

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DAS FASES CERÂMICAS NIOBATO FERROELÉTRICO  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ , FERRITA PARAMAGNÉTICA  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  E COMPÓSITO MULTIFUNCIONAL POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO**

**Priscila S. Castro; Felipe S. Bellucci; Marcos A. L. Nobre**

Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF

Departamento de Física, Química e Biologia – DFQB

Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT

Universidade Estadual Paulista – UNESP

C.P. 467, CEP 19060-900, Presidente Prudente – SP, Brasil.

e-mail: [castro.priscilas@gmail.com](mailto:castro.priscilas@gmail.com)

**RESUMO**

Pós de óxidos funcionais foram sintetizados por rota química via método poliol modificado. Pós do óxido ferroelétrico  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ , do óxido paramagnético  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  e do compósito multifuncional gerado a partir da mistura de ambas os óxidos em quantidades equivalentes foram caracterizados por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho. As medidas foram realizadas em espectrofotômetro da marca DIGILAB modelo Excalibur no intervalo de 400 a  $4000\text{ cm}^{-1}$ . São discutidas as atribuições e as dificuldades de atribuição das bandas do niobato, da ferrita e da sobreposição das duas fases.

**Palavras chaves:** Espectroscopia de Absorção da Região do Infravermelho, óxido ferroelétrico  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ , óxido paramagnético  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  e o compósito multifuncional.

## INTRODUÇÃO

Há cinquenta anos a aplicação da espectroscopia de infravermelho para estruturas químicas eram limitadas apenas para materiais orgânicos, com a determinação das frequências características de vários grupos funcionais <sup>(1)</sup>. A caracterização de sólidos iônicos era realizada através do raio X pelo método de referência. Contudo, com o rápido crescimento dos interesses científicos em sólidos inorgânicos, ocorreu um aumento significativo das técnicas físicas capazes de atribuírem às informações estruturais em materiais inorgânicos.

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho é uma destas e, atualmente possui um importante papel na caracterização dos pós, o que é visto com grande importância na demanda da tecnologia moderna de pós com características químicas e morfológicas bem definidas <sup>(2)</sup>. Seu objetivo é sondar uma amostra a fim adquirir a informação qualitativa e/ou quantitativa que vem da interação das ondas eletromagnéticas próximo-infravermelhas com seus constituintes <sup>(3)</sup>. Este método de análise apresenta uma série de vantagens, dentre as quais, destacam-se o rápido tempo de análise, a utilização de pequenas quantidades de amostra, ampliação da capacidade de identificar ou caracterizar estruturas complexas aliada a não destruição da amostra <sup>(4)</sup>. Em adição, os custos operacionais são relativamente baixos, normalmente associados à manutenção de equipamentos, elevando-se ao considerarmos os insumos (KBr, NaCl, CsI, nujol, solventes, etc.) envolvidos na preparação de amostras <sup>(5)</sup>.

A interpretação dos espectros vibracionais de um sólido deve ser considerada pelas propriedades de simetria das bandas vibracionais e deve-se tentar relacionar as frequências das bandas vibracionais a átomos determinados ou a grupos atômicos <sup>(6, 7)</sup>. Para elementos de média e baixa frequência, sobreposições ou misturas de bandas com origens diferentes são freqüentemente observadas e, devem ser deduzidas experimentalmente <sup>(1)</sup>.

Este trabalho tem como objetivo discutir as atribuições das bandas da fase niobato, da fase ferrita e do composto formado a partir das duas fases cerâmicas através da análise das bandas identificando a influência de cada fase no composto multifuncional.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Síntese da Fase KSN e NZF

A fórmula química, pureza, peso molecular e origem dos reagentes de partida utilizados na síntese da fase KSN de acordo com a estequiometria  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  e NZF de acordo com a estequiometria  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  pelo método poliol modificado (MPM) estão listados nas Tabela 1 e 2, respectivamente.

**Tabela 1.** Reagentes utilizados na síntese do precursor da fase cerâmica KSN pelo MPM.

Nome	Fórmula Química	Pureza	Peso Molecular	Origem
Ácido Nítrico	$\text{HNO}_3$	P.A.	63,01 g/mol	NUCLEAR
Carbonato de Estrôncio	$\text{SrCO}_3$	P.A.	147,6 g/mol	VETEC
Carbonato de Potássio	$\text{K}_2\text{CO}_3$	P.A.	138,2 g/mol	VETEC
Etilenoglicol	$\text{CH}_3\text{O}$	P.A.	62,07 g/mol	NUCLEAR
Sal Complexo de Níbio	$\text{NH}_4\text{H}_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	P.A.	265,8 g/mol	CBMM - Araxá

**Tabela 2.** Reagentes utilizados na síntese do precursor da fase cerâmica NZF pelo MPM.

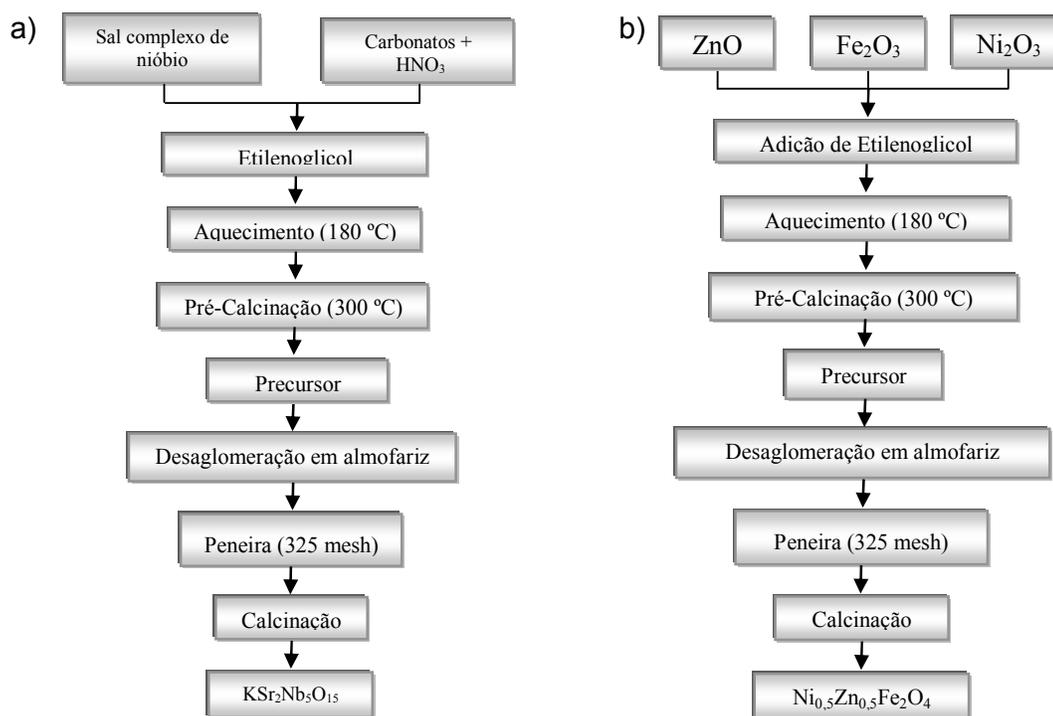
Nome	Fórmula Química	Pureza	Peso Molecular	Origem
Óxido de Níquel	$\text{Ni}_2\text{O}_3$	P. A.	165,4 g/mol	VETEC
Óxido de Ferro	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	P. A.	159,6 g/mol	VETEC
Óxido de Zinco	$\text{ZnO}$	P. A.	81,40 g/mol	VETEC
Ácido Nítrico	$\text{HNO}_3$	P. A.	63,01 g/mol	NUCLEAR
Etilenoglicol	$\text{CH}_3\text{O}$	P. A.	62,07 g/mol	NUCLEAR

O Método Poliol Modificado é uma modificação do Método Poliol consistindo na dissolução em ácido nítrico,  $\text{HNO}_3$  (NUCLEAR) de todos os óxidos metálicos que fazem parte da estequiometria de cada fase cerâmica sintetizada. Após a dissolução, foi adicionado a cada sistema, etilenoglicol,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  (NUCLEAR). Para elevar a temperatura à aproximadamente  $300^\circ\text{C}$  utilizou-se um agitador magnético.

O aumento da temperatura em ambos os casos provocou a liberação de um gás amarelado, devido à decomposição do grupo  $\text{NO}_3$ . A pré-calcinação e calcinação das amostras foram feitas com a utilização de um forno do tipo câmara INTI. A calcinação do pó precursor de KSN foi realizada com temperatura final igual a  $450^\circ\text{C}$  com taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min.}$ , fluxo de  $150\text{ mL}/\text{min.}$  de  $\text{N}_2$  e patamar de 2 horas na temperatura final. A calcinação do pó precursor de NZF foi realizada com temperatura final igual a  $700^\circ\text{C}$  com taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min.}$ , fluxo de  $7\text{ L}/\text{min.}$  de ar e patamar de 3 horas na temperatura final. Ambos os resfriamentos foram realizados a taxa natural com fluxo de ar.

A Figura 1 mostra os organogramas de síntese dos óxidos a) KSN e b) NZF.

**Figura 1.** Fluxograma da síntese do óxido ferroelétrico KSN e da ferrita NZF



Utilizando difratometria raios X foi possível identificar as fases cerâmicas KSN e NZF indexando-as as fichas JCPDS 34-0108 e 08-0234, respectivamente. A estrutura cristalina correspondente ao KSN é do tipo tetragonal tungstênio bronze e da fase NZF é do tipo espinélio inverso. A fase cerâmica KSN possui tamanho de cristalito igual a  $54,0\text{ nm}$  e parâmetros de rede “a” e “b” =  $12,464\text{ Å}$  e “c” =  $3,949\text{ Å}$ . Tais parâmetros permitiram o cálculo do volume da célula unitária,  $V = 611,95\text{ Å}^3$ .

A fase cerâmica NZF possui tamanho de cristalito igual a 19,0 nm e parâmetro de rede igual “a” = 8,394 Å.

### Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Neste trabalho a caracterização estrutural dos óxidos cerâmicos ferroelétrico  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  e paramagnético  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  e do compósito contendo ambas as fases foi realizada por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR). Tal conhecimento científico é utilizado em análises de laboratórios, de síntese orgânica, catálise, investigação de materiais de instituições de pesquisa, linha de produção e controle de qualidade <sup>(5)</sup>. A técnica investiga as interações da radiação eletromagnética com a matéria, uma vez que cada elemento ou composto químico irradiado por um comprimento de onda adequado, possui um espectro característico e único.

Átomos ou grupos atômicos que participam das ligações químicas estão vibrando um em relação ao outro, numa frequência que é definida pela força da ligação e pela massa do átomo ligado a esses grupos. As amplitudes dessas vibrações são de alguns nanômetros e aumentam se alguma energia é transferida a molécula <sup>(3)</sup>. O modelo clássico, mais simples, considerando um sistema ideal e harmônico, empregado para ter uma interpretação didática da interação entre a radiação eletromagnética e a matéria na região espectral considera uma molécula diatômica com suas massas numa relação simplificada entre a segunda Lei de Newton, a Lei de Hook e a função periódica de um oscilador harmônico onde: a energia potencial ( $v$ ), como uma função do deslocamento do átomo X pode ser formulada de acordo com a equação (1):

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1)$$

Onde:  $v$  = vibração característica;

$k$  = Constante Elástica da Ligação;

$\mu$  = Relação de Massa reduzida.

Entretanto os espectros dos sólidos na região do infravermelho são de modo geral complexos, pois se trata de moléculas poliatômicas com modos vibracionais múltiplos, tais como: estiramento simétrico ( $\nu_s$ ) e assimétrico ( $\nu_a$ ), tesoura (ou dobramento angular), *twist*, *wag* e rotações que de modo geral ocorrem simultaneamente. Em condições reais, tem-se a necessidade de admitir que qualquer designação a uma vibração localizada no grupo coordenado definido é necessariamente uma aproximação <sup>(6)</sup>.

A Figura 2 ilustra o espectrofotômetro utilizado para a realização das medidas.



**Figura 2.** Fotografia do espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho DIGILAB modelo Excalibur com transformada de Fourier, utilizado para a caracterização das fases cerâmicas.

O intervalo de frequência analisado foi de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ . As amostras foram misturadas em KBr na razão de massa de 1 de KBr para 100 de amostra.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os espectros de absorção na região do infravermelho da fase KSN e NZF obtidos via Método Poliol Modificado, calcinadas nas temperaturas de  $450^{\circ}\text{C}$  e  $700^{\circ}\text{C}$ , respectivamente, são mostrados na Figura 3.

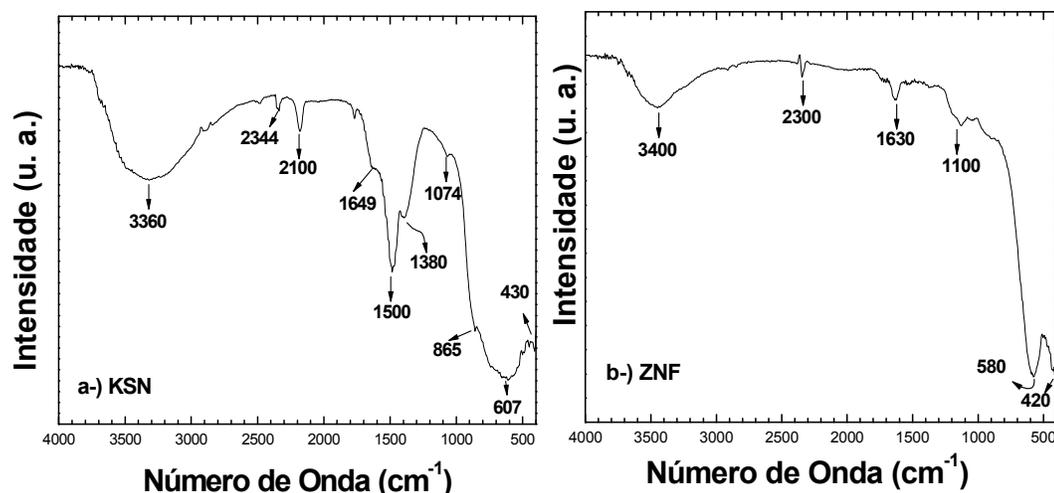


Figura 3. FTIR, entre 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , para as fases cerâmicas KSN e NZF.

De acordo com a Figura 3, os grupos característicos do O – H<sub>(adsorvido)</sub>, podem ser identificados na região entre 3500 e 2600  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas em torno de 2300 - 2500  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas aos estiramentos C = O, em 1300 a 1700  $\text{cm}^{-1}$  aos estiramentos C - O e C = O<sub>(adsorvido)</sub>, na região de 860 - 865 ao estiramento O – C = O, sendo todas estas bandas características das ligações que fazem parte da estrutura do composto analisado.

A Tabela 3 lista as atribuições das bandas de absorção na região do Infravermelho entre 4000  $\text{cm}^{-1}$  a 400  $\text{cm}^{-1}$  das fases cerâmicas  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  (KSN) e  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (NZF).

Tabela 3. Atribuição de bandas de absorção na região do infravermelho para as fases KSN, NZF e compósito com ambas as componentes cerâmicas.

Bandas de Absorção ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição	Bandas de Absorção ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
449	(Ni-O), $\nu$ (Nb-O)	860 a 865	(O-C=O)
482	(Ni-O)	900 a 915	(C-C), (C-O)
437 a 505	ZnO	1070 a 1075	(C-O)
544	$\text{Zn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	1300 a 1700	(C=O), (C-O) <sub>Adsorvido</sub>
688	(Nb-O)	2300 a 2500	(C=O)
690 a 720	(O-Nb-O)	3300 a 3500	(O-H) <sub>Adsorvido</sub>
667 a 485	(Fe-O)		

Para a fase KSN, esses compostos orgânicos provavelmente estão associados aos resíduos de seus precursores que em sua maioria são os carbonatos. Interferências nas bandas do óxido  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  justificam uma baixa simetria do material e este efeito pode ser reduzido com o aumento do tempo e temperatura de calcinação como o ocorrido na fase NZF.

Na cerâmica  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  As bandas de absorção para vibrações das ligações entre Nb-O, são observadas em torno de  $700\text{ cm}^{-1}$  e  $500\text{ cm}^{-1}$ , para estiramentos do tipo simétrico ( $\nu_s$ ) e assimétrico ( $\nu_a$ ) respectivamente. A ligação Nb-O possui uma banda de absorção específica na região de  $700\text{ cm}^{-1}$  <sup>(8, 9)</sup>. A formação de um ombro de absorção na região de  $865\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao  $\text{CO}_2$ , possivelmente produzido pela decomposição térmica dos carbonatos que provavelmente ficou adsorvido na superfície do sólido.

Para a fase cerâmica de composição ZNF, com conformação tetraédrica, as vibrações características é de  $544\text{ cm}^{-1}$  <sup>(10)</sup>. Considerando seus componentes isolados, para o óxido de zinco, na literatura, são encontradas duas absorções,  $437\text{ cm}^{-1}$  –  $505\text{ cm}^{-1}$ , onde em torno de  $437\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao modo hexagonal e em  $505\text{ cm}^{-1}$  está associada à deficiência de oxigênio e/ou defeitos relacionados à vacância <sup>(11, 12)</sup>. Ainda muito próximos a este comprimento de onda, bandas a partir de  $500\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas ao níquel, tendo em vista que a ligação Ni - O apresenta absorção na região do infravermelho na região de  $420 - 440\text{ cm}^{-1}$  <sup>(13, 14)</sup>. Nesta mesma faixa do espectro também se encontra as vibrações do Fe – O que são atribuídas a região do infravermelho de  $667 - 485\text{ cm}^{-1}$ . Supõe-se desta forma, que há sobreposição das bandas de níquel, de ferro e de zinco devido às vibrações se encontrar tão próximas dentro de espectro eletromagnético.

A Figura 4 realiza uma comparação entre as bandas de absorção presentes nos espectros das fases KSN, ZNF e do compósito com ambas as cerâmicas.

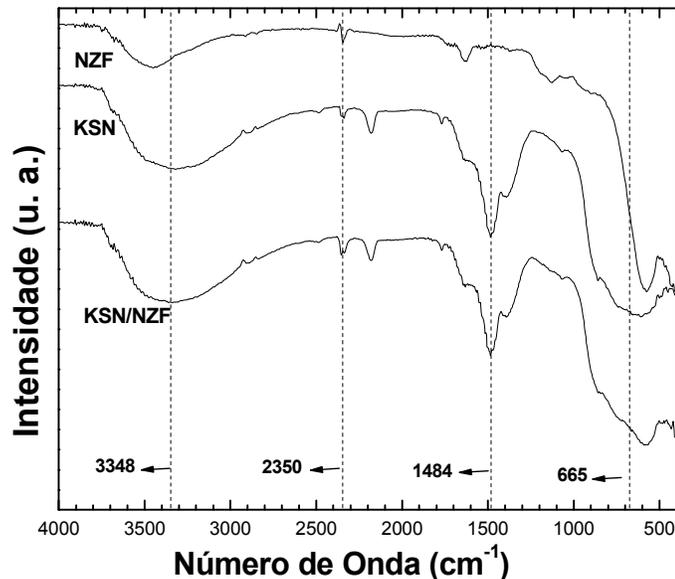


Figura 3. FTIR, entre 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , para as fases cerâmicas KSN e ZNF.

De acordo com a Fig. 3. no compósito multifuncional, a banda localizada na região de  $3348 \text{ cm}^{-1}$  é proveniente da deformação do grupo hidroxila  $\delta(\text{O-H})$ , presente no ácido nítrico e no etilenoglicol utilizados na sintetização e vapor de água adsorvido na superfície da amostra de óxido de nióbio componente da fase KSN/NZF.

Em torno de  $2350 \text{ cm}^{-1}$  a banda pode ser atribuída aos estiramentos  $\text{C} = \text{O}$  e de  $1300 \text{ cm}^{-1}$  a  $1700 \text{ cm}^{-1}$  aos estiramentos  $\text{C} - \text{O}$  e  $\text{C} = \text{O}$  (adsorvido). Novamente o composto  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  é predominante devido a presença de vibrações ativas dos carbonatos neste comprimento de onda específico.

As regiões vibracionais situadas abaixo de  $900 \text{ cm}^{-1}$  correspondem a vibrações do tipo metal - oxigênio ( $\text{M} - \text{O}$ ). Os metais nióbio, zinco, níquel e ferro com massas moleculares iguais a 92,90, 65,39, 58,69 e 55,85 g/mol respectivamente, como esperado e de acordo com a Equação (1), vibram inversamente proporcional a massa logo situam-se em comprimentos correspondentes ao infravermelho próximo e, por possuírem massas atômicas próximas se encontram em comprimentos de ondas semelhantes. Logo a banda de absorção na região do infravermelho resultante para o KSN/NZF no comprimento de onda entre  $750 \text{ cm}^{-1}$  e  $400 \text{ cm}^{-1}$  é uma contribuição das ligações dos óxidos metálicos presentes.

## CONCLUSÕES

O Método Poliol Modificado foi utilizado na sintetizar o óxido ferroelétrico de estequiometria  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  e do óxido paramagnético  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  os quais foram utilizados para a formação do compósito multifuncional gerado a partir da mistura de ambas as fase cerâmicas em quantidades equivalentes. As regiões de superposição de bandas características de cada fase e do espectro do compósito multifuncional foram determinadas..

## REFERENCIAS

- (1) – P. Tarte; A. Rulmont; M. Liégeois – Duyckaerts; R. Cahay and J. M. Winand, Vibrational Spectroscopy and Solid State Chemistry, *Solid State Ionics*, 42, p. 177 - 196 (1990).
- (2) – M. Eber; M. Burianck; P. Held; J Staede; S. Bulut; C. Wickleder; M. Muhlberg, Optical characterization and crystal structure of the novel bronze type  $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ( $x = 0,28$ ; CBN – 28) *Crys. Res. Technol*, 38, p.457-464 (2003).
- (3) – C. Pasquini, Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications, *J. Braz. Chem. Soc.*, 14, p. 198 – 219, (2003).
- (4) – W. A. Lopes; M. Fascio, Esquema para Interpretação de Espectros de Substâncias Orgânicas na Região do Infravermelho, *Quim. Nova*, 27, p. 670-673 (2004).
- (5) – A. I. Wassermann; C. J. P. Gorga e R. Baumhardt-Neto, Porta-amostras polimérico para espectroscopia infravermelha de sistemas líquidos aquosos ou orgânicos, *Quim. Nova*, 21, p. 106-108 (1998).
- (6) – L. Gama; C. Vila; R. L. Campanari; C. O. Paiva-Santos; J. A. Varela; E. Longo, Correlação entre dados estruturais e bandas de vibração no infravermelho para a fase espinélio  $\text{Zn}_{7-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ , *Cerâmica* 46, p. 220-224 (2000).
- (7) – L. O. Salmazo; A. R. F. Lima; F. S. Bellucci; D. Gouvêa; S. Lanfredi; M. A. L. Nobre, Análise Estrutural e de Crescimento de Cristalito de Ferrita com Estequiometria  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  Sintetizada via Método Poliol Modificado, *In: 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, Florianópolis - SC, 2008.
- (8) – S. Lanfredi, Preparação por via úmida, caracterização e estudo das propriedades elétricas dos metaniobatos de lítio, de sódio e de potássio. 1993. 210f. *Dissertação (Mestrado em Química)* – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

- (9) – A. F. Padilha, *Materiais de Engenharia Microestrutura e Propriedades*, São Paulo: Ed. Hemus, 1997.
- (10) – M. A. El Hiti; A. I. El Shora; A. S. Seoud and S. M. Hammad, Structural studies for  $Zn_xMg_{0,8-x}Ni_{0,2}Fe_2O_4$  ferrites, *Phase Transitions*, 56, p. 35-42 (1996)
- (11) – G. Xiong, 1, U. Pal, J. G. Serrano, K. B. Ucer, and R. T. Williams, Photoluminescence and FTIR study of ZnO nanoparticles: the impurity and defect perspective, *phys. stat. sol. (c)* 3, No. 10, 3577–3581 (2006).
- (12) – S. L. M. Brito, D. Gouvêa, R. Ganzella, Estudo da adsorção de dispersante à base de poliácrlato em um sistema varistor comercial: caracterização físico-química, *Cerâmica* 51 30-36 (2005).
- (13) – R. Jakubas; P. L. J. François; Thermal Expansion of  $(CH_3NH_3)_5Bi_2X_{11}$  (X=Cl,Br) Crystal in the Temperature Range from 80 to 300K, *Acta Physica Polonica A*, v.85, p.579-583, 1994.
- (14) – G. M. Macdonald; K. A. Bixby; B. A. Barry; A Difference Fouriertransform Infrared Study of Two Redox-Active Tyrosine Residues in Photosystem II. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v.90, p.11024-11028 (1993).
- (15) – V. Biju; M. A. Khadar; Fourier Transform Infrared Spectroscopy Study of Nanostructured Nickel Oxide, *Spectroschimica Acta Part A*, v. 59, p. 121 – 134. (2003).

**STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF THE CERAMIC NIOBATE  
FERROELÉTRIC  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ , PARAMAGNETIC FERRITE  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  AND  
MULTI-FUNCTIONAL COMPOSITE BY INFRARED SPECTROSCOPY OF  
ABSORPTION**

**ABSTRACT**

In this work oxide ferroelectric  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ , oxide paramagnetic  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  and composite multi-functional from the mixture of the two phases ceramics were investigated by infrared absorption spectroscopy. Spectra were recorded in the interval of 400 the  $4000\text{ cm}^{-1}$ . The attributions of bands of the phase niobate, the phase ferrite and composite multifunctional based on the mixture of niobate and ferrite were carried out. Region of band superimposition in the composite were addressed and discussed.

**Key-Words:**  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ,  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , nanoparticles, infrared absorption spectroscopy, structural properties.