

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE INDATO DE BÁRIO POR ROTA QUÍMICA

C. I. da Silva Filho e J. F. Q. Rey
UFABC - Universidade Federal do ABC – Av. dos Estados, 5001. Bairro Bangu.
Santo André – SP – Brasil. CEP 09210-580
e-mail: cicero.inacio@ufabc.edu.br

RESUMO

O Indato de Bário possui estrutura do tipo Brownmillerita relacionada à perovisquita com alta concentração de vacâncias intrínsecas de oxigênio. Esta classe de materiais tem sido bastante estudada devido a seu potencial de aplicação como, sensor de gás e principalmente como eletrólito sólido para células a combustível, devido a sua alta condutividade iônica. Pouco se conhece sobre a síntese desse material utilizando-se rotas químicas, sendo assim, neste trabalho foi estudada a síntese da fase $Ba_2In_2O_5$ utilizando o processo dos Precursores Poliméricos Modificado. As principais técnicas de caracterização utilizadas foram: Análise Térmica Diferencial, espectroscopia de absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier e Difração de Raios X. Os resultados mostraram que a fase única foi obtida com temperatura e tempo de calcinação relativamente menor que os descritos na literatura para materiais preparados pelo método de reação no estado sólido.

Palavras-chave: Indato de Bário, Rota Química, Caracterização estrutural.

INTRODUÇÃO

Uma classe de materiais que vem sendo bastante pesquisada nos últimos anos são as cerâmicas, denominados de cerâmicas avançadas ou especiais, entre as quais se encontram os compostos policristalinos, tais como as perovisquitas de fórmula geral do tipo ABO_3 . Esse interesse surgiu devido às propriedades elétricas, mecânicas, térmicas, óticas e químicas que poderiam permitir a aplicação destes materiais em eletrônica e para fins estruturais.

Os óxidos complexos do tipo perovisquita com estruturas ABO_3 e $ABO_{2,5}$ contendo vacância de oxigênio são bastante estudados. Esses novos materiais, com propriedades bem definidas, requerem matérias-primas com composições cuidadosamente controladas. Um exemplo de cerâmica especial é o $Ba_2In_2O_5$, material com estrutura do tipo “*Brownmillerita*”. Um trabalho publicado em 2010 mostrou que uma grande concentração de defeitos de oxigênio é encontrada nas estruturas do tipo *brownmillerita* ($A_2B_2O_5$), com vacância de oxigênio ordenada ¹. Os óxidos com estruturas complexas como $Ba_2In_2O_5$ podem exibir condutividade mista (iônica e eletrônica) simultaneamente, e são bastante usados como eletrólitos sólidos, principalmente em células a combustíveis e sensores de gás ².

Entre os vários métodos usados para produção destes materiais, especialmente para produção de pós finos cerâmicos, podemos destacar as reações no estado sólido, processo sol-gel e método dos precursores poliméricos entre outros. O estudo e desenvolvimento de tais métodos, na produção de pós cerâmicos, têm sido de grande importância, uma vez que as propriedades do material cerâmico estão fortemente relacionadas ao método de síntese. Um dos métodos mais estudado que consiste na obtenção de pó cerâmico é a mistura de óxido ou reação no estado sólido, esta técnica exige longos tempos de tratamento térmico a altas temperaturas ³.

As Rotas Químicas são uma forma importante de obter compostos estequiométricos com boa homogeneidade sem impurezas. As propriedades destes materiais são altamente dependentes do tipo e da natureza das espécies químicas utilizadas, que podem ser influenciados por algumas variáveis como, pH, temperatura e concentração do meio. Um dos fatores importante nos métodos químicos são as condições de pH e temperatura ⁴. Entre esses métodos, o Método

Pechini (modificado) destaca-se como uma técnica alternativa e promissora para a preparação de pós-complexos cristalinos, em escala nanométrica.

Neste trabalho foi utilizado o Método dos Precursores Polimérico modificado (Método Pechini) na obtenção do pó fino de $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. Entre as vantagens desse método está a possibilidade de preparação de complexos com boa homogeneidade ao nível molecular e controle estequiométrico. Os pós obtidos foram caracterizados por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Análise térmica Diferencial (TGA) e Difração de Raios X.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho os pós de $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ foram sintetizados pelo Método dos Precursores Poliméricos, uma rota química de síntese baseada no Método desenvolvido por Pechini ⁵. Tal método é adequado para obtenção de pós mistos além de ser um método já utilizado e conhecido. O processo para a preparação da fase cerâmica foi dividida em 2 etapas:

1º Etapa – O método de síntese baseou-se na preparação das soluções contendo os íons desejados via método Pechini modificado em diferentes pHs (3, 7 e 11), realizando uma pré-calcinação, dando origem assim ao material precursor da fase cerâmica.

2º Etapa – Tratamento térmico do pó obtido na pré-calcinação: o precursor obtido na etapa anterior foi calcinado em diferentes temperaturas 700 e 1000 °C por 10 horas.

Os reagentes de partida para a preparação dos pós obtidos via rota química foram acetato de índio, carbonato de bário, ácido cítrico, ácido nítrico e etilenodiamina para correção do pH. Seguindo a relação de agentes quelantes foram usados uma proporção de 3 mol de ácido cítrico para cada 1 mol de cátions metálicos para ser quelado. A origem e o peso molecular dos reagentes de partida empregados na síntese do indato de bário ($\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$) via método Pechini modificado são descritos na tabela 1.

TABELA 1: Reagentes utilizados na síntese do precursor da fase cerâmica $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$.

Nome	Fórmula Química	Pureza	Peso Molecular (g/mol)	Origem
Carbonato de Bário	BaCO_3	99,8 %	197,3493	ALFA AESAR
Acetato de Índio	$\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	99,99%	291,9547	ALFA AESAR
Ácido Nítrico	HNO_3	PA	63,0129	CAAL
Ácido Cítrico Anidro	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	-	192,1262	CAAL
Etileno Diamina	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$	-	60,099	VETEC
Água MiliQ	H_2O	-	18.015	-

A FIG. 1 mostra de forma geral um fluxograma no qual estão descrito as etapas de preparação do precursor da fase BIO através do método Pechini modificado até a obtenção pó cerâmico.

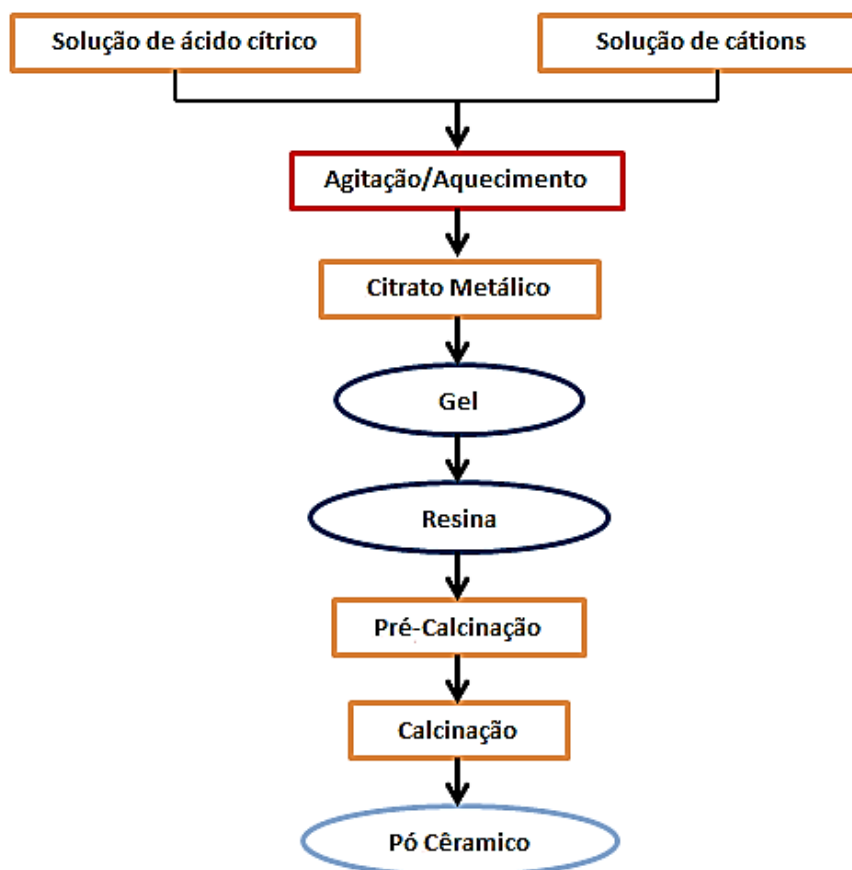


FIGURA 1: Fluxograma esquemático de preparação do BIO.

A resina obtida no processo de síntese foi pré-calcinada em um forno mufla a partir da temperatura ambiente até 350°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. o qual foi mantido constante durante 3 horas. Durante a pré-calцинаção, ocorre uma eliminação significativa da fração de material orgânico, obtendo-se o pó precursor na forma de carvão poroso de cor preta intensa, uma espécie de “puff” escuro. O material foi desaglomerado em almofariz de ágata antes de serem tratados termicamente (calcinação) em diferentes temperaturas, 700 e 1000°C por 10 horas. A tabela 2 lista as amostras produzidas com suas respectivas temperaturas, pH e tempo de calcinação empregadas para a obtenção da fase cerâmica BIO.

TABELA 2: Temperatura, pH e tempo empregados na preparação da fase BIO a partir do pó precursor.

Amostras	Código	Temperatura (°C)	Tempo (h)
pH = 3	P3	700	10
pH = 7	P7	1000	
pH = 11	P11		

Os pós-calcinados foram analisados por espectroscopia de absorção de radiação infravermelha com transformada de Fourier (FTIR), utilizando-se o modo de transmissão, com pastilhas de KBr misturado ao pó, no intervalo de 400 a 4000 cm⁻¹ (infravermelho médio). As análises térmicas e termogravimétricas dos pós pré-calcinados foram realizadas com razão de aquecimento de 10°C / min até 1200 °C, sob fluxo de N₂ com resfriamento natural.

Neste trabalho, as amostras de BIO foram caracterizadas quanto á fase cristalina por Difração de Raios X realizadas em um difratômetro D8-Focus da Bruker, radiação CuK_α, com 40 kV e 40 mA na Central multiusuário da UFABC. Os ensaios de difração de raios X foram realizados em amostras na forma de pó e este procedimento foi aplicado apenas nos pós com tratamentos térmico, por apresentarem definição das fases cristalinas. As amostras foram analisadas por difração de raios X no intervalo 20° a 90°, passo de 0,02°/s,

RESULTADOS E DISCUSÕES

Durante a síntese da solução sólida do $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ observou-se uma mudança na viscosidade da solução de partida, indicando a formação do gel, e uma mudança na cor da solução, passando de uma solução translúcida para um gel com coloração amarela. Os primeiros efeitos do pH sobre o processo de quelação foram inicialmente observados na aparência das soluções de obtenção dos precursores, as quais a $\text{pH} = 3$ a solução era amarela clara (translúcida), enquanto para $\text{pHs} = 7$ e 11 as soluções apresentaram uma cor amarelo mais escuro, respectivamente.

As resinas pré-calcinadas a $350^\circ\text{C}/3\text{h}$ apresentaram uma cor preta, com aparência de espuma sólida, mas pôde ser desaglomerada facilmente. Foi possível verificar também que a resina sofreu uma expansão de volume durante a pré-calcinação, a qual com a eliminação da matéria orgânica o volume diminuiu. Posteriormente com os tratamentos térmicos a 700 e $1000^\circ\text{C}/10\text{h}$, o pó obtido em 700°C , ficou com uma cor branca-amarelado e os pós preparados na temperatura 1000°C , ficou com cor amarelo-esverdeado, cor característica da fase $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. Na tabela 3 esta descrita às amostras produzidas e a coloração dos géis.

TABELA 3: Amostras produzidas e coloração dos géis.

Amostra	Cor do gel
P3	Amarelo claro
P7	Amarelo escuro
P11	Amarelo escuro

ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRA VERMELHO (FTIR)

As análises por FTIR permitem identificar as ligações químicas presentes no material. Os espectros obtidos das amostras P3, P7 e P11, calcinados em 700 e $900^\circ\text{C}/10\text{h}$ foram obtidos analisando a região de 400 a 4000 cm^{-1} . As bandas presentes nos espectros foram analisadas com base em dados da literatura⁶⁻¹².

A região mostrada na FIG. 2a e 2b corresponde às bandas que compreendem baixos números de onda (400 a 1200 cm^{-1}), como pode ser observado. Os espectros mostram a presença de poucas bandas relacionada ao carbono e apresentam

comportamentos similares entre as bandas de vibrações dos diferentes pHs. A região na faixa de 400 e 920 cm^{-1} , são referentes às ligações de estiramento metal-oxigênio e vibrações intrínsecas do metal, que corresponde aos óxidos ou carbonatos (In-O ou Ba-O e BaCO_3) necessários para formação da fase.

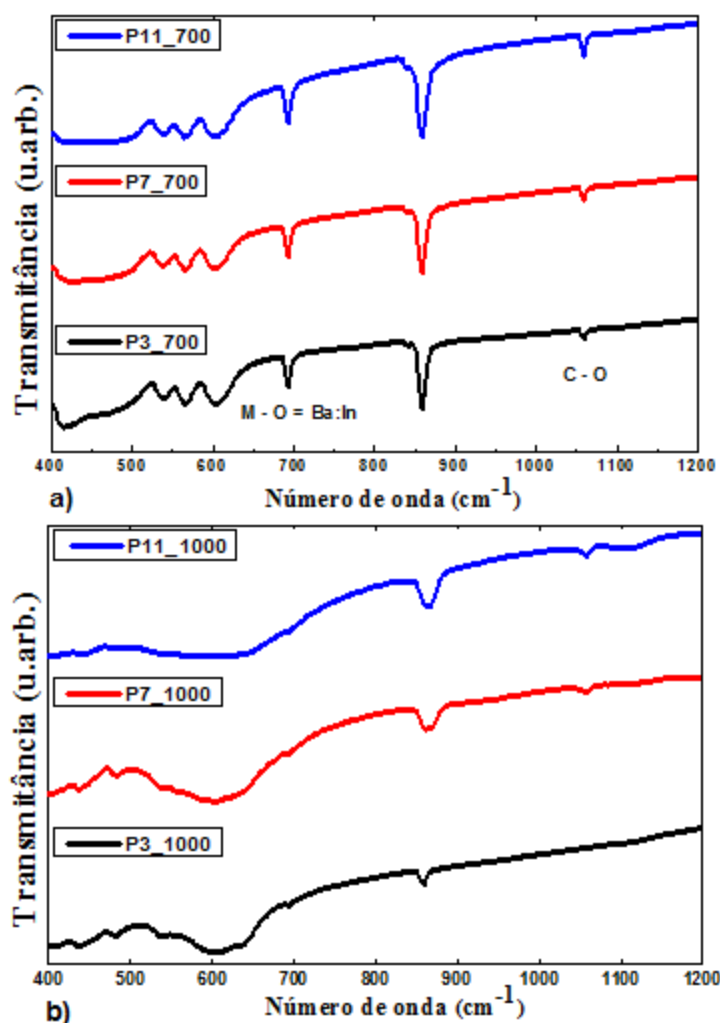


FIGURA 2: Espectros de FTIR na região de (400 a 1200 cm^{-1}) das amostras P3, P7 e P11 calcinadas em: a) 700°C e b) 1000°C, por 10 horas.

A técnica de FTIR mostrou-se eficiente para determinação da evolução do processo de síntese com identificação das ligações presentes no material mostrando a eliminação parcial ou total de algumas ligações, relacionadas com a obtenção do Indato de Bário.

ANÁLISE TERMOGRÁVIMETRICA (TGA)

A evolução térmica dos materiais foi analisada com o auxílio da técnica termogravimétrica diferencial. Os pós pré-calcinados a 350 °C por 3 h preparados em P3, P7 e P11, foram submetidos a análises térmicas desde a temperatura ambiente (25 °C) até 1200 °C em fluxo de nitrogênio (N₂) com taxa de aquecimento de 10°C/min, a fim de verificar o comportamento térmico que a amostra sofre ao longo de seu aquecimento. A análise foi feita com os pós pré-calcinados, pois abaixo da temperatura de pré-calcinação o material sofre uma expansão rápida e intensa. Na FIG. 3 são mostradas as curvas de análise termogravimétrica (TG) dos precursores do Indato de Bário preparados em diferentes pHs. As curvas apresentam um aspecto semelhante, porém há diferenças na temperatura de decomposição e cristalização do material, devido à complexação do ácido cítrico com o cátion metálico. Observou-se que ocorre uma perda de massa inicial entre 90 e 300°C, relacionada com a eliminação de água superficial. Isto mostra como o material é higroscópico, e que durante o preparo da amostra para análise térmica, provavelmente houve a adsorção de água no sistema.

A decomposição continua até aproximadamente 420 °C, indicando uma decomposição térmica de compostos intermediários e decomposição de uma fração de ácido cítrico livre. A diferença entre as decomposições esta relacionada com a estabilidade térmica do citrato produzido durante a perda de nitratos da solução^{13,14}. Foi observado nas curvas de TG que a cristalização do pó precursor ocorre em diferentes temperaturas em relação à mudança de pH, nos quais a pH = 3 o material cristaliza a ~ 921°C, já o pH = 7 e 11 apresentam curvas semelhantes e cristalização quase que na mesma temperatura, pH = 7 em ~ 973°C enquanto para o pH = 11 em ~ 987°C respectivamente.

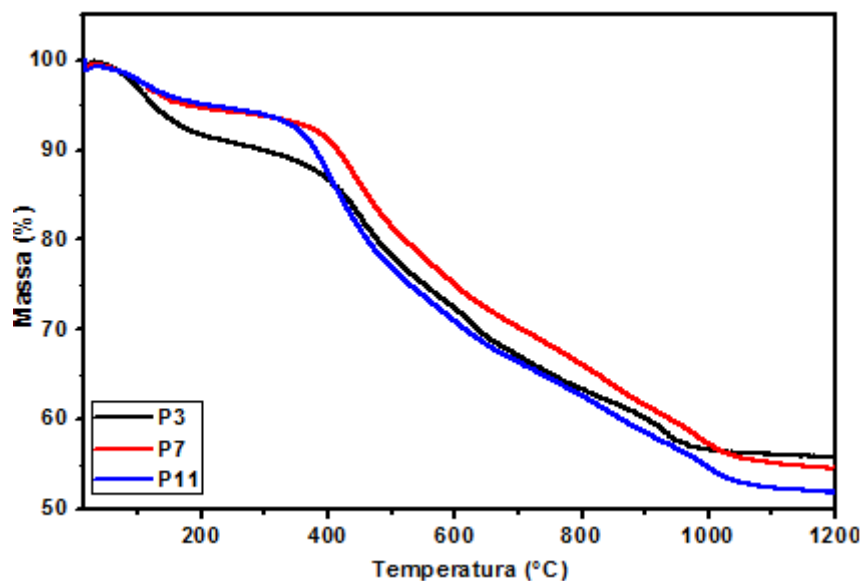


FIGURA 3: Curvas de TG para os materiais preparados em diferentes valores de pHs = 3, 7 e 11.

Os resultados mostraram que aproximadamente a 400°C o material ainda não sofreu decomposição completa. Em torno de 800°C a decomposição é completa e acima dessa temperatura a energia será empregada na formação da fase $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$.

ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os pós resultantes da síntese pelo método dos precursores poliméricos, obtidos no presente trabalho, foram submetidos à análise de Difração de Raios X para caracterização estrutural, afim de verificar a formação da fase $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. As análises foram realizadas nas amostras P3, P7 e P11 calcinados nas temperaturas 700 e 1000°C/10h.

A FIG. 4 mostra os padrões de difração das amostras P3, P7 e P11 calcinadas em 700°C, observa-se a presença das fases referentes aos precursores do $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. Os difratogramas foram comparados com as fichas do BaCO_3 -ICSD_5-378 e In_2O_3 -ICSD_6-416, respectivamente. Estes resultados estão de acordo com os resultados vistos nas medidas de FTIR. Confirmando assim que a pesar dos citratos terem sido decomposto a essa temperatura a fase desejada ainda não foi obtida, necessitando assim de temperaturas mais altas ou tempos mais longas de calcinação.

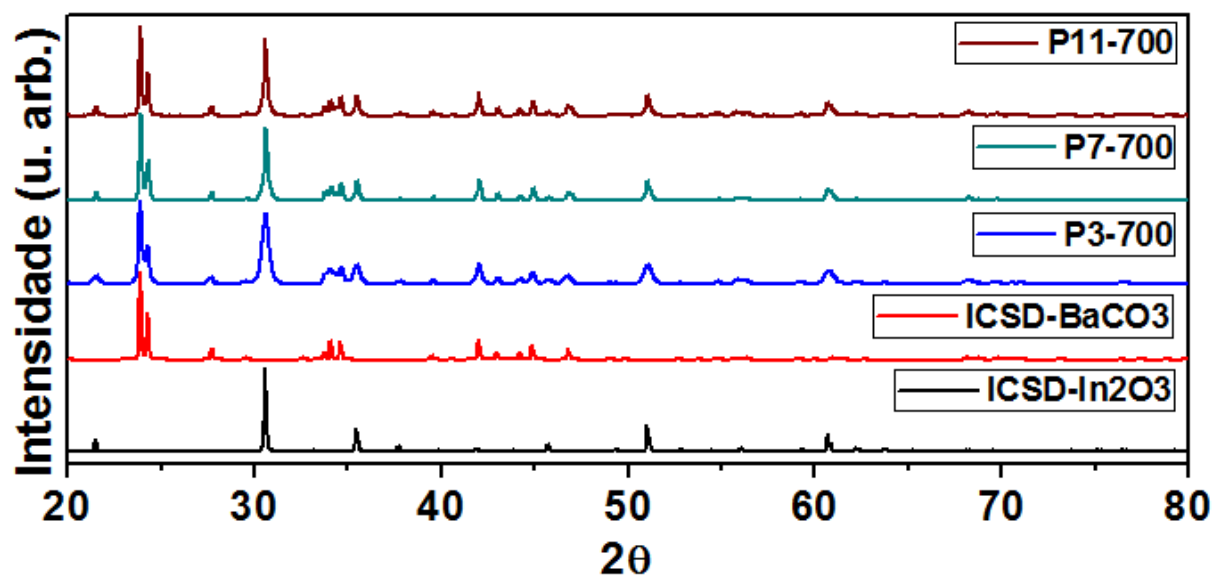


FIGURA 4: Difrátogramas das amostra P3, P7 e P11 calcinada a 700°C comparadas com a ficha padrão do ICSD-BaCO₃ e In₂O₃.

As amostras calcinadas a 1000°C/10h não são observados à presença das fases precursoras, pois ocorre o favorecimento da difusão com o aumento do contato entre as partículas devido ao aumento da temperatura, levando assim o desaparecimento dos picos de fases indesejáveis. A fase Ba₂In₂O₅ é obtida com o aumento da temperatura de acordo com a ficha ICSD_89083. Pode ser observado também que a amostra P3 mesmo calcinada a 1000°C não forma a fase única. Portanto a obtenção da fase é dependente da temperatura e do tempo de tratamento térmico assim como do pH de síntese.

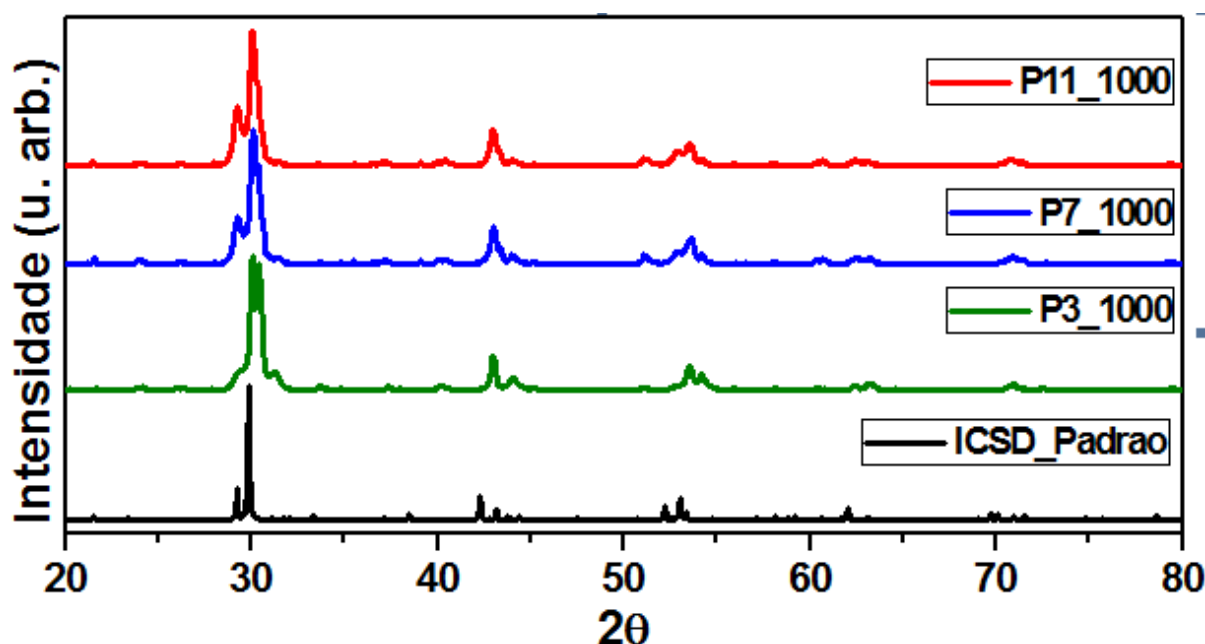


Figura 5: DRX das amostras P3, P7 e P11 calcinada a 1000°C. In_2O_3

O processo de síntese deve ser rigoroso se tratando da obtenção de pós finos através da preparação das soluções precursoras pelo Método dos Precursores Poliméricos. Estes resultados mostram que as condições de pH, tempo e temperatura utilizados nos tratamentos térmicos (calcinação) são fundamentais para obtenção da fase única por rota química.

CONCLUSÕES

A técnica dos precursores poliméricos (Pechini modificado) mostrou-se ser uma boa técnica alternativa e adequada para a preparação de óxidos mistos de Indato de Bário. Uma rota alternativa de síntese, em que a fase desejada é obtida por tratamentos térmicos significativamente mais baixos do que os necessários para a obtenção da fase de uma mistura de óxidos de uma rota tradicional.

ABSTRACT

The Barium Indate has structure type Brownmillerite related to perovskite with high vacancy concentration oxygens. It has been extensively studied due their potential application as gas sensor and as solid electrolyte for fuel cells due to its high ionic conductivity. The synthesis of this material using chemical routes is unknown, so in this study, the phase synthesized $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ using the process of Polymeric Precursors Modified. The main characterization techniques used were: Differential Thermal Analysis, Absorption Spectroscopy in the region of Fourier Transform Infrared and X-ray Diffraction. The results showed a single phase was obtained with temperature and calcination time relatively shorter than found in the method of solid state reaction.

REFERÊNCIAS

- (1) Animitsa, I. E.; Dogodaeva, E. N.; Nokhrin, S. S.; Kosareva, O. A.; Neiman, Y. *Russian Journal of Electrochemistry* **2010**, 46, 734.
- (2) Chiodelli, G.; Malavasi, L.; Tealdi, C.; Barison, S.; Battagliarin, M.; Doubova, L.; Fabrizio, M.; Mortalò, C.; Gerbasi, R. *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, 470, 477.
- (3) J.F.Q.Rey Tese de Doutorado, USP-Ciências na área de Tecnologia Nuclear-Materiais, **2007**.
- (4) Wu, Z.; Zhou, W.; Jin, W.; Xu, N. *AIChE Journal* **2006**, 52, 769.
- (5) Pechini, M. P. In *U.S. Patent 3.330.697*, 1967.
- (6) Chuah, G. K.; Jaenicke, S.; Chan, K. S. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **1993**, 40, 1157.
- (7) Rey, J. F. Q.; Plivelic, T. S.; Rocha, R. a.; Tadokoro, S. K.; Torriani, I.; Muccillo, E. N. S. *Journal of Nanoparticle Research* **2005**, 7, 203.
- (8) Wu, Z.; Zhou, W.; Jin, W.; Xu, N. *AIChE Journal* **2006**, 52, 769.
- (9) Choy, J. H.; Han, Y. S. *Journal of Materials Chemistry* **1997**, 7, 1815.
- (10) Mambrini, P. G. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2008.
- (11) A., N. R.; Kagel, R. O. In *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*; Press, A., Ed. NewYork, 1971; Vol. 4.
- (12) Holler, F. J.; Skoog, D. A.; Crouch, S. R.; 6 ed.; Bookman, Ed. Porto Alegre, 2009; Vol. 6, p 444.
- (13) Courty, P. H.; Ajot, H.; Marcilly, C. *Powder Technology* **1973**, 7, 21.
- (14) Baythoun, M. S. G.; Sale, F. R. *Journal of Materials Science* **1982**, 17, 2757.