



( I O ) INSTITUTO NACIONAL  
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL  
PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* PT 90794 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 5)  
C01G023/00 A

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i> 1989.06.09	(73) <i>Titular(es):</i> SOLVAY & CIE. 33 RUE PRINCE ALBERT B-1050 BRUXELLES BE
(30) <i>Prioridade:</i> 1988.06.13 BE 8800674	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1989.12.29	(72) <i>Inventor(es):</i> HENRI WAUTIER BE LUC LEROT BE
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 04/94 1994.04.19	(74) <i>Mandatário(s):</i> JOSÉ ALEXANDRE BOURBON LANCASTRE BOBONE RUA ALMEIDA E SOUSA 43 1350 LISBOA PT
(54) <i>Epígrafe:</i> PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE CRISTAIS DE TITANATO DE BÁRIO E/OU DE ESTRONCIO	
(57) <i>Resumo:</i>	

[Fig.]

90794

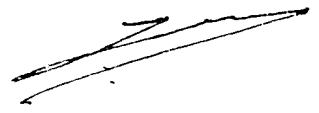
Descrição referente à patente de invenção de SOLVAY & CIE. (Société Anonyme), belga, industrial e comercial, com sede em 33, Rue du Prince Albert, B-1050 Bruxelles, Bélgica, para:

"PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE CRISTAIS DE TITANATO DE BÁRIO E/OU DE ESTRÔNCIO"

A invenção tem como objecto um processo para a fabricação de cristais de titanato de bário e/ou de estrôncio, assim como cristais de titanato de bário e/ou de estrôncio de morfologia nova.

Os pós formados por cristais de titanato de bário ou de estrôncio têm aplicação em diversos domínios da técnica, nomeadamente na indústria de cerâmica e para a fabricação de componentes electrónicos. Nestas aplicações têm-se investigado geralmente pós finamente divididos, formados por cristais regulares de dimensões inferiores ao micron e que se prestam bem para as técnicas de conformação e sinterização.

Na patente US-A-3 647 364 (United States of America - Secretary of the Air Force) descreve-se um processo para fabricar cristais de titanato de bário ou de estrôncio segundo o qual se dissolve um alcoolato de titânio e um alcoolato de bário ou de estrôncio num dissolvente orgânico apropriado, e se trata

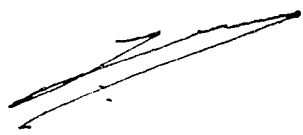


a solução orgânica resultante com água, em condições reguladas para cohidrolisar os alcoolatos e precipitar o óxido de titânio e o óxido de bário ou de estrôncio no estado de um pó amorfo finamente dividido. Este é depois submetido a um tratamento de calcinação a uma temperatura de pelo menos 700°C, para cristalizar o titanato de bário ou de estrôncio. Em geral os pós de cristais de titanato de bário ou de estrôncio obtidos com recurso a este processo conhecido comportam aglomerados, o que é prejudicial para as operações ulteriores de sinterização.

A invenção remedeia este inconveniente fornecendo um processo novo que permite obter cristais de titanato de bário e/ou de estrôncio no estado de pós finamente divididos, praticamente isentos de aglomerados.

A invenção refere-se por consequência a um processo para a fabricação de cristais de titanato de bário e/ou de estrôncio, compreendendo uma coprecipitação do óxido de titânio e do óxido de bário e/ou de estrôncio no estado de um pó amorfo, e um aquecimento do pó amorfo a uma temperatura superior a 400°C; segundo a invenção o processo caracteriza-se pelo facto de, durante a coprecipitação, se hidrolisar um alcoolato de titânio na presença de um composto de bário e/ou de estrôncio seleccionado entre os óxidos, hidróxidos e alcoolatos, e de um composto orgânico ácido contendo mais de 6 átomos de carbono na molécula, e pelo facto de, durante o aquecimento do pó amorfo, se fragmentarem as partículas que o constituem destilando o composto orgânico ácido numa corrente gasosa que se faz circular em contacto com o pó, compreendendo a referida corrente gasosa um gás escolhido entre o vapor de água, o amoníaco e o dióxido de carbono, e estando isento de oxigénio.

No processo de acordo com a invenção a coprecipitação consiste numa precipitação simultânea do óxido de titânio



e do óxido de bário e/ou de estrôncio.

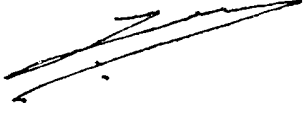
O pó amorfo é um pó formado por partículas sólidas não cristalizadas (isto é, um vidro apresentando propriedades isotropas) de óxidos metálicos mistos de titânio e de bário e/ou de estrôncio. Os metálicos mistos de titânio são, por definição, uma solução sólida, isto é, uma mistura homogênea ao nível molecular ou iônico.

O aquecimento do pó tem por função provocar a cristalização nos óxidos mistos de titânio e de bário e/ou de estrôncio. Deve ser realizada por conseguinte a uma temperatura superior a 400°C, em condições que podem ser definidas por um trabalho de rotina no laboratório. A temperatura do pó deve manter-se abaixo de 1000°C para evitar uma sinterização.

De acordo com a invenção, para coprecipitar o óxido de titânio e o óxido de bário e/ou o óxido de estrôncio hidroliza-se um alcoolato de titânio na presença de um composto de bário e/ou de estrôncio que é um óxido, um hidróxido ou um alcoolato de bário e/ou de estrôncio.

No processo de acordo com a invenção um alcoolato metálico é qualquer composto no qual um metal está ligado por intermédio de um átomo de oxigênio a um grupo hidrocarboneto, tal como um grupo aromático ou um grupo alifático de cadeia linear ou cíclica, saturado ou insaturado, não substituído ou substituído parcial ou totalmente. Os alcoolatos metálicos com grupos alifáticos são os preferidos; os que possuem grupos alifáticos saturados não substituídos são preferidos, tais como por exemplo os grupos metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo e isobutilo.

A hidrólise dos alcoolatos metálicos é uma técnica bem conhecida para a produção de pós de óxidos metálicos



(Better Ceramics Through Chemistry - Materials Research Society Symposia Proceedings - Vol. 32 - 1984 - Elsevier Science Publishing Co., Inc. - BRUCE FEGLEY et al. : "Synthesis, characterization and processing of monosized ceramic powders", páginas 187 a 197; patente US-A-4 543 341). No processo de acordo com a invenção a hidrólise tem por função decompor o alcoolato de titânio e, consoante os casos, o alcoolato de bário e/ou de estrôncio. É realizada na presença de um composto orgânico ácido contendo mais do que 6 átomos de carbono na molécula.

Designa-se por composto orgânico ácido um ácido orgânico ou um derivado de um ácido orgânico. O derivado do ácido orgânico pode ter um carácter ácido ou ser desprovido de carácter ácido, sendo então por exemplo uma substância neutra. São particularmente recomendados os ácidos carboxílicos saturados ou insaturados e os seus derivados. É conveniente escolher ácidos ou derivados de ácidos contendo mais do que 6 átomos de carbono na sua molécula. Os ácidos carboxílicos que se revelaram particularmente vantajosos são os que contêm pelo menos 8 átomos de carbono na sua molécula, tais como os ácidos octanoico, láurico, palmítico, isopalmítico, oleico e esteárico. São preferidos os ácidos carboxílicos compreendendo mais do que 10 átomos de carbono na sua molécula. São exemplos de derivados de ácidos orgânicos utilizáveis no processo de acordo com a invenção os anidridos, os ésteres e os sais destes ácidos.

Observou-se que o composto orgânico ácido age sobre a morfologia do pó amorfo de óxidos metálicos mistos obtidos na sequência da hidrólise, inibindo a aglomeração das partículas que formam o pó e conferindo-lhes um perfil esférico. Como regra geral deve ser utilizado em quantidade suficiente para que a sua acção se manifeste sobre a morfologia do pó, evitando todavia ultrapassar um limiar acima do qual a sua acção sobre a qualidade do pó poderia ser negativa. Na prática

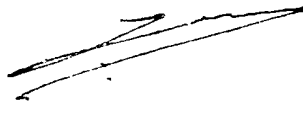
~~SECRET~~

a quantidade óptima do composto orgânico ácido que convém incorporar depende de numerosos parâmetros, entre os quais figuram nomeadamente o composto orgânico ácido seleccionado (principalmente o comprimento da sua cadeia de carbono) assim como as condições operatórias, e deve ser determinado para cada caso particular em função da qualidade pretendida para a morfologia do pó amorfo. Em geral recomenda-se utilizar uma massa do composto orgânico ácido compreendida entre 20 e 200 g por mole de titanato de bário e/ou de estrôncio a produzir. As quantidades compreendidas entre 50 e 150 g são as preferidas, no caso de o composto orgânico ácido ser escolhido entre os ácidos carboxílicos.

A hidrólise pode ser realizada no ar ambiente. Todavia, para evitar uma decomposição incontrolada do alcoolato de titânio e, consoante o caso, do alcoolato de bário e/ou de estrôncio, é conveniente que a hidrólise seja efectuada numa atmosfera gasosa isenta de humidade. É por outro lado recomendado evitar-se a presença de dióxido de carbono na atmosfera gasosa, nos casos da hidrólise ser realizada na presença de óxido ou hidróxido de bário ou de estrôncio, para evitar uma carbonatação deste composto. O ar seco desidratado e decarbonatado, o azoto e o argon são exemplos de atmosferas utilizáveis no processo de acordo com a invenção.

Em princípio a temperatura e a pressão não são críticas. Em geral, na maioria dos casos, pode-se trabalhar à temperatura ambiente e à pressão atmosférica normal.

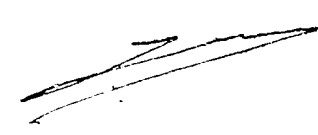
Na realização do processo de acordo com a invenção a hidrólise é regulada de forma a precipitar os óxidos mistos no estado de um pó, sem formar um gel. Para este efeito recomenda-se realizar uma mistura homogénea do alcoolato de titânio, do composto de bário e/ou de estrôncio, da água e do



composto orgânico ácido, o mais rapidamente possível, antes que se inicie a nucleação. Para este efeito, numa forma de realização preferida do processo de acordo com a invenção, o alcoolato de titânio, o composto de bário e/ou de estrôncio e a água são utilizados no estado de soluções orgânicas. Consoante os casos é conveniente que o dissolvente orgânico do alcoolato seja anidro. Convém por outro lado evitar a presença de partículas sólidas nas soluções orgânicas. Podem-se utilizar dissolventes orgânicos idênticos ou diferentes para o alcoolato de titânio, o composto de bário e/ou de estrôncio e a água. No caso de dissolventes orgânicos diferentes é conveniente geralmente que estes sejam miscíveis. Os alcoóis e os seus derivados são convenientes para o efeito, nomeadamente o metanol, o etanol, o n-propanol, o isopropanol, o n-butanol e o isobutanol. A relação de diluição óptima do alcoolato de titânio, do composto de bário e/ou de estrôncio e da água nos seus dissolventes orgânicos respectivos dependem de diversos factores, nomeadamente do alcoolato de titânio e do composto de bário e/ou de estrôncio utilizados, da quantidade e da natureza do composto orgânico ácido escolhido, da temperatura de trabalho e da qualidade pretendida para o pó amorfo. Devem ser determinados em cada caso particular por um trabalho de rotina no laboratório. Por exemplo, pode-se com vantagem utilizar soluções alcoólicas cujos teores respectivos em alcoolato de titânio e no composto de bário e/ou de estrôncio não exceda 5 moles por litro e estão de preferência compreendidas entre 0,02 e 0,5 moles por litro.

São possíveis diversos modos operatórios para realizar a hidrólise.

Segundo um primeiro modo operatório introduzem-se, separada mas simultaneamente, numa câmara de reacção, o composto orgânico ácido assim como soluções, num dissolvente orgânico, do alcoolato de titânio, do composto de bário e/ou de estrôncio



e água.

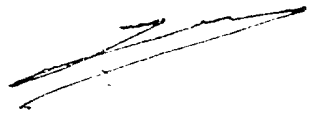
Segundo um segundo modo operatório, que é preferido, escolhe-se o hidróxido ou o óxido de bário e/ou de estrôncio, realiza-se uma pré-mistura homogênea do referido hidróxido ou óxido com a água num dissolvente orgânico comum, por exemplo um álcool, adiciona-se o composto orgânico ácido ao alcoolato de titânio e depois reúnem-se num só o conjunto dos reagentes.

Em cada um destes modos operatórios pode-se trabalhar da forma exposta no pedido de patente GB-A-2 168 334.

Numa variante vantajosa do segundo modo operatório que se acaba de descrever põe-se em solução um hidróxido de bário e/ou de estrôncio hidratado num dissolvente orgânico, constituindo a água de hidratação do hidróxido uma parte pelo menos da água necessária à reacção de hidrólise. É preferível seleccionar um hidróxido hidratado cuja taxa de hidratação seja suficiente para proporcionar a totalidade da água necessária à hidrólise do alcoolato de titânio.

Particularidades e pormenores complementares referentes à hidrólise estão expostos nos pedidos de patente belgas 087.00311 e francês 87.09116 (SOLVAY & Cie).

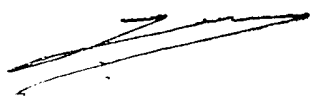
Na sequência da reacção de hidrólise obtém-se um pó de partículas finas constituído por uma mistura complexa de óxidos mistos de titânio e de bário e/ou de estrôncio no estado amorfo, mais ou menos hidratado, e resíduos orgânicos. O pó é formado essencialmente por partículas geralmente esféricas, apresentando um diâmetro que não excede 5 microns, geralmente compreendidos entre 0,05 e 2 microns. Os resíduos orgânicos presentes no pó amorfo compreendem o composto orgânico ácido, que se encontra ligado quimicamente aos óxidos mistos e, consoan



te os casos, os dissolventes orgânicos que foram utilizados para a hidrólise.

O pó pode eventualmente sofrer uma secagem para eliminar a água e os dissolventes orgânicos que ela contém. Consoante os casos, a secagem deve ser realizada em atmosfera controlada, isenta de oxigênio, e a uma temperatura inferior à temperatura de ebulição do composto orgânico ácido. Na prática é realizada sob atmosfera inerte (por exemplo azoto ou argon) a uma temperatura inferior a 200°C, de preferência não excedendo 100°C.

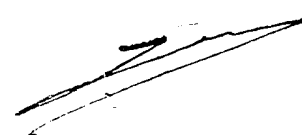
Depois da hidrólise e, se fôr o caso, também da secagem, submete-se o pó amorfo a um aquecimento numa câmara de cristalização, em condições controladas para cristalizar o titanato de bário e/ou de estrôncio. De acordo com a invenção, durante o aquecimento fragmentam-se as partículas do pó amorfo por meio de um processo operativo particular que consiste em fazer circular, em contacto com o pó, uma corrente gasosa apropriada para destilar e arrastar, neste, o composto orgânico ácido presente no pó. Para esse efeito a corrente gasosa deve compreender um gás escolhido entre o vapor de água, o amoníaco e o dióxido de carbono e deve encontrar-se a uma temperatura suficiente para destilar o composto orgânico ácido, nas condições de pressão utilizadas. Assiste-se então a uma fragmentação das partículas geralmente esféricas do pó amorfo, sob o efeito da destilação do composto orgânico ácido e do seu arrastamento pela corrente gasosa. É imperativo que a corrente gasosa não contenha oxigênio nem outro gás oxidante. Pode eventualmente conter um gás inerte que não reaja com o composto orgânico ácido e com os óxidos mistos que formam o pó, por exemplo azoto ou argon. Na prática o seu teor em vapor de água, em amoníaco e/ou em dióxido de carbono deve ser suficiente para obter a fragmentação das partículas. O teor óptimo dependerá de diversos



parâmetros entre os quais figuram a dimensão das partículas do pó amorfo, a natureza e a quantidade do composto ácido utilizado na fase de hidrólise, a tecnologia da câmara de cristalização, a temperatura e a pressão que reinam nesta, o débito, a temperatura e a pressão da corrente gasosa. Deve ser determinada em cada caso particular por um trabalho de rotina do laboratório. Na prática revelaram-se bastante convenientes teores de pelo menos 50% em volume, de preferência superiores a 70%. O vapor de água é preferido por considerações de facilidade de execução e constitui então, de preferência, a totalidade da corrente gasosa.

A temperatura da corrente gasosa é crítica. Deve ser pelo menos suficiente para provocar uma ebulição do composto orgânico ácido. Por outro lado vai influenciar a energia da fragmentação e, como consequência, a dimensão média dos fragmentos de partículas formadas. Depende então das dimensões pretendidas para os cristais de titanato de bário e/ou de estrôncio, assim como das dimensões das partículas esféricas do pó amorfo, do composto orgânico ácido utilizado, da composição da corrente gasosa, nomeadamente a sua concentração em vapor de água, em amoníaco e/ou em dióxido de carbono, e da pressão que reina no reactor. Pode ser facilmente determinada por um trabalho de rotina do laboratório. Convém todavia evitar uma temperatura excessiva que teria como efeito degradar e reticular o composto orgânico ácido antes da sua eliminação do pó. A temperatura óptima da corrente gasosa deve ser então determinada em cada caso particular por um trabalho de rotina laboratorial. Em geral fixa-se a temperatura da corrente gasosa entre 350 e 700°C, sendo preferidas temperaturas compreendidas entre 400 e 600°C.

O tratamento do pó amorfo com a corrente gasosa é efectuado de preferência desde o início do aquecimento, e é prosseguido por tempo suficiente para se obter uma fragmentação



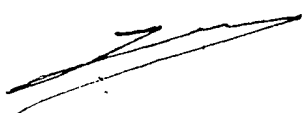
das partículas do pó. Na prática pode ser interrompido desde que se tenha obtido um grau de fragmentação compatível com a granulometria pretendida para os cristais de titanato de bário e/ou de estrôncio. Não é pois indispensável prosseguir o tratamento com a corrente gasosa até que a totalidade do composto orgânico ácido tenha sido extraída do pó. De um modo geral pode-se, por exemplo, prosseguir o tratamento com a corrente gasosa até que se tenha eliminado do pó mais de 80% (de preferência pelo menos 90%) da quantidade ponderal do composto orgânico ácido inicialmente presente. O tratamento com a corrente gasosa pode ser facilmente controlado por uma medida de concentração em matéria orgânica na corrente gasosa recolhida a juzante da câmara de cristalização.

Durante o tratamento com a corrente gasosa as partículas que formam o pó amorfo quebram-se em fragmentos e, simultaneamente, cristaliza o titanato de bário e/ou de estrôncio. Depois do tratamento com a corrente gasosa pode acontecer que uma parte dos fragmentos de titanato de bário e/ou de estrôncio esteja ainda no estado amorfo e pode então revelar-se conveniente, segundo uma forma de realização particular do processo de acordo com a invenção, prosseguir o aquecimento nas condições de temperatura e de pressão compatíveis, com uma cristalização. Nesta forma de realização do processo de acordo com a invenção a fase de aquecimento que se segue ao tratamento com a corrente gasosa deve ser realizada abaixo da temperatura de sinterização do pó. Na prática recomenda-se então realizar esta fase de aquecimento a uma temperatura inferior a 1000°C, por exemplo entre 600 e 800°C. Recomenda-se também trabalhar na ausência de humidade. A referida fase de aquecimento é prosseguida de preferência até que a totalidade do titanato de bário e/ou de estrôncio do pó tenha cristalizado.

Numa forma de realização vantajosa do processo de

acordo com a invenção a fase de aquecimento referida, que se segue ao tratamento com a corrente gasosa, é realizada por meio de um gás oxidante isento de humidade, que se faz circular em contacto com o pó. Nesta forma de realização do processo o gás oxidante é um gás contendo oxigénio que tem por função queimar os eventuais resíduos carbonosos presentes no pó e resultantes de uma pirólise parcial do composto orgânico ácido durante o tratamento com a corrente gasosa contendo o vapor de água, o amoníaco, e/ou o dióxido de carbono. O ar seco é conveniente para o efeito. Nesta forma de realização vantajosa do processo de acordo com a invenção a duração do tratamento do pó com o gás oxidante é determinada em função nomeadamente do débito do gás oxidante, do seu teor em oxigénio, da sua temperatura, da quantidade de resíduos carbonosos presentes no pó depois do tratamento com a corrente gasosa contendo vapor de água, amoníaco e/ou dióxido de carbono, assim como do teor residual aceitável em resíduos carbonosos entre os cristais a produzir. Não é então indispensável prosseguir o tratamento com o gás oxidante até que o pó esteja totalmente isento de resíduos carbonosos. De um modo geral pode-se, por exemplo, cessar o tratamento com o gás oxidante desde que se tenha extraído do pó mais de 80% (de preferência pelo menos 90%) da quantidade ponderal de resíduos carbonosos que estão aí presentes depois do tratamento com a corrente gasosa contendo vapor de água, amoníaco e/ou dióxido de carbono. O tratamento com o gás oxidante pode ser facilmente controlado por uma medida das concentrações em dióxido de carbono no gás oxidante, respectivamente a montante e a jusante da câmara de cristalização.

No processo de acordo com a invenção o tratamento do pó com a corrente gasosa contendo vapor de água, amoníaco e/ou dióxido de carbono e, segundo os casos, o tratamento com o gás oxidante podem ser executados em todas as câmaras de cristalização adaptadas para se pôr em contacto um gás com um pó.



Podem ser realizadas, por exemplo, num reactor de leito fixo ou de leito fluidizado, ou numa câmara tubular, horizontal ou oblíqua, submetida a uma rotação em torno do seu eixo.


Na sequência do processo de acordo com a invenção obtém-se um pó finamente dividido de cristais de titanato de bário e/ou de estrôncio, de dimensões geralmente inferiores ao micron e apresentando um perfil anguloso.

A invenção refere-se pois, também, como produto novo, a cristais de titanato de bário e/ou de estrôncio do tipo dos obtidos por meio do processo de acordo com a invenção, que se caracterizam pelas dimensões inferiores ao micron e por uma morfologia angulosa irregular.

Os cristais de titanato de bário e/ou de estrôncio de acordo com a invenção têm aplicação na produção de materiais cerâmicos que, por definição, são materiais inorgânicos não metálicos, cuja realização a partir de um pó requer tratamentos a alta temperatura, tais como tratamentos de fusão ou de sinterização (P. William Lee - "Ceramics" - 1961 - Reinhold Publishing Corp. - pág. 1; Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology - Third edition - Volume 5 - 1979, John Wiley & Sons, USA - págs. 234 a 236; "Ceramics, scope"). Têm também aplicações interessantes na produção de materiais compósitos para a indústria electrónica, nomeadamente dos semi-condutores.

Os exemplos cuja descrição se seguirá servem para ilustrar a invenção. Estes exemplos são elaborados com referência às figuras 1 a 4 dos desenhos anexos.

A figura 1 mostra, em alçado, um aparelho laboratorial utilizado para a execução do processo de acordo com a invenção;

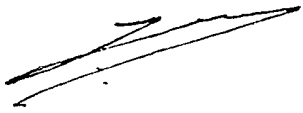


A figura 2 é uma reprodução fotográfica de um pó amorfo de óxidos mistos de titânio e de bário, obtido depois da fase de hidrólise do processo de acordo com a invenção, sendo o pó observado ao microscópio de transmissão electrónica, com um aumento 20 000 vezes;

A figura 3 é uma reprodução fotográfica de um pó de cristais de titanato de bário de acordo com a invenção, obtidos por cristalização do pó da figura 1 e observados ao microscópio de transmissão electrónica com a ampliação 20 000 vezes.

A figura 4 mostra o pó da figura 3 com a ampliação 40 000 vezes.

Para cada um dos ensaios cuja descrição se segue preparou-se primeiro um pó amorfo de óxidos mistos de titânio e de bário. Para o efeito prepararam-se separadamente, sob atmosfera de azoto anidro, por um lado uma solução de 0,2 moles de n-propóxido de titânio em n-propanol a 25°C, e por outro lado uma solução de 0,065 moles de hidróxido de bário monohidratado numa mistura de metanol e n-propanol ( na relação de um volume de metanol para dois volumes de propanol ) a 25°C. Retiraram-se 65 ml da solução de n-propóxido de titânio, adicionaram-se-lhe 2,85 ml de ácido oleico e 57,15 ml de n-propanol, introduziu-se depois a mistura resultante numa câmara de reacção mantida sob atmosfera de azoto anidro onde foi aquecido a 60°C. Em seguida adicionou-se-lhe de uma só vez 200 ml da solução de hidróxido de bário hidratado, a 25°C. A temperatura do meio reactivo da câmara de reacção estabilizou em cerca de 45°C. Realizou-se na câmara uma agitação intensa para obter rapidamente uma mistura reactiva homogénea antes que começasse uma nucleação. Submeteu-se depois a mistura a uma maturação de duas horas sob agitação moderada a 60°C. Depois da maturação submeteu-se a mistura reactiva a uma centrifugação e recolheu-se um pó amorfo de óxidos



mistos de titânio e de bário que se lavou com álcool e se secou depois numa corrente de azoto à temperatura ambiente.

O pó amorfo obtido após a secagem era formado por partículas esféricas. Está representado na figura 2.

Retiraram-se 10 amostras do pó amorfo obtido assim e submeteram-se respectivamente aos 10 ensaios que constituem o objecto dos exemplos de 1 a 10 descritos abaixo.

Para a execução destes ensaios utilizou-se o cristalizador de laboratório esquematizado na figura 1. Este compreende uma câmara vertical cilíndrica em quartzo 1, munida perto do fundo de um suporte poroso de vidro sinterizado 2, destinado a receber uma amostra do pó. No fundo da câmara 1 desemboca a extremidade de uma serpentina 3, igualmente de quartzo, enrolada em torno da câmara 1. Na sua extremidade superior a serpentina comunica com duas condutas 4 e 5 para a admissão de gás ou de líquidos.


Uma rolha removível em quartzo 6 serve para fechar a câmara 1. É dotada de uma conduta 7 que põe a câmara 1 em comunicação com o ambiente, e de uma bainha 8 que serve para alojar um termopar.

Durante os ensaios o cristalizador, carregado com a amostra de pó no suporte 2, é colocado numa estufa que se submete a um programa térmico definido em cada exemplo.

### Primeira série de ensaios (de acordo com a invenção)

#### Exemplo 1

Utilizou-se uma amostra de 10 gramas do pó amorfo colocada na câmara 1 e introduziu-se nesta azoto anidro à pres-



são atmosférica através da conduta 4, à razão de 100 ml/mn, para purgar a câmara 1 do ar que ela continha. Em seguida submeteu-se o pó a um tratamento térmico em três fases.

Numa primeira fase aqueceu-se a estufa para atingir progressivamente a temperatura de 450°C na câmara 1 que, em seguida, foi mantida duas horas a esta temperatura.

Numa segunda fase prosseguiu-se o aquecimento da estufa, para fazer subir progressivamente a temperatura na câmara 1 até 700°C, e manteve-se esta última temperatura durante quatro horas.

Numa terceira fase cessou-se o aquecimento da estufa e deixou-se a amostra arrefecer nela progressivamente até à temperatura ambiente.

No decurso da primeira fase manteve-se permanentemente o débito de azoto e misturou-se-lhe, através da conduta 5, água líquida à razão de 15 ml/hora, desde que a temperatura na estufa tivesse atingido 180°C. Durante a sua circulação na serpentina 3 a água vaporiza-se rapidamente, de modo que a corrente gasosa admitida na base do suporte poroso 2 continha cerca de 5% em volume de vapor de água. Na sequência da primeira fase do processo cessou-se a alimentação do azoto e da água e substituiu-se esta por uma corrente de ar seco à pressão atmosférica, à razão de 100 ml/minuto. Manteve-se esta corrente de ar durante toda a segunda fase e depois interrompeu-se.

As condições do ensaio estão reproduzidas no quadro 1 abaixo.

	PRIMEIRA FASE	SEGUNDA FASE
Corrente gasosa	azoto + vapor de água	ar seco
Temperatura (°C)	450	700
Duração (horas)	2	4

Na sequência do ensaio retirou-se a amostra da câmara de cristalização 1. A sua massa era igual a 4,9 g e revelou-se ser constituída por cristais de titanato de bário. A análise granulométrica por laser revelou que 100 % da massa do pó era formada por partículas individuais de dimensões inferiores ao micron.

A amostra está representada nas figuras 3 e 4.

#### Exemplo 2

Repetiu-se o ensaio do exemplo 1 adoptando as condições operatórias mencionadas no quadro 2 abaixo.

#### Quadro 2

	PRIMEIRA FASE	SEGUNDA FASE
Corrente gasosa	azoto + vapor de água	ar seco
Temperatura (°C)	450	800
Duração (horas)	2	4

A amostra retirada do cristalizador depois do ensaio tinha uma massa de 4,8 g. Era igualmente formada por um

pó de cristais de titanato de bário no qual todas as partículas eram de dimensões inferiores ao micron.

### Exemplo 3

Repetiram-se todas as condições operatórias do ensaio do exemplo 2, com a única exceção de a corrente de azoto ter sido interrompida no momento da admissão do vapor de água. O quadro 3 abaixo resume as condições operatórias do ensaio.

### Quadro 3

	PRIMEIRA FASE	SEGUNDA FASE
Corrente gasosa	vapor de água	ar seco
Temperatura (°C)	450	800
Duração (horas)	2	4

A amostra que foi recolhida no fim do tratamento era praticamente idêntica à obtida no ensaio do exemplo 2.

### Exemplo 4

Repetiu-se o ensaio do exemplo 1 introduzindo-lhe as modificações seguintes:

- massa do pó amorfo utilizada : 10,4 g;
- corrente gasosa na primeira fase : uma mistura de azoto, de vapor de água e de amoníaco obtida introduzindo o azoto (50 ml/mn) através da conduta 4 e uma solução aquosa compreendendo um mole de amoníaco por litro, à razão de 14 ml/hora através da conduta 5;
- temperatura da primeira fase : 450°C, durante quatro horas;

- temperatura da segunda fase : 750°C, durante três horas.

O pó recolhido no termo do ensaio pesava 5 gramas. Revelou-se ser formado por cristais de titanato de bário de dimensões inferiores ao micron.

#### Exemplo 5

Trabalhou-se como no exemplo 1 mas substituindo uma corrente de dióxido de carbono seco (100 ml/mn) por azoto, desde o início do ensaio até ao fim da primeira fase. A corrente gasosa na câmara 1 durante a primeira fase consistia em apenas dióxido de carbono.

As condições operatórias estão mencionadas no quadro 4.


#### Quadro 4

	PRIMEIRA FASE	SEGUNDA FASE
Corrente gasosa	CO <sub>2</sub>	ar seco
Temperatura (°C)	450	800
Duração (horas)	2	4

Depois do ensaio recuperaram-se 4,7 gramas do pó da câmara 1. O pó era constituído por cristais de titanato de bário que eram todos de dimensões inferiores ao micron.

#### Exemplo 6

Repetiu-se o ensaio do exemplo 5 introduzindo

  
- água líquida (9 ml/h) na conduta 5 durante toda a duração da 1ª fase. Por outro lado adoptaram-se as seguintes condições operatórias :

Temperatura da 1ª fase : 500°C, durante 5 horas;

Temperatura da 2ª fase : 650°C, durante 20 horas.

No termo do ensaio recolheram-se 5 g de um pó formado essencialmente por cristais de titanato de bário tendo todos dimensões inferiores ao micron.

#### Exemplo 7

Repetiu-se o ensaio do exemplo 1 adoptando as condições operatórias seguintes:

- corrente gasosa introduzida na serpentina 3 e na câmara de cristalização 1 durante a 1ª fase : mistura de azoto (50 ml/min) e de amoníaco (50 ml/min);
- temperatura durante a 1ª fase : 450°C, durante 2 horas;
- temperatura durante a 2ª fase : 700°C, durante 4 horas.

No termo do ensaio recolheram-se 4,9 g de pó.

Este era formado por cristais de titanato de bário que eram todos de dimensões inferiores ao micron.

#### Segunda série de ensaios (ensaios de referência)

Nos ensaios dos exemplos seguintes omitiu-se voluntariamente a aplicação de uma ou várias das condições operatórias do processo de acordo com a invenção.

### Exemplo 8

Trabalhou-se como exposto no exemplo 1 mas omitiu-se a introdução de vapor de água na câmara de cristalização 1 durante a 1ª fase do processo.

As condições operatórias estão resumidas no quadro 5.

### Quadro 5

	PRIMEIRA FASE	SEGUNDA FASE
Corrente gasosa	azoto (100 ml/min)	ar seco (100 ml/min)
Temperatura (°C)	450	700
Duração (horas)	2	4

No termo do ensaio recuperaram-se 4,9 g de pó de cristais de titanato de bário. Uma análise granulométrica pela técnica do laser revelou a distribuição granulométrica seguinte:

DIÂMETRO MÉDIO (d)	FRACÇÃO PONDERAL
$d \leq 64$ microns	100 %
$d \leq 50$ microns	95 %
$d \leq 1$ micron	70 %

### Exemplo 9

Reproduziram-se todas as condições do ensaio do exemplo 8 com a única excepção de o azoto ter sido substituído por ar seco durante a 1ª fase.

A análise granulométrica por laser revelou a distribuição granulométrica seguinte:

DIÂMETRO MÉDIO (d)	FRACÇÃO PONDERAL
$d \leq 64$ microns	100 %
$d \leq 35$ microns	95 %
$d \leq 3$ microns	50 %
$d \leq 1$ micron	35 %


### Exemplo 10

Neste ensaio utilizou-se na 1ª fase uma corrente gasosa constituída por uma mistura de ar e vapor de água. Para o efeito introduziu-se ar seco pela conduta 4 (167 ml/min.) e água líquida pela conduta 5 (9 ml/min.). A 2ª fase foi realizada sob uma corrente de ar seco, como no exemplo 8. Por outro lado aplicaram-se as seguintes condições operatórias:

temperatura durante a 1ª fase : 500°C, durante 4 horas;

temperatura durante a 2ª fase : 775°C, durante 3 horas.

No termo do ensaio recolheram-se 4,9 g de um pó formado por titanato de bário que apresentava a seguinte análise granulométrica:



DIÂMETRO MÉDIO (d)	FRACÇÃO PONDERAL
$d \leq 64$ microns	100 %
$d \leq 60$ microns	95 %
$d \leq 1$ micron	63 %

Uma comparação dos resultados dos exemplos 1 a 7 (de acordo com a invenção) com os dos exemplos 8 a 10, mostra que a omissão de uma ou várias das condições do processo de acordo com a invenção conduziu a uma formação de aglomerados de cristais.

~~SECRET~~

R E I V I N D I C A Ç Õ E S  
= = = = =

- 1ª -

Processo para a fabricação de cristais de titanato de bário e/ou de estrôncio, compreendendo uma coprecipitação do óxido de titânio e do óxido de bário e/ou de estrôncio no estado de um pó amorfo, e um aquecimento de pó amorfo a uma temperatura superior a 400°C, caracterizado pelo facto de, durante a coprecipitação, se hidrolizar um alcoolato de titânio na presença de um composto de bário e/ou de estrôncio escolhido entre os óxidos, os hidróxidos e os alcoolatos, e de um composto orgânico ácido contendo mais do que 6 átomos de carbono na sua molécula, e pelo facto de durante o aquecimento do pó amorfo, se fragmentarem as partículas que o constituem destilando-se o composto orgânico ácido numa corrente gasosa que se faz circular em contacto com o pó, compreendendo a referida corrente gasosa um gás escolhido entre o vapor de água, o amoníaco e o dióxido de carbono e estando isento de oxigénio.


- 2ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1 caracterizado pelo facto de o composto orgânico ácido ser escolhido entre os ácidos carboxílicos contendo pelo menos 8 átomos de carbono na sua molécula.

- 3ª -

Processo de acordo com as reivindicações 1 ou 2

- 23 -



caracterizado pelo facto de o composto orgânico ácido ser introduzido numa quantidade compreendida entre 20 e 200 g por mole de titanato de bário e/ou de estrôncio, e o vapor de água, o amoníaco e/ou o dióxido de carbono serem utilizados numa quantidade pelo menos igual a 50 % em volume na corrente gasosa.

- 4ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 3 caracterizado pelo facto de se fixar a temperatura da corrente gasosa entre 350 e 700°C.

- 5ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 4 caracterizado pelo facto de, depois de se ter destilado o composto orgânico ácido, se fazer circular em contacto com o pó um gás oxidante isento de humidade.

- 6ª -

Processo de acordo com a reivindicação 5 caracterizado pelo facto de o gás oxidante ser ar seco.

- 7ª -

Processo de acordo com as reivindicações 5 ou 6 caracterizado pelo facto de a corrente gasosa ser utilizada a uma temperatura compreendida entre 400 e 600°C, e o gás oxidante ser utilizado a uma temperatura compreendida entre 600 e 800°C.

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 5 a 7 caracterizado pelo facto de se fazer circular a corrente gasosa em contacto com o pó amorfo até à eliminação de mais do que 80 % da quantidade ponderal do composto orgânico ácido inicialmente presente no pó, e se fazer em seguida circular o gás oxidante em contacto com o pó até à eliminação de mais do que 80 % da quantidade ponderal de resíduos carbonosos presentes no pó depois do tratamento com a corrente gasosa.

Foram inventores Luc Lerot, belga, doutor em ciências químicas, residente em Avenue du Centaure, 31, B-1200 Bruxelles, Bélgica; e Henri Wautier, belga, doutor em ciências químicas, residente em Rue Louis Catala, 19, B-7490 Braine-Le-Comte, Bélgica.

A requerente declara que o primeiro pedido desta patente foi apresentado na Bélgica, em 13 de Junho de 1988, sob o nº. 08800674.

Lisboa, 9 de Junho de 1989.

O AGENTE OFICIAL

DE. J. ALEXANDRE BORONE  
Agente Oficial da Propriedade Industrial

R E S U M O

"PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE CRISTAIS DE  
TITANATO DE BÁRIO E/OU DE ESTRÔNCIO"

Precipita-se um pó amorfo de óxido de titânio e de óxido de bário e/ou de estrôncio por hidrólise do alcoolato de titanato na presença do óxido, hidróxido ou alcoolato de bário ou de estrôncio, e de um composto orgânico ácido contendo mais do que 6 átomos de carbono, e aquece-se o pó amorfo tratando-o simultaneamente com uma corrente gasosa contendo vapor de água, amoníaco e dióxido de carbono para cristalizar o titanato de bário ou de estrôncio e destilar o composto orgânico ácido. Os cristais de titanato de bário ou de estrôncio são de dimensões inferiores ao micron e de morfologia angulosa irregular.

FIG. 4



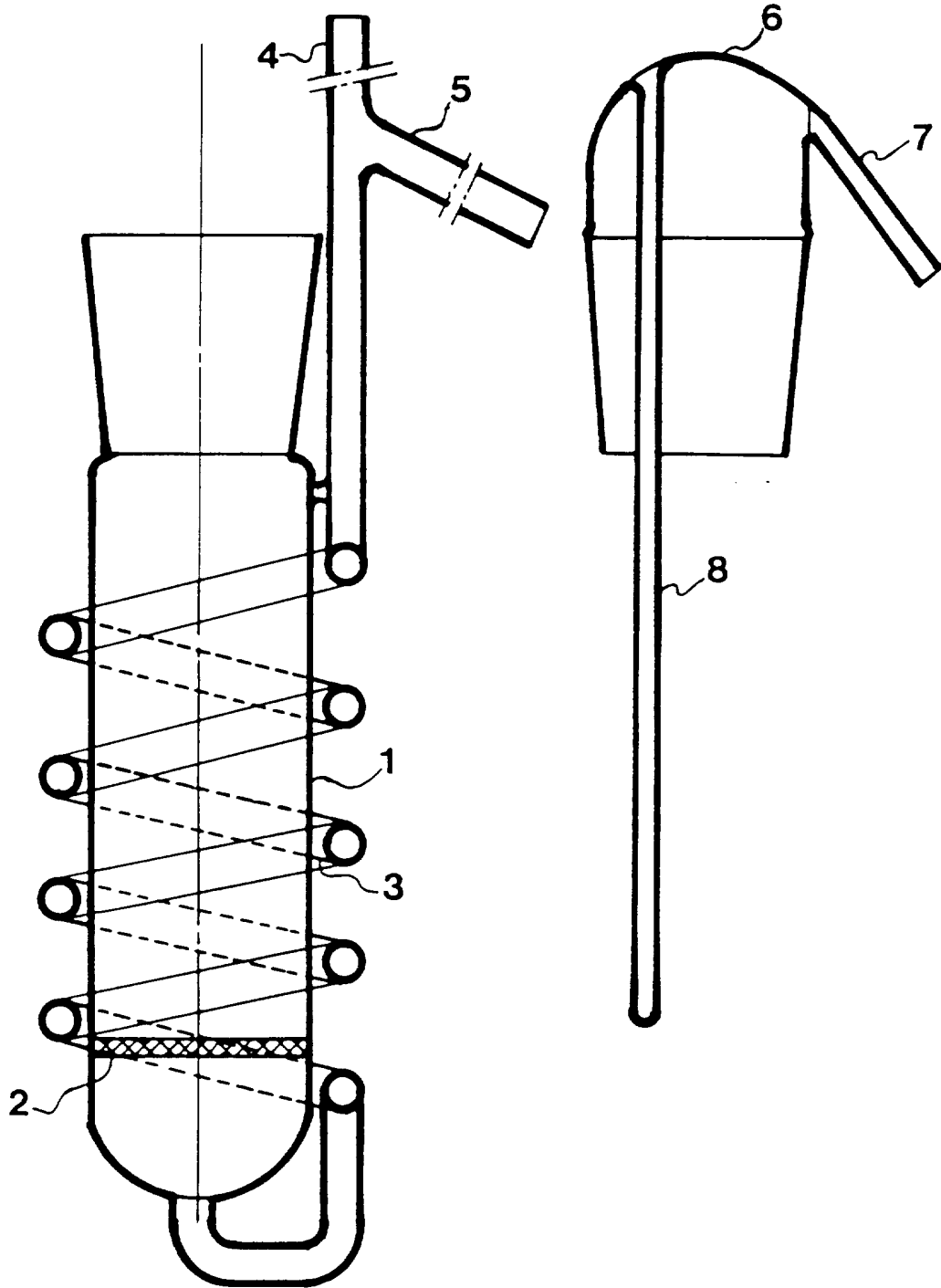
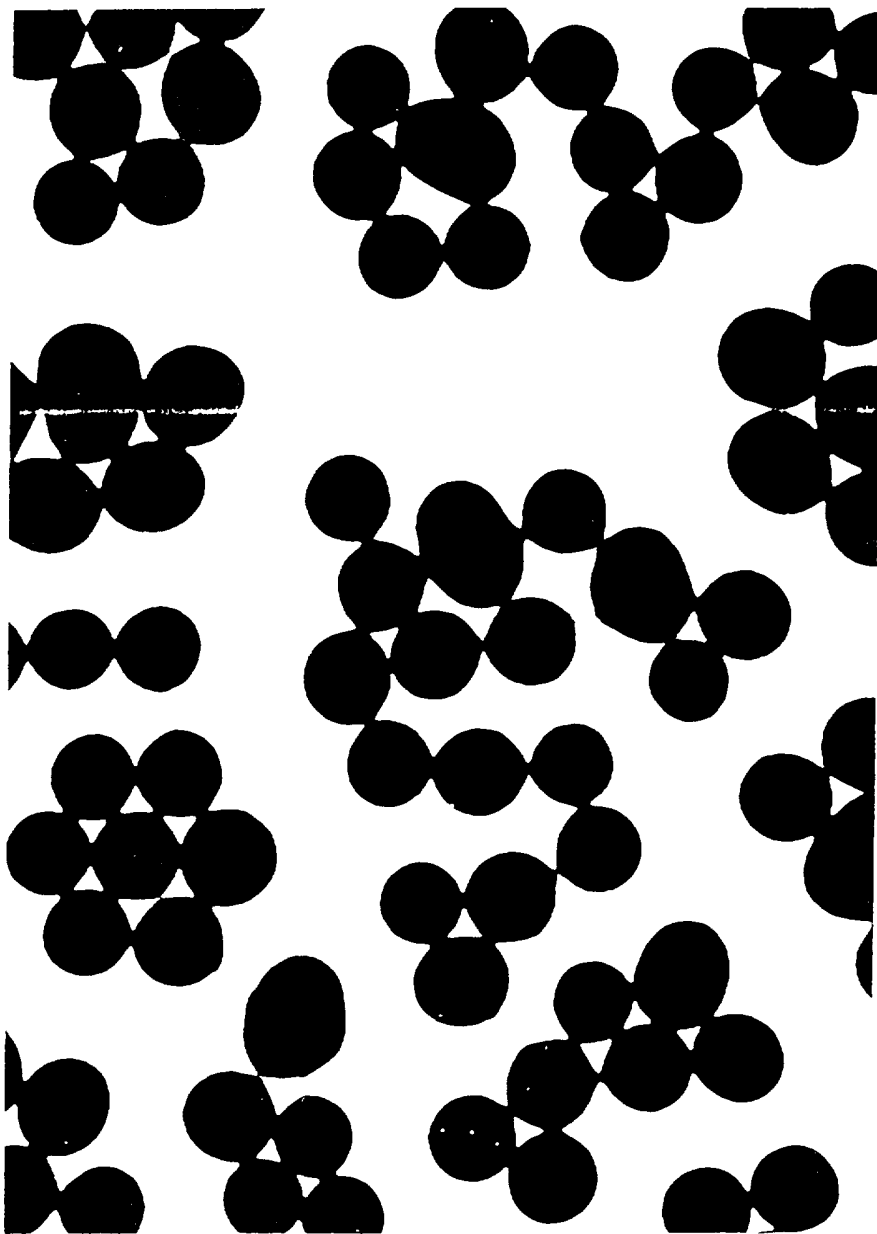


FIG. 1

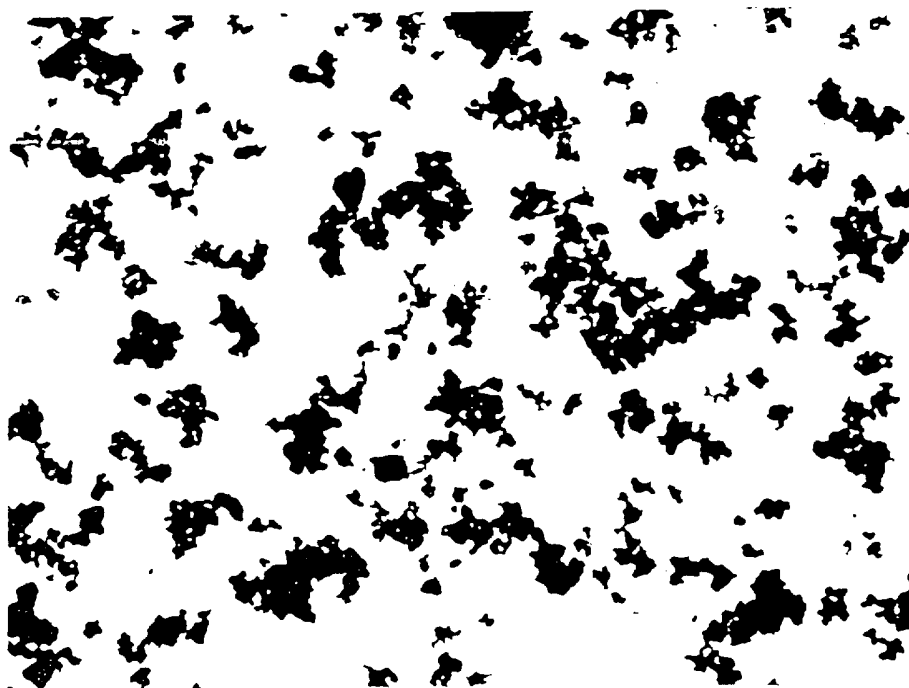
2

FIG. 2



*[Handwritten signature]*

FIG. 3



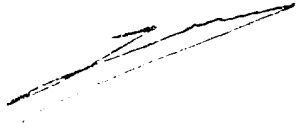


FIG. 4

