

Procedimiento analítico para la determinación de Ti e Impurezas en cerámica piezoeléctrica de BaTiO₃.

Aurelio Boza Carbonell, Juan Jiménez Chacón e Isel Cartés Nodarse

Laboratorio de Investigaciones y Servicios de Análisis Químico
Instituto de Materiales y Reactivos, Universidad de La Habana.
Zapata entre Mazón y Calle G, Vedado, Código Postal 10400.
Ciudad de La Habana, Cuba.

Recibido: 12 de octubre de 2002

Aceptado: 3 de febrero de 2003

Palabras clave: Determinación de Ti, Cerámica, Efecto de Matriz

Key words: Ti determination, Ceramic, Matrix Effects

RESUMEN: El control del contenido de Ti e impurezas en las cerámicas piezoeléctricas es muy importante dado que influyen fuertemente en las propiedades eléctricas y electromecánicas de las mismas. Por ejemplo, si una cerámica piezoeléctrica se somete a un fuerte campo eléctrico la cantidad impurezas presentes puede impedir que ocurra la polarización de la misma. El objetivo de este trabajo es desarrollar un procedimiento analítico para la determinación de la concentración de Ti e impurezas en muestras de cerámicas piezoeléctricas. Se ensayaron varios procedimientos de digestión de las muestras y se encontró que la fusión con mezcla borax-carbonato de sodio (1:3) y posterior lixiviación con ácido diluido es el mas adecuado. Para la determinación de Ti se compararon dos métodos gravimétricos, uno que hace uso del cupferrón y el EDTA para precipitar el Ti y el otro que utiliza antipirina y ácido tánico. El primero no aparece reportado en la literatura y el segundo es un método de arbitraje. Las impurezas de interés fueron determinadas por Espectroscopía de Absorción Atómica con llama por el método de adición de analito. Se analizaron dos muestras de referencias certificadas de BaTiO₃ y no se encontraron diferencias estadísticamente significativa para el 95% de confianza, entre los valores reportados y los determinados por los métodos.

ABSTRACT: The analytical control of titanium and impurities in piezoelectric ceramics are very important because they strongly influence its electric and electromechanic properties. For example, If one piezoelectric ceramic is submitted to a strong electric field the impurities present can impede its polarization. The object of this paper is to establish an analytical procedure for the determination of titanium and impurities in piezoelectric ceramics. Several procedures for the dissolution of the sample were studied and it is found that the fusion with 3:1 borax-carbonate mixture and later acid lixiviation was adequate. For the titanium determination two gravimetric methods were compared, one use cupferron and EDTA as precipitator agent and the other antipiryn and tanic acid. The first method is not reported in the literature and the second is a reference method. The impurities of interest were determined by Atomic Absorption Spectroscopy using standard addition. The Ti and impurities were

determined in two different reference sample of BaTiO₃ and for a 95% on confidence no statistical significant differences were found between the reported results and the results of the methods.

INTRODUCTION

Las cerámicas electrónicas del tipo BaTiO₃ generalmente tienen como base un titanato y otro elemento como macro-componente, el cual puede variar.

Normalmente todas las sustancias se polarizan cuando se le aplica un campo eléctrico, la carga eléctrica se redistribuye a escala atómica o molecular¹⁻³. Sin embargo los piezoeléctricos presentan un momento dipolar eléctrico espontáneo por debajo de una temperatura crítica ($T_c = 120^\circ\text{C}$ para el BaTiO₃). Esto se debe a corrimientos atómicos que desplazan los centros de cargas. La estructura de estos materiales es el de la perovskita ABX₃, de aquí que puedan tener diferentes aplicaciones como son:

- Detectores y emisores de ultrasonido.
- Memorias no volátiles
- Sensores de temperatura

Los diversos usos de este material dentro de la electrónica están dados por su composición química y pureza. La pureza depende de los productos de partida y de los procesos de sinterización, según aparece reportado en la literatura⁴⁻⁶. Estos procesos son fundamentales por lo que resulta imprescindible la determinación del contenido de los macrocomponentes e impurezas, de aquí que este sea el objetivo de este trabajo, donde se hace necesario seleccionar el procedimiento adecuado para la digestión de la muestra de cerámica electrónica.

Aparecen reportados diferentes métodos⁷⁻⁹ para el análisis de las cerámicas, los más usados son los de difracción y fluorescencia de rayos X, con los cuales se determinan un gran número de elementos en breve tiempo. También hay reportados¹⁰⁻²⁴ métodos que utilizan patrones certificados y otros más generales para la realización del análisis. Aparecen métodos colorimétricos, gravimétricos, volumétricos y de volatilización para la determinación de Ti. En el presente trabajo éste fue determinado por dos métodos

gravimétricos: uno con Antipirina y Acido Tánico (Método de Arbitraje), y el otro con Cupferron y EDTA, método no reportado en la literatura.

En la revisión bibliográfica realizada se encontraron muy pocas referencias para la determinación de impurezas en matriz de titanatos, por lo que el trabajo se encaminó a la adaptación de técnicas conocidas las cuales han sido utilizado en diversos materiales. Debido al bajo contenido de los elementos de interés y después de haber realizado estudios previos de influencia de la matriz se pudo comprobar el efecto depresor de la señal analítica del Fe, Mn, Cu, Co y Ni. La mejor reproducibilidad de los resultados se obtuvo mediante la Espectroscopia de Absorción Atómica por el método de adición de standard.

MATERIAL Y METODOS

Reactivos

Todos los patrones secundarios (100 mg.L⁻¹) utilizados para la determinación de los diferentes elementos fueron preparados a partir de patrones Espectrosoles de 1000 mg.L⁻¹.

Durante el trabajo se utilizaron para el tratamiento de muestras y patrones HNO₃ (d = 1,42 g.L⁻¹); HClO₄ (d = 1,53 g.L⁻¹); HCl (d = 1,16 g.L⁻¹) y otros reactivos (Selectipur, Merck), todos de grado analítico.

Se empleó agua bidestilada (0.13 µScm⁻¹) para la preparación de todas las soluciones, estándares y digestión de la muestra.

Equipos

Se utilizó un Espectrómetro de absorción atómica SP9-800 de la Pye Unicam, con un procesador de la señal SP9 Computer para la determinación de las impurezas con llama aire/C₂H₂. Un espectrofotómetro de absorción molecular SF-26 con celda de 1 cm de paso óptico (Sovietico) para la determinación de Ti soluble.

En la tabla 1 se muestran las condiciones instrumentales de medición utilizadas para el análisis de las impurezas en las muestras de referencia empleando la espectrometría de absorción atómica.

Tabla 1. Condiciones instrumentales de medición para la determinación de las impurezas en las muestras de referencia.

Elemento	λ (nm)	φ (C ₂ H ₂) (mm eq)	φ (aire) (mm eq)	I (mA)	h (mm)	PB (nm)	T (s)
Fe	248,3	24,5	35	10	0	0,2	4
Mn	297,5	25	35	9	0	0,2	4
Cu	279,5	22,5	35	3	0,5	0,2	4
Co	240,7	26	35	10	0	0,2	4
Ni	232	24,5	35	10	5	0,2	4

En la tabla 2 se reportan las concentraciones de los elementos de interés de dos muestras de referencia utilizadas en los diferentes métodos de análisis.

Tabla 2. Concentración reportadas para los elementos de interés en las dos muestras de referencia (%).

Muestra	Ti	Fe	Mn (%)	Cu	Co	Ni
R-1	33,98	0,0197	0,0005	0,0097	0,0055	0,0027
R-2	34	0,0222	0,00075	0,0101	0,0061	0,0031

R-1: muestra de referencia 1 de cerámica piezoeléctrica de BaTiO₃.

R-2: muestra de referencia 2 de cerámica piezoeléctrica de BaTiO₃.

En la tabla 3 se muestra la concentración de analito añadido para el análisis de las impurezas en las dos muestras de referencia utilizadas.

Tabla 3. Intervalo de concentración (mg.L^{-1}) añadida a las muestras de referencia para el análisis de las impurezas de interés.

Fe	Mn	Cu (mg.L^{-1})	Co	Ni
2,5 – 5	0,5 – 2	0,5 – 2	1 – 2,5	1 – 2,5

RESULTADOS Y DISCUSION

Descomposición de la muestra.

Para la digestión de la cerámicas piezoeléctrica de BaTiO_3 se realizaron diferentes ensayos ⁵⁻¹⁴. Estos procedimientos empleados no fueron satisfactorios debido a que la cantidad de residuo era apreciable. La técnica que se describe a continuación resulta la más adecuada.

Se pesa 0.3000g de la muestra de ensayo, se mezclan de forma homogénea con 3g de la mezcla borax-carbonato de sodio (1: 3) en crisol de platino, se coloca en un horno mufla y se lleva hasta 900 °C durante 30 minutos. Se extrae dándole movimiento rotatorio con mucho cuidado y se coloca de nuevo en la mufla otros 10 minutos. Posteriormente se extrae repitiendo el paso anterior, se enfría, se coloca en un vaso de precipitado adecuado y se disuelve con 30 mL de HCl diluido (1 + 3), se cubre el recipiente con un vidrio reloj. Al principio la reacción es moderada y se lixivia con calentamiento ligero, después se trasvasa cuantitativamente a un frasco volumétrico de 100 mL y se

enrasa con agua bidestilada. La porción de ensayo de la solución de la muestra se toma de acuerdo al elemento a determinar.

Determinación Gravimétrica de Ti con Antipirina y Acido Tánico. Método de Arbitraje

Aparece reportado¹¹⁻¹² que el ácido tánico produce una suspensión coloidal, que coagula las partículas de ciertas sales inorgánicas. Se emplea en soluciones entre 3-10%, recién preparadas y posee una valiosa aplicación para la determinación cuantitativa de titanio y tungstano. El precipitado coposo del complejo formado es favorecido por la adición de antipirina (reactivo muy costoso) que ayuda a su coagulación y la posterior precipitación cuantitativa. La solución ácida de la muestra se coloca en un vaso de precipitado 1000 mL, se le agrega solución diluida de amonio hasta que tenga olor permanente del mismo, después se le añade (en pequeñas porciones) ácido sulfúrico concentrado y solución de ácido tánico al 10%, se diluye hasta 400 mL, se agita fuertemente y se enfría. Mientras se agita se le agrega una solución acuosa de antipirina al 20% hasta la

obtención de un precipitado coposo de color rojo naranja. Se sigue la adición de la solución de antipirina, hasta la obtención de otro precipitado de color blanco debido a la reacción del ácido tánico con la antipirina en exceso, lo cual indica el punto final de la precipitación de Ti.

La mezcla se calienta hasta ebullición, se le agregan 40g de sulfato de amonio y se agita en intervalos de tiempo corto durante una hora. El precipitado voluminoso se filtra en papel de filtro cuantitativo (Whatman No. 41) y se lava con una solución que contenga 3 mL de ácido sulfúrico concentrado, 10g de sulfato de amonio y 1g de antipirina en 100 mL de agua. El precipitado se seca a 100 °C, se calcina y se lleva a peso constante. Este método separa al Ti del Al, Cr, Mn, Ni, Co, Zn, fosfato y silicatos.

Se analizaron dos muestras de referencia, con 10 réplicas cada una y se comprobó mediante una prueba estadística la no existencia de diferencias significativas entre los valores calculados y los reportados para un 95% de confianza. Los resultados se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Determinación Gravimétrica de Ti en las muestras de referencia.

	R-1	R-2
$\bar{X}$ (%)	33,96	34,07
DT	0.06	0,04
DTR (%)	0.002	0,001

$\bar{X}$: concentración media. DT: desviación típica. DTR: desviación típica relativa. Diez réplicas para cada muestra.

Determinación Gravimétrica de Ti con Cupferron y EDTA

Se plantea en la literatura¹⁰⁻¹⁹ que el Ti precipita cuantitativamente con cupferron como $(C_6H_5N_2O_2)_4Ti$, el cual puede ser incinerado y pesado como TiO_2 . La precipitación directa del Ti no es eficiente por lo que se hace necesario la utilización de agentes enmascarantes, con los cuales se logra la separación de éste del Al, boratos, sulfatos, vanadio, Fe y otros, obteniéndose en las condiciones de precipitación resultados muy exactos.

La precipitación se efectúa en un vaso de precipitado de 1000 mL con la solución ácida de la muestra, a la cual se le añaden 10 mL de una solución de EDTA al 5% y 2 ó 3 gotas del indicador metil naranja. Se agita moderadamente y se añaden 60 mL de una solución saturada de

acetato de amonio, y amoníaco acuoso hasta cambio de color. Se diluye la solución hasta 300 ó 400 mL, y se enfría hasta $11 \pm 1^\circ C$ en un criostato o en una cápsula de porcelana con hielo, con agitación constante y moderada.

Cuando se alcanza la temperatura de enfriamiento, con agitación fuerte se añaden 20 mL de la solución de cupferron al 6% en porciones de 5 mL dejando 2 ó 3 minutos entre cada adición. Se formará un precipitado coposo de color amarillo claro, se continúa agitando durante 20 minutos y posteriormente se deja en reposo 10 ó 15 minutos a esa temperatura para que la precipitación sea cuantitativa. Se filtra el precipitado en papel de filtro cuantitativo (Whatman No. 41

ó en un crisol de gooch con asbesto). El precipitado se lava con porciones de agua fría que contenga una pequeña cantidad de cupferron. Se seca el precipitado a $110^\circ C$, se pasa a un crisol previamente tarado, se calcina y se lleva a peso constante. Con éste procedimiento se determina el Ti como TiO_2 y se separa del Fe, Al, Cr, Mg, Ni, Co, Zn, Mn, Sn, Ag, fosfatos y silicatos.

Se analizaron dos muestras de referencia, con 10 réplicas cada una y se comprobó mediante una prueba estadística la no existencia de diferencias significativas entre los valores calculados y los reportados para un 95% de confianza. Los resultados se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Determinación Gravimétrica de Ti en las muestras de referencia.

	R-1	R-2
$\bar{X}$ (%)	33,92	34,01
DT	0,07	0,02
DTR (%)	0,003	0,001

$\bar{X}$: concentración media. DT: desviación típica. DTR: desviación típica relativa. Diez réplicas para cada muestra.

Los valores reportados de la concentración de Ti en las muestras de referencia R-1 y R-2 fueron comparados estadísticamente con los resultados obtenidos por ambos métodos gravimétricos, encontrándose que no hay diferencias estadísticamente significativa entre los métodos para un 95% de confianza.

Determinación de Fe, Mn, Cu, Co y Ni por espectroscopía de absorción atómica. Ya conocida la concentra-

ción de Ti en las dos muestras de referencia de cerámicas piezoeléctrica de $BaTiO_3$, se realizaron ensayos previos por los métodos tradicionales reportados para la determinación de elementos minoritarios¹⁰⁻²⁴. Los resultados obtenidos no fueron satisfactorios para este tipo de matriz, por lo tanto la investigación fue dirigida fundamentalmente a la realización de estudios de influencia de la matriz para la determinación del contenido de los

diferentes elementos mediante la espectroscopía de absorción atómica.

Para cada uno de los elementos de interés se obtuvieron los gráficos de calibración con y sin simulación del contenido de Ti mediante la espectroscopía de absorción atómica. Al comparar los mismos se pudo observar la depresión de la señal analítica de los diferentes elementos. En la tabla 6 y Figura 1 se muestra lo anteriormente expuesto para el caso del Mn.

Tabla 6. Curva de calibración del Mn en ausencia y presencia de TiO_2

Mn (mg.L ⁻¹)	Absorbancia	
	Mn	Mn + TiO_2
0.0	0.000	0.000
1.0	0.172	0.130
2.0	0.350	0.236
3.0	0.517	0.381
4.0	0.665	0.481

	Mn	Mn +TiO ₂
Coefficiente de correlación	0.9991	0.9987
Desviación típica del ajuste	0.0165	0.0113
Intercepto	0.015	0.003
Pendiente	0.1650	0.1213

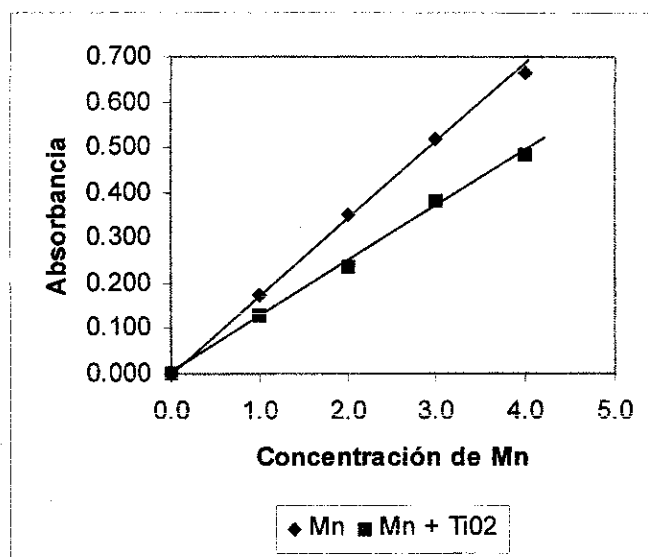


Figura 1. Efecto de la matriz (TiO₂) en la señal de absorbancia del Mn

La determinación de todos los elementos se realizó por el método de adición de analito, lográndose de ésta forma compensar el efecto depresor de la matriz sobre la señal analítica. En la tabla 3 se muestra los contenidos de cada analito añadido para realizar la determinación. En las tablas 6 y 7 se muestran los resultados obtenidos en las muestras de referencia R-1 y R-2.

Tabla7. Determinación de la concentración de las impurezas en la muestra R-1.

R-1	Fe	Mn	Cu	Co	Ni
$\bar{X}$ (%)	0,0199	0,0006	0,0101	0,0048	0,0030
DT	0,0001	0,0001	0,0004	0,0006	0,0002
DTR (%)	0,0071	0,0110	0,008	0,007	0,012
Val. Rep. (%)	0,0197	0,0005	0,0097	0,0055	0,0027

Tabla 8. Determinación de la concentración de las impurezas en la muestra R-2.

R-1	Fe	Mn	Cu	Co	Ni
$\bar{X}$ (%)	0,0224	0,0006	0,00993	0,0063	0,0029
DT	0,0005	0,0003	0,00007	0,0006	0,0001
DTR (%)	0,011	0,0120	0,0051	0,0043	0,0030
Val. Rep. (%)	0,0222	0,00075	0,0101	0,0061	0,0031

Val. Rep.: valores reportados de la muestra de referencia R-1 y R-2.

$\bar{X}$: concentración media. DT: desviación típica. DTR: desviación típica relativa.

Doce réplicas para cada muestra (separadas en dos grupo de 6).

En el análisis estadístico realizado para cada uno de los elementos, se llevo a cabo una prueba de rechazo de observaciones de Smirnov - Grubbs para $p = 95\%$, todos los valores fueron aceptados. Se comparó las medias entre cada grupo mediante una prueba de t de student y estas con la media total del grupo. No se encontró diferencias significativas entre las medias para un 95% de confianza y las varianzas resultaron homogéneas. En el tratamiento estadístico realizado entre los valores calculados y los reportados de las impurezas en las muestras de referencia R-1 y R-2, no se encontró diferencias estadísticamente significativas para un 95% de confianza, lo que permite afirmar que el procedimiento analítico no tiene sesgo y que la precisión es buena.

CONCLUSIONES

Se encontró que la fusión con la mezcla borax-carbonato de sodio y una posterior lixiviación con HCl diluido es el procedimiento adecuado para la digestión de las muestras cerámica piezoeléctrica de BaTiO_3 .

Se llevó a cabo la determinación de Ti por dos métodos gravimétricos diferentes. No se encontraron diferencias estadísticamente significativas para un 95% de confianza entre los valores calculados por ambos métodos y los reportados en las muestras de referencia R-1 y R-2, ni entre los métodos. Lo que nos permite afirmar que el método propuesto de cupferrón y EDTA no tiene sesgo y su precisión es buena, además tiene la ventaja de ser menos engorroso, más rápido y consume menos reactivo.

Se estableció el procedimiento analítico para la determinación de Fe, Mn, Cu, Co y Ni por espectroscopia de absorción atómica con llama aire/ C_2H_2 .

Se utilizó el método de adición de analito, mediante el cual se pudo compensar el efecto depresor de la matriz de Ti sobre la señal analítica de estos elementos. En el tratamiento estadístico realizado entre los valores reportados y los calculados en ambas muestras de referencia, no se encontró diferencias estadísticamente significativas para un 95% de confianza, lo que nos permite evaluar la exactitud y precisión del procedimiento como satisfactoria.

BIBLIOGRAFIA

1. Fundora A., Aamorri H., Calderón F., Martínez E., Contrera O. and Sequeiro J.M. Surface Science and its' Applications, Proceedings of the 9th Latin American Congress. La Habana, p. 368, 1999.
2. García T., de Posada E., Pérez P.B., Cauich W., Ceh O. and Piña J.M. Surface Science and its' Applications, Proceedings of the 9th Latin American Congress. La Habana, p. 383, 1999.
3. García T., de Posada E., Peláez A., Calderón F., Pérez P.B., Cauich W., et al. Surface Science and Its' Applications, Proceedings of the 9th Latin American Congress. La Habana, p. 386, 1999.
4. Geachett L., Tozze N. *Mater Sci Mongr*, 16, 1993
5. Sihke K.A.L., Tauker A. *Trans Brit Ceram Soc*, 16, 53, 1996.
6. Neshamen E. *Anal Chem*, 36, 1268, 1984.
7. Chandraskhar S., Thomas D., Ladethambeka M. *Indian Ceram*, 7, 24, 1998.
8. Toad K. et al. *Seramikkuse*, 19, 7, 1996.
9. Gemenio Adelantado J.V., Peris V., and Bosch F. *Inter Ceram*, 4, 33, 1994.
10. Berl E., and D'ans J. Métodos de Análisis Químico Industriales, 1^{ra} Parte, Tomo 3, Berlin, 124, 1986.
11. Prosk O., and Blumental H. Análisis de Metales. Método de Control Industrial. Madrid, 160, 1969.
12. Prosk O., and Blumental H. Análisis de Metales. Método de Arbitraje. Madrid, 151-206, 1969.
13. Rusanov A.K. Osvory kolichestvenno epectral'no Analiza rud y Mineralov. "NEDRA", Moscú, 1992.
14. Aburto D., Gomez G., Gutierrez V. and Jiménez M. UNAM, notas antropológicas, México, 12, 1995.
15. Vogel A. I. Química Analítica Cuantitativa. La Habana: Edición Revolucionaria, 1, 664, 1960.
16. Hyn A.H., and Done N.G. *Talanta*, 33, 28, 1990.
17. Arno. A., and Natural G. *Talanta*, 43, 58, 1989.
18. Untad F., Jossen A., Wunsch G., Theorie und Praktische Anwendung von Komplexbildnern, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am main, 2, 387, 1993.
19. Kolthoff I.M., Sandell E. B., T. Q. A. C. General and Inorganic, New York, 460, 1968.
20. ISO, 793-1993. Aluminium and aluminium alloys, Determination of iron Orthophenanthroline photometric method. 1993.
21. ISO, 886-1993. "Aluminium and aluminium alloys", Determination of manganese photometric method, 1993.
22. Norma Cubana, 23-28-1990. Determinación Fotométrica de Manganeso, 1990.
23. Snell Foster D. Photometric and Fluorometric Methods of Analysis Metals. J.Wiley and Sons, New York, 920, 1978.
24. Cordeiro E., Llerena A., Chacon E. Manual de Practica de Química Analítica I I, 135, 1985.