Pechini também podem ser usadas para a síntese de óxidos multi-componentes. É interessante citar que os polímeros obtidos são moléculas lineares com ligações flexíveis, sendo que tais ligações são formadas a medida que a polimerização avança. Grupos de ácido carboxílico não participam nesta polimerização, mas desempenham um papel importante na interação com outras cadeias que se conectam através de alguns grupos ácidos carboxílicos dissociados (-COO^-) e íons de Metal (M), como mostra a figura 2.4.

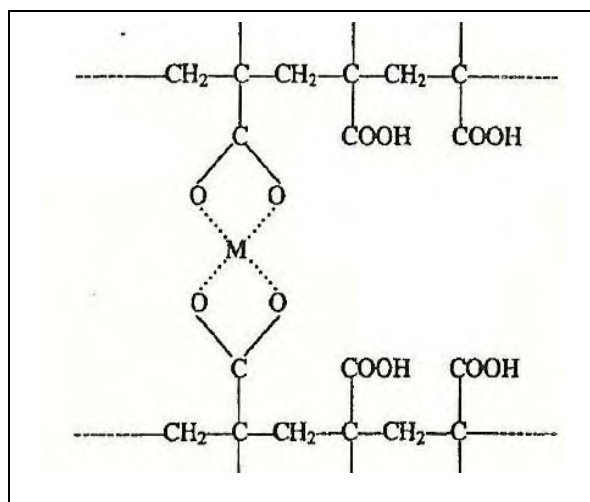


Figura 2.4 Polímeros conectados através de íons de metais

Apesar de uma ligação entre um cátion e ácido carboxílico ser geralmente mais fraca do que a ligação entre um quelato nos complexos de metal-ácido cítrico, a aleatoriedade da solução inicial seria retida no final da reação. Isto acontece por que o gel é constituído de muitas ligações unidas e trançadas, nas quais cátions e solvente ficam presos na rede polimérica.

Uma outra rota que destacamos nesse trabalho é a rota de Polímero Precursor ou rota PP, sendo um método basicamente parecido com o método de polimerização “*in situ*” mencionado anteriormente. Na maioria das rotas PP, o

primeiro passo é preparar uma solução precursora aquosa que contém sais de metal seguida pela adição de polímero solúvel em água. Os polímeros solúveis em água mais usados na rota PP são o álcool polivinílico (PVA), ácido poliacrílico (PAA) e polietilenoamina (PEI).

Ao contrário do método de polimerização “in situ” o método PP não envolve reações de polimerizações consecutivas. Nota-se, entretanto que PVA, PAA e PEI são polímeros orgânicos coordenados para cátions que mudam fortemente a solubilidade da solução precursora inicial. Íons de metal serão então capazes de desempenhar um papel de agentes de cruzamento (ligação) entre polímeros como mostra a Figura 2.5, para o caso do PAA. O cruzamento aleatório de ligações de polímeros pode prender moléculas de água em redes crescentes tridimensionais que podem converter o sistema em gel. Exemplos de interações entre PVA e íons de metal podem ser encontrados na literatura como PVA-Cu²⁺ (TOMITA *et al.*, 1993) e (TOMITA *et al.*, 1994) e PVA-Titanato. GÜLGÜN, usou um agente de titanato (quelato de titanato aminotrietanol) para criar polímeros PVA cruzados, representados na Figura 2.5. (GÜLGÜN *et al.*, 1995).

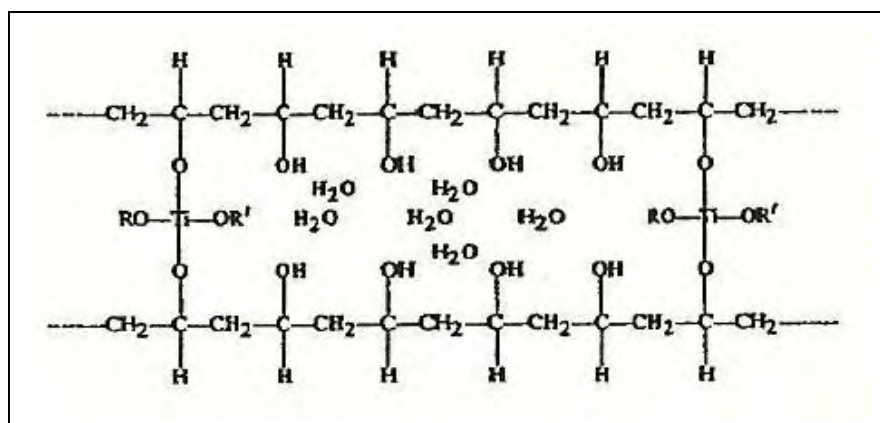


Figura 2.5 Moléculas de água presas à redes tridimensionais Poliméricas cruzadas

GÜLGÜN e colaboradores, também reportaram em seus estudos que a resina polimérica de aluminato de cálcio obtida no método Pechini é capaz de acomodar a maior quantidade de cátions que uma solução poderia quelar. GÜLGÜN e colaboradores propuseram ainda que a formação de quelatos de íons

de metal com grupos de ácidos carboxílicos como na resina, não é a única rota para obter precursores poliméricos estáveis. Com o objetivo de evidenciar essa proposição, eles prepararam soluções precursoras PVA aquosas contendo cátions de Ca e Al com uma valência positiva dos cátions para proporções de 4:1 dos grupos de hidroxil negativos e obtiveram um gel sem formar precipitação, apesar da grande carga não balanceada, sendo assim, chamaram-no de “rota de polimerização”.

2.3 Aspectos relevantes na preparação via Sol-Gel de óxidos supercondutores

Neste etapa do trabalho, destacamos somente as principais rotas de gel:

- I - rota baseada em alcóxido;
- II - rota gel de metal quelado e
- III - rota gel polimérica orgânica.

Adicionalmente, comentamos como géis multicomponentes podem ser preparados sem a formação de precipitados, entretanto, a formação de gel sem precipitado não deve significar que a mistura constituída de íons de metais é alcançada na rede de gel resultante. Tais exemplos são dados para podermos salientar sobre o problema da preparação da solução base de óxidos multicomponentes. A diferença óbvia na química das três rotas de gel implica em que cada técnica terá suas vantagens e desvantagens dependendo da síntese nas formas de pós, fibras e filmes dos vários tipos de cerâmicas, em que é aplicada.

Por exemplo, a rota baseada em alcóxidos seria mais apropriada para a produção de fibras ou formação de filmes do que a rota orgânica polimérica, já que existe uma grande quantidade de compostos orgânicos deixados nos precursores preparados por uma rota posterior e podem posteriormente deteriorar a quantidade da fibra final ou afinar o filme. Por outro lado, as rotas orgânicas poliméricas seriam favoravelmente usadas na preparação de pós para óxidos multicomponentes, com composições muito complicadas.

Outro método que tem sido amplamente usado na síntese dos pós de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, fibras e filmes ou pós de $\text{Bi}_2\text{-Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_\delta$ é o processo de gel acetato

ou acetato amorfo. A homogeneidade de gel acetato pode ser determinada somente em uma região muito estreita de pH.

A importância do pH da solução foi apontada na síntese das fibras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ via géis de acetato, indicando que a solução deveria ser ajustada a pH entre 6,0 e 6,1 com o objetivo de alcançar géis homogêneos sem a fase de separação (SAKKA, 1990). Foi dito subsequente que a homogeneidade do gel acetato é geralmente perturbada pelo processo de cristalização do $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em soluções ajustadas à um pH menor que 5,6 ou pela floculação do hidróxido de cobre em soluções ajustadas à pH maior que 6,1 (CATANIA *et al.*, 1990).

Géis derivados de uma solução aquosa misturada de acetatos de Y, Ba e Cu ajustados a um pH = 7,0 produziram uma amostra multifase com impureza da fase de Y_2BaCuO_5 depois de um tratamento de aquecimento à 900°C por 24 h ao ar. Isto foi atribuído à presença de acetatos de metal no gel acetato, que gerou uma distribuição não homogênea de íons do metal no gel (RAO *et al.*, 1995). Os mesmos autores atribuíram em uma posterior publicação que era possível melhorar a homogeneidade do acetato para evitar a formação da fase Y_2BaCuO_5 quando o pH da solução inicial foi ajustado a 6,0.

Similarmente foi relatado nas sínteses dos pós de $(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ que o pH da solução inicial tem que ser ajustado precisamente em 5,5 com o objetivo de evitar a formação de precipitado (NOZUE *et al.*, 1991). Alternativamente McHALE e colaboradores, relataram uma preparação simplificada dos pós de $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ onde $\text{M} = (\text{Y}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Nd} \text{ e } \text{La})$, usando acetatos do metal como reagentes iniciais e utilizando ácido acético glacial sem água como solvente.

Géis densos e viscosos são obtidos ao se retirar água da solução inicial de ácido cítrico, com uma diminuição de volume próximo a metade do volume inicial. Durante este processo, não é de se esperar que ocorram nem cristalização e nem a ocorrência de precipitados (McHALE *et al.*, 1995).

Um tratamento de aquecimento no gel acetato à 900°C por 2h no ar produziu uma fase de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com um onset de T_c à 93K e zero de resistência a 91K. Outra forma de estabilizar a solução precursora de ácido

acético durante o processo de concentração (formação de gel) é usar quelatos para interagir com íons do metal mais fortemente do que interagem os ácidos acéticos. Os agentes quelantes mais comumente usados para este propósito incluem o ácido tartárico, ácido cítrico, etilenolamina e trietanolamina. ZHUANG e colaboradores utilizaram géis acetatos transparentes para a síntese de pós de materiais supercondutores da família $(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$. (ZHUANG *et al.*, 1990),

Fibras e filmes foram alcançados com um pH entre 3,2 e 3,3 quando a proporção molar do ácido tartárico para o cobre ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6/\text{Cu}$) é mantida entre valores de 0,39 a 0,43. O $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ é cristalizado quando ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6/\text{Cu}$) é menor que 0,26, enquanto que um precipitado branco amorfo é formado quando ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6/\text{Cu}$) é maior que 0,52. Outro processo muito utilizado é o processo de gel citrato (amorfo) que foi usado originariamente para se obter misturas de óxidos altamente dispersos ou soluções de óxidos com estrutura perovskita e espinélio (COURTY *et al.*, 1973).

A técnica foi posteriormente desenvolvida para óxidos supercondutores em alta temperatura por muitos grupos de pesquisa. Um exemplo do processo de gel citrato amorfo para síntese do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ pode ser encontrado em trabalhos de Chu (CHU *et al.*, 1987) e Dunn (DUNN *et al.*, 1987), que prepararam um gel de citrato amorfo, iniciando-se com uma solução aquosa de nitratos de Metal (M-nitrato) e ácido cítrico (AC) com uma proporção AC-M de 1:1. Ambas as proporções AC-M e o valor do pH da solução original são de grande importância para se obter um gel claro sem precipitação. A proporção molar do AC para o total de cátions do metal é geralmente fixada em 1, que é a quantidade mínima de AC necessária para ligar todos os metais, presumindo-se que somente 1:1 dos complexos de metal de citrato formam-se na solução.

Pesquisa na literatura descrevendo a síntese de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ pelo processo de gel citrato revelou que o pH ótimo recai em valores entre 5,0 e 7,0, que é uma janela menos limitada do pH quando comparada com $5,6 < \text{pH} < 6,1$ exigida para o processo do gel acetato. Ambas as considerações teóricas e dados titrimétricos mostraram que a reação complexa ocorre em um pH próximo de 6,0, quando o

ácido cítrico é adicionado na solução que contém íons de Y, Ba e Cu, levando ao processo de formação de gel ao invés da precipitação. Quando o pH é menor que 2,0, ocorre uma precipitação quando a água é retirada, identificada como nitrato de bário, por análise de Difração de Raios X (SALE *et al.*, 1988).

A precipitação do nitrato de bário também foi observada em pós de spray dried, derivados de soluções aquosas ácidas fortes de nitrato de metal e ácido cítrico. Este fenômeno pode ser interpretado em termos de sua fraca interação entre os íons bário e o citrato em condições ácidas. O ácido cítrico (H_3Cit) é um ácido tribásico que pode ser dissolvido em solução aquosa para gerar íons H_2Cit^- , $Hcit^{2-}$ e Cit^{3-} dependendo do pH da solução. Em pH baixo, H_3Cit é a espécie predominante e a pequena quantidade de íons H_2Cit^- em equilíbrio interage fracamente com os íons de bário, devido ao baixo valor da constante de estabilidade do BaH_2Cit^+ , isto é, $\log_{10} K(BaH_2Cit^+)/mol^{-1}dm^3 = 0,6$ (GOPALAN *et al.*, 1989).

Este valor baixo indica que uma quantidade razoável de íons livres de bário é deixada na solução. Por causa da baixa solubilidade relativa do nitrato de bário, ele pode cristalizar. A cristalização de nitrato de bário pode ser evitada quando o pH da solução inicial é aumentado a um valor próximo de 6,0 pela adição de amônia ou hidróxido de amônio. Com este pH, os íons Cit^{3-} são a espécie predominante que interagem fortemente com os íons de nitrato de bário para formar um complexo mais estável de $BaCit^-$ ($\log_{10} K(BaCit^-)/(mol^{-1}dm^3) = 2,95$) comparado com dos íons H_2Cit^- . A alta estabilidade dos íons de bário com os íons Cit^{3-} reduzem a concentração de íons de bário livre na solução levando assim à formação de um gel claro sem precipitados sob evaporação. Todavia, um posterior aumento significativo do pH, excedendo a 7,0 pode causar uma formação de precipitados (a maioria, provavelmente de hidróxidos e seus carbonatos reagentes) como foi apontado por BLANK e colaboradores, (BLANK *et al.*, 1988).

KAREN e colaboradores reportaram um método simples de gel citrato modificado, também proposto para a síntese do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, que elimina a fase de controle de pH. Tal método consiste de uma mistura de líquidos em soluções concentradas de citrato com uma mínima quantidade de água, começando com

fontes de nitratos de Y, Ba e Cu ou ainda, Y_2O_3 , Ba_2CO_3 e $Cu(OH)_2.CuCO_3. 0,5 H_2O$. Géis altamente viscosos sem precipitação, foram obtidos diretamente ao ferver as soluções concentradas de citrato sem ajuste de pH. Presumiu-se que a complexação com a junção da liga do citrato polidentado é importante para a alta viscosidade, (KAREN *et al.*, 1994).

O processo de gel citrato foi usado com sucesso na síntese de óxidos supercondutores de alta temperatura, com alta pureza em Bi (MA *et al.*, 1992), alta pureza de Ti baseado em (LIU *et al.*, 1989) e alta pureza em Pb, baseado em (KATO *et al.*, 1995). Com poucas exceções, o melhor pH da solução inicial parece estar entre 5,0 e 7,0 para sintetizar materiais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ pela rota de gel citrato em uma variedade de composições, como foi descrito anteriormente.

MA e PIERRE também reportaram que em sistemas de Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O, uma solução com proporção molar de ácido cítrico para cátions igual a 1 precipitou aproximadamente à 60°C, (MA e PIERRE 1992). Géis claros ao invés de precipitação podem ser obtidos quando uma proporção molar de ácido cítrico para cátions é igual a 2, e o pH da solução inicial é ajustado a 7,0. Similarmente, soluções precursoras de supercondutores Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O com proporção molar de ácido cítrico para íons de metal igual a 1, podem ser estabilizados quando uma quantidade apropriada de etilenodiamina (DEVI *et al.*, 1994) ou uma mistura de etilenodiamina e ácido tartárico forem adicionados às soluções, (SUN *et al.*, 1993). Os processos de gel de citrato oferecem maior economia no tempo de processo em relação ao método de reação de estado sólido convencional, particularmente na síntese do $(Bi, Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_8$ (Bi, Pb-2223) com uma temperatura de transição supercondutora de $T_c = 110K$. A fase 2223 (98% em volume) pode ser preparada pelo processo de gel de citrato em um tempo total bem reduzido (24h) quando comparado com 150h ou mais, geralmente necessárias para o método de reação no estado sólido. (TAMPIERI *et al.*, 1994).

Em processos de gel com EDTA (EDTA amorfo), a grande vantagem vem do fato de que o EDTA pode ligar-se com alguns elementos metálicos da tabela periódica, fazendo com que a técnica seja um meio versátil na síntese de óxidos supercondutores de alta temperatura. A técnica foi usada com sucesso na síntese

dos pós $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (BRYLEWSKI *et al.*, 1993), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (FRANSAER *et al.*, 1989) e $(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (GHOLINIA *et al.*, 1994). Um exemplo dessa técnica pode ser encontrado no trabalho de (FRANSAER *et al.*, 1989) que mostra um esquema geral para a preparação de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123) e $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi2212) usando EDTA como um agente quelante. Ambos os materiais sintetizados pela técnica do gel EDTA, mostraram uma melhor homogeneidade em comparação com o material preparado pelo método de reação do estado sólido. O precursor para o Y123 foi preparado com pó de Cu, Y_2O_3 e BaCO_3 , dissolvido em ácido cítrico aquecido. Depois de misturar a solução, 1 mol de EDTA foi adicionado para cada mol equivalente de cátions, seguido pela adição de amônia suficiente para elevar o pH a 5,0. O papel da amônia é dissociar o ácido EDTA fraco em uma de suas subunidades complexas (a pH 5,0, EDTA^{2-} é a espécie predominante), como mostra a Figura 2.6.

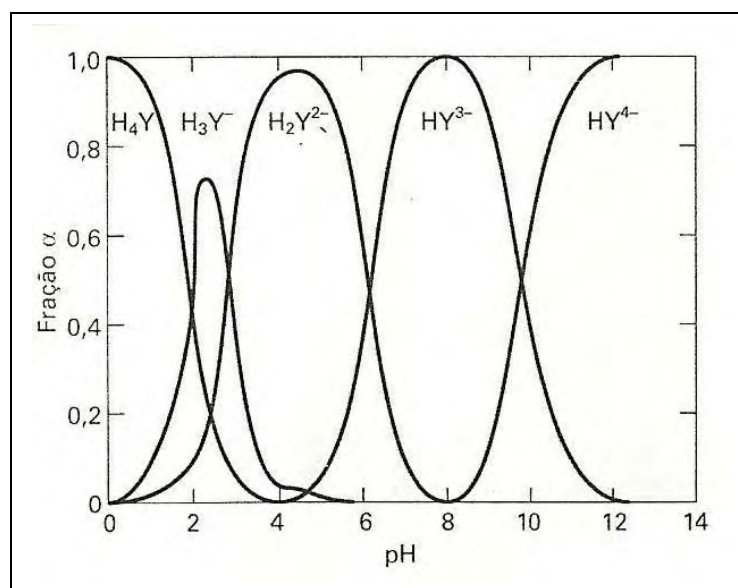


Figura 2.6 Fração em mol do EDTA e as dissociações das espécies (H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} , Y^{4-}) em função do pH

A solução primeiramente gerou uma solução viscosa sob evaporação da água que subsequentemente, vitrificou-se em uma resina de vidro transparente

após um aumento da concentração. O precursor para o Bi2212 também foi preparado de uma forma parecida à do Y123. De particular importância é o fato de nenhuma precipitação ter sido observado até que a solução estivesse convertida a gel. Vale destacar que a relação entre pH da solução e proporção molar do EDTA para o total de íons de metal é fundamental para evitar qualquer segregação ou precipitação dos elementos. Uma importante publicação de VAN DER BIEST e colaboradores, mostrou que diagramas de fM'/pH podem ser usados para designar soluções precursoras, que não causam precipitação na evaporação do solvente (VAN DER BIEST *et al.*, 1991).

O que se deve considerar no método gel EDTA, são as chamadas constantes adicionais dos complexos M-EDTA e diagramas relacionados ao fM' -pH. EDTA (H_4Y) é um ácido tetrabásico fraco que pode ser dissociado em subunidades complexas, tais como H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} , Y^{4-} . A distribuição das espécies pode ser calculada usando as conhecidas constantes de dissociação do EDTA (Eqs 01 a 04), sendo mostrada na Figura 2.7, em função do pH (DAY e UNERWOOD, 1967).

$$K_{a1} = [H^+][H_3Y^-]/H_4Y = 1,02 \times 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3} \quad (1)$$

$$K_{a2} = [H^+][H_2Y^{2-}]/H_3Y^- = 2,14 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3} \quad (2)$$

$$K_{a3} = [H^+][HY^{3-}]/H_2Y^{2-} = 6,92 \times 10^{-7} \text{ mol.dm}^{-3} \quad (3)$$

$$K_{a4} = [H^+][Y^{4-}]/HY^{3-} = 5,50 \times 10^{-11} \text{ mol.dm}^{-3} \quad (4)$$

Os valores da estabilidade das constantes para complexos de metal-EDTA são geralmente grandes para a maioria dos metais que são associados com óxidos supercondutores em alta temperatura, o que implica que a concentração de

íons de metais livres $[M^{n+}]$, na presença de EDTA é diminuída de acordo com os valores da Tabela I.

Tabela I *Constantes de estabilidade selecionadas (K) de vários complexos de metal-EDTA e suas constantes de estabilidade condicionais (K') para vários pHs (força iônica aproximada em 0,1 mol.dm³)*

Íons metálicos	$pK = \log_{10}[K/(\text{mol}^{-1}\text{dm}^3)]$	$pK' = \log_{10}[K'(\text{mol}^{-1}\text{dm}^3)]$				
		pH = 4	pH = 5	pH = 6	pH = 7	pH = 8
Y^{3+}	18.1	9.66	11.7	13.5	14.8	15.8
Ba^{2+}	7.8	-0.64	1.35	3.15	4.48	5.53
Cu^{2+}	18.7	10.3	12.3	14.1	15.4	16.4
La^{3+}	15.5	7.06	9.05	10.9	12.2	13.2
Bi^{3+}	27.8	19.9	21.4	23.2	24.5	25.5
Pb^{2+}	17.9	9.46	11.5	13.3	14.6	15.6
Sr^{2+}	8.7	0.26	2.25	4.05	5.38	6.43
Ca^{2+}	10.6	2.16	4.15	5.95	7.28	8.33

Isto deve ser considerado como uma situação desejável já que a formação de espécies não solúveis derivadas de íons de metais livres podem ser evitadas na evaporação do solvente. O EDTA Y^{4-} totalmente dissociado, é predominantemente formado com um pH maior que 12, como mostra a Figura 2.7, podendo interagir fortemente com um íon de metal M^{n+} para formar um complexo muito estável na proporção de 1:1.



com uma constante de estabilidade constante K definida como

$$K = [MY^{-(4-n)}]/([M^{n+}][L^{4-}]) \quad (6)$$

Entretanto, assim como no caso do ácido cítrico, à medida que o pH da solução é diminuído, outras espécies de EDTA, tais como H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} , H_4Y tornam-se importantes (Figura 2.7), e muitas reações entre o íon de metal e estas espécies de EDTA devem ser consideradas. Com o objetivo de saber quão forte os íons do metal são estabilizados pelo EDTA, em uma determinada solução precursora com diferentes valores de pH, um tipo de constante condicional, K' , ao invés da estabilidade constante, K , é de grande importância. Quando $[Y']$ é definido como uma concentração total de qualquer espécie livre de EDTA, que não são combinadas com os íons de metal (Equação (7)), K' pode ser relacionado ao $[Y']$ ou mais praticamente ao coeficiente de reações α_L de Ringbom's como descrito na equação (8). (RINGBOM, 1963).

$$[Y'] = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y]. \quad (7)$$

$$K' = [MY^{-(4-n)}]/([M^{n+}][Y']) K\alpha_L. \quad (8)$$

Substituindo a equação (6) por K na equação (8) temos:

$$[Y'] = [Y^{4-}] \times \alpha_L. \quad (9)$$

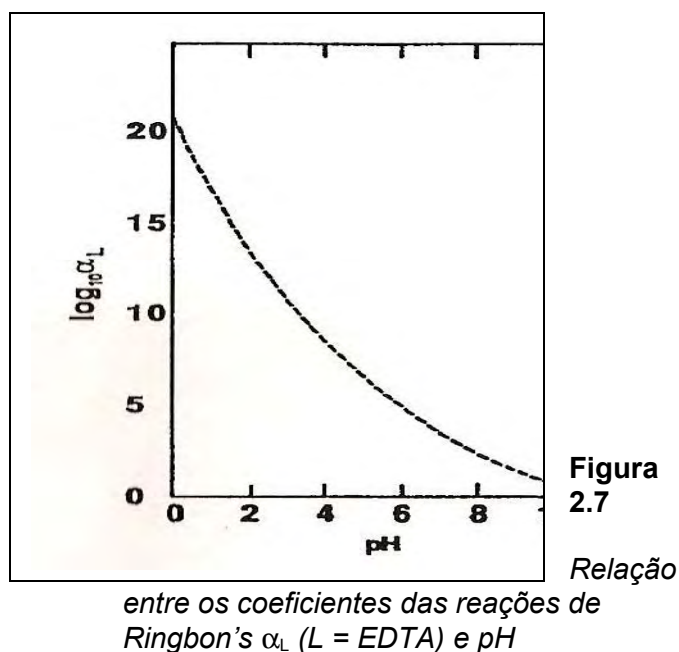
Introduzindo as equações (1) a (3) na equação (7) chega-se a equação (10), abaixo:

$$[Y'] = [Y^{4-}]\{1 + [H^+]/K_{\alpha 4} + [H^+]^2/(K_{\alpha 4} K_{\alpha 3}) + [H^+]^3/(K_{\alpha 4} K_{\alpha 3} K_{\alpha 2}) + [H^+]^4/(K_{\alpha 4} K_{\alpha 3} K_{\alpha 2} K_{\alpha 1})\}$$

e comparando-se com a equação (9), tem-se

$$\alpha_Y = 1 + [H^+]/K_{a4} + [H^+]^2/(K_{a4} K_{a3}) + [H^+]^3/(K_{a4} K_{a3} K_{a2}) + [H^+]^4/(K_{a4} K_{a3} K_{a2} K_{a1}). \quad (10)$$

Onde α_Y é uma função de $[H^+]$, e $\log_{10} \alpha_Y$ é plotado usando o pH da Figura 2.7, como também o K' (eq. (7)). Os valores de α_Y podem ser calculados em qualquer pH, para qualquer ligante cujas constantes de dissociação sejam conhecidas. No exemplo acima, para efeito de cálculo, é possível efetuar algumas simplificações; por exemplo, quando utilizamos uma solução em pH muito alto, logicamente que o termo $[H^+]$ será desprezível. Como os valores de α se estendem por um intervalo muito amplo de magnitude, na prática pode-se fazer um gráfico de $-\log \alpha_Y$ vs pH. Tal gráfico para o EDTA é mostrado na Figura 2.7, e foi traçado a partir dos dados da Tabela 2.6, (RINGBON, 1963) e (DAY, 1967).



Valores de K e K' em diferentes pHs são mostrados na Tabela I em função da quantidade de metal-EDTA em complexos quelados. A conclusão que pode ser tirada da mesma tabela é que soluções ajustadas em $\text{pH} \geq 6,0$ são mostradas para íons metálicos, exceto íons de Bário, Estrôncio e Cálcio, podendo formar

estabilidade suficiente nos complexos quelados de EDTA, evidente em altos valores de K' .

Os valores intermediários das constantes condicionais para Ba^{2+} , Sr^{2+} e Ca^{2+} , em pH 6,0 indicam que os metais alcalinoterrosos podem reagir quantitativamente com o EDTA, dependendo da concentração dos íons de metais livres. Em alto pH, complexos de metal-EDTA podem ser facilmente estabilizados tal como suas constantes condicionais são facilmente aumentadas. Contudo, o aumento no limite do pH, além de formar precipitados, íons de OH^- ou CO_3^{2-} competem mais visivelmente com EDTA. O aumento do limite do pH pode ser determinado a partir de diagramas de pH vs fM' . As Figuras 2.8 e 2.9 mostram como os diagramas que representam as fronteiras da região de precipitação para vários sistemas metal-EDTA são divididos em dois grupos, (Y^{3+} , Ba^{2+} , Cu^{2+}) e (Bi^{3+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+}), respectivamente (Kragten, 1978). Como o processamento do gel-EDTA é usualmente produzido com fração molar de EDTA para o total de íons metálicos = 1 ou maiores que 1, as fronteiras correspondentes ao excesso da concentração de EDTA de $10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$, isto é $[EDTA] = [M]^+ 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$) foram escolhidas à partir desses cálculos de Kragten para vários valores de excesso de EDTA. As linhas para Ba^{2+} na Figura 2.8, Sr^{2+} e para o Ca^{2+} na Figura 2.9, representam as fronteiras para a precipitação do carbonato em ambientes saturados em soluções aquosas, enquanto que o restante corresponde à precipitação do hidróxido.

A partir da Figura 2.8, podemos designar uma situação de solução precursora de EDTA para a síntese de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. A região de precipitação do $BaCO_3$ é penetrada perto da linha I para a concentração, começando desde o P_0 o qual corresponde à solução obtida através da dissolução de cada sal metálico em um pequeno ajuste médio de EDTA-alcálico para pH = 7.5 através de amônia.

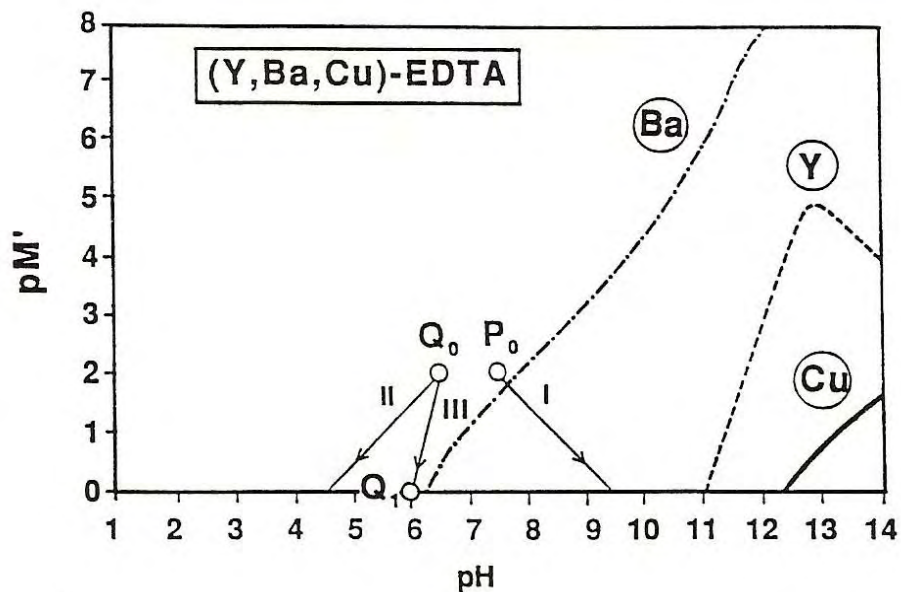


Figura 2.8 A fM' ($M' = Y^{3+}$, Ba^{2+} ou Cu^{2+})-pH. As linhas correspondem a precipitação do excesso de EDTA na concentração de $10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$, isto é, $[EDTA] = [M] + 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$

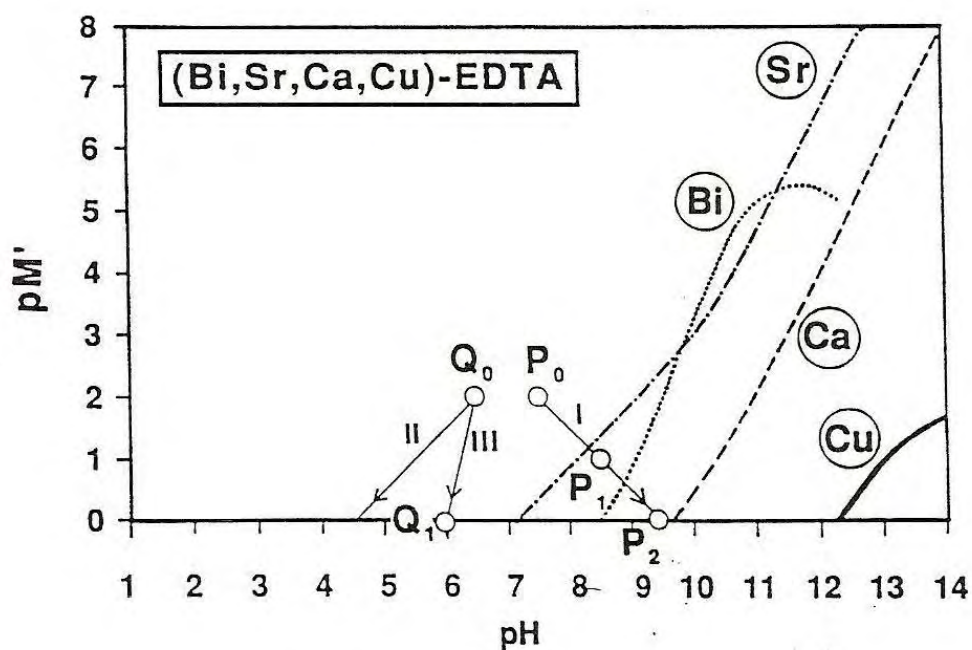


Figura 2.9 A fM' ($M' = Bi^{3+}$, Sr^{2+} , Ca^{2+} ou Cu^{2+})-pH. As linhas correspondem à precipitação do excesso de EDTA na concentração de $10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$, isto é, $[EDTA] = [M] + 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$

Quando o processo de gel EDTA é feito em soluções alcalinas, todas as operações incluindo o procedimento de concentração podem ser obtidas além de uma atmosfera livre de CO_2 para evitar a formação de BaCO_3 insolúvel. Neste caso, a concentração não será a causa da precipitação: a concentração localizada em P_0 não entra na região de precipitação do $\text{Y}(\text{OH})_3$ e $\text{Cu}(\text{OH})_2$, onde começa o direcionamento para a formação do gel. Não é preciso considerar o $\text{Ba}(\text{OH})_2$ devido à alta solubilidade de CO_2 livre em solução aquosa. O ponto Q_0 em $\text{pH} = 6,5$ muda para frente seguindo a linha II, em direção ao menor pH devido à evaporação da água, não chegando a entrar na região de precipitação. (A evaporação da amônia baixando o pH da solução, não está sendo levada em consideração). Entretanto, como o pH é diminuído, o complexo de Ba-EDTA torna-se instável o qual pode induzir a precipitação de sais de Ba. Este fenômeno pode ser evitado por adição contínua de amônia na solução durante a concentração, o qual impede o rápido decréscimo de pH . A concentração no ponto Q_0 ao longo da linha III representa um caso pontual, isto é, se aumentarmos em 1000 vezes a concentração em condições experimentais, o ponto Q_1 sempre apresentará $\text{pH} = 6,0$. De modo similar, a solução precursora com EDTA para síntese do $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}$ pode ser designada como mostra a Figura 2.9. A concentração da solução precursora aumentada em 10 vezes representada pelo ponto P_0 , mostra a entrada da região de precipitação do SrCO_3 ($P_0 \rightarrow P_1$ ao longo da linha I), sendo que a formação do SrCO_3 pode ser evitada pela remoção de CO_2 dissolvido na solução. Outro aumento em 10 vezes na concentração, muda do ponto P_1 para o ponto P_2 através da linha de precipitação do hidróxido de Bi, dificultando assim a conversão da solução em um gel claro. Próximo ao ponto Q_0 , ao longo da linha II, tem-se uma região de precipitação, mas nenhum precipitado de hidróxido ou carbonato é formado. O mesmo argumento que foi usado para a linha III na Figura 2.8 é possível para a concentração no ponto Q_0 ao longo da linha III na Figura 2.9, sendo assim, o argumento descrito acima mostra que nenhuma mistura de ligante (como EDTA-OH) ou complexos heterometálicos são formados. Desta forma, complexos de ligantes misturados são possíveis contendo amônia, por exemplo (Cu-EDTA-NH_3). Entretanto, a sua influência na linha para precipitados de

hidróxidos ou carbonatos no diagrama pM' -pH não é muito significativo devido ao alto valor de K' dos complexos $M-(NH_3)_n$ em M-EDTA. (DAY *et al.*, 1967).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese

Os cálculos estequiométricos para o preparo de 1 grama do composto YBCO foram efetuados com os valores mostrados na Tabela II. Já na Tabela III, a procedência e o grau de pureza dos reagentes, de forma que quando sintetizados, apresentem uma relação entre três mols de ácido cítrico para um mol de metal, ocorrendo assim a participação do metal na formação do citrato.

Tabela II *Massas dos reagentes de partida utilizados na síntese do citrato metálico*

Reagentes de partida	Massa/g
Carbonato de Bário (BaCO_3)	0,5924
Óxido de Ítrio (Y_2O_3)	0,1695
Óxido de Cobre (CuO)	0,3582
Etilenoglicol	1,1536
Ácido Cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	1,7304

Tabela III *Procedência e o grau de pureza dos reagentes*

Reagentes	Procedência
Carbonato de Bário (BaCO_3) 99,9%	Mallinckrodt
Óxido de Ítrio (Y_2O_3) 99,9%	Alfa Aesar
Óxido de Cobre (CuO) 99,9%	Aldrich
Ácido Cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 99,9%	Synth
Ácido Nítrico (HNO_3) min.65%, d=1,40	Synth
Etilenoglicol P.A. ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) d = 1,11 g/ml	Nuclear
Etilenodiamina P.A. ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$)	Nuclear
EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$) 99%	Acros Organics

3.1.1 Obtenção do Precursor Polimérico

Com o objetivo de verificar-se amostras com o menor teor da fase secundária Carbonato de Bário (BaCO_3), utilizou-se as variações de pH em 3, 7 e 10 em amostras com e sem a utilização do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) na síntese do precursor polimérico, o procedimento foi desenvolvido em duas etapas. Na primeira parte do trabalho, prepara-se as amostras sem a adição de EDTA dissolvendo-se os reagentes (carbonato de bário, óxido de ítrio e óxido de cobre) em béqueres distintos e em seguida, adiciona-se aos mesmos 25 mL de água destilada e posteriormente, aproximadamente 4 mL de ácido nítrico a quente. Em temperatura próxima de 75°C percebe-se a dissolução completa de cada reagente, mistura-se então as três soluções no béquer que já contém ácido cítrico dissolvido em água em quantidade estequiométrica e mantém-se assim a relação ácido cítrico/metálico (AC/Me) na proporção de 3/1. Em outra etapa da síntese, para que ocorra a reação de polimerização, adiciona-se 6,2 mL de etilenoglicol deixando-se a mistura em agitação por 24 horas em temperatura próxima de 90°C para que ocorra a homogeneização total do sistema com razão em massas (AC/EG) de 60/40, respectivamente. O fluxograma dessa etapa é mostrado na Figura 3.

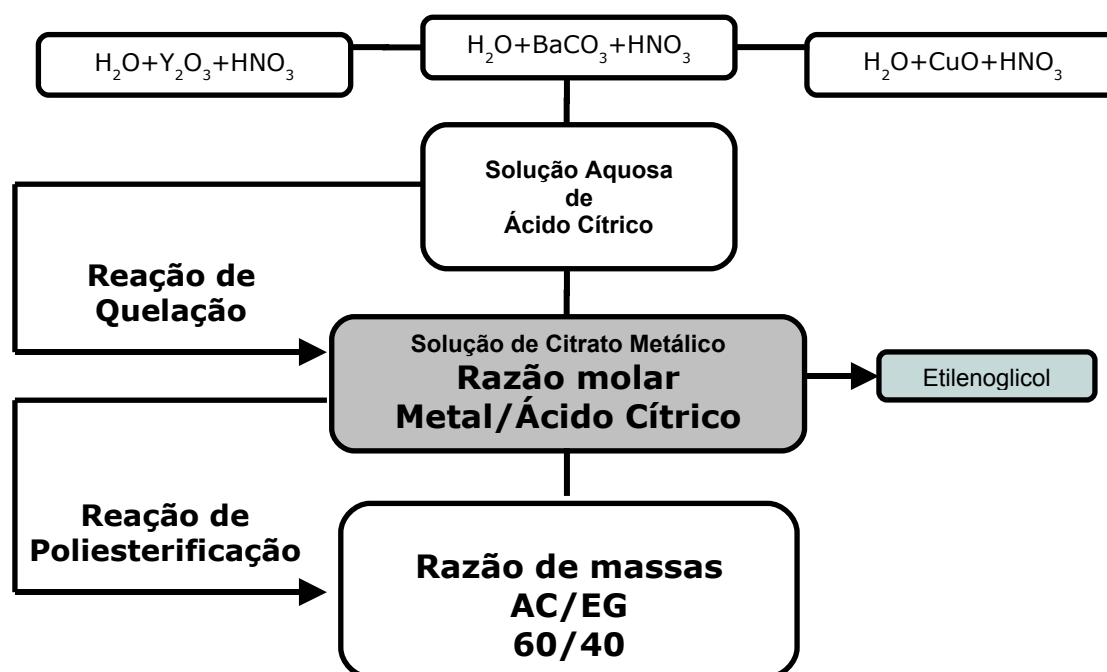


Figura 3 Fluxograma de obtenção da resina polimérica

Na seqüência, utiliza-se as mesmas quantidades dos reagentes de partida, como também os mesmos procedimentos, porém, depois de pronta a amostra, segundo o primeiro experimento, adiciona-se uma alíquota de 200 mg de EDTA na solução final e finalmente faz-se os ajustes de pHs.

Posteriormente, separa-se as três alíquotas da solução contendo ácido cítrico e etilenoglicol (AC/EG), como também 3 alíquotas de solução contendo ácido cítrico, etilenoglicol e EDTA (AC/EG/EDTA), sendo que as soluções iniciais apresentavam pH próximo de zero. Com a adição de etilenodiamina, acerta-se os pHs em 3, 7 e 10 respectivamente para cada alíquota previamente separada.

3.1.2 Síntese das resinas poliméricas

Para obtenção das resinas poliméricas, as amostras são mantidas sob agitação entre 60 e 90°C para que ocorra a evaporação do excesso de compostos voláteis e ajuste da viscosidade. Finalmente, faz-se a pré-calcinação a 200°C para obtenção do *puff* e assim chega-se ao pó cerâmico amorfo, onde posteriormente são feitos os tratamentos térmicos a 400°C, 700°C e 900°C e finalmente as caracterizações: espectroscópica, térmica e estrutural. O roteiro utilizado para a preparação do pó $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ está ilustrado na Figura 3.1.

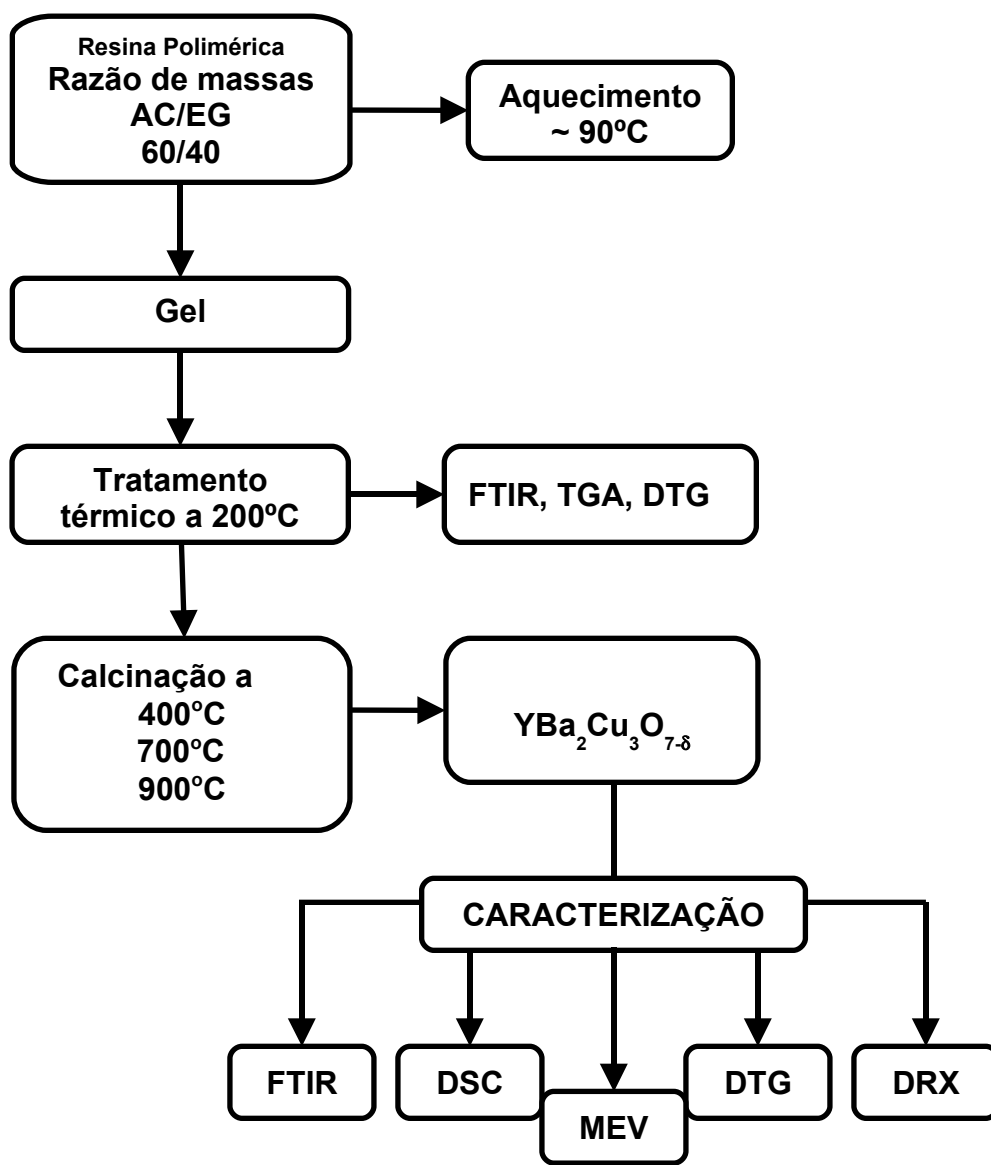


Figura 3.1 Fluxograma utilizado na preparação do pó $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

3.2 Técnicas de caracterização das amostras

Apresentam-se os métodos utilizados para investigar as características dos materiais cerâmicos estudados nesse trabalho.

3.2.1 Caracterização Espectroscópica

As moléculas absorvem a radiação eletromagnética, e a energia absorvida provoca movimentos de translação, rotação e vibração na molécula, como também o movimento de seus elétrons (NUSSENZVEIG. H. M; 2002). Assim, além das transições entre níveis eletrônicos deve-se levar em consideração também às transições oriundas de vibrações e rotações, cujas energias envolvidas decrescem nesta seqüência. O intervalo de energia entre os estados rotacionais-vibracionais mais baixos do estado eletrônico fundamental e do primeiro estado eletrônico de uma molécula simples é, tipicamente, de 3,5 eV (~80 kcal/mol). Esta energia é muito maior do que a energia térmica à temperatura ambiente, de 0,025 eV (0,6 kcal/mol). O intervalo de energia entre níveis vibracionais é da ordem de 0,4 eV (~10 kcal/mol). Esta energia também é maior que a energia térmica. Assim, ao menos aproximadamente, podemos considerar que somente o nível vibracional mais baixo está apreciavelmente povoado. Entretanto, diferenças entre energias rotacionais são somente de 0,04 eV (1 kcal/mol) ou menos e, conseqüentemente, muitos níveis rotacionais são povoados (ATKINS. P. W; 1999), (SKOOG. D. A; 2002). A Figura 3.3 traz um diagrama de energia simplificado de uma molécula para dois estados eletrônicos (fundamental e excitado) com seus respectivos níveis vibracionais onde são apresentadas as transições eletrônicas via absorção UV-vis e relaxação via emissão de luz e transições vibracionais tanto via absorção IR como espalhamento Raman.

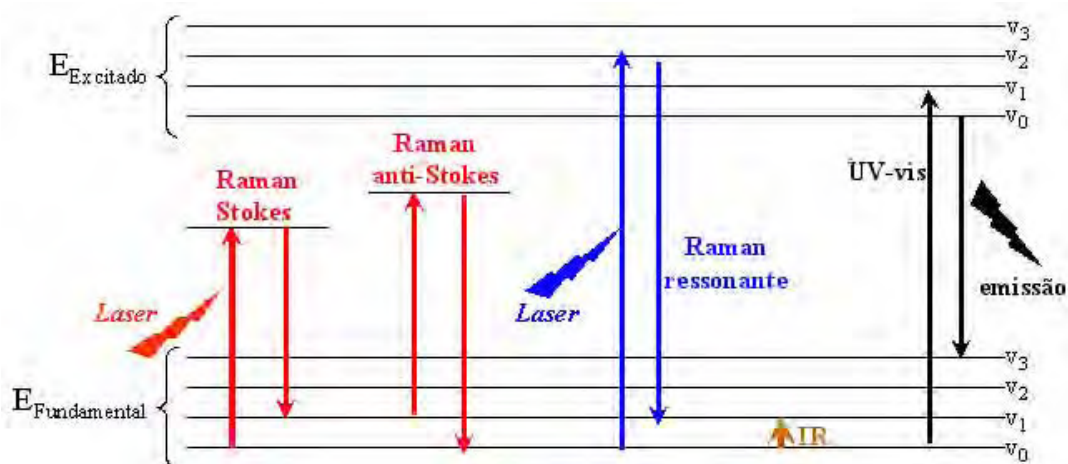


Figura 3.2 Diagrama de energia mostrando diferentes transições de uma molécula para um modelo considerando dois estados eletrônicos de energia

Espectroscopia na região do Infravermelho

Na Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier, a amostra é colocada entre a saída do interferômetro e o detector. Como a amostra absorve certos comprimentos de onda, o interferograma contém o espectro da fonte menos o espectro da amostra, ou com menor intensidade nos comprimentos absorvidos pela amostra. Comparando com os instrumentos dispersivos o espectrômetro com transformada de Fourier oferece uma melhor razão sinal-ruído numa dada resolução, uma exatidão de frequência melhor, velocidade, e melhores capacidades de manuseio de dados. O aperfeiçoamento na razão sinal-ruído é principalmente pelo fato de o espectrômetro com transformada de Fourier utilizar a energia do espectro inteiro, em vez de analisar uma seqüência de pequenas faixas de ondas disponíveis de um monocromador.

A técnica conhecida como reflexão total atenuada (ATR) ou espectroscopia de reflexão interna permite a obtenção de espectros qualitativos de sólidos, como no caso do YBCO. Esta técnica se baseia no fato que um feixe de luz refletido internamente pela superfície de um meio transmissor penetra uma pequena

distância além da superfície refletora e retorna ao meio transmissor durante o processo de reflexão. O material a ser analisado é posto em contato em contato com a superfície refletora, a luz atravessa alguns micrômetros, produzindo, assim, um espectro de absorção. Os espectros das amostras de YBCO foram obtidos pela Espectroscopia de Infravermelho pela Transformada de Fourier (FT-IR, spectrum marca Bruker modelo Vector 22). As amostras foram preparadas na forma de pó (5mg de produto) e estabilizadas sob umidade relativamente controlada antes de adquirir o espectro, na região entre $4000\text{--}570\text{ cm}^{-1}$, com resolução de 4 cm^{-1} e 32 *scans*, sendo mostrado na Figura 3.3.

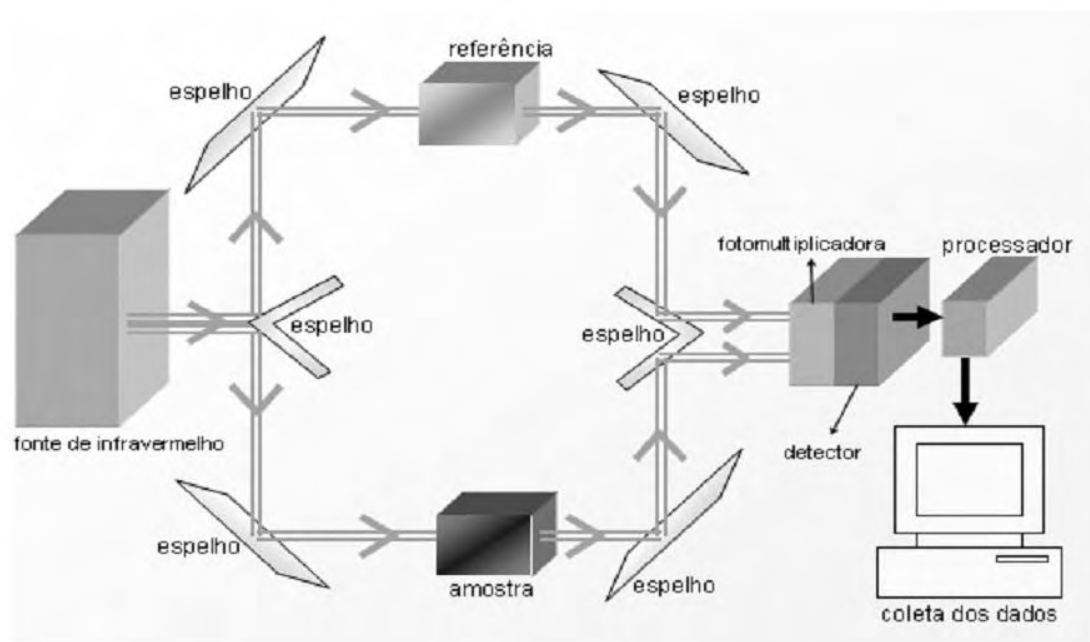


Figura 3.3 *Aparato típico de Espectroscopia de Infravermelho*

Caracterização Térmica

TG acoplado com infravermelho (FT-IR)

Esta é uma técnica dinâmica na qual a perda de massa de uma amostra é medida continuamente, enquanto a temperatura é aumentada a uma taxa constante. Nestas análises utilizou-se o equipamento da marca NETZSCH modelo 209, como apresentado na Figura 3.4.

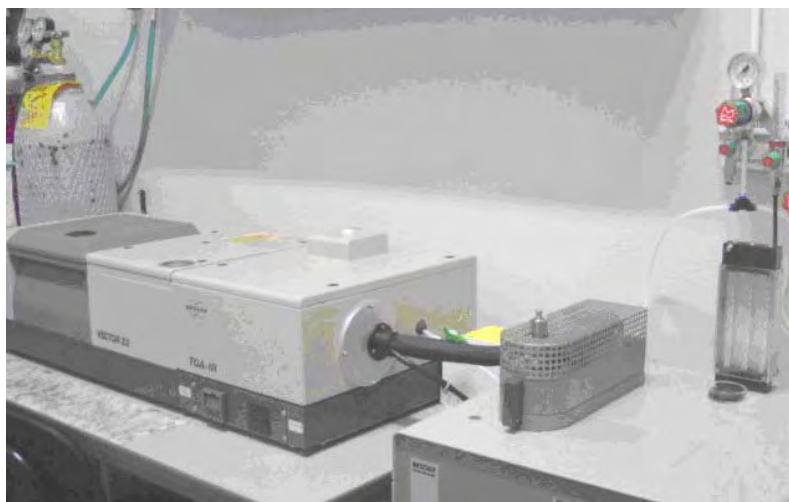
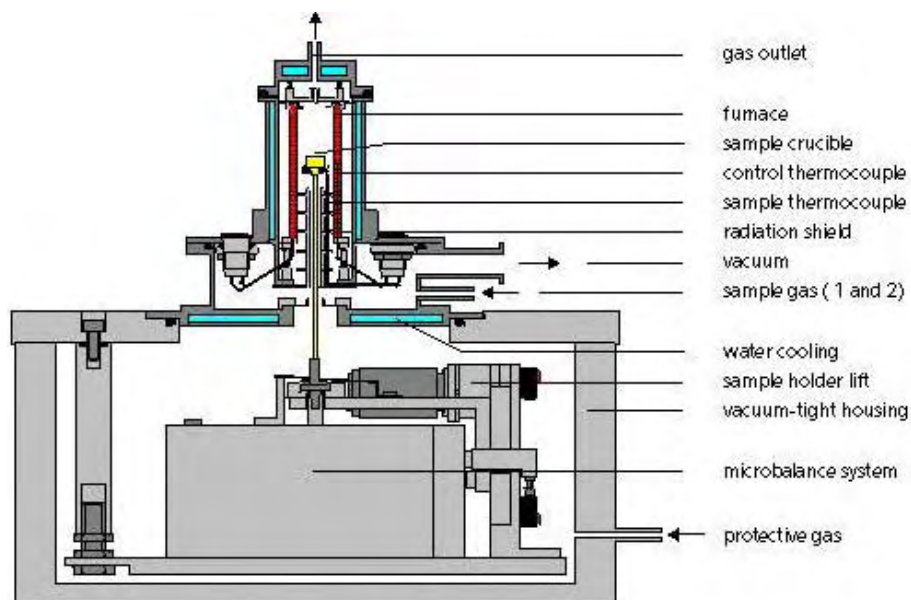


Figura 3.4 TG acoplado com Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As medidas foram realizadas desde a temperatura ambiente até 900°C, utilizando uma massa de aproximadamente 9mg por amostra analisada, com uma razão de aquecimento de 10°C por minuto, em um cadinho de alumina em atmosfera inerte de nitrogênio. Os gases evaporados nos estudos termogravimétricos são canalizados, por diferença de temperatura, para uma câmara que faz as medidas de infravermelho simultâneo. A Figura 3.5 mostra de forma ilustrativa o Analisador Termogravimétrico NETZSCH modelo 209.



ANALISADOR TERMOGRAVIMÉTRICO (TG 209)

Figura 3.5 *Esquema do Analisador Termogravimétrico*

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica de análise térmica usada para investigar as propriedades térmicas de uma variedade de materiais, sendo empregada para caracterizar materiais orgânicos, inorgânicos, biológicos e poliméricos. Dentre as aplicações pode-se citar: determinação qualitativa e quantitativa de transições de fase, tais como transição vítrea, fusão, cristalização, estudo da cinética de polimerização, de decomposição e de cura. Nesse trabalho a técnica foi utilizada para investigar-se os principais picos endotérmicos e ou exotérmicos e correlacioná-los com a técnica de DTG buscando-se a maior compreensão das reações decorrentes dos tratamentos térmicos. As amostras de YBCO foram caracterizadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), marca Netzsch, modelo DSC 204 – Phoenix. Para realização das medidas foram utilizados cadinhos de alumínio com tampa furada no centro, razão de aquecimento de 10°C/min num intervalo de temperatura de -10°C a 500°C em atmosfera inerte de N₂ com fluxo de 25 ml/min e utilizando o ar como

referência. Para as medidas de DSC foi utilizada aproximadamente 5mg em massa para cada amostra.

3.2.3 Caracterização estrutural

O grau de cristalinidade definido como a fração volumétrica da fase cristalina é de importância fundamental para definição de propriedades químicas e físicas de pós cerâmicos.

Difração de Raios X (DRX)

Estudos de difração de raios X são freqüentemente utilizado para determinação de quantidades relativas de fase cristalina e amorfa nos compostos poliméricos, de tamanho e perfeição dos cristais, orientação, ordem e empacotamento, e para investigar arranjos atômicos ou moleculares através de interação de radiação eletromagnética, comparando o comprimento de onda da radiação. Neste trabalho o objetivo deste ensaio foi a investigação da variação do grau de cristalinidade em função da temperatura de tratamento térmico do pó cerâmico e a identificação da presença da fases YBCO e da possível existência de fases secundárias indesejáveis no material sintetizado.

Os raios X espalhados têm o comprimento de onda dos incidentes, porque resultam da aceleração e desaceleração de elétrons, postos em movimento pelos raios X incidentes. Este fato, somado à regularidade da distribuição dos átomos no cristal, permite tratar um cristal como uma rede de difração tridimensional. A difração, ou interferência construtiva ocorre somente quando a diferença percorrida por duas ondas difratadas idênticas for um número inteiro de comprimento de onda, de modo que as duas ondas estão em fase. A diferença total de caminho entre os dois raios é de $2d \sin \theta$, então a equação a seguir descreve as condições sob as quais ocorre difração. A equação abaixo é conhecida como a lei de Bragg para difração de raios X; nela, n pode ser qualquer

número inteiro, o ângulo de difração é θ , o comprimento de onda é λ e d é a distância entre os planos.

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

A Figura 3.6 mostra de forma esquemática um difratômetro de configuração Bragg-Bretagno θ - 2θ .

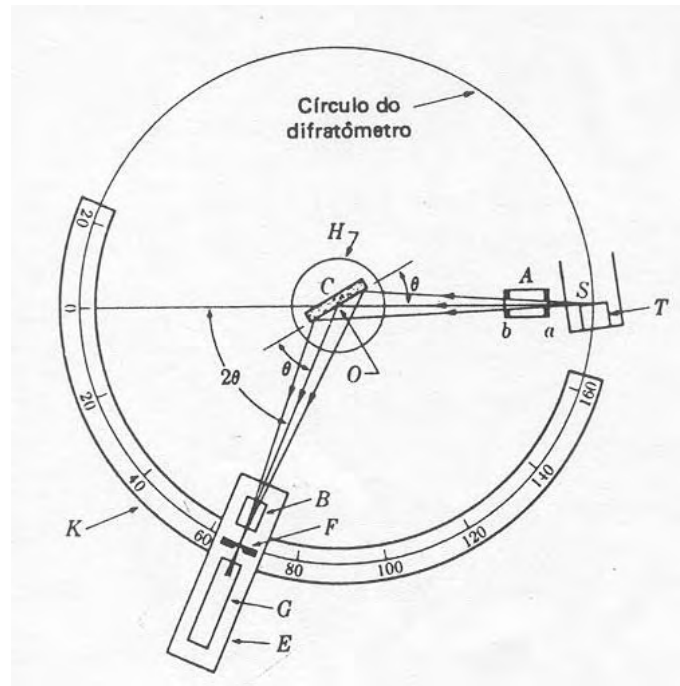


Figura 3.6 Representação esquemática do Difratômetro de raios X)

O feixe de raios X é gerado pela fonte S, passa pelo colimador A e incide na amostra C, a qual está sobre o suporte H. A amostra sofre movimento de rotação em torno do eixo O, perpendicular ao plano da figura. O feixe difratado passa pelos colimadores B e F e incide no detector G, o qual está sobre o suporte E. Os suportes E e H são acoplados mecanicamente de modo que o movimento de 2θ graus do detector é acompanhado pela rotação de θ graus da amostra. Este acoplamento assegura que o ângulo de incidência e o de reflexão serão iguais à metade do ângulo de difração. O contador pode varrer toda a faixa de ângulos com velocidade constante ou pode ser posicionado manualmente em uma posição

desejada. A intensidade do feixe difratado é medida pelo contador, o qual pode ser um contador proporcional, Geiger, de cintilação ou ainda um semicondutor. Atualmente os difratômetros são utilizados acoplados a programas computacionais que possibilitam registro simultâneo dos picos de difração e sua análise.

Outro esquema de um difratômetro pode ser visto na Figura 3.7. Neste caso, o ângulo de incidência é dado pela movimentação da amostra. Na Figura 3.6, era dado pela movimentação da fonte de Raios X.

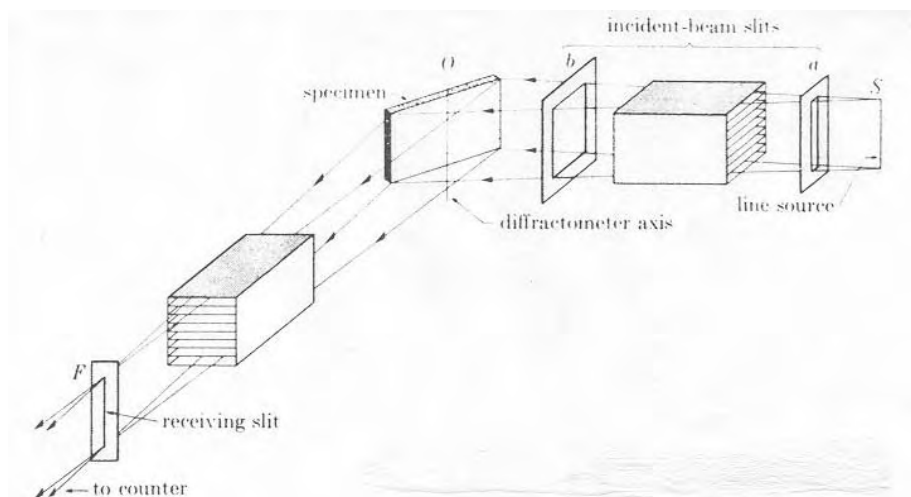


Figura 3.7 *Esquema do Difratômetro*

A análise de difração de Raio-X foi realizada com uma varredura de 20 a 100 graus (2θ) e com uma velocidade de $0,2^\circ$ /minuto em um difratômetro Rigaku modelo AFC-7 acoplado ao gerador de Raios-X, de fonte de radiação CuK α .

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o intuito de obterem-se informações à cerca da morfologia e tamanho dos grãos das amostras, estas foram submetidas à análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Esta técnica é capaz de estudar a textura, topografia e o aspecto da superfície de pós ou peças metálicas. O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um instrumento que permite observar a área da superfície de um material em escalas de 1 cm^2 a $1\text{ }\mu\text{ m}^2$. Isto corresponde a um aumento de 10 a 100.000 vezes. Com o auxílio do microscópio eletrônico, por exemplo, é possível observar uma superfície rugosa através do contraste de relevo, as diferentes fases na região estudada e estimar o tamanho das mesmas; portanto, o MEV permite observar e caracterizar materiais orgânicos e inorgânicos heterogêneos. (TOMIYAMA, M.; SUZUKI, C. K. 2003. Na Figura 3.8, tem-se uma descrição das estruturas básicas dos microscópios eletrônicos de varredura. Basicamente, existem três grupos de componentes. Primeiro há a coluna eletro-óptica junto com a eletrônica associada. Depois há o sistema de vácuo, incluindo a câmara e porta amostra. O grupo final consiste na detecção do sinal e sistemas de exibição. A coluna eletro-óptica consiste em uma aceleradora de elétrons e duas, três ou quatro lentes eletrônicas, dependendo do modelo. Um feixe de elétrons da fonte de elétrons flui pelas aberturas das lentes que tem a mesma função, diminuir o diâmetro do feixe.

Nas lentes finais estão acoplados dois conjuntos de bobinas magnéticas de varredura, que quando alimentadas por um gerador de varredura adequado provoca a deflexão do feixe, dentro de certo padrão acima da superfície da amostra, como em um tubo de televisão. São incluídos três outros elementos na coluna de elétrons:

- Um conjunto de aberturas para ajudar a definição da abertura angular subtendida com o feixe sobre a amostra e evitar contaminação das superfícies das lentes;
- Um conjunto de bobinas especialmente projetadas para eliminar qualquer pequeno astigmatismo que pode ser introduzido no sistema;

- Um conjunto de bobinas em semi-ciclo ou placas, onde pode sobrepor uma modulação no feixe de elétrons.

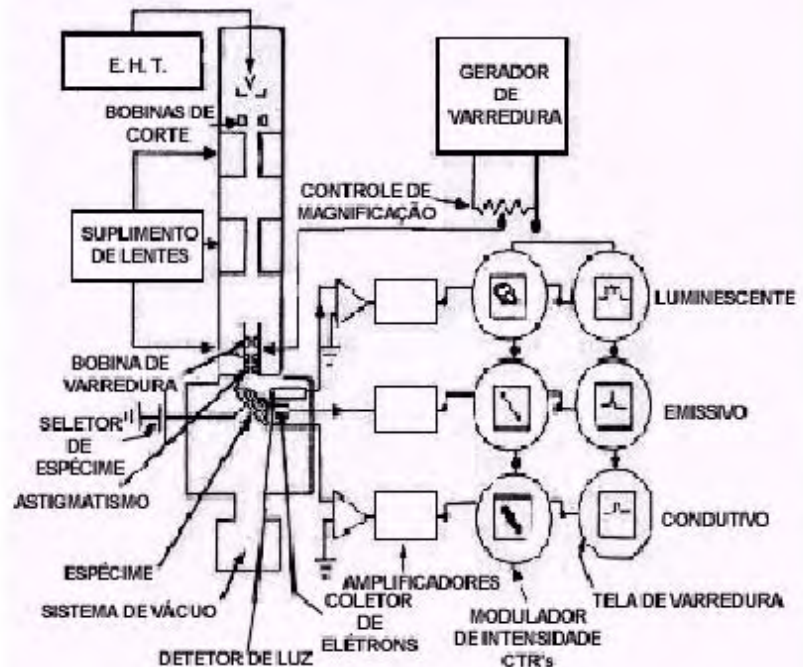


Figura 3.8 Diagrama de blocos simplificado de um microscópio eletrônico de varredura (MEV)

Um sistema de bombas proporciona o vácuo necessário tanto na coluna de elétrons como na câmara da amostra. Uma parte importante da câmara da amostra é a que permite mover a amostra debaixo do feixe de elétrons e examinar o ângulo exigido pelo feixe. O feixe de elétrons, feixe primário, interage com a amostra resultando, entre outros efeitos, emissão de elétrons secundários, uma corrente de elétrons refletidos, condução induzida pelo feixe e freqüentemente, cátodo luminescência. A Figura 3.9, mostra em detalhe a profundidade das interações do feixe de elétrons com a amostra e as radiações geradas como resultante do espalhamento.

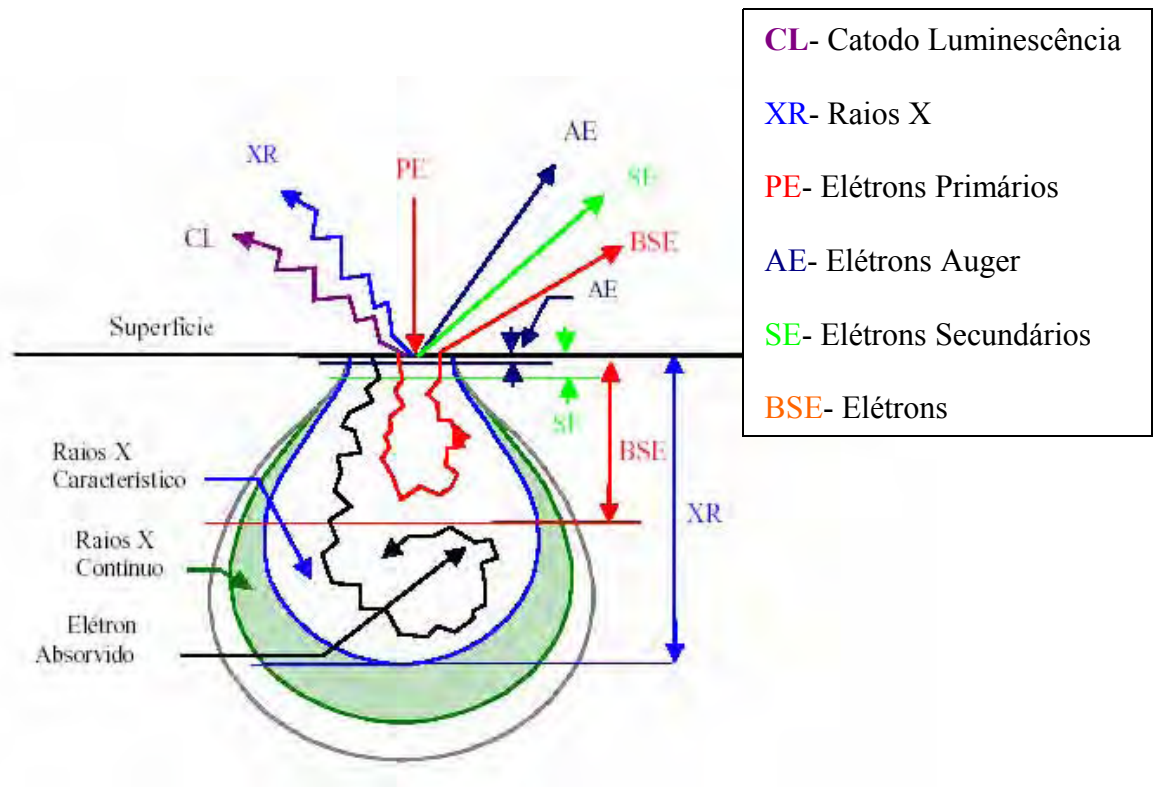


Figura 3.9 *Representação esquemática da interação dos elétrons com a matéria*

A imagem no MEV pode ser obtida através dos diferentes tipos de sinais produzidos pela interação elétron-matéria. Para cada tipo de radiação utilizada, podemos obter diferentes informações sobre a superfície da amostra, tais como, morfologia, composição química, fases, etc. Normalmente, no MEV comercial são acoplados detectores para captar também as radiações de BSE (elétrons retroespalhados), SE (elétrons secundários) e raios-X. As amostras foram submetidas à análise microestrutural em um MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) marca FEI, modelo Quanta 200.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização Físico-Química dos materiais

Nessa seção são descritas as caracterizações das amostras preparadas na forma de géis poliméricos e de pós cerâmicos, com e sem a adição de EDTA em função dos diferentes pHs das soluções.

4.1.1 Análises Térmicas

Com o intuito de verificar a evolução térmica dos géis e dos pós (Tabela IV), estudos foram conduzidos através de ensaios de análise termogravimétrica (TG), análise térmica diferencial (DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) que serão discutidas a seguir.

Tabela IV Fenômenos físico-químicos presentes em ensaios termogravimétricos

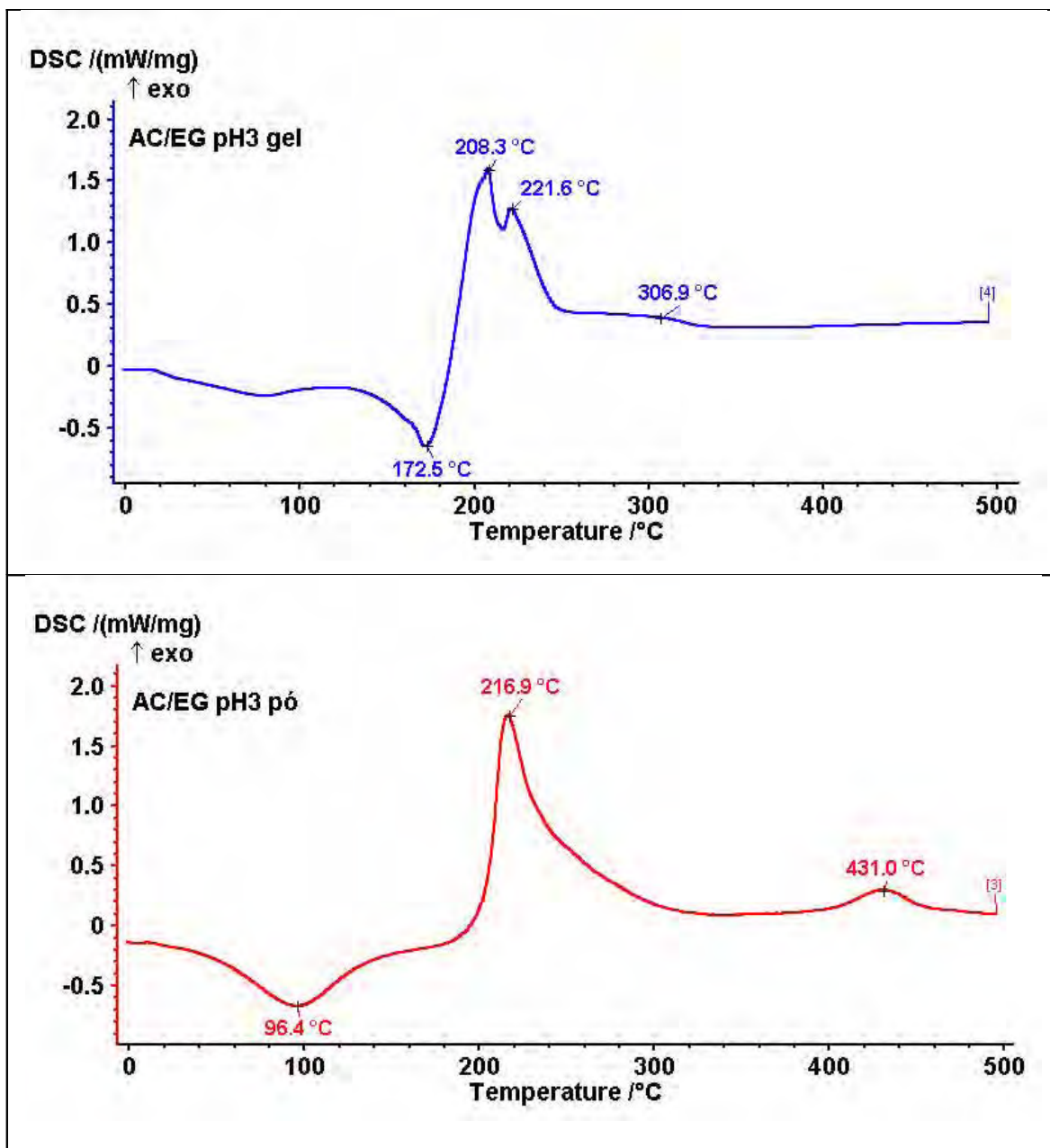
Processos envolvendo tranferência de energia		
Fenômenos	Processos	
Físicos	Endotérmico	Exotérmico
cristalização	X	
fusão	X	
sublimação	X	
adsorção		X
dessorção		X
transição vítrea	Mudança da linha de base	
capacidade colorífica	Mudança na inclinação da linha de base	
Químicos		
quimiosorção		X
desidratação	X	
combustão		X
reação no est. sólido	X	X
polimerização		X

Análise das amostras por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os dados das análises de Calorimetria exploratória diferencial (DSC) corroboram com os dados obtidos através da técnica do DTG, as curvas do DSC dos géis apresentam dois picos endotérmicos, sendo o primeiro próximo de 80°C, indicando o começo da perda de água de hidratação e o segundo, próximo de 200°C, representando a vaporização do etilenoglicol. Como as amostras na forma de pó cerâmico foram pré-calcinadas a 200°C, tais picos não são detectados, pois todo excesso de água e de etilenoglicol já foram removidos.

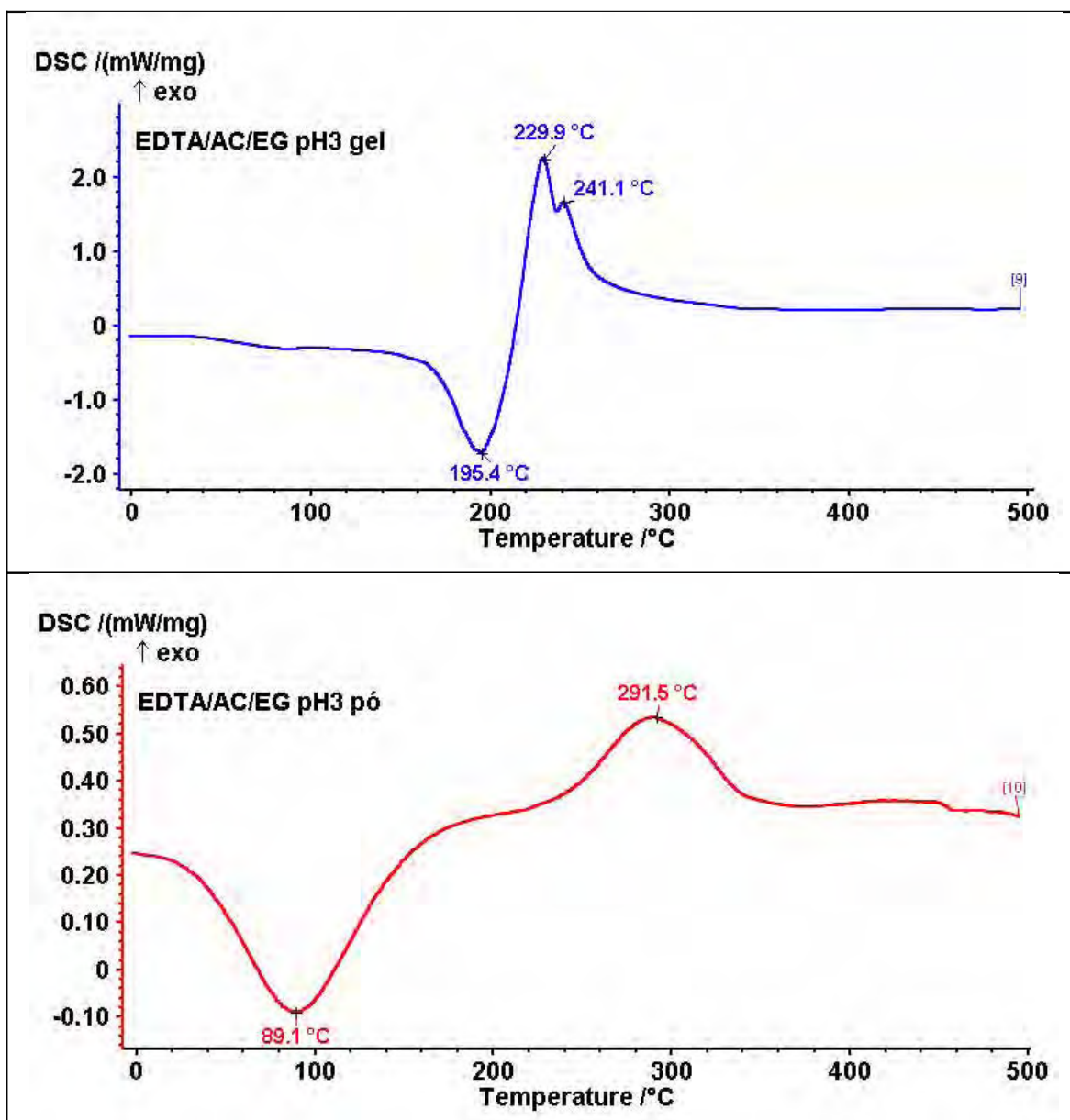
Também é possível detectar a existência de dois picos exotérmicos que aparecem em temperaturas próximas de 215°C, podendo ser observado em amostras em géis, pois as reações de oxidação das cadeias carbônicas começam em temperaturas mais baixas em soluções ácidas, pois o meio se torna menos favorável ao o processo de quelatção e, portanto, a carga carbônica livre, isto é, que não interagiu com os metais, sofre processo de combustão a uma temperatura mais baixa, como mostram as Figuras 4a e 4.1a.

Por outro lado, nas curvas das amostras em pó, percebe-se somente um pico exotérmico, pois a pré-calцинаção a 200°C elimina a grande quantidade de orgânicos livres e com isso, o número de reações diminui próximo a essa temperatura. Tal fato foi confirmado pelo DTG, como também pelo FTIR, como veremos a seguir. BARANAUSKAS e colaboradores sugerem que o pico exotérmico próximo de 300°C pode ser a decomposição do carboxilato de ítrio a $Y_2O_3CO_3$ e na temperatura próxima de 420°C, a decomposição do carboxilato de Bário a $BaCO_3$, como observado nas Figuras 4a-b e 4.1a-b.



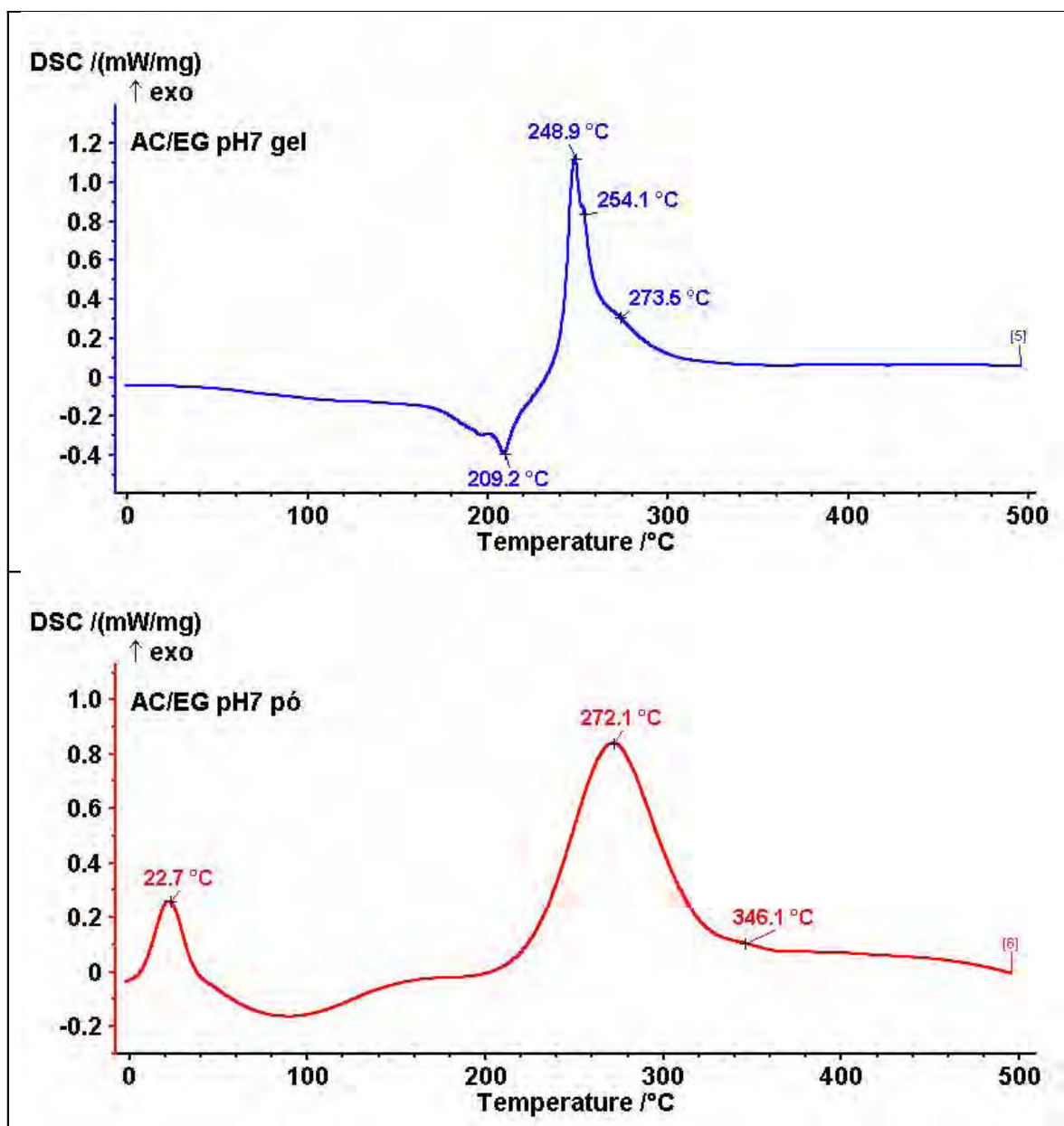
Figuras 4a-b Curvas do DSC do gel (superior) e do pó (inferior) da amostra AC/EG em pH 3.

As Figuras 4.1a-b mostram a evolução térmica do gel e do pó em presença de EDTA. Analisando-se os picos, percebe-se que a presença do EDTA provocou um aumento na temperatura de oxidação, tanto no gel quanto no pó, quando comparado com as amostras sem EDTA, pois o mesmo propicia uma maior interação entre os componentes da solução com os metais, dificultando assim o processo de combustão.



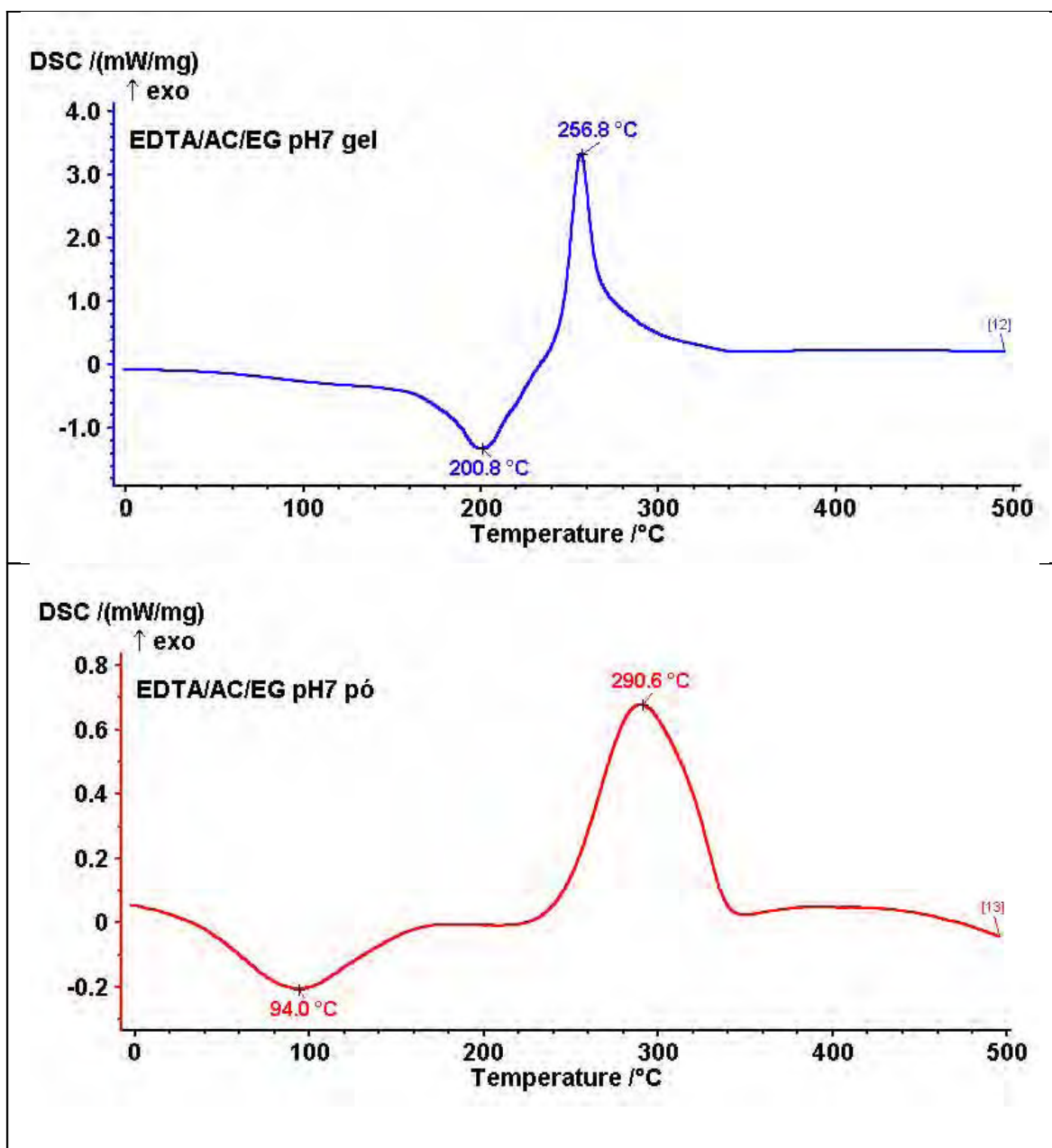
Figuras 4.1a-b Curvas do DSC do gel (superior) e do pó (inferior) da amostra EDTA/AC/EG em pH 03

Nas análises das amostras em géis e pós em pH 7, (Figuras 4.2a-b, sem a adição de EDTA e Figuras 4.3a-b com a adição de EDTA), percebe-se que ocorre um aumento na temperatura de oxidação em relação ao pH 3, pois o processo de quelação se torna mais eficiente em pHs próximo de 7 aumentando assim a interação dos íons dos metais com os grupos carboxila e portanto, dificultando o processo de oxidação da cadeia carbônica.



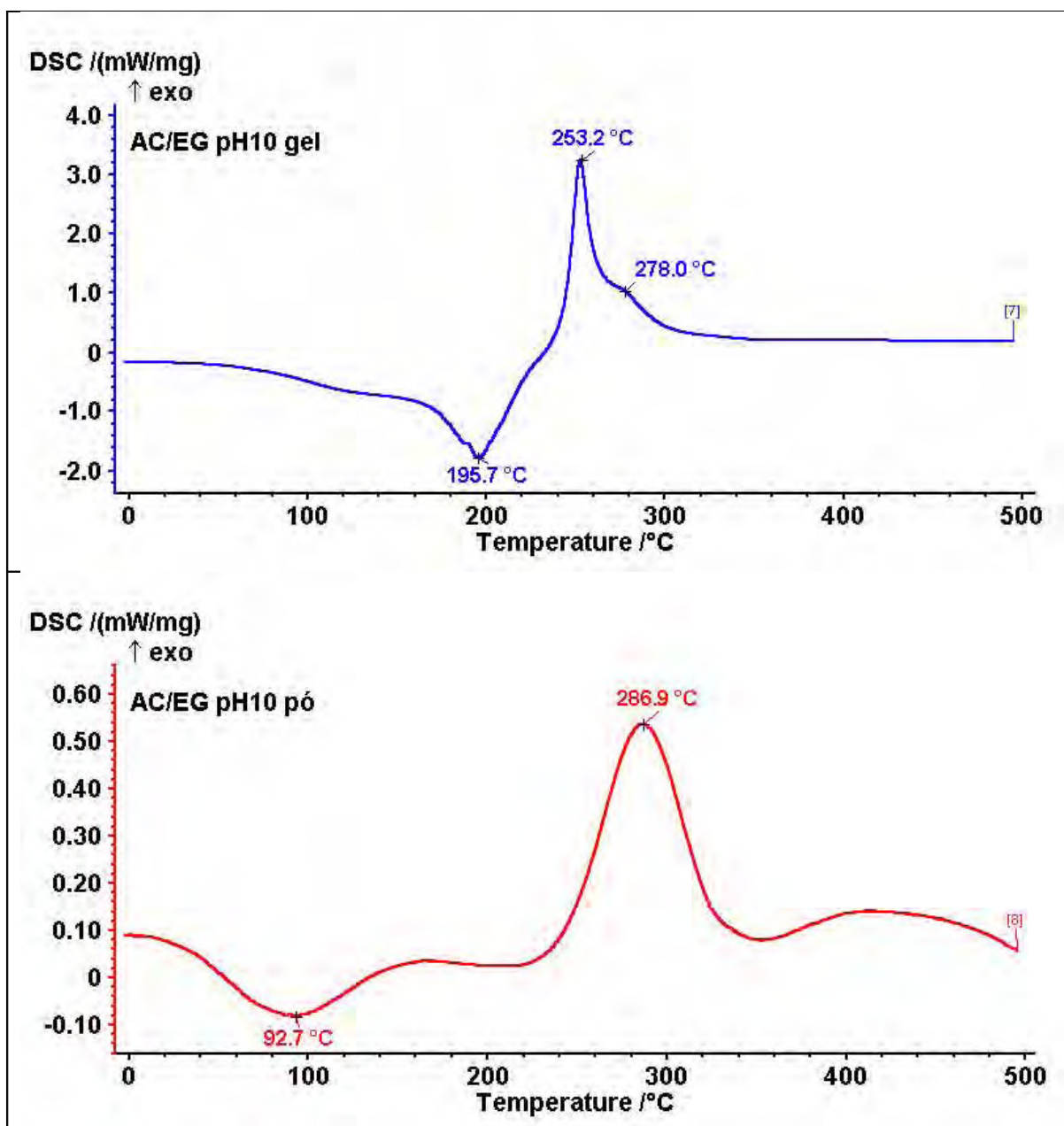
Figuras 4.2a-b Curvas do DSC do gel (superior) e do pó (inferior) da amostra AC/EG em pH 07

Percebe-se ainda a influência do EDTA nas amostras em pH 7, pois é possível observar um aumento na temperatura de oxidação em torno de 10°C para as amostras do gel com EDTA, e de 18°C para as amostras em pó. Isso pode ser explicado por meio da melhora na eficiência do processo de quelação nesse pH, como também o aumento da carga carbônica durante o acerto do pH, devido à adição de etilenodiamina.

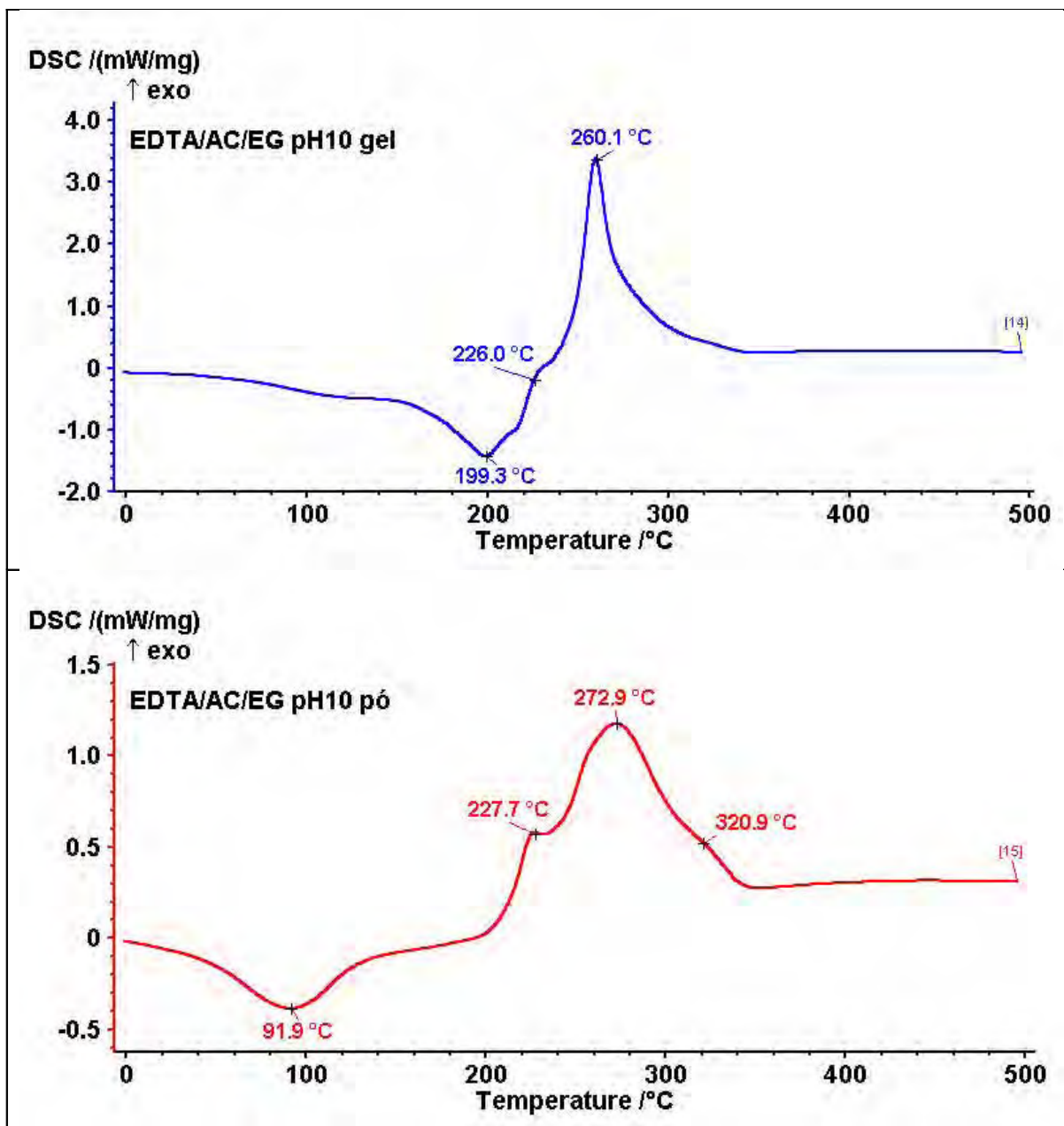


Figuras 4.3a-b Curvas do DSC do gel (superior) e do pó (inferior) da amostra EDTA/AC/EG em pH 07.

Comparando-se as curvas de DSC dos géis e dos pós em pH 10, com as amostras em pH 7, verifica-se pouca diferença nas temperaturas de oxidação das amostras. Porém, o meio básico propicia a formação do carbonato de bário, como foi confirmado nos difratogramas de raios X., o que é indesejável dentro do propósito desse trabalho.



Figuras 4.4a-b Curvas do DSC do gel (superior) e do pó (inferior) da amostra AC/EG em pH 10.

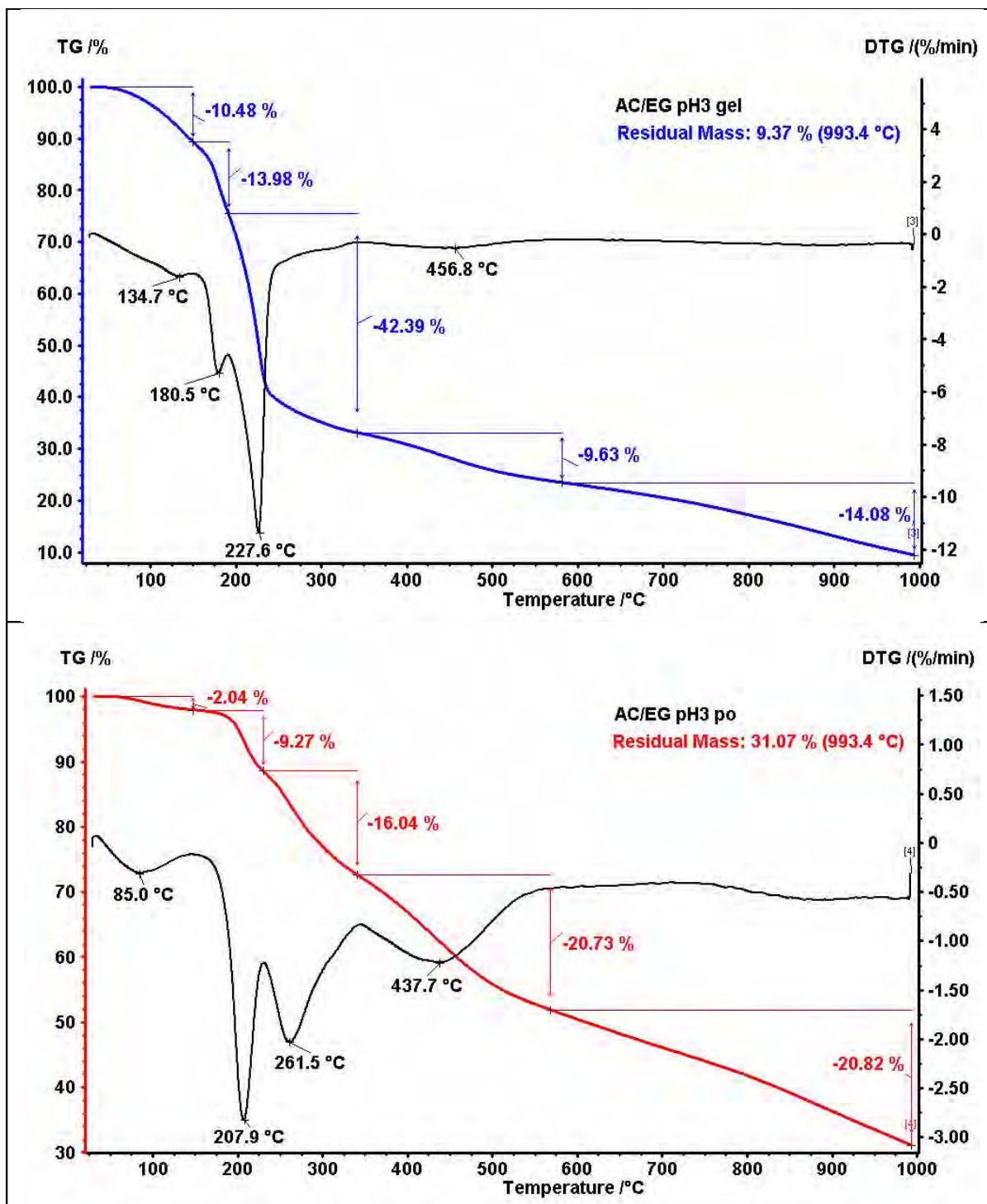


Figuras 4.5a-b Curvas do DSC do gel (superior) e do pó (inferior) da amostra EDTA/AC/EG em pH 10.

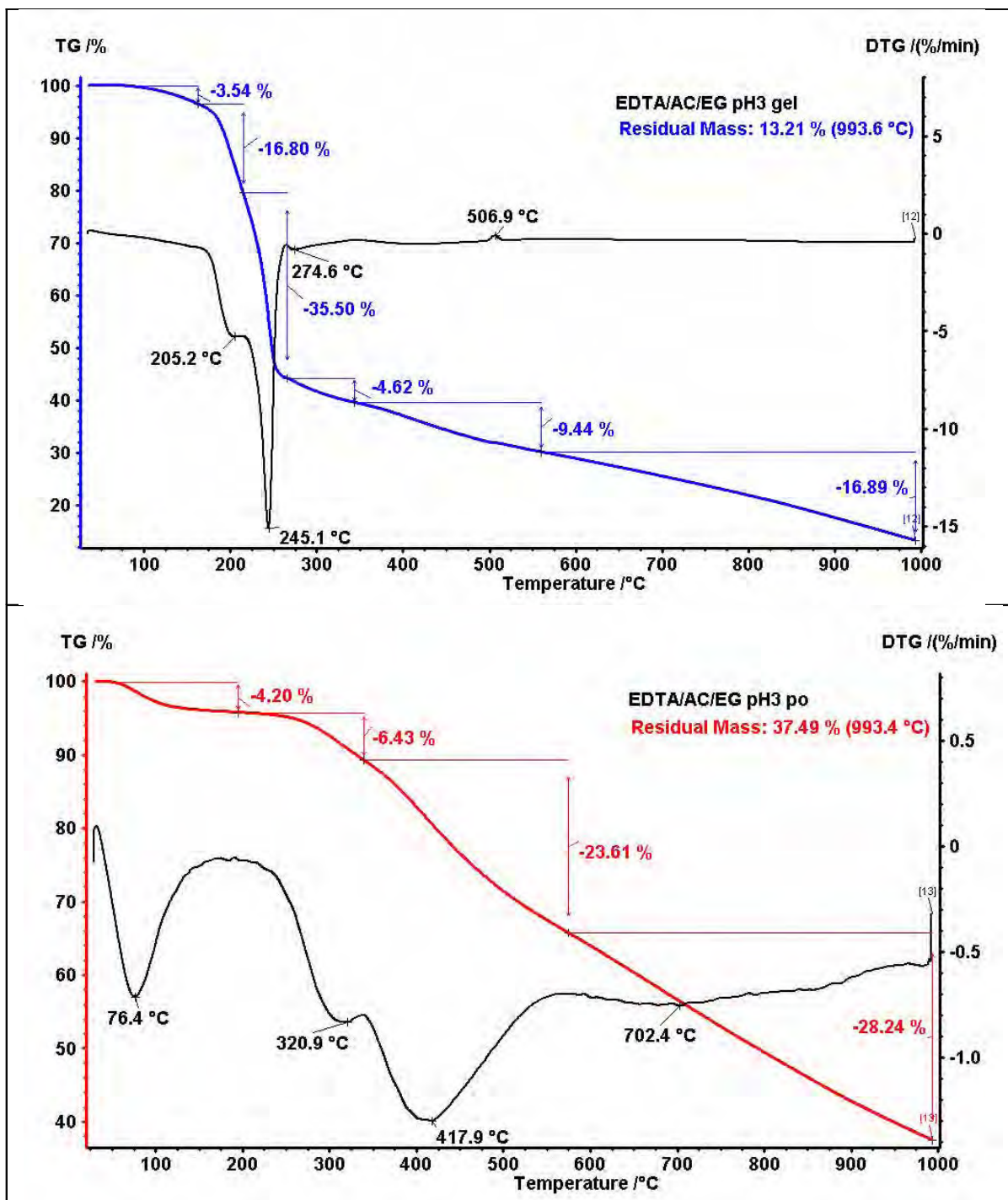
Análise das amostras por Termogravimetria Diferencial (DTG)

Estudos de Análise Termogravimétrica (TG) e de Termogravimetria Diferencial (DTG) revelam um processo de perda de massa com a evolução da temperatura para as amostras aqui estudadas. Para os géis, a perda de massa ocorre entre 20 e 134 °C (~4,0–10,0%), de 134 a 200 °C (~10,0–14,0%) e entre 200

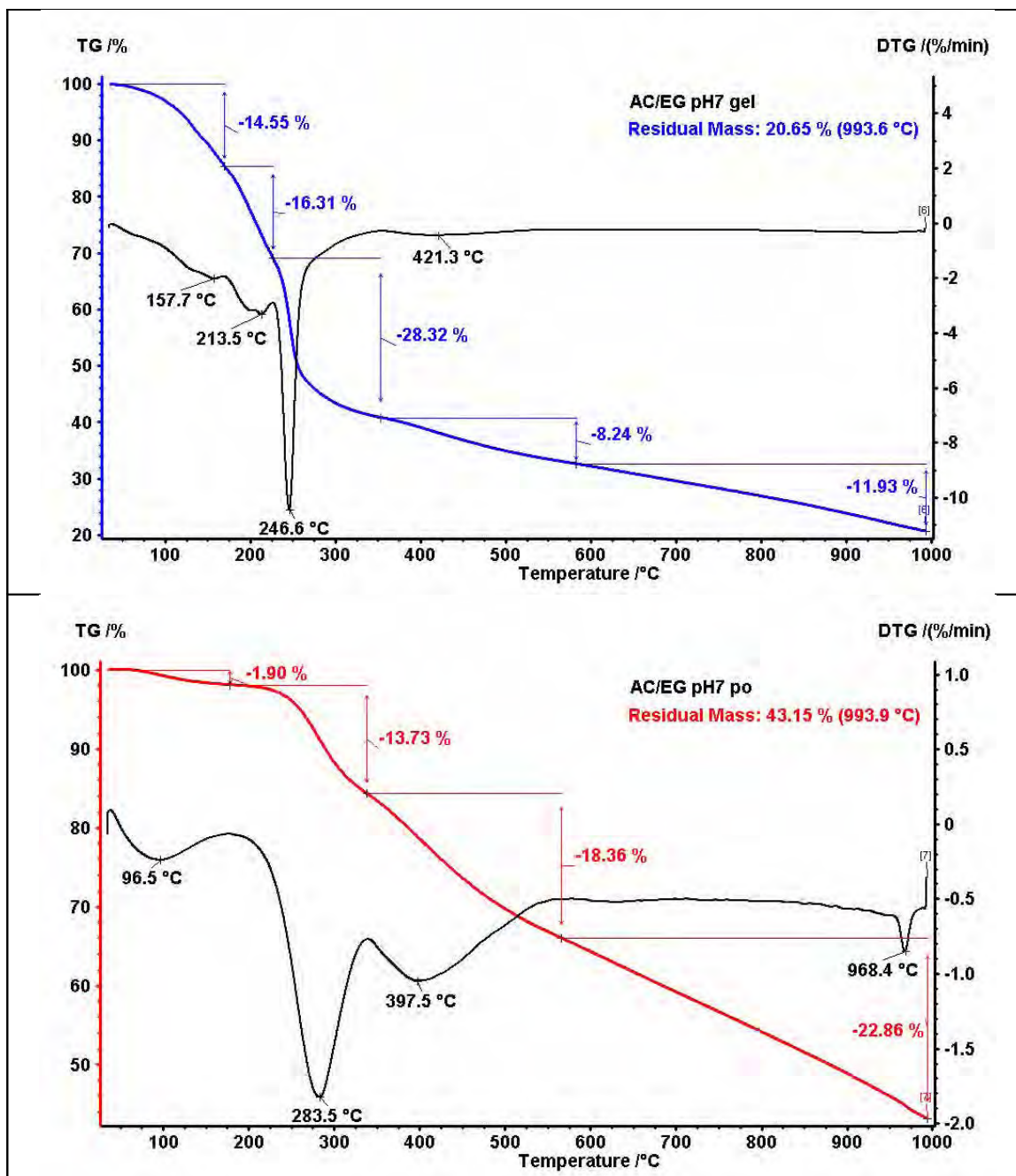
a 350°C, perda de massa de aproximadamente 43% do total da amostra. Nos pós, como houve uma pré-calцинаção, a perda de massa inicial é bem menor, ocorrendo entre 70 a 350°C (~4,0–16,0%), de 350 a 555°C (~16,0–20,0%), podendo ser observado nas curvas do TG das Figuras 4.6a-b. Percebe-se também que a perda de massa inicial nas amostras com EDTA é menor, pois o mesmo pode promover forças secundárias do tipo interações de hidrogênio com a água e com o etilenoglicol, contudo, ainda ocorre um aumento da carga carbônica, dificultando assim a dessorção desses materiais, como mostram as Figuras 4.6a-b e 4.7a-b. Nas curvas termogravimétricas dos géis das Figuras 4.6a, 4.7a, 4.8a, 4.9a, observa-se que o processo de termo-decomposição ocorre em três etapas. A primeira corresponde à água de hidratação e excesso de etilenoglicol, numa faixa de temperatura que varia entre 50 a 130°C. A segunda etapa é observada em temperaturas entre 130 e 215°C, mostrando desde o ponto de fulgor até a ebulição do etileno glicol (EG). A terceira etapa ocorre entre 215°C e 250°C, sendo associada à perda de material orgânico utilizado durante a preparação das amostras, com eliminação de CO₂ e H₂O, podendo ser também comprovadas através das curvas de DSC e FTIR. As curvas do DTG também revelam que as temperaturas das reações de oxidação são influenciadas pela adição do EDTA e pelo pH da solução. É possível observar que as reações decorrentes das amostras com a adição EDTA ocorrem em temperaturas mais elevadas quando comparadas às amostras sem EDTA e quando se faz a relação pH *versus* temperatura de reação, percebe-se que as amostras sintetizadas em pH 3 ocorrem em temperaturas mais baixas, em pH 7 temperaturas mais altas e em pH 10, temperaturas de reações intermediárias, corroborando com os dados do DSC e dos espectros do FTIR. Em temperaturas próximas de 250°C, MOSCARDINI comprovou a presença de CO₂ proveniente da decomposição de hidroxicarbonato de ítrio hidratado, sendo que o mesmo se decompõe a temperaturas baixas (MOSCARDINI, L.; 1989), podendo ser observado na Figura 4.6b.



Figuras 4.6a-b Curvas de TG e DTG do gel (superior) e do pó (inferior) da amostra AC/EG em pH 03.



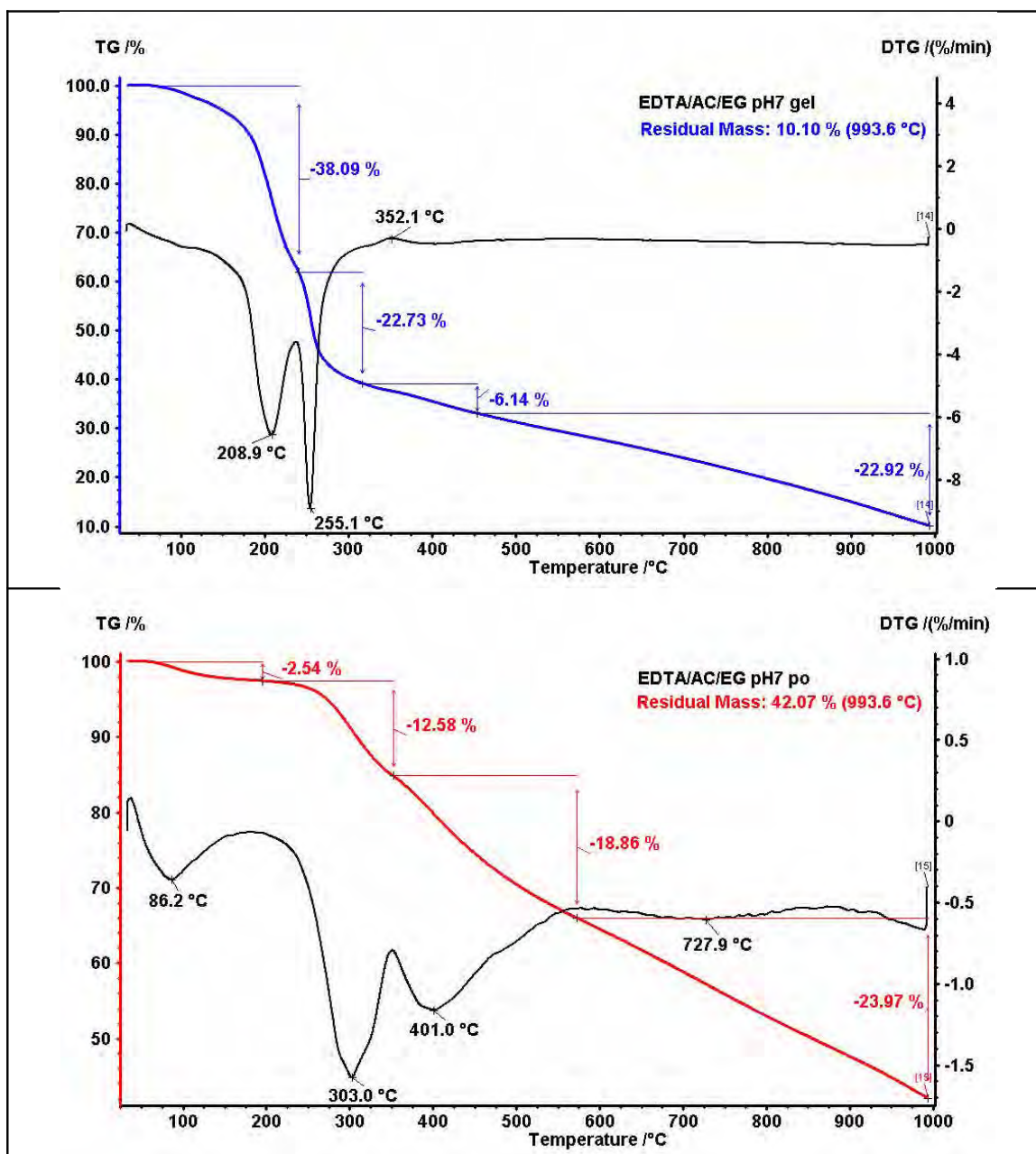
Figuras 4.7a-b Curvas de TG e DTG do gel (superior) e do pó (inferior) da amostra EDTA/AC/EG em pH 03.



Figuras 4.8a-b Curvas de TG e DTG do gel (superior) e do pó (inferior) da amostra AC/EG em pH 07.

Também, KAREIVA e colaboradores compararam a termodecomposição dos reagentes de partida com o gel precursor e propuseram algumas ocorrências significativas na decomposição do pó e atribuídas à formação de espécies intermediárias durante a pirólise. Entre a temperatura de 200 a 240°C, ocorre uma possível decomposição dos constituintes do cobre em amostras em géis,

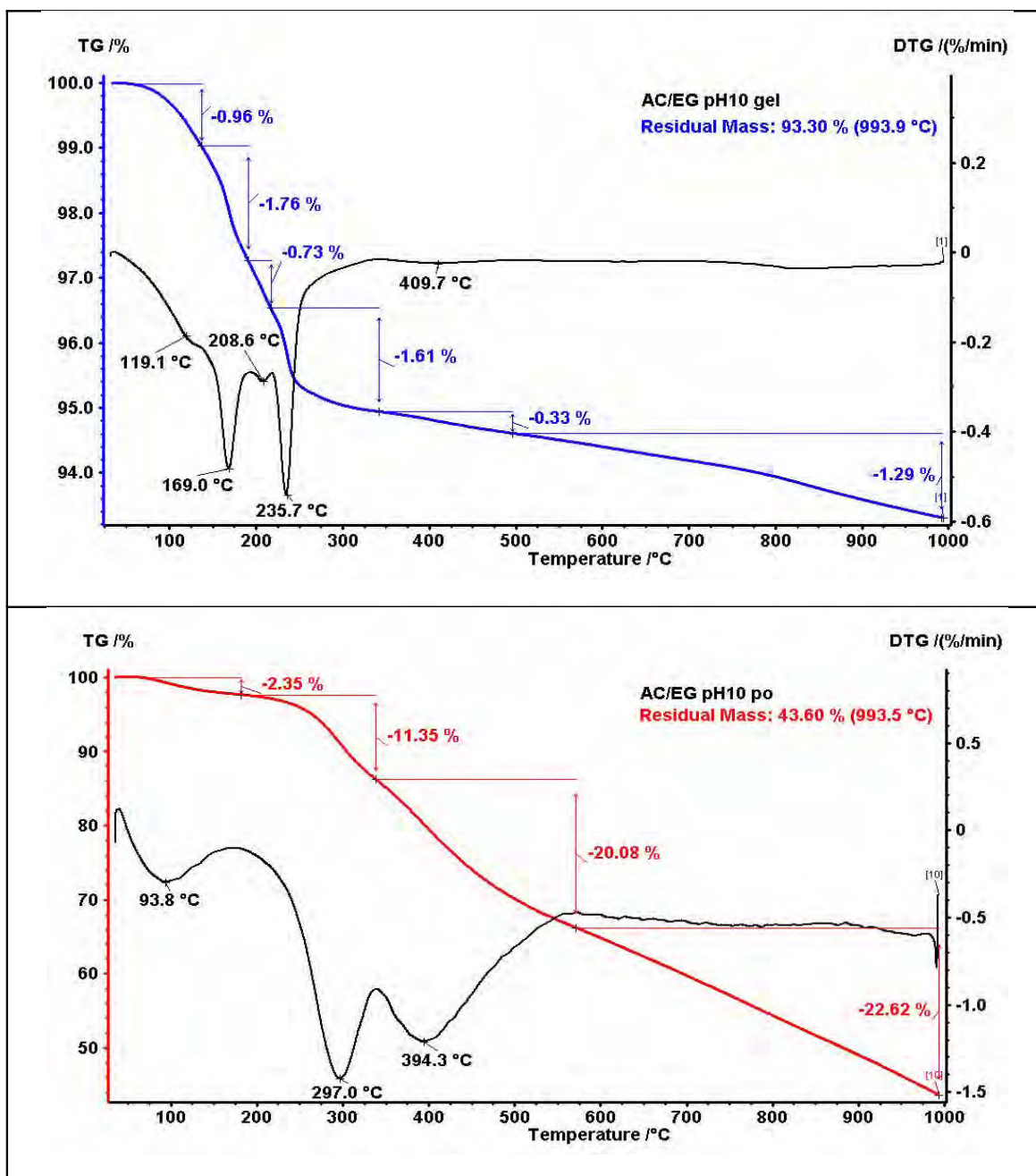
entretanto, a decomposição do acetato de cobre anidro ocorre em 250°C (KAREIVA, A.; 1994). Tal reação pode ser observada nas curvas das Figuras 4.7a e 4.8a.



Figuras 4.9a-b Curvas de TG e DTG do gel (superior) e do pó (inferior) da amostra EDTA/ AC/EG em pH 07.

A decomposição carboxilato de bário ($\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) a carbonato de bário (BaCO_3) ocorre aproximadamente em 420°C, podendo ser observado nas curvas

das Figuras 4.6b e 4.7b e no gel ocorre entre 280 e 345°C, como mostram curvas das Figuras Figuras 4.7a, 4.8a e 4.9a.

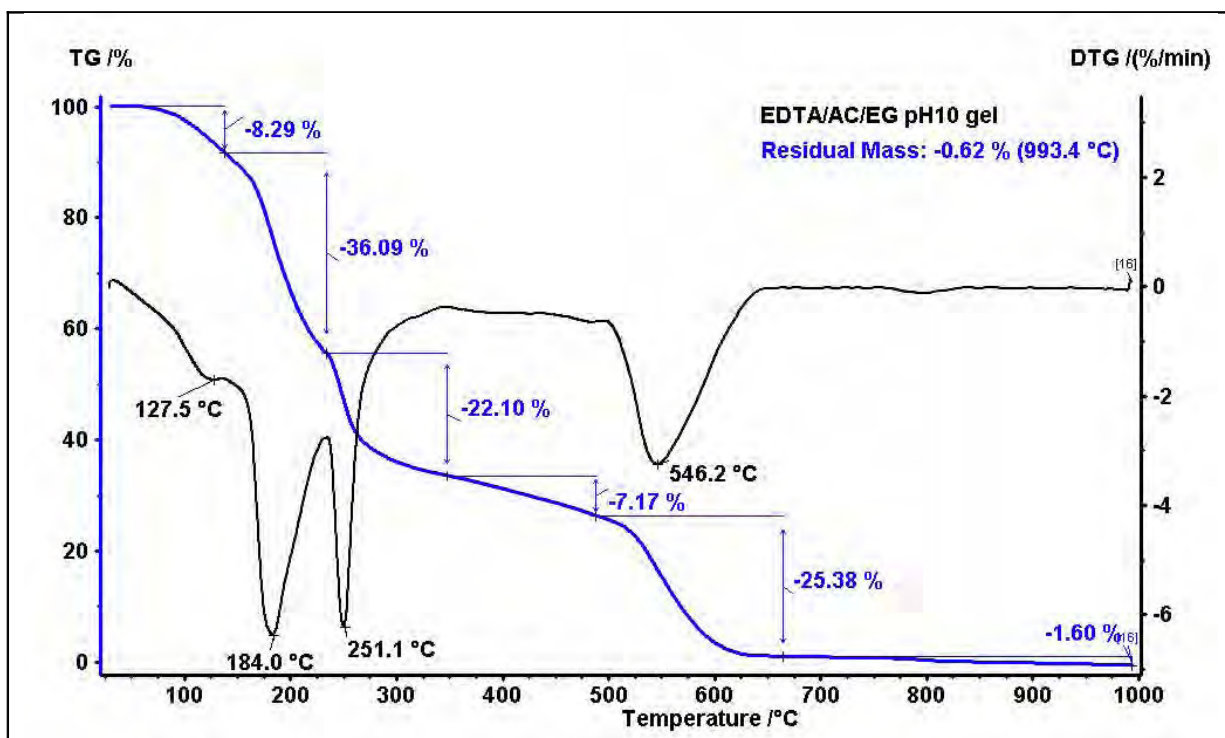


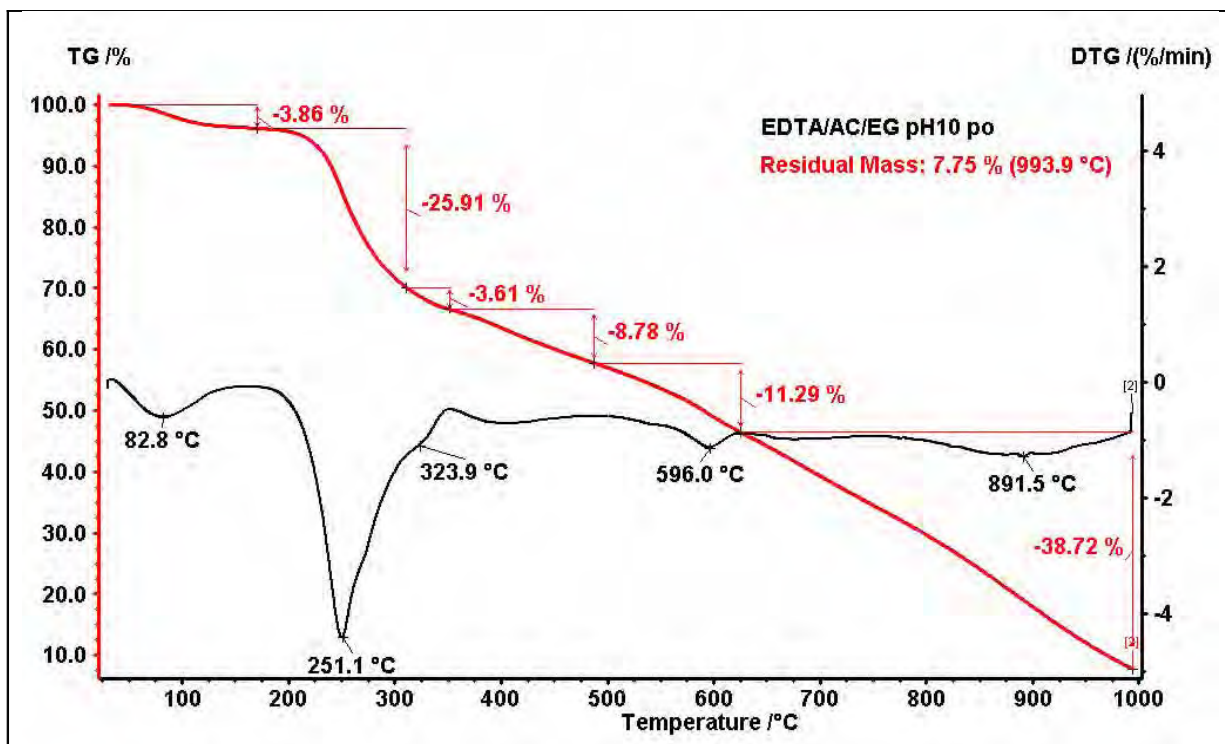
Figuras 4.10a-b Curvas de TG e DTG do gel (superior) e do pó (inferior) da amostra AC/EG em pH 10.

O processo de desidratação do acetato de ítrio ($\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), começa em 80°C, chegando a acetato de ítrio anidro a 300°C, sendo já citado por (MOSCARDINI, L.; 1989). A curva do DSC da Figura 4a, mostra um pico

endotérmico próximo de 300°C que sugere a decomposição desse material a $\text{Y}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ e o mesmo se decompõe próximo de 600°C (PELECKIS, G.; 2002).

Também, as curvas mostram o final da perda de massa entre 820 e 980°C acompanhada de um fraco pico endotérmico em torno de 850°C e outros dois picos a 957°C (exotérmico) e 982°C (endotérmico). De acordo com os dados obtidos, tais picos ocorrem devido ao processo de cristalização do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ acompanhado de uma transformação estrutural (KAREIVA, A.; 1999), entretanto, a altas temperaturas, ocorre uma reação endotérmica de decomposição do BaCO_3 remanescente a BaO , o qual reage simultaneamente com outros óxidos (BARANAUSKAS, A.; *et al*, 2001). A natureza do pico exotérmico a 957°C no DTG, é associado a decomposição do Y-124 a Y-123 e fases do CuO (SELVAMANICKAM, V., *et al*, 1993). KARPINSKI e colaboradores propõem que a perda de massa da fase Y-123 em atmosfera oxidante é devido à reversibilidade da quebra do oxigênio do Cu-O e finalmente, um pico endotérmico acima de 980°C é atribuído a quebra da ligação do oxigênio da fase Y-123.





Figuras 4.11a-b Curvas do TG e DTG do gel (superior) e do pó (inferior) da amostra EDTA/AC/EG em pH 10.

4.2 Espectroscopia na região do infravermelho.

A decomposição térmica das amostras dos géis em atmosfera inerte foi estudada pelas técnicas de Termogravimetria acoplada à Espectroscopia na Região do Infravermelho (TG-FTIR) com o objetivo de analisar e identificar as transformações químicas e físicas ocorridas no material.

Os resíduos sólidos (não voláteis) obtidos em diferentes temperaturas de decomposição foram também analisados por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) com o objetivo de identificar mudanças nos espectros que pudessem indicar a formação de diferentes estruturas em diferentes etapas das reações. Os espectros do FTIR dos resíduos voláteis da termo-decomposição dos géis AC_EG e AC_EG_EDTA foram analisados em pHs 03, 07 e 10.

A priori, algumas bandas de absorção nos espectros serão discutidos com maior rigor, sendo que nas regiões de $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$, $\sim 2930\text{ cm}^{-1}$, $\sim 2360\text{ cm}^{-1}$, ~ 1715

cm^{-1} , $\sim 1558 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1378 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1314 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1040 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$, ocorrem reações de maior interesse para o presente trabalho. As atribuições das bandas estão representadas na Tabela V.

Tabela V *Atribuições das bandas de absorção em alguns espectros dos grupos envolvidos no presente trabalho*

FREQÜÊNCIAS CARACTERÍSTICAS DE ABSORÇÃO DO INFRAVERMELHO		
LIGAÇÃO	GRUPOS	FREQÜENCIA E INTENSIDADE (cm^{-1})
–OH	–OH em álcoois, água ou ligações de hidrogênio	3600-3700 (F) estiramento de O–H
–OH	–OH em álcoois	3250-3420 (F) estiramento de O–H
–OH	–OH em ácidos carboxílicos	2400-3100 (m, F) estiramento OH ligado a H
–CH	–CH ₃ e –CH ₂ – em compostos alifáticos	2850-2990 (m,F) estiramento simétrico e assimétrico de –CH
C=O	C=O em ésteres	1760-1670 (F, l) estiramento de C=O
C=O	C=O em ácidos carboxílicos	1690-1710 (F) estiramento razoavelmente largo
C–N	Aminas	1340-1020 (m) estiramento
COO [–]	sais de ácido carboxílicos	1310-1400 (F) estiramento simétrico

C–OH	Álcoois	1015-1200 (m, f) estiramento de C–O
CH ₂ –OH	CH ₂ –OH em álcoois primários	1025-1060 (m,f) estiramento de C–O
O–C=O	ácidos carboxílicos	590-700 dobra de O–C=O
C–OH	Álcoois	620-680 dobra de C–O–H
C–C=O	ácidos carboxílicos	465-550 dobra de C–C=O
M–O	Metais ligados a O	800-400 estiramento

f - fraco, m - médio, F - forte, l – largo.

Nos espectros tridimensionais resultantes da análise do TG-FTIR mostrados nas figuras 4.13a-b, um pico característico na região de 2360 cm⁻¹ correspondente ao estiramento assimétrico da molécula de CO₂ e outro menos intenso em 667 cm⁻¹, característico de deformação angular de CO₂.

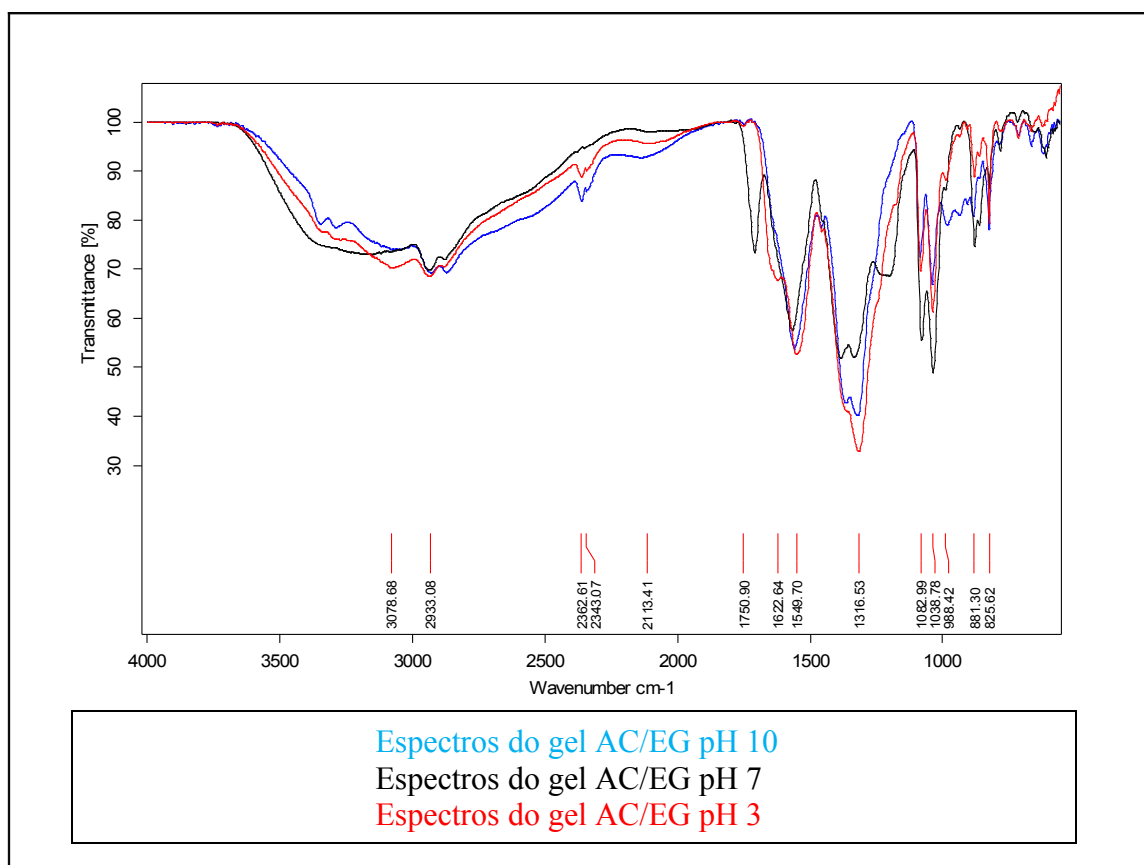


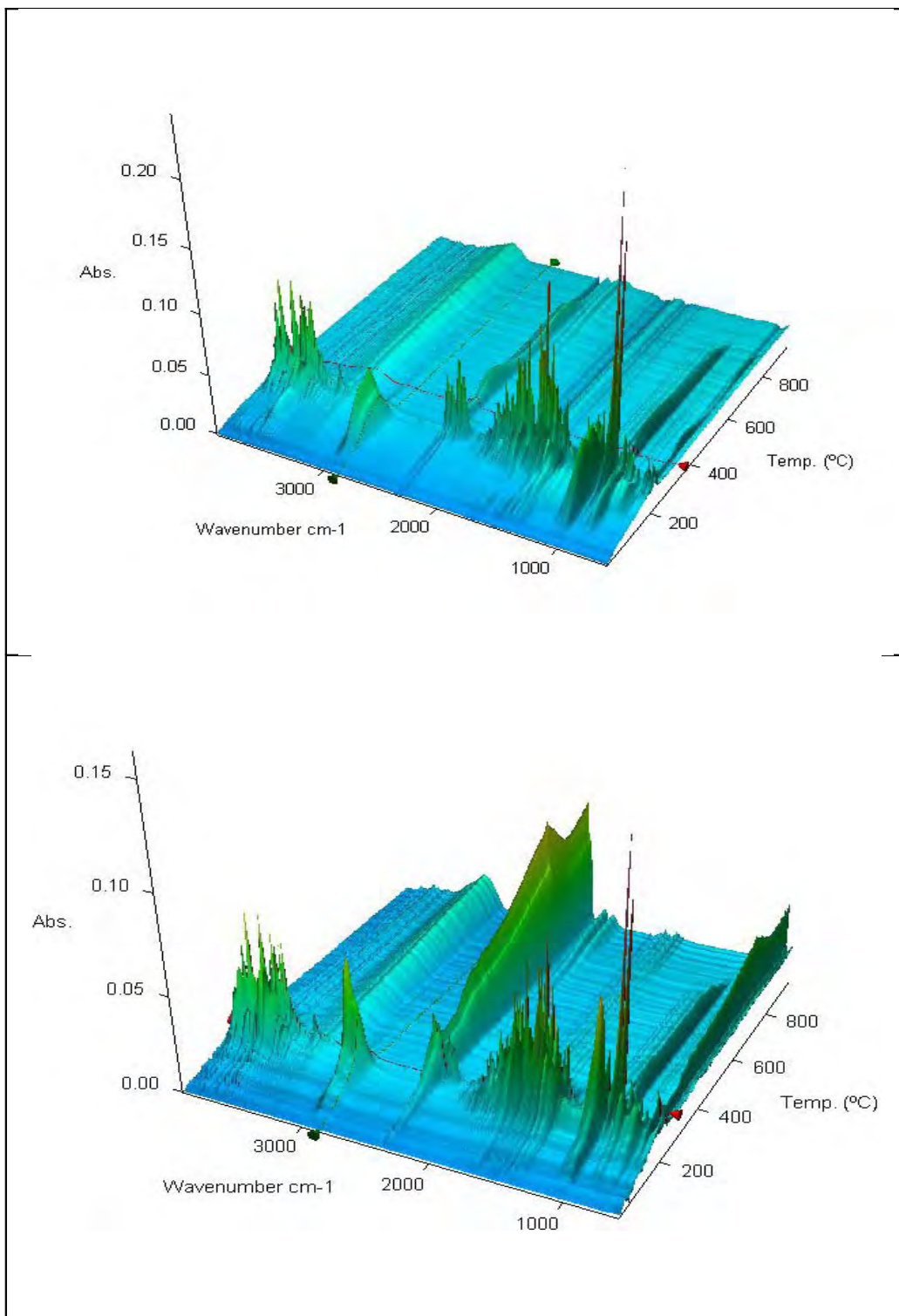
Figura 4.12 Espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR) das amostras dos géis AC/EG em pHs 10, 7 e 3.

Compostos contendo grupos hidroxila apresentam bandas de estiramento –OH forte. No estado condensado este sinal é alargado devido às associações inter e intramoleculares como consequência de deformação de ligações de hidrogênio. Uma banda na região de 3350 cm^{-1} devido à sobreposição de frequências do grupo –OH, tais como: Metais presos aos grupos –OH e suas interações, ligações de hidrogênio, água e álcool presentes na estrutura do gel (NAKANISHI, K.; 1997). Algumas vibrações, tais como as vibrações de hidrogênio não são perceptíveis nos espectros tridimensionais que serão discutidos a seguir, pois as análises foram feitas com os resíduos voláteis das amostras.

As regiões apresentadas nos espectros tridimensionais em todas as amostras são semelhantes, porém as diferenças nas intensidades dos picos podem ser atribuídas às diferenças das massas nas amostras analisadas. As vibrações de –OH podem também ser identificadas nas figuras 4.13a-b variando em temperaturas entre 50 e 135°C . Nota-se ainda na Figura 4.12, vibrações nas regiões entre $3100\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$ referentes ao estiramento do grupo –OH proveniente dos ácidos carboxílicos, observados em maior intensidade nos géis com EDTA.

Ainda na Figura 4.13 uma banda forte na vizinhança de 1700 cm^{-1} correspondente à distensão do $\text{C}=\text{O}$ do ácido, sendo mais intenso no gel AC_EG, pois em pH baixo o processo de quelação é mais eficiente no gel AC_EG_EDTA, apresentando assim maior quantidade de grupos carboxilas livres no gel sem EDTA. A região de 2930 cm^{-1} refere-se às vibrações simétrica e assimétrica dos grupos $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2-$ em compostos alifáticos, também sendo mais intensas no gel com EDTA, sendo que o mesmo aumenta a quantidade de $-\text{CH}_2-$ no gel precursor.

A região entre $3200\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ salienta um ponto muito importante do trabalho, uma banda larga, porém fraca mostrando a vibração de compostos quelados, prevalecendo também no gel com EDTA, sendo que este é um poderoso agente quelante.



Figuras 4.13a-b *Imagens tridimensionais resultantes das análises de TGA-FTIR dos resíduos voláteis da decomposição termo-oxidativa*

dos géis AC/EG (superior) e AC/EG/EDTA (inferior) em pH 07.

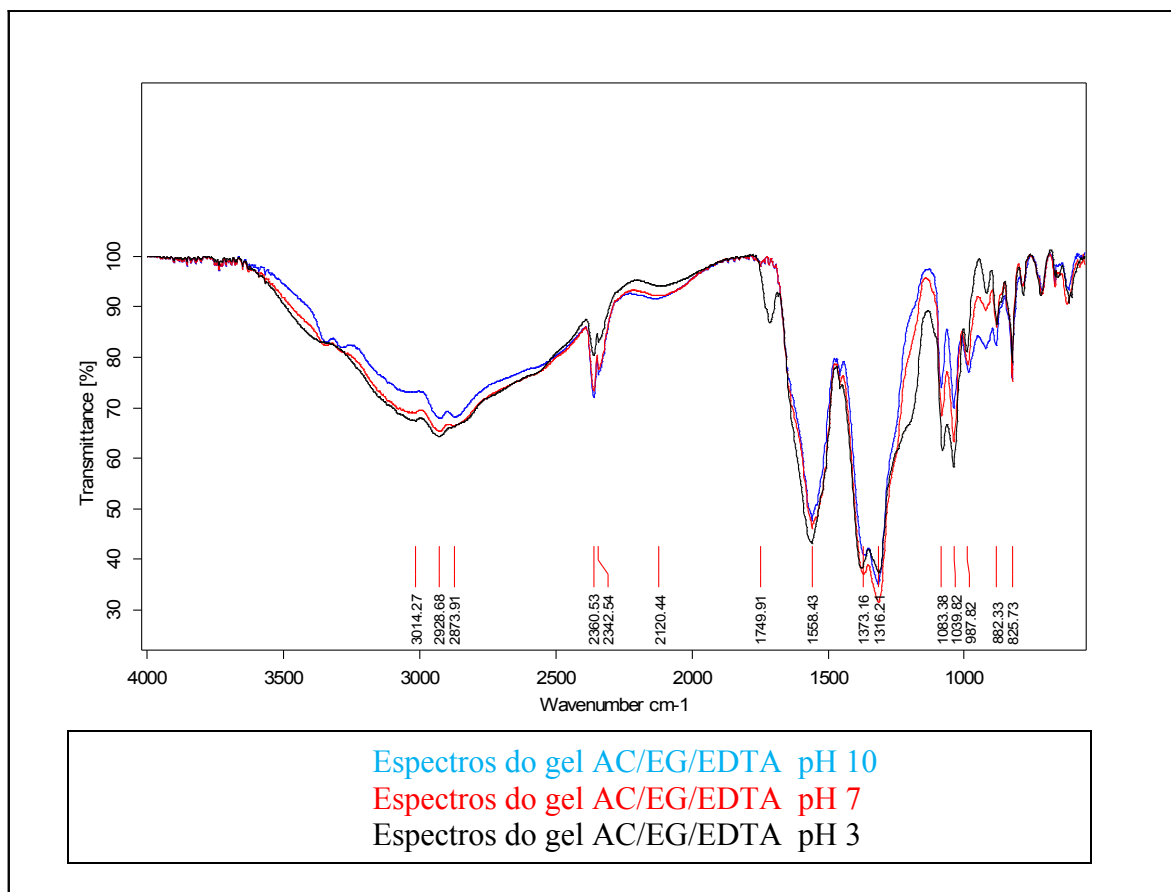
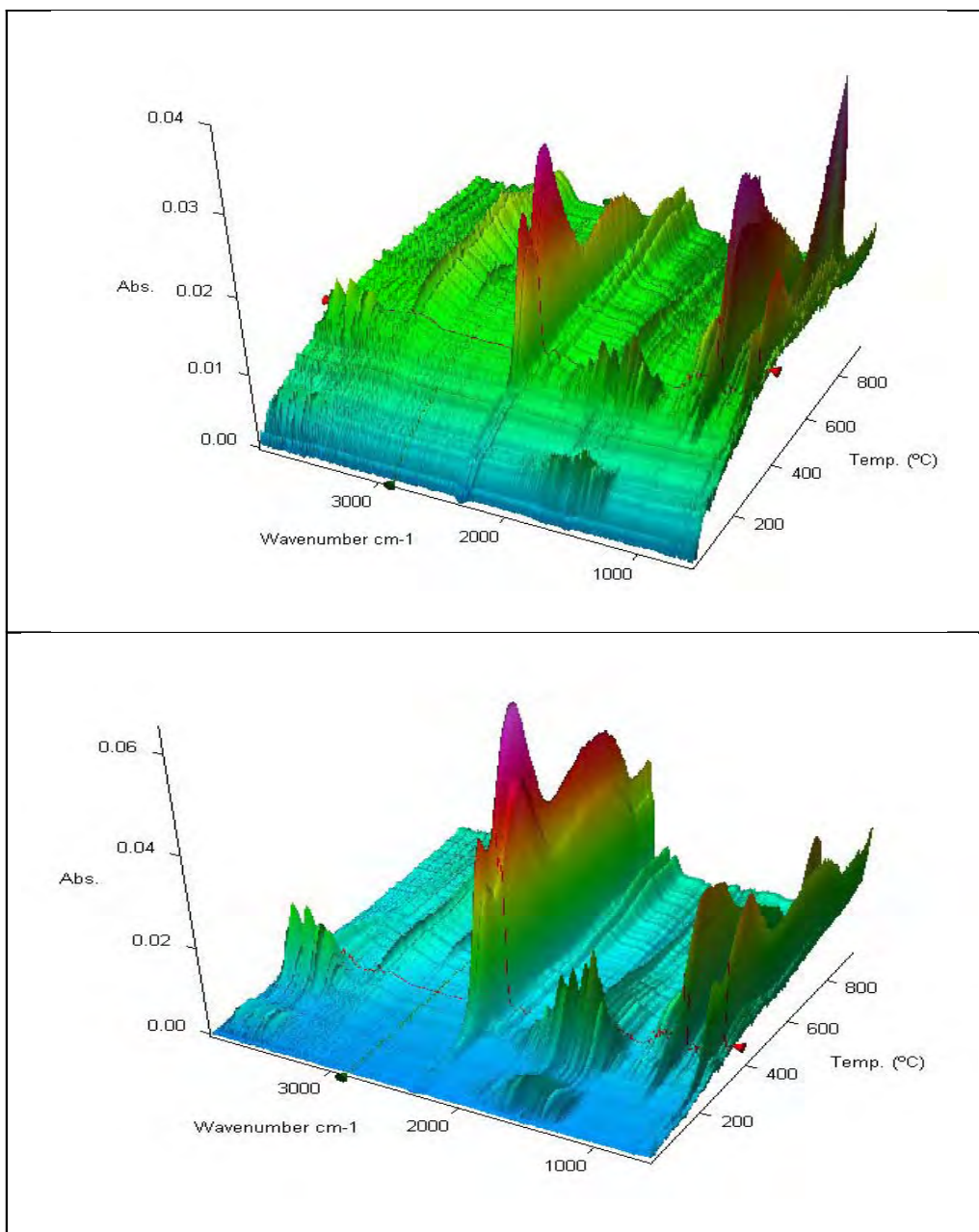


Figura 4.14 Espectros do FTIR das amostras dos géis AC/EG/EDTA em pHs 10, 7 e 3.

Também devido à presença dos grupos aminos presentes no EDTA, percebe-se uma banda muito larga em modos de estiramento do grupo –NH na região entre 2750–2350 cm^{-1} como mostra a Figura 4.14. Outras bandas presentes são de estiramento C–O de álcoois entre 1250–1400 cm^{-1} e de deformação O–H também de álcoois entre 1000–1200 cm^{-1} com sua frequência variando segundo o número de substituintes, isto é, álcoois primários e secundários absorvem em menores comprimentos que álcoois terciários (BARANAUSKAS, *et al.*; 2002).



Figuras 4.15a-b *Imagens tridimensionais resultante da análise de TGA-FTIR dos resíduos voláteis da termo-decomposição dos pós AC/EG em pH 7 (superior) e AC/EG/EDTA (inferior) em pH 7.*

Complementarmente, na banda de $1750\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$, verifica-se a vibração forte do grupo éster. Na região de 1715 cm^{-1} percebe-se que as vibrações das seguintes ligações C=O e C=C. Outro pico importante está presente na região de 1080 cm^{-1} , e também se refere ao grupo éster, prevalecendo também no gel sem

EDTA, como foi comentado acima. Duas bandas largas aparecem no gel com EDTA nas regiões de 1378 cm^{-1} – 1314 cm^{-1} como mostra a Figura 4.14, referindo-se aos grupos $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2-$ provenientes do EDTA e ou do ácido cítrico, podendo ser observados na Figura 4.15a-b. Os picos entre 1220 – 1400 cm^{-1} determinam a presença de $-\text{CH}-\text{OH}$ e NO_3^- . O pequeno pico em 1350 cm^{-1} é referente ao estiramento simétrico e assimétrico do $\text{N}=\text{O}$, confirmando assim a presença de NO_3^- referente ao ácido nítrico utilizado no preparo do gel. HUANG e GOODENOUGH propõem uma banda de vibração do CO_3^{2-} proveniente do sal de partida na região de 838 cm^{-1} . Bandas intensas aparecem na região entre 650 – 900 cm^{-1} devido à flexão de aminas primárias e as vibrações entre 800 – 400 cm^{-1} referem-se ao metal-O (MATHUR, *et al*, 2002).

Os espectros tridimensionais revelam ainda que amostras em pó liberam maior quantidade de CO_2 , pois na moagem do mesmo ocorre absorção de oxigênio e com isso, propiciando a formação de carbonatos, dando indícios que o preparo das amostras em atmosfera inerte pode ser benéfico na tentativa de se obter partículas nanoscópicas.

4.3 Estudo da evolução das fases

Os pós calcinados a 400°C, 700°C e 900°C por quatro horas para o sistema YBCO com e sem a adição de EDTA, foram estudados e tiveram suas fases identificadas por ensaios de difração de raios X (DRX). Esta técnica possibilita a identificação das fases cristalinas presentes nos compostos. Para a fase utilizou-se as fichas de identificação JCPDS, mostradas na Tabela VII. A Figura 4.16 mostra os difratogramas das principais fases formadas e suas respectivas fichas JCPDS.

Tabela VII *Fichas de identificação JCPDS das principais fases formadas.*

FASES	JCPDS
YBa ₂ Cu ₃ O _{6.8}	39-486
YBa ₂ Cu ₃ O _{6.43}	86-1470
BaCO ₃	41-0373
Y ₂ O ₃	65-3178
CuO	89-2530

Análise dos pós por Difração de Raio X (DRX)

Analisando-se os pós em pH 03 através dos difratogramas, percebe-se um aumento na cristalinidade com o aumento da temperatura, porém com picos baixos, indicando assim que a síntese da solução em pHs baixos (próximos de 3), representa um ambiente impróprio para a formação da fase YBCO, como mostram as Figuras 4.17a-b, 4.18a-b e 4.19a-b. De acordo com os resultados do DTG, na temperatura de 300°C a resina não havia sido totalmente decomposta, o que ocorreu em temperaturas próximas de 400°C. Isto mostra que não ocorreu a formação de material amorfo, sendo o produto da decomposição da resina transformada na fase cristalina do YBa₂Cu₃O_{7-δ}, porém com formação de fases indesejáveis. Em pH 07, quando aumentamos a temperatura de 400°C para 700°C, notamos um pequeno pico da fase YBCO, entretanto ainda com grande

quantidade da fase indesejável BaCO_3 , mas quando aumentamos a temperatura para 900°C , o pico da fase indesejável BaCO_3 diminui consideravelmente, entretanto o pico da fase YBCO aparece com maior intensidade.

Outro ponto importante da análise dos difratogramas, é que a amostra sem EDTA a essa temperatura, forma a fase ortorrômbica $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ (JCPDF 39-486), já na amostra com EDTA, forma-se a fase tetragonal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.43}$ (JCPDF 87-1470), apresentando assim uma estequiometria deficiente em oxigênio. As diferenças das alturas dos picos (Figuras 4.17a-b, 4.18a-b e 4.19a-b), podem estar relacionadas à maior cristalinidade das fases formadas. evidenciando assim, que essa seja a melhor amostra, corroborando assim com os dados do DSC. Já em pH 10, existe a formação da fase YBCO, porém como já foi discutido na seção anterior, pHs altos propiciam a formação de carbonatos, sendo a formação destes indesejável em amostras supercondutoras, como mostra os difratogramas das Figuras 4.17a-b, 4.18a-b e 4.19a-b.

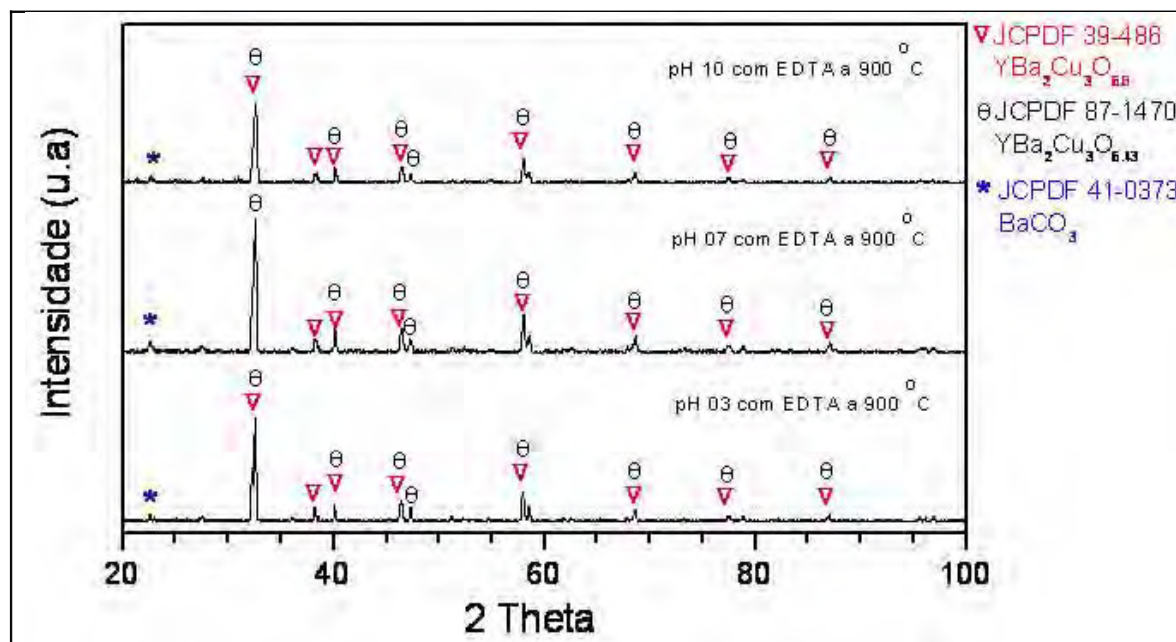


Figura 4.16 Difratogramas de raios X dos pós em pHs 3, 7 e 10 com EDTA com as possíveis fases formadas e suas respectivas fichas (JCPDS) de identificação.

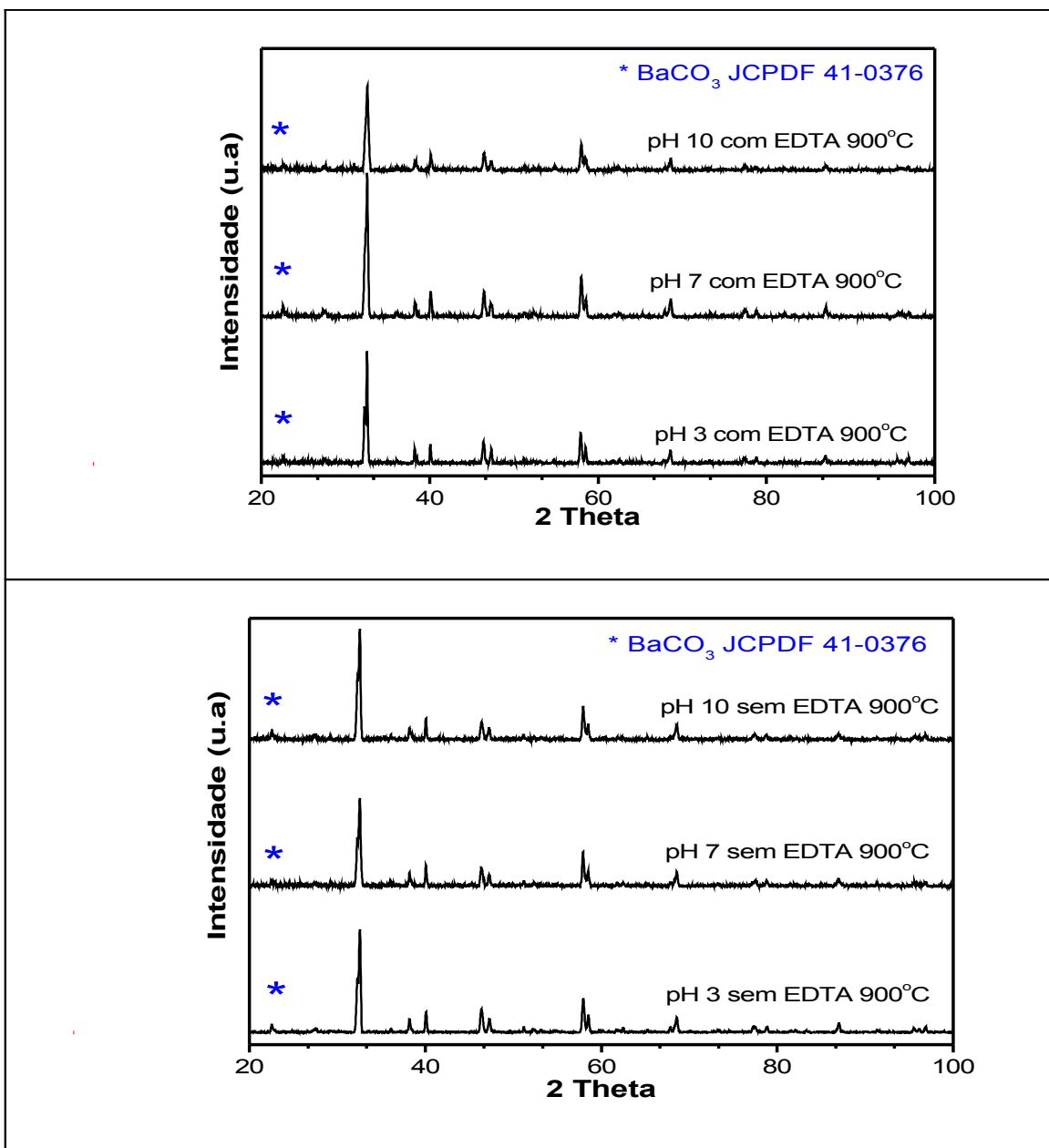


Figura 4.17a-b Difrátogramas de raios X dos pós em pHs 10, 7 e 3 com EDTA (acima) e pHs 10, 7 e 3 sem EDTA (abaixo) a 900° respectivamente.

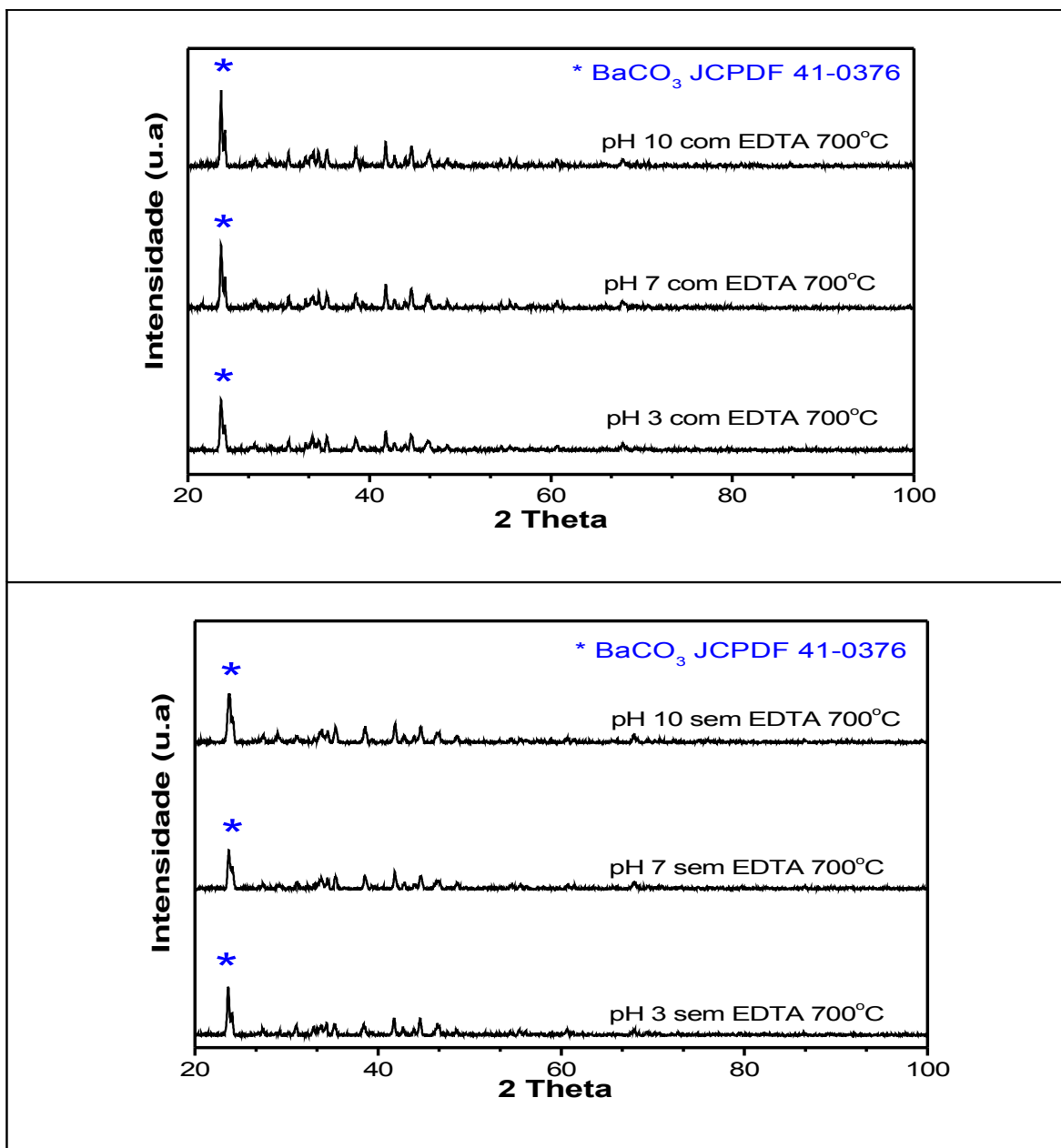


Figura 4.18a-b Difrátogramas de raios X dos pós em pHs 10, 7 e 3 com EDTA (acima) e pHs 10, 7 e 3 sem EDTA (abaixo) a 700°C, respectivamente.

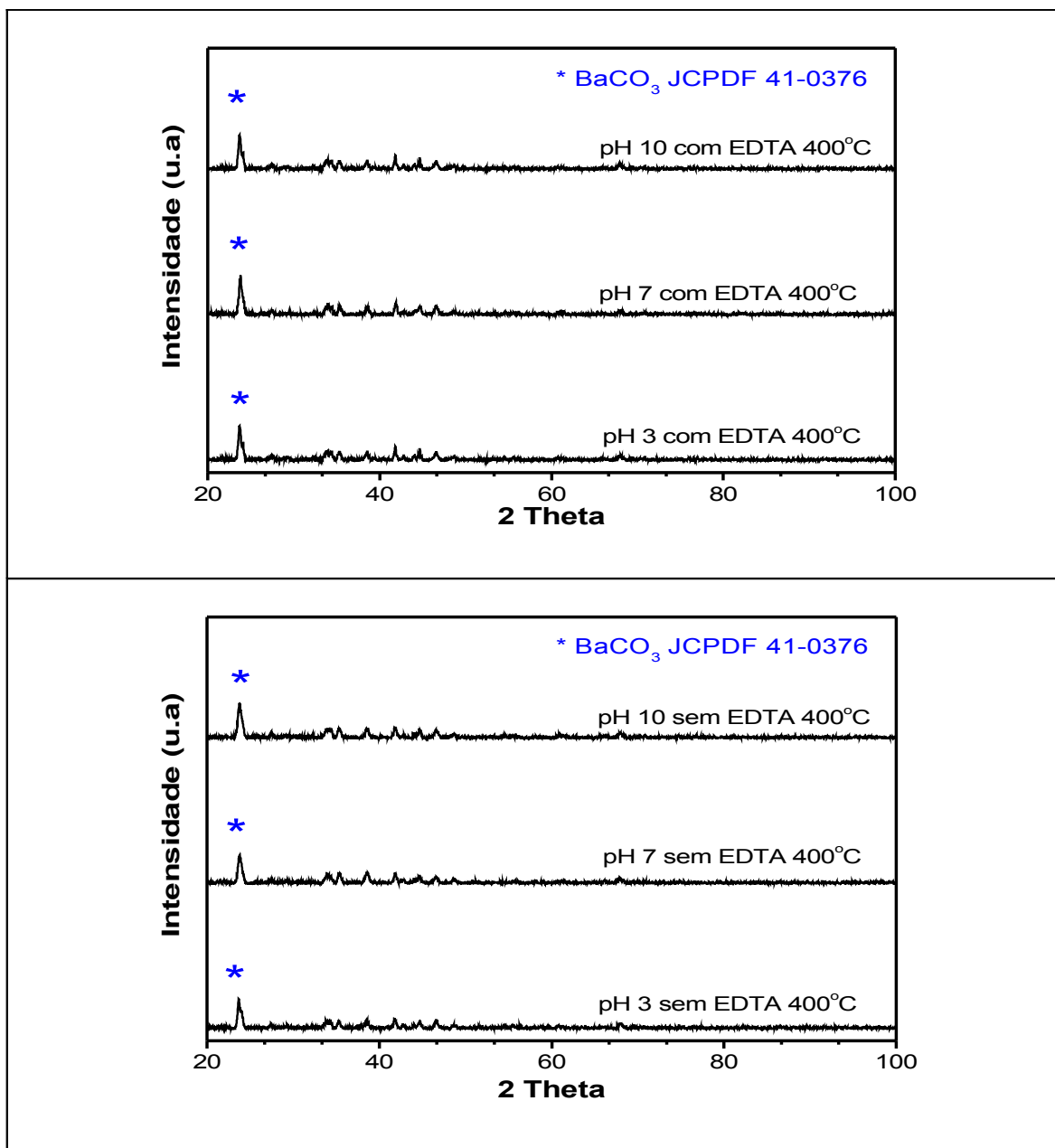


Figura 4.19a-b Difrátogramas de raios X dos pós em pHs 10, 7 e 3 com EDTA (acima) e pHs 10, 7 e 3 sem EDTA (abaixo) a 400°C, respectivamente.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através dos ensaios de microscopia eletrônica foi possível observar que as amostras sem a adição de EDTA apresentam partículas menores quando comparadas com as amostras com a adição de EDTA.

Embora as micrografias não sejam conclusivas, as análises de microscopia indicam que as amostras em pH 3 apresentam menor cristalinidade quando comparadas com as amostras sintetizadas em pHs mais altos, Já para as amostras preparadas com pH 7, a sinterização ocorre com maior eficiência, como mostram as Figuras 4.21a-b e 4.24a-b.

Também foi possível observar, como é de se esperar, que as amostras tratadas a 700°C tendem a apresentar tamanhos de partículas menor, quando comparadas com as amostras sinterizadas a 900°C, como mostram as Figuras 4.23a-b, 4.24a-b e 4.25a-b, de acordo com as análises feitas através dos difratogramas de raios X .

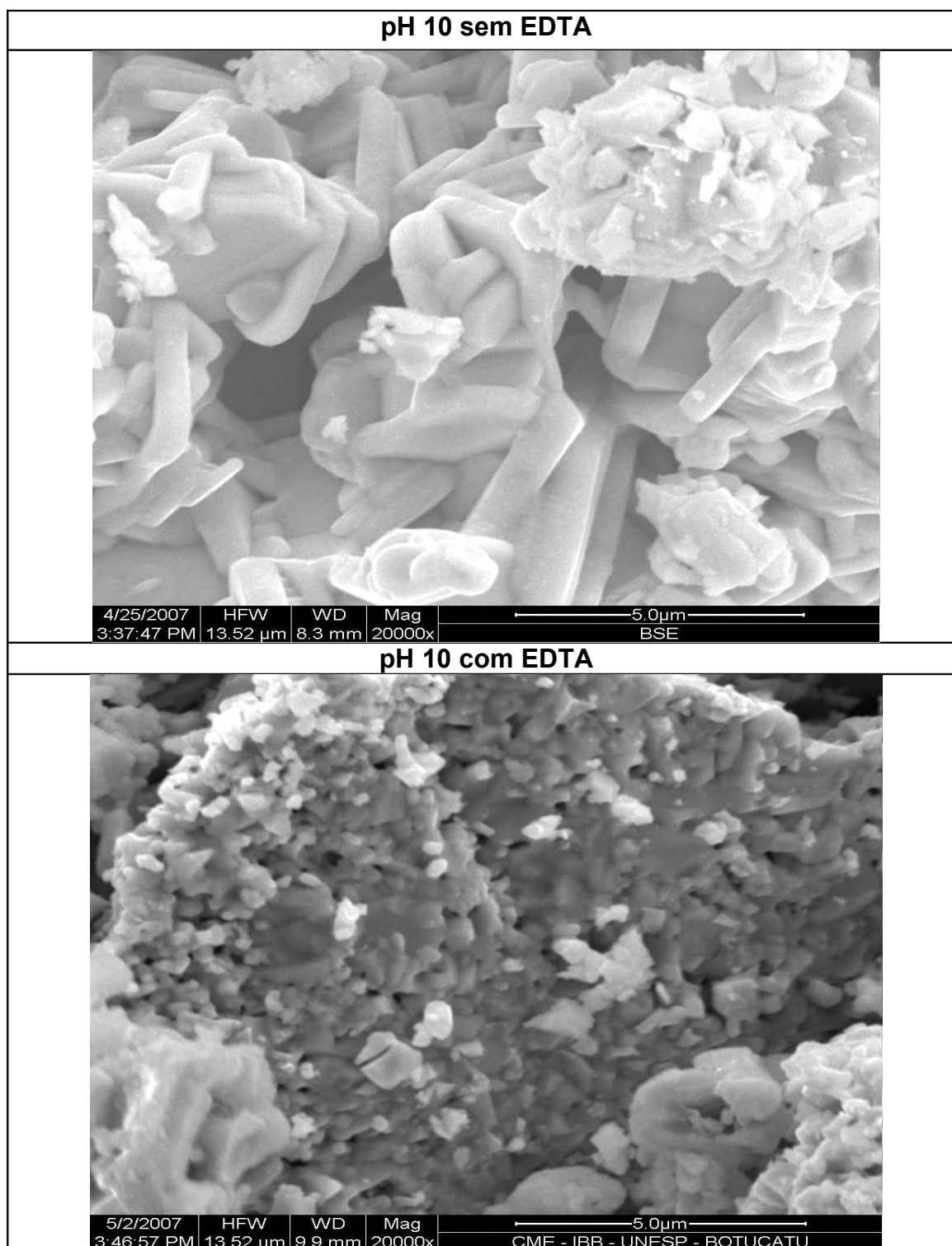
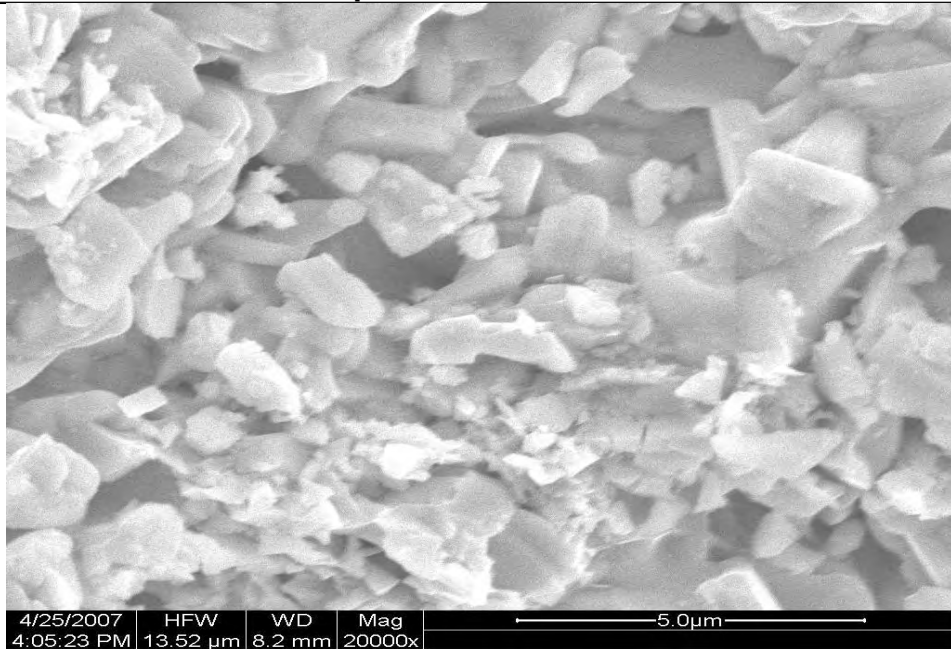


Figura 4.20a-b Fotomicrografias a 900°C em pH 10 sem EDTA (parte superior) e pH 10 com EDTA (parte inferior).

pH 07 sem EDTA



pH 07 com EDTA

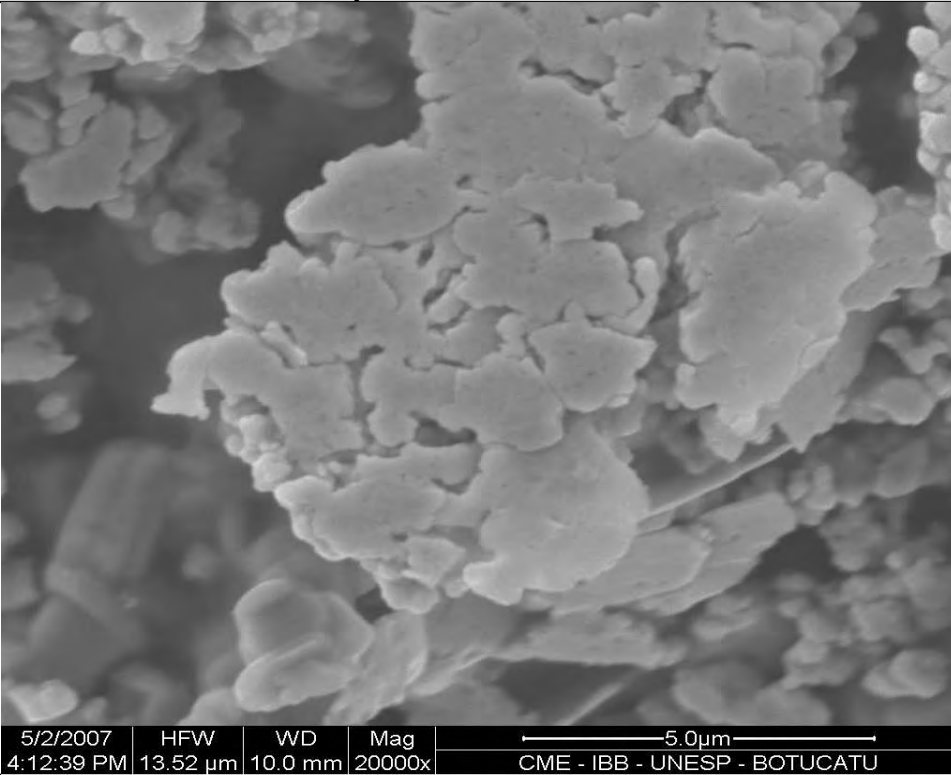
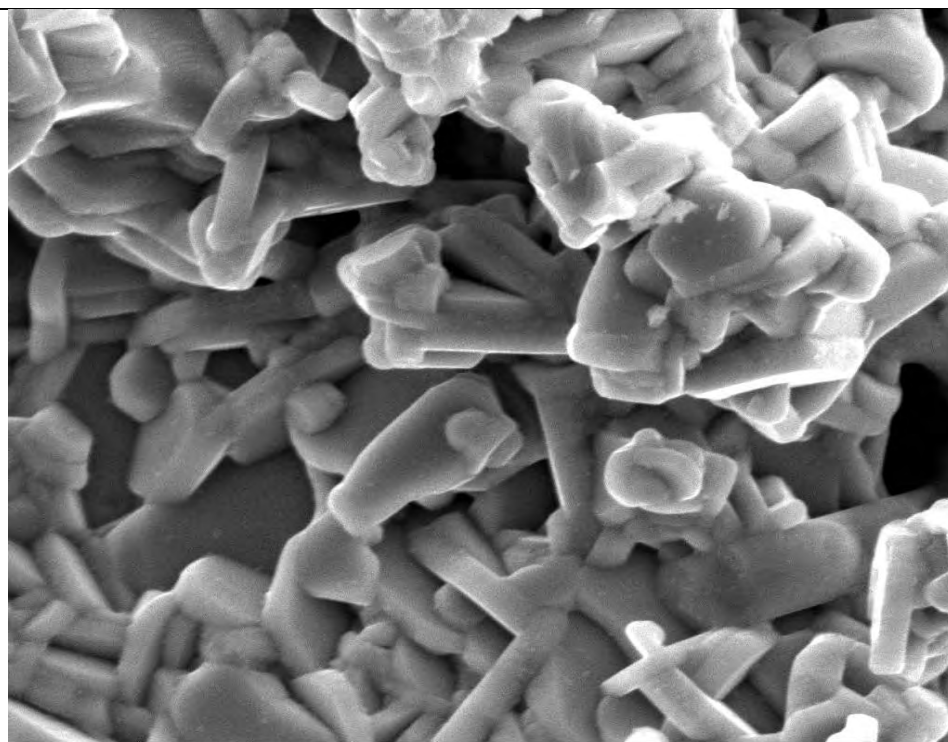


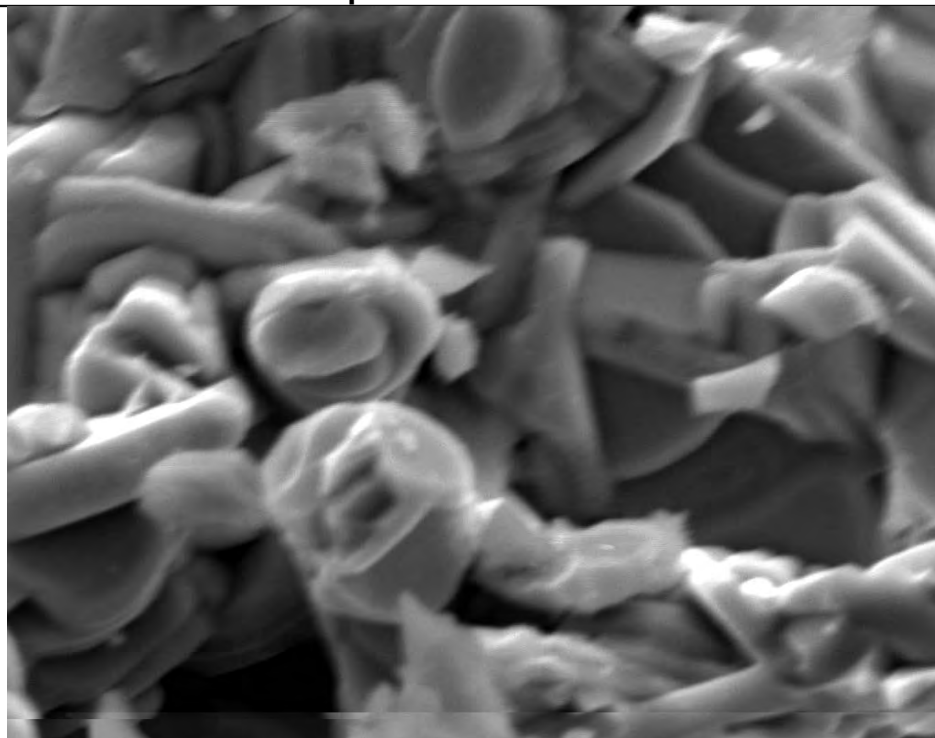
Figura 4.21a-b Fotomicrografias a 900°C em pH 7 sem EDTA (parte superior) e pH 7 com EDTA (parte inferior).

pH 03 sem EDTA



5/9/2007	HFW	WD	Mag	5.0μm
3:24:31 PM	13.52 μm	10.0 mm	20000x	CME - IBB - UNESP - BOTUCATU

pH 03 com EDTA

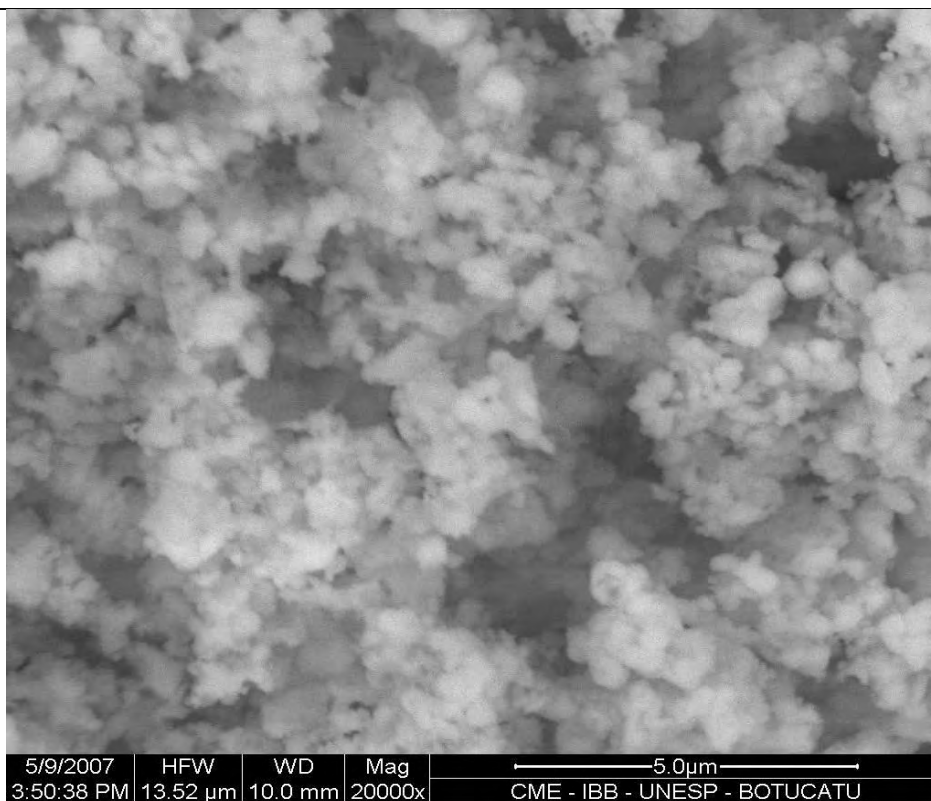


5/2/2007	HFW	WD	Mag	5.0μm
4:31:35 PM	13.52 μm	9.8 mm	20000x	CME - IBB - UNESP - BOTUCATU

Figura 4.22a-b

Fotomicrografias a 900°C em pH 3 sem EDTA (parte superior) e pH 3 com EDTA (parte inferior).

pH 10 sem EDTA



pH 10 com EDTA

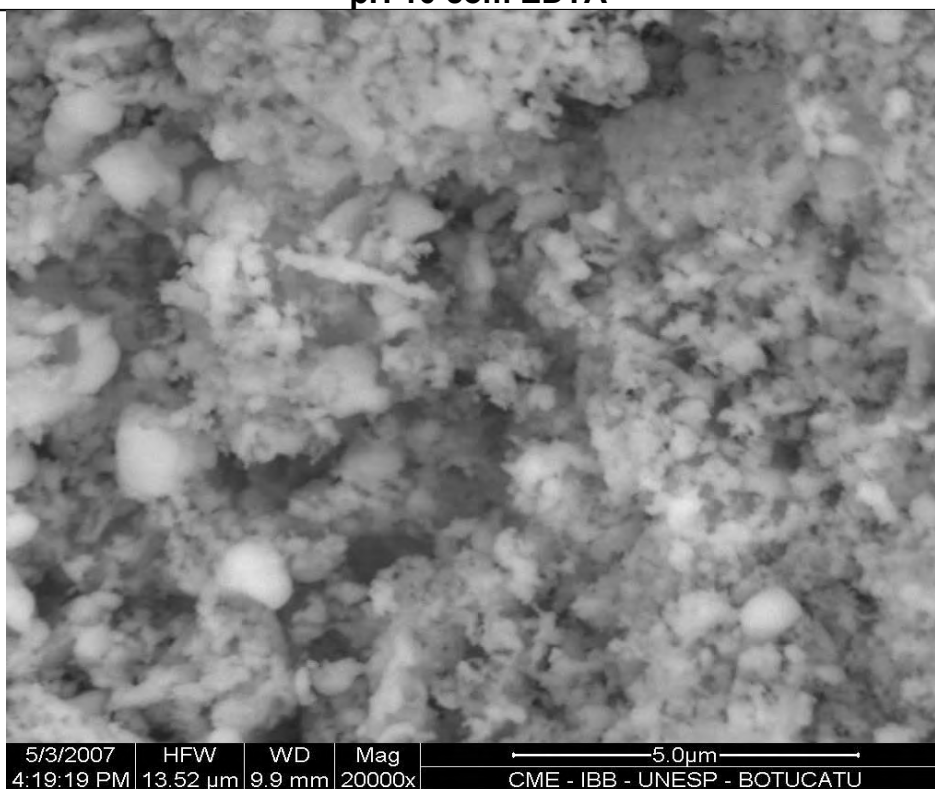
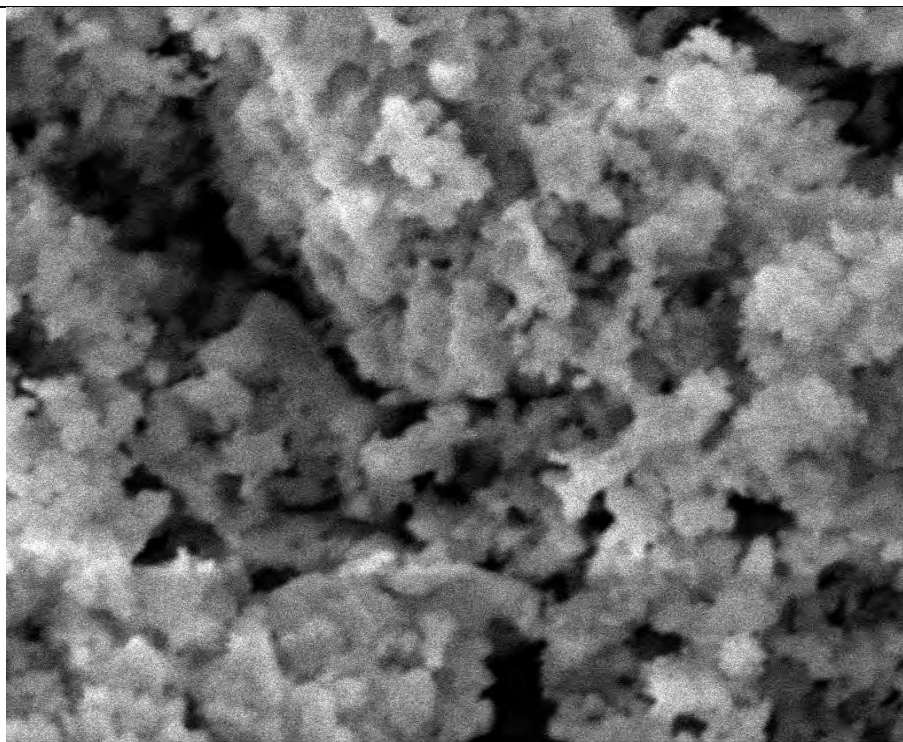


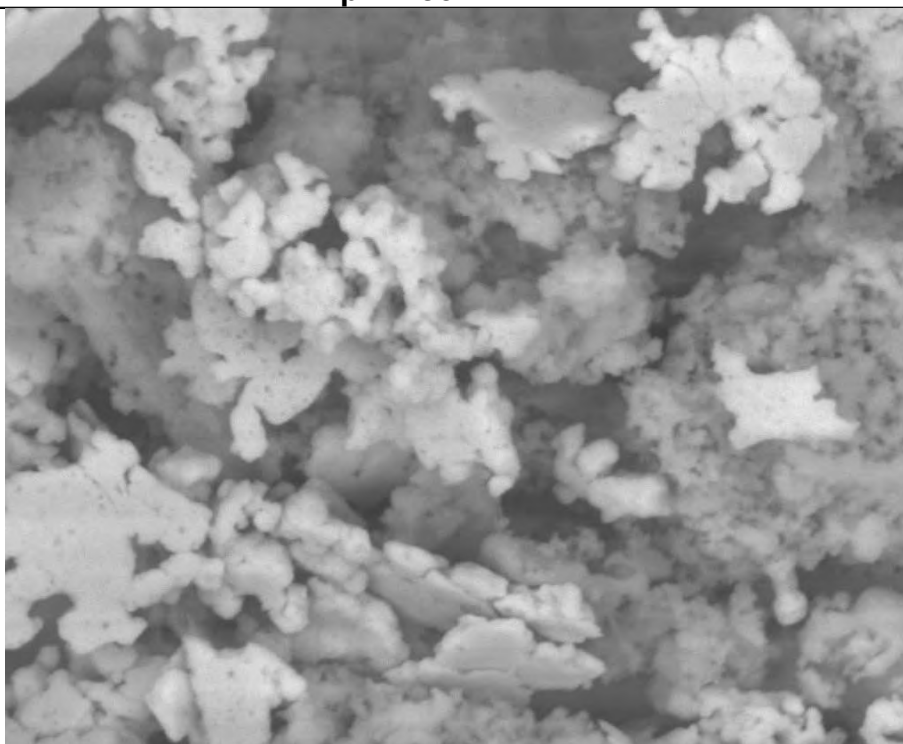
Figura 4.23a-b Fotomicrografias a 700°C em pH 10 sem EDTA (parte superior) e pH 10 com EDTA (parte inferior).

pH 7 sem EDTA



5/3/2007	HFW	WD	Mag	5.0μm
2:49:29 PM	13.52 μm	10.0 mm	20000x	CME - IBB - UNESP - BOTUCATU

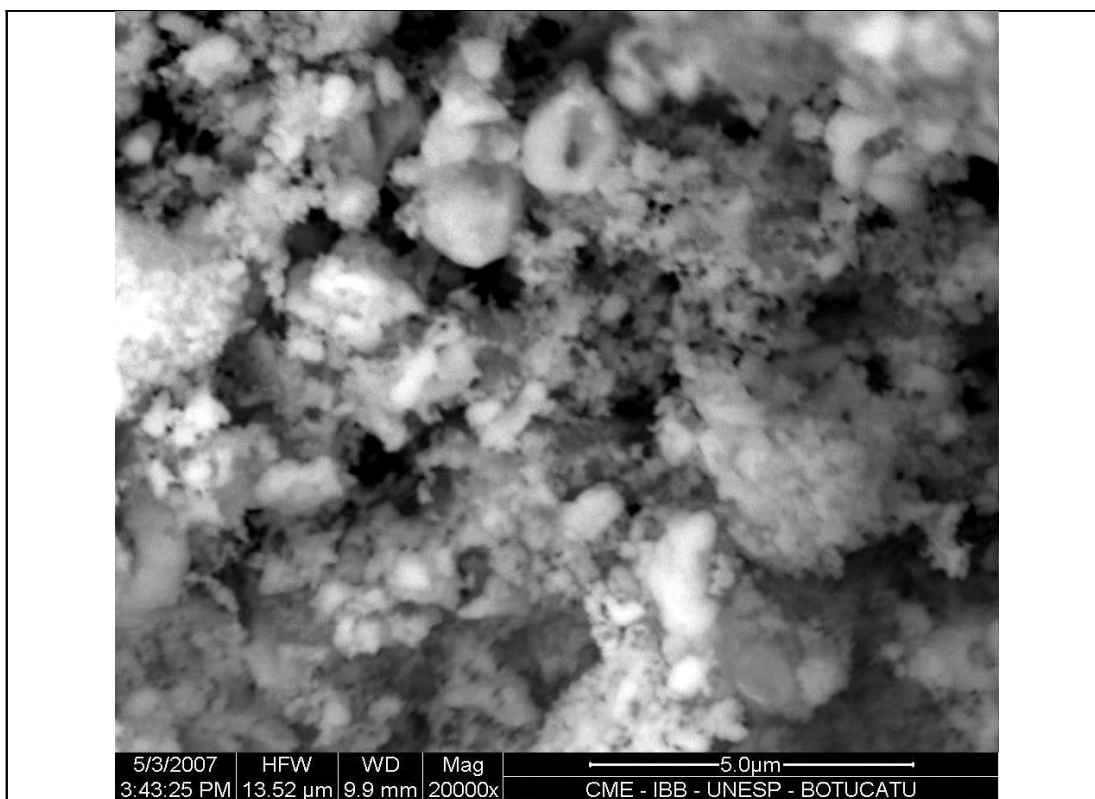
pH 7 com EDTA



5/3/2007	HFW	WD	Mag	5.0μm
4:42:17 PM	13.52 μm	10.1 mm	20000x	CME - IBB - UNESP - BOTUCATU

Figura 4.24a-b Fotomicrografias a 700°C em pH 7 sem EDTA (parte superior) e pH 7 com EDTA (parte inferior).

pH 3 sem EDTA



pH 3 com EDTA

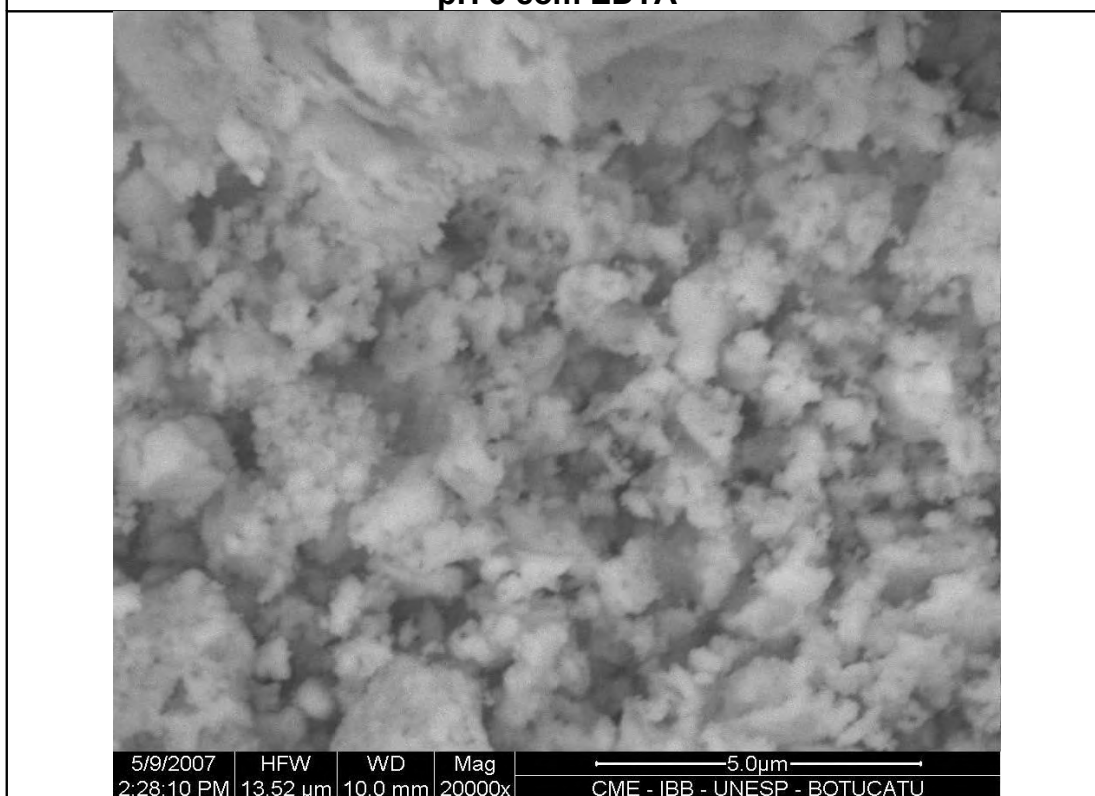


Figura 4.25a-b Fotomicrografias a 700°C em pH 3 sem EDTA (parte superior) e pH 3 com EDTA (parte inferior).

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram estudados os efeitos de algumas variações nos processos de síntese de amostras cerâmicas do composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ via métodos químicos, mais especificamente os métodos dos precursores poliméricos, também conhecido como método Pechini. Os efeitos dos diferentes valores de pHs da solução precursora foram analisados buscando a obtenção de amostras com o menor teor de fases secundárias, mais especificamente o carbonato de bário, BaCO_3 . Buscou-se também melhor compreender os processos físico-químicos presentes nas diferentes etapas da preparação das amostras.

Da análise dos resultados obtidos das análises termogravimétricas associado à espectroscopia na região do infravermelho foi possível concluir que o aumento da carga carbônica durante as etapas de preparação das amostras, através da adição de EDTA e/ou de etilenodiamina usada para o acerto do pH, provoca dois efeitos principais. O primeiro é um aumento da liberação de CO_2 durante as etapas de queima do material, o que propiciará uma atmosfera favorável para a formação de carbonatos, neste caso o BaCO_3 . Como consequência do primeiro, outro efeito importante foi a necessidade do aumento da temperatura nos tratamentos térmicos para a eliminação do carbonato, provocando assim um aumento no tamanho médio das partículas.

Também, os dados revelam que em pH baixo, o uso do EDTA é pouco eficiente, pois os oxigênios e nitrogênios do mesmo são sitiados pelos prótons da solução, tornando-se assim um ambiente desfavorável para processo de quelação.

O uso de pH alto (próximo de 10) se mostrou ineficiente pois ocorre uma competição entre as hidroxilas da base e os nitrogênios do EDTA, o que favorece a formação de precipitado.

Concluimos assim, que o melhor pH para a síntese do material seria próximo de 7, estando de acordo com a literatura, pois quanto maior a eficiência do processo de quelação, menor o tamanho das partículas. Ainda, em pHs próximos de 7, concluiu-se que ocorre uma melhor distribuição dos átomos constituintes da

cadeia polimérica, como também, uma maior homogeneidade dos metais quelados, ocasionando a melhor interação entre as ligações primárias e/ou secundárias, necessitando assim de uma menor temperatura nos tratamentos térmicos.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDERSON, H. U.; PENNELLI, M. J.; GUHA, J. P.; in *Advanced in Ceramics: Ceramics Powder Science*, Volume 21, p 21, **1987**.

ATKINS, P. W.; *Físico-Química*; Rio de Janeiro, Editora LTC; **1999**.

ATSUK, T.; SOYAMA, N.; T & Ogi, K. "Preparation of Bi-based ferroelectric thin films by sol-gel method". *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34 (9B): 5096, **1995**.

BALL, D.W.; *Theory of Raman Spectroscopy, Spectroscopy*, Vol. 16, pp. 28-30, **2001**.

BARANAUSKAS, A.; KAREIVA, A.; JASAITIS, D.; *Vibrational Spectroscopy*, 28, 263-275, **2002**.

BLANK, D. H. A.; KURIDHIF, H.; FLOKSTRA, J.; *Phys. D: Appl. Phys*, 21, 226, **1988**.

BRYLEWSKI, T.; PRZYBYLSKI, K.; *Applied superconductivity* 1, 737, **1993**.

BUDD, K. O.; PAYNE, D. A.; *In Better Ceramics Through Chemistry*, 32, 239, **1984**.

CALZADA, M. L.; DEL OLMO, L.; *J. Non-Cryst. Solids.*; 121, 413, **1990**.

CATANIA, P.; NOVINANIAN, N.; COT, L.; *Eurp. J. Solid. State Inorg. Chem.*; 27, 659, **1990**.

CHANDRASEKHAR RAO, T. V. *et al*; *J. Fhys. D: Appl. Phys.* 21, 1308, **1988**.

CHO, S. G.; JOHNSON, P. F.; CONDRATE, R. A.; *J. Mater. Sci.*; 25, 4738, **1990**.

CHU, C. T.; DUNN, B.; *J. Am. Ceram. Soc.*; 70, C375, **1987**.

CLARCK, R. N.; *Spectroscopy of Rocks and Minerals, and Principles of Spectroscopy*, Jonh Wiley and Sons, New York, USA, **1999**.

CONSTANTINO, C. J. L.; JOB, A. E.; SIMOES, R. D.; GIACOMETTI, J. A.; ZUCOLOTO, V.; OLIVEIRA, O. N.; GOZZI, G.; CHINAGLIA, D. L.; *Applied Spectroscopy*, 59 .275. **2005**.

COURTY, P.; AJOT, H.; MARCILLY, C.; DELMON, B.; *Powder Technol.*; 7, 21, **1973**.

DAY, R. A.; and UNERWOOD, A. L.; in *Quantitative Analysis*, (Prentice Hall, Inc.; Englewood Cliffs, New Jersey, U. S. A.; **1967**.

DE JONGH, L. J.; *Appl. Organomet. Chem.*; 12, 393, **1988**.

DEVI, P. S.; MAITI, H. S.; *J. Solid State Chem.*; 109, 35, **1994**.

DEVI, P. S.; MAITI, H. S.; *J. Mater. Res.*; 9, 1357, **1994**.

DUNN, B.; CHU, C. T.; ZHOU, L. W.; COOPER, J. R.; GRUNER, G.; *Adv. Ceramic Mater.*; 2, 343, **1987**.

EROR, N. G.; ANDERSON H. U.; in *Ceramics Through Chemistry II*, 571, **1986**.

EWING, G. W.; *Métodos Experimentais de Análise Química*, Edgard Blücher, São Paulo, Brasil, **1972**.

FRANSAER, J.; ROOS, J. R.; DELAEY, L.; VAN DER BIEST, O.; ARKENS, O.; CELIS, J. P.; *J. Appl. Phys.*; 65, 3277, **1989**.

GHOLINIA, A.; SALE, F. R.; *J. Thermal analysis*, 42, 733, **1994**.

GIACOMETTI, J. A.; OLIVEIRA, O. N.; *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, 27.924. **1992**.

GOPALAN, R.; MURTHY, Y. S. N.; RAJESHEKHARAN, T.; RAVI, S.; SECHUBAI, V.; *Mater. Lett.*; 8, 441, **1989**.

GRASSELLI, J. G.; BULKIN, B. J.; *Analytical Raman Spectroscopy*, John Wiley and Sons, New York, USA, **1991**.

GÜLGÜN, M.A, POPOOLA, O. O.; KRIVEN, W.; *a preprint submitted to J. Amer. Ceram. Soc.*; **1995**.

GÜLGÜN, M.A, POPOOLA, O. O.; KRIVEN, W. M.; *J. Amer. Ceram. Soc.* 77, 531, **1994**.

GÜLGÜN, M.A, POPOOLA, O. O.; KRIVEN, W. M.; *J. Mater. Res.*; 10, **1995**, in press.

HARRIS, D. C.; *Quantitative Chemical Analysis*, Quinta Edição, W. H. Freedman and Company, New York, USA, **1999**.

KAKIHANA, M.; "Sol-gel preparation of high temperature superconducting oxides". *J. Sol-Gel Sci. Tech.*; 6(7): 55, **1996**.

KAREN, P; KJEKSHUS, J.; *Am. Ceram. Soc.*; 77, 547, **1994**.

KATO, M.; MIYAJIMA, T.; SAKUMA, A.; NOJI, T.; KOIKE, Y.; FUJIWARA, A.; SAITO, Y.; *Physica C*, 244, 263, **1995**.

KAURA, T.; BHARTI, V.; *Journal of Polymer Materials*, 11. 295. **1994**.

KOBAYASHI, M.; TASHIRO, K.; TADOKORO. H.; *Macromolecules* 8; 158. **1975**.

LASERNA, J. J.; *Modern Techniques in Raman Spectroscopy*; Toronto; John Wiley & Sons; **1996**.

LEITE, E. R.; MACIEL, A. P.; WEBER, I. T.; LISBOA FILHO, P. N.; LONGO, E.; PAIVA SANTOS, C. O.; ANDRADE, A. V. C.; PASKOCIMAS, C. A.; MANIETTE, Y.; SCHREINER, W. H.; *Adv. Mater.*; 14, 905, **2002**.

LESSIN, P. A.; *Amer. Cer. Soc. Bull*, 168, 1002, **1989**.

LIU, R. S.; WANG, W. N.; CHANG, C. T.; WU, P. T.; *Physica C*, 162-164, 113, **1989**.

MA, K.; PIERRE, A.; *J. Mater. Res.*; 7, 1328, **1992**.

MA, K.; PIERRE, A.; *J. Mater. Res.*; 9, 286, **1994**.

MATHUR, S.; SHEN, H.; LECERF, N.; *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 24, 57-68, **2002**.

McHALE, J.; MYER, G. H.; SALOMON, R. E.; *J. Mater. Res.*; 10, 1, **1995**.

McCREERY, R. L.; *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*; Toronto; Wiley-Interscience; **2000**.

- McHALE, J.; *Molecular Spectroscopy*, Prentice Hall, New Jersey, USA, **1999**.
- McHALE, J.; MYER, G. H.; SALOMON, R. E.; *J. Master. Res.*; 10, 1, **1995**.
- NISHIO, T.; FUJIKI, Y.; *J. Mater. Sci. Lett.*; 12, 394, **1993**.
- NOBRE, M. A. L.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; & VARELA, J. A.; *Mat. Lett.*, 28, 215, **1996**.
- NOZUE, A.; NASU, H.; KAMIYA, K.; TANAKA, K.; *J. Master. Sci.*; 26, 4427, **1991**.
- NUSSENZVEIG, H. M.; *Curso de Física Básica 4*; Rio de Janeiro; Edgard Blücher Ltda; **2002**.
- OMEGA FILTERS INC.; *Raman Spectroscopy, Technical Bulletins*, USA, **1998**.
- PEDERSONS, L. R.; MAUPIN, G. D.; WEBER, W. J.; McREADY, D. J.; STHEFHENS, R. W.; *Mater. Lett.*; 10, 437, **1991**.
- PONTES, F. M.; RANGEL, J. H. G.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J.A.; ARAÚJO, E. B. & EIRAS, J.A.; *Thin Solid Films*, 00, 1, **2000**.
- POZNYAK, S. K.; GOLUBEV, A. L.; *Surf. Sci.*; 454, 396, **2000**
- WANG, X.; YEE S. S.; CAREY, W. P.; *Sensors Actuators, B.*; 25, 454, **1995**.
- RAMBABU, D.; *Japan. J. Appl. Phys.*; 29, 507, **1990**.
- RAO, G. V. R.; NARAYAMA, D.S.S.; VARADARAJU, G. V. N.; Rao and S. VENKADESAN; *J. Alloys & Compounds*, 217, 200, **1995**.
- RINGBOM, A.; in *Complexation in Analytical Chemistry* (Interscience, New York, **1963**.
- ROY, S.; DAS SHARMA, A.; ROY, S. N.; MAITI, H. S.; *J. Mater. Res.*; 8, 2761, **1993**.
- SALA, O.; *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*, Editora Unesp, São Paulo, Brasil, **1995**.
- SALE, F. R.; MAHLOOJCHI, *Ceram. Int.*; 14, 229, **1888**.

SAKKA, S.; *J. Non Cryst. Solids.*; 121, 417, **1990**.

SANTOS, R. E.; “*Investigação sobre formação e estabilidade térmica dos filmes de silicetos de Ni e Ni(Pt) em substratos de Si(100)*”. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação. Campinas-SP, p. 44-47, **2003**.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.; *Princípios de Análise Instrumental*; Toronto; Bookman; **2002**.

SUN, Y. K.; LEE, W. Y.; *Physica C*, 212, 37, **1993**.

TAMPIERI, A.; CELOTTI, G.; RICCIARDIELLO, RUSSO, G.; *Physica C*, 227, 300, **1994**.

TAI, L. W.; Lessing, P. A.; *J. Mater. Res.*; 7, 511, **1992**.

TOMITA, H.; Goto, T.; *Polymer. Sci.* 34, 2277, **1993**.

TOMITA, H.; Goto, T.; *Polymer. Sci.*; 51, 1151, **1994**.

TRISCONE, G.; JUNOD, A.; MULLER, J.; *Physica C* 162-164, 470, **1989**.

VAN DER BIEST, O.; KWARCIK, J.; DIERICKX, D.; DHALLE, M.; BOON, W.; BRUYNSERAEDE, Y.; *Physica C*, 190, 119, **1991**.

VILLA, P. L.; ZANNELLS, S.; OTTOBENNI, V.; RICCA, A.; *J. Less Common Metals*, 150, 299, **1989**.

ZANETTI, S. M.; *Dissertação de mestrado, Universidade Federal de São Carlos, Brasil*, **1997**.

ZHUANG, H.; KOZUKA, H.; YOKO, T.; SAKKA, S.; *Japan. J. Appl. Phys.* 29, L1107, **1990**.

WATSON, J.; IHOKURA, K.; *MRS Bull.*; 24, 14, **1999**.