

Quantificação da segregação de cátions Mg^{2+} em matriz de SnO_2 nanoestruturado

Julia Galluzzi Scott ¹, Prof.Dr.Gilberto José Pereira ²

^{1,2} Departamento de Engenharia de materiais, Centro Universitário FEI

julia_scott97@hotmail.com, gilbertop@fei.edu.br

Resumo: Trabalhos envolvendo a aquisição de SnO_2 por diferentes métodos para obtenção de materiais cerâmicos tem crescido cada vez mais. Aditivos como o CaO, mesmo usado em baixas concentrações, proporciona alterações nas propriedades do material. Neste projeto foi feita a quantificação da segregação em diversas condições que estavam fora do equilíbrio e através desses experimentos pôde-se notar que o aumento da temperatura de calcinação causou um aumento na área superficial e no tamanho das partículas.

1. Introdução

O trabalho foi conduzido com a utilização de CaO, devido à disponibilidade de reagente. A sinterização do óxido de estanho puro e dopado é objeto de estudo em diversos trabalhos na literatura, principalmente pela característica de não-densificação quando no estado puro. Por isso, muitos dopantes são introduzidos com diferentes objetivos (incluindo a sinterização por densificação). O SnO_2 tem sido utilizado na forma de filmes finos, como sensor de gases, de forma que sua preparação envolve uma direção sintética adequada, deposição em substrato, pirólise dos precursores e uma calcinação visando propriedades específicas. Esses sensores de gases baseados em materiais semicondutores são amplamente usados por apresentar algumas propriedades características, tais como alta condutividade elétrica, alta transparência na região do visível, alta estabilidade térmica, mecânica e química.

Foram estudados sensores à base de óxido de estanho nanométrico dopado com variados cátions, e buscou-se definir uma correlação entre as propriedades intrínsecas do sistema e o desempenho do sensor, abordando sempre o efeito do dopante. Sensores compostos por um material com partículas nanométricas, apresentam maior sensibilidade. ^[3]

Um dos métodos mais utilizados nestes projetos é o Método Pechini, também conhecido como método dos precursores poliméricos, o qual uma resina polimérica é obtida através de um ácido policarboxílico e de um poliálcool. Este método é vantajoso, pois permite a síntese de óxidos e misturas de óxidos a baixas temperaturas, baixa contaminação e possibilidade de obtenção de pós nanométricos, porém, pode apresentar algumas desvantagens, como o alto custo de alguns reagentes e a formação de pós aglomerados. ^[1]

2. Metodologia

O método utilizado foi o Método dos precursores poliméricos, mais conhecido como Método de Pechini, que permite a síntese de óxidos e misturas de óxidos a

baixas temperaturas, baixa contaminação e possibilidade de obtenção de pós nanométricos.

Para que todo o processo fosse realizado, foi preciso produzir o citrato de estanho, pois o uso do cloreto de estanho introduz cloro no sistema. Então, fazendo-se um sal orgânico via síntese por precipitação, obtém-se um precursor livre de cloro e é possível transformá-lo em pó, através de algumas técnicas já vistas.

Em seguida, foi feita a preparação da resina, a partir da mistura de 30,6% em massa de etilenoglicol, 20,6% de citrato de estanho e 47,7% de ácido cítrico. O citrato foi atacado com ácido nítrico para que ocorresse sua dissolução. A solução foi atacada com água para que a reação fosse controlada. Por fim, a solução foi aquecida até 120°C e, a partir disso, a solução passou para forma de resina. Então, a resina foi submetida à pirólise a 450°C durante 4 horas e então, após desaglomeração, a calcinação foi conduzida a 500°C durante 15h. Então, lotes de aproximadamente 2g foram separados e calcinados em forno tubular durante 15 minutos em 4 temperaturas diferentes. O resfriamento ocorreu rapidamente ao ar, similar a um choque térmico.

3. Resultados

Os padrões de difração dos pós de SnO_2 , que podem ser observados na Figura 1, indicam a formação da fase majoritária da matriz SnO_2 . O cálcio introduzido não formou segunda fase. A análise dos difratogramas de raios X com a adição do CaO, nas concentrações e dopagens estudadas, mostra que não houve modificações visíveis na rede de SnO_2 .

Considerando o limite de detecção do equipamento, também não se observou a formação de segunda fase baseada em estruturas de óxido de cálcio ou óxidos mistos de estanho e cálcio, prevalecendo apenas a fase cassiterita.

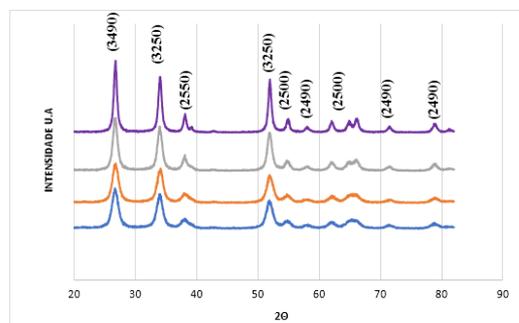


Figura 1 – Exemplo gráfico das difrações de raios-X das amostras dopadas com 5% de CaO.

O método BET tem por objetivo descrever a adsorção física de moléculas de gás sobre uma superfície sólida e serve como base para uma técnica de

análise importante para medição de área específica de um material. Esta área corresponde à superfície “livre”, e, portanto, acessível de um material que esteja aglomerado. Os resultados são observados na Tabela 1.

T (°C)	Área superficial m ² /g	Tamanho da partícula (nm)
650	61,02	14,15
700	58,34	14,80
900	39,08	22,09
1000	25,16	34,31

Tabela I - Área superficial BET dos poros das amostras de Sn dopadas com 5% de CaO e calcinadas em diferentes temperaturas durante 15 minutos.

Com estes valores, foi possível analisar tanto o tamanho de cada partícula com as suas respectivas temperaturas tanto as áreas superficiais obtidas. O material obtido é, portanto, nanométrico, mesmo em altas temperaturas de calcinação.

A área de contorno de grãos (A_{CG}), foi calculada, pois durante a calcinação se formam aglomerados fortes, que ligam as partículas primárias por um contorno de grão, similar ao que acontece na sinterização. Então, mesmo em baixas temperaturas, uma pequena sinterização foi observada.

A área total foi estimada para uma partícula isométrica considerando seu diâmetro como sendo o tamanho médio de cristalito. A diferença entre a área total (A_T) e a área de superfície livre (A_S) é a área de contorno de grão (A_{CG}).

Foi possível estimar a área de contorno de grão e a área total a partir das seguintes relações:

$$A_T = \frac{6}{CS \cdot \rho} \quad (1) \quad A_{CG} = \frac{A_T - A_S}{2} \quad (2)$$

Os valores para cada temperatura podem ser observados na Tabela II, a seguir:

T (°C)	Área de contorno de grãos (m ² /g)	Área Total (m ² /g)
650	12,58	53,45
700	19,54	68,67
900	29,16	102,51
1000	30,51	129,64

Tabela II. Área de contorno de grãos das amostras de Sn dopadas com 5% de CaO.

Pode-se notar que o aumento da temperatura de calcinação causou uma redução da área superficial e, por consequência, ocorreu o aumento do tamanho das partículas, além de uma maior aglomeração do material. Isso acontece, pois, o aumento da temperatura fornece maior força motriz para o processo de crescimento das partículas. O crescimento das partículas se deu por mecanismos de transportes de massa ativados por temperatura em tempos relativamente curtos. As

características morfológicas que foram medidos correspondem à situação próxima da microestrutura em alta temperatura, pois as partículas coalesceram e por isso o seu tamanho aumentou ^[4].

4. Conclusões

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que o método Pechini mostrou-se um método de síntese química eficiente na preparação do SnO₂ dopado com determinadas quantidades de CaO. A fase cristalina tetragonal da cassiterita, SnO₂, foi obtida por meio do método dos precursores poliméricos, de acordo com os resultados de difração de raios X.

As análises de difração de raios X demonstraram que os pós calcinados a 650°C já exibem fase cristalina bem definida e que o aumento da concentração de CaO não provocou grandes modificações na rede cristalina. O tamanho de cristalito variou de 14,15 a 34,31 nm para as composições calcinadas de 650°C a 1000°C durante 15 minutos. A redução da relação ácido cítrico/cátions metálicos favoreceu o crescimento das partículas.

A área superficial aumentou com a elevação da temperatura de calcinação do material e com a adição de dopantes, indicando que os dopantes controlam o crescimento das partículas.

5. Referências

- [1] Prof. Dr. Viana, Hamilton M. Comparação entre os métodos de Pechini e da Poliacrilamida para a obtenção de uma nanocerâmica. Centro Universitário Fundação Santo André, 2012.
- [2] Quevedo, Renata Tomaz. “Química/calcinação”. *Info Escola, Graduação em Química*, 2016.
- [3] A. P. Maciel, F. Paro, E. R. Leite, E. Longo. “Dióxido de estanho nanoestruturado como sensor de NO x”. *Cerâmica* [online]. 2003, vol.49, n.311, pp.163-167.
- [4] A. C. F. M. Costa et al. “Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini”. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.2.3 (2007) 14-19.

Agradecimentos

Ao Centro Universitário da FEI, pelo financiamento do projeto de iniciação científica PBIC 159/17 e bolsa de estudos assim como ao laboratório de materiais pelo seu pessoal e equipamentos para a execução do projeto.

¹ Aluna de Iniciação Científica do Centro Universitário FEI