

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE SnO₂ CONTENDO BAIXA CONCENTRAÇÃO DO ADITIVO Sr²⁺

Nathália K. Porsani¹; Gilberto José Pereira²

¹ Graduanda do Curso de Engenharia de Materiais no Centro Universitário da FEI

² Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Universitário da FEI, Campus São Bernardo do Campo
Email: gilbertop@fei.edu.br.

Resumo

Este trabalho teve por objetivo sintetizar SnO₂ com alta homogeneidade química, e avaliar os efeitos da introdução do cátion Sr²⁺ na obtenção de pós nanométricos. SnO₂ puro e SnO₂ contendo diferentes concentrações de Sr²⁺ foram sintetizados utilizando rota de precursores poliméricos (Pechini) e, após caracterização dos pós, utilizando técnicas como área específica de superfície, difração de raios X, mobilidade eletrocinética dinâmica e densidade real, pode-se concluir que o aumento da concentração de aditivos induz a uma diminuição do tamanho de partícula, ao mesmo tempo que não se observou a formação de segunda fase além da fase cassiterita do óxido de estanho puro.

Palavras-chave: Superfícies, Pechini, SnO₂.

1 INTRODUÇÃO

Recentemente, pesquisas envolvendo nanomateriais a base de SnO₂ conduziram à compreensão de que os fenômenos relacionados com o crescimento de partículas podem ser descritos a partir do modelo de crescimento de partículas de Ostwald (Ostwald ripening) [1], onde diferentes tamanhos de partícula podem ser alcançados no estado de equilíbrio através da modificação da superfície destes nanopós utilizando aditivos, quando sintetizados por via química. Outras características macroscópicas dos pós à base de SnO₂ podem ser controladas com a introdução de aditivos, como as características ácido-básicas, por exemplo.. O processo de síntese de óxido de estanho, através do método Pechini, permite um melhor controle estequiométrico, homogeneidade do sistema, e a obtenção de partículas com elevada área específica, e portanto, nanométricos. A dopagem da resina com diferentes concentrações molares de Sr²⁺ é a etapa de maior controle para garantir a reprodutibilidade de seus resultados na etapa de caracterização. O estrôncio foi escolhido como aditivo pela possibilidade de formação de óxido de estrôncio ou de carbonato de estrôncio, que possuem características muito diferentes do óxido de estanho. A literatura aponta para a formação de um excesso de superfície quando diferentes aditivos são introduzidos durante a etapa de preparação dos pós de SnO₂. Assim, o objetivo deste trabalho é a síntese e caracterização de nano pós de óxido de estanho pelo método de precursores poliméricos (Pechini) em diversas proporções de Sr²⁺.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o procedimento de obtenção do citrato e resina de estanho foram utilizados os seguintes reagentes:

- Ácido Cítrico Anidro $C_6H_8O_7$ (Synth);
- Cloreto de Estanho $SnCl_2 \cdot H_2O$ (Synth);
- Hidróxido de Amônio NH_4OH ;
- Ácido Nítrico $C_2H_4(OH)_2$ (Synth);
- Etileno Glicol $C_2H_4(OH)_2$ (Synth);
- Nitrato de estrôncio $Sr(NO_3)_2$;
- Água Destilada e Desionizada.

2.1 Método de Síntese

Para síntese da resina de estanho pelo método de Pechini foi necessário citrato de estanho, que foi preparado em uma etapa anterior, uma vez que o cloreto de estanho não pode ser usado como precursor de cátions de estanho por conta do contra-íon cloro, que pode permanecer como contaminação no sistema, mesmo após a etapa de calcinação em alta temperatura.

O citrato de estanho foi preparado adicionando-se ácido cítrico e cloreto de estanho na proporção de 3:1 molar. Em uma chapa aquecedora, apoiou-se um béquer e nele foi despejado 1 litro de água destilada para aquecimento em torno de até 60°C. Atingida esta temperatura, com agitação de uma barra magnética, dissolveu-se primeiramente o ácido cítrico e, em seguida, o cloreto de estanho. Quando a temperatura atingiu 40°C, adicionou-se por volta de 60 mL de hidróxido de amônio. O béquer foi deixado imóvel por volta de 20 minutos até que citrato de estanho pare-se de precipitar. Ao fim da precipitação, foi feita a lavagem e filtração do citrato com aproximadamente 3 litros de água destilada e desionizada, para remoção do cloreto remanescente. Após este processo, foi necessário levá-lo à estufa por 24 horas à 70°C para secagem.

Feito o citrato de estanho, ele foi desaglomerado em um almofariz para torná-lo particulado.

Para a resina foi necessária uma solução de 31,7% de etileno glicol, 47,7% de ácido nítrico e 20,6% citrato de estanho (em massa). Primeiramente, aqueceu-se etileno glicol até 70°C, e nele foi introduzido citrato de estanho. Nesta temperatura, a dissolução foi completa, mas ainda não havia reação de polimerização. Quando a temperatura do sistema atingiu 120°C, adicionou-se aos poucos o ácido nítrico. No exato instante em que ele foi adicionado, um gás de cor alaranjada foi expelido como produto da reação de polimerização. Para adicionar ácido nítrico novamente foi preciso esperar que mais nenhum gás fosse produzido. Ao final de todo ácido nítrico, o citrato da solução havia sido dissolvido e a resina formada. Observou-se que quanto melhor moído o citrato, mais facilmente sua dissolução ocorreu.

Parte da resina de estanho pronta foi colocada em três cadinhos pequenos de porcelana para cálculo do seu rendimento. Para isso, foi pesado o conjunto cadinho e resina antes e depois do processo de calcinação. A calcinação consistiu em aquecer a resina até 550°C sob taxa de 5°C/min, com patamar de 15 horas ao ar, com objetivo de decompor os compostos poliméricos da resina (poliéster) resultando em óxido de estanho puro e dopado. Para calcular o percentual de aditivos, foi necessário o cálculo do rendimento, que foi realizado pela razão entre a massa de resina inicial e massa de óxido de final para os três cadinhos de porcelana. Com base no valor desse rendimento, a resina pode ser dopada com nitrato de estrôncio nas concentrações molares de 1%, 3%, 5%, 7%, 10% e 20%. A resina assim que dopada foi calcinada com a mesma curva de aquecimento usada para o cálculo do rendimento e os pós então obtidos, desaglomerados com auxílio de um almofariz e, por fim.

2.2 Método de Caracterização

2.2.1 Análise de Densidade Real

A determinação da densidade real dos pós de óxido de estanho puro e dopados foi determinada pelo processo de picnometria a gás hélio (He) através do equipamento micromeritics ACCUPYC 1340. O processo avalia a densidade para pequenos volumes de pós e trata-se de um ensaio não destrutivo.

2.2.2 Análise de Área Específica

Para esta análise, os pós passaram por um tratamento prévio que consistiu no aquecimento das amostras à 350°C por 24 horas, e por mais 24 horas eles foram mantidos a frio, ambos em condições de vácuo. Feito o tratamento, as amostras foram ensaiadas no equipamento Gemini VII, em que os valores de área superficial foram obtidos pelo método BET.

2.2.3 Análise de Difração de Raio X

Para determinação das fases presentes no pós puros e dopados, a análise de difração de raio X, com uso do equipamento Shimadzu XRD-7000, foi executada com os seguintes parâmetros:

- Radiação de Cu-K α ;
- Passo de 0,02°;
- Velocidade 0,5 passo/segundo;
- Amplitude de varredura de 22 a 82°.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A preparação do citrato de estanho e de sua resina, assim como a sua dopagem, decorreu de acordo com os procedimentos utilizados por D. Gouvea et al. [5]. Com os pós prontos foram realizados diferentes ensaios a fim de caracterizá-los.

Encontra-se a seguir os resultados referentes aos ensaios de picnometria a gás hélio, difração de raio X e área superficial BET.

3.1 Picnometria a Gás Hélio

Os valores da densidade real dos pós de óxidos de estanho dopados com Sr²⁺ estão exibidos na tabela 1 e figura 1.

Tabela 1: Valores de densidade real para pós de óxido de estanho dopado em diferentes concentrações molares com Sr²⁺.

%Sr ²⁺	Densidade real (g/cm ³)
0	7,05
1	6,47
3	6,28
5	6,02
7	5,92
10	5,76
20	5,43

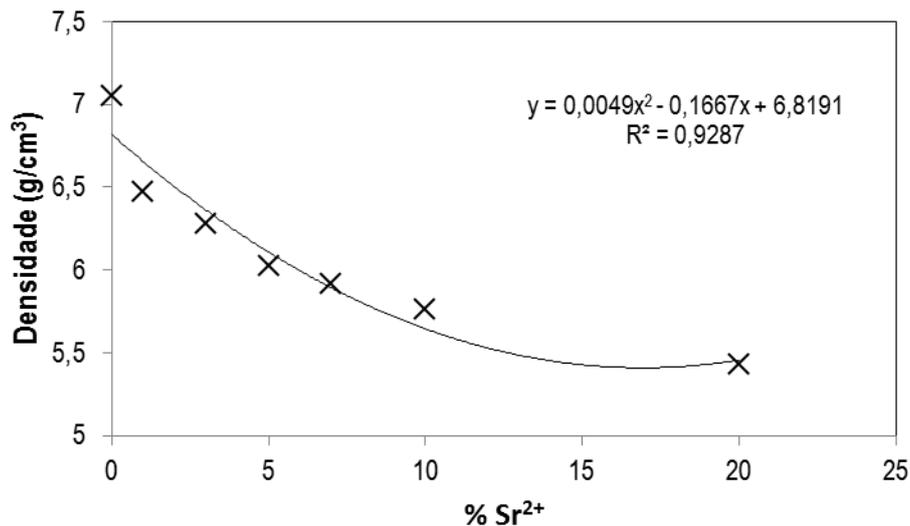


Figura 1: Densidade real dos pós dopadas em função da porcentagem de aditivo Sr²⁺.

Conforme observado na figura 1, há uma queda pronunciada da densidade em função do aumento na quantidade de aditivo introduzido até o valor de 7% de cátions Sr²⁺. Nos pontos seguintes, os valores observados tenderam a um patamar, onde até mesmo com a adição de 20% em mol de Sr²⁺, o valor observado se mostrou acima da tendência do gráfico.

A densidade teórica do óxido de estrôncio é em torno de 4,7 g/cm³, ao passo que a densidade teórica do óxido de estanho é de 6,95g/cm³. Trata-se de óxidos com características fortemente iônicas, e desta maneira, os cátions devem estar ligados quimicamente ao oxigênio, e por isso pode-se esperar a presença destes dois óxidos.

3.2 Difração de Raio X

Foram feitos ensaios de difração de raios X para as amostras de óxido de estanho puro e dopado com 1%, 5%, 10% e 20%. As figuras 2 e 3 abaixo mostram a comparação entre as difrações entre cada um deles com o óxido de estanho puro.

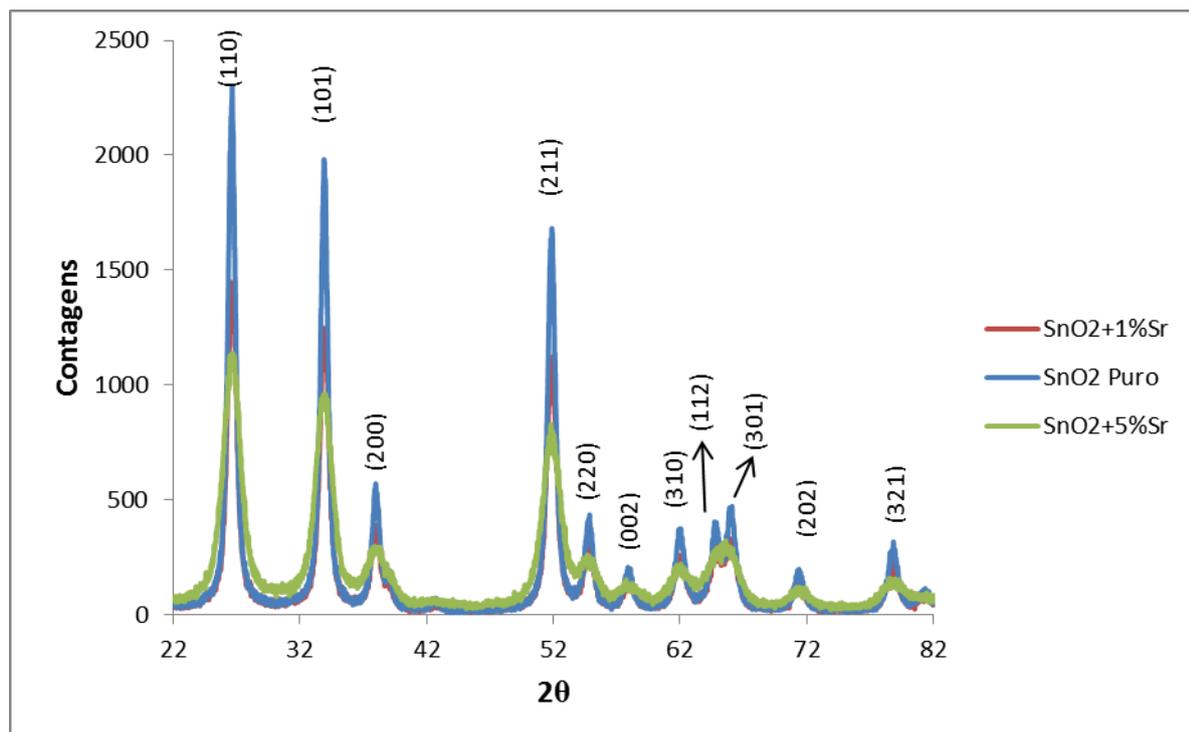


Figura 2: Comparação entre difratograma entre o óxido de estanho puro e óxido de estanho dopado com 1%Sr²⁺ e 5%Sr²⁺.

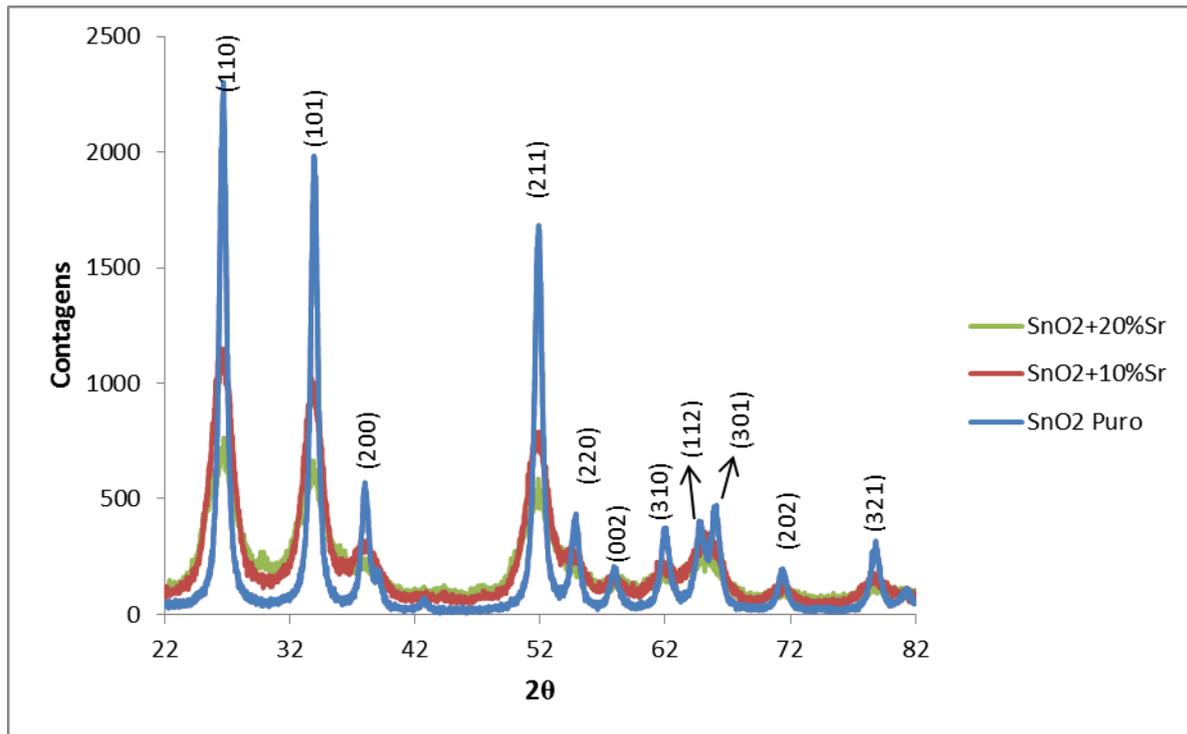


Figura 3: Comparação entre difratograma entre o óxido de estanho puro e óxido de estanho dopado com 10% Sr^{2+} e 20% Sr^{2+} .

Através dos difratogramas mostrados nas figuras 2 e 3, observa-se que quanto maior a porcentagem de aditivo introduzido, menor é a intensidade dos picos respectivos à estrutura cristalina do SnO_2 puro. Além disso, houve alargamento das raies de difração, indicando uma diminuição do tamanho do cristalito como mostrado por B. D.Cullity [6], o que mostra que o óxido possui características nanométricas.

Os gráficos mostram que até 10% Sr^{2+} a única fase presente é a cassiterita, referente ao óxido de estanho. Além disto, nenhum outro pico foi observado até tal porcentagem, o que mostra que a solubilidade do aditivo no interior da partícula é pequena, ou seja, ou ele está formando uma segunda fase cristalina ou amorfa, ou o aditivo está na superfície das nanopartículas, e não cristalizado em seu volume. Porém, para 20% Sr^{2+} , há um pico em $2\theta = 29,64^\circ$, que é um indicativo de formação de segunda fase SrO , de acordo com a referência a carta ICCD 00-006-0520. Adicionalmente, picos correspondentes ao carbonato de estrôncio não foram observados.

Tais resultados foram semelhantes aos do trabalho de Pereira et al [7], onde o aditivo usado era Mg^{2+} . Considerando o fato de que ambos Mg^{2+} e Sr^{2+} são da família IIA, os efeitos que eles produzem são semelhantes, porém o Sr^{2+} possui uma tendência maior de formar carbonato de estrôncio, por conta da sua posição na tabela periódica.

3.3 Área Superficial BET

Os valores da área superficial BET dos pós de óxidos de estanho dopados com Sr^{2+} estão exibidos na tabela 2 e na figura 4 abaixo.

Tabela 2: Valores de área superficial BET para pós de óxido de estanho dopado em diferentes concentrações molares com Sr²⁺.

%Sr ²⁺	Área Superficial BET (m ² /g)
0	34,40
1	43,03
3	69,72
5	96,69
7	108,19
10	126,66
20	128,45

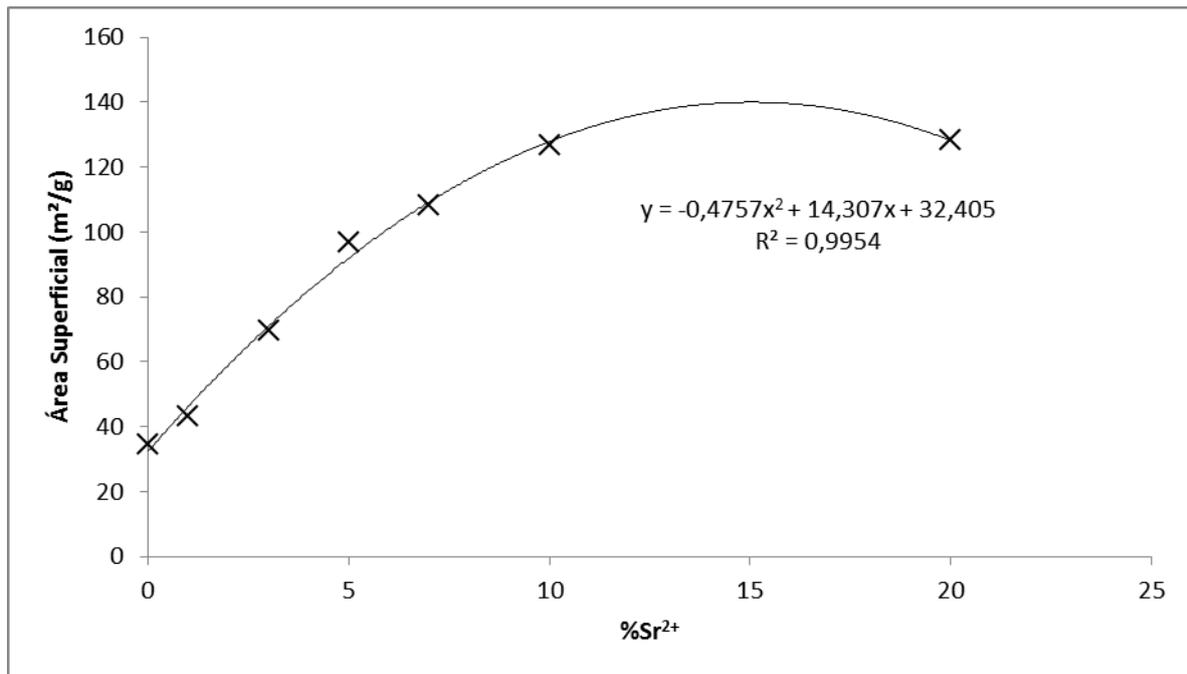


Figura 4: Área superficial BET dos pós dopados em função da porcentagem de aditivo Sr²⁺.

Ao contrário da densidade real, a área de superfície tende a aumentar conforme aumenta a quantidade de aditivo. Valores crescentes de área superficial indicam que a partícula é cada vez menor, pois houve uma redução de energia de superfície com a segregação dos aditivos na superfície dos pós. Sendo assim, sabe-se que quanto maior a quantidade de aditivo, menor o volume da partícula, excetuando-se o ponto de 20%Sr²⁺, pois apresentou um valor abaixo da tendência do gráfico.

3.4 Tamanho de Partícula BET

Através da equação 1 abaixo foram calculados os tamanhos de partícula BET para o óxido de estanho puro e dopado em diferentes concentrações. Seus valores foram plotados no gráfico da figura 5 abaixo.

$$D = \frac{\epsilon}{r_0 \cdot S} \quad (1)$$

Onde,

- D = tamanho de partícula BET;
- R₀ = densidade real obtida por picnometria a gás hélio;
- S = área superficial BET.

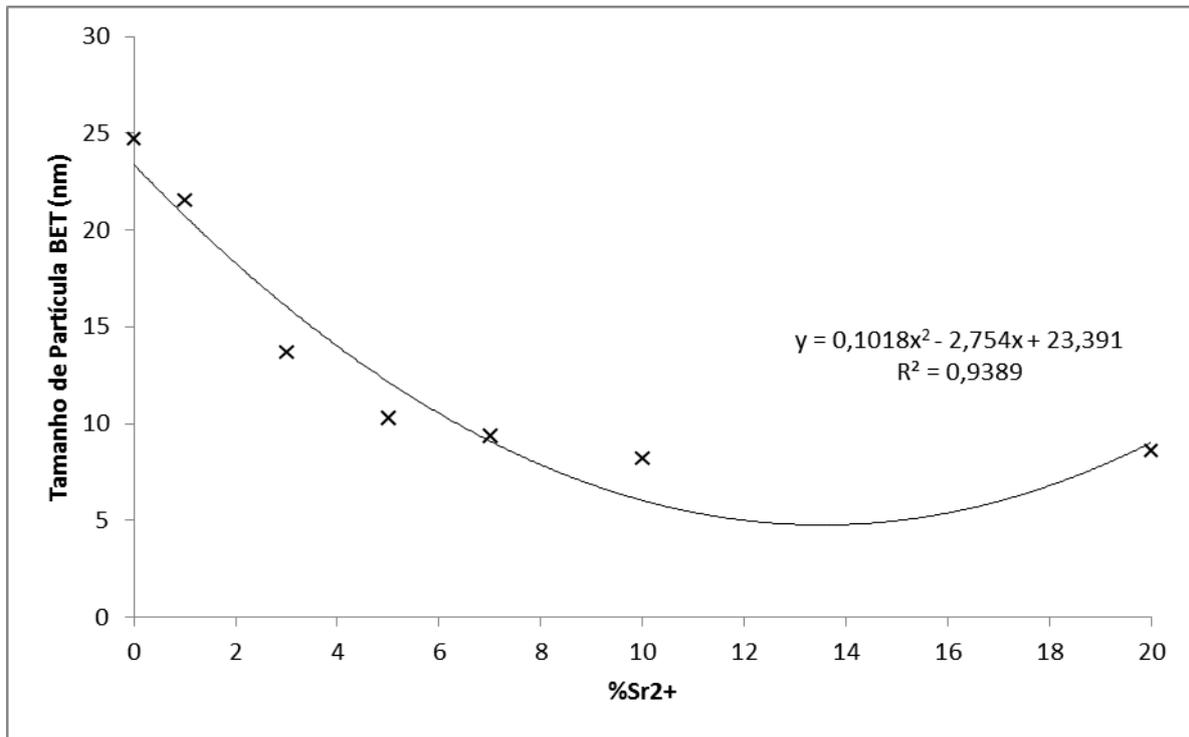


Figura 5: Tamanho de partícula BET dos pós dopados em função da porcentagem de aditivo Sr²⁺.

É possível observar que quanto maior a porcentagem de aditivo usada, menor é o tamanho de partícula. Entretanto, o ponto de 20%Sr²⁺ apresentou um valor acima da tendência da curva do gráfico.

Esta porcentagem de aditivo apresentou comportamento distinto nesta análise assim como na de densidade e área superficial. Isto é coerente com o difratograma do óxido de estanho dopado com tal concentração, pois nele foi indicada a presença de uma segunda fase.

4 CONCLUSÕES

Óxido de estanho dopado com Sr²⁺ foi sintetizado usando o método de precursores poliméricos de Pechini e caracterizado por picnometria a gás hélio, área superficial BET, difração de raio X e tamanho de partícula BET.

Os resultados são semelhantes aos obtidos por Pereira et al [7], mesmo este utilizando para a dopagem Mg²⁺, pois este elemento é da mesma família do Sr, e os efeitos por eles provocados são semelhantes.

Para análise, os resultados mostraram que há uma tendência em cada um dos gráficos de densidade real, área superficial BET e tamanho de partícula BET até o ponto equivalente a 10%Sr²⁺. Unindo à esses resultados os difratogramas, até 10%Sr²⁺ a única fase presente foi a cassiterita do óxido de estanho puro, porém o difratograma para 20%Sr²⁺ mostrou presença de segunda fase SrO, e portanto, esta é a causa para a disparidade dos pontos de 20%Sr²⁺ das análises anteriores.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Centro Universitário da FEI pela concessão da bolsa de Iniciação Científica e ao meu orientador Gilberto José Pereira me oferecer a oportunidade de realizar este trabalho e auxílio quando necessário.

REFERÊNCIAS

- [1] Chiang, Y.-M., D. Birnie, and W.D. Kingery, **Physical Ceramics - Principles for Ceramic Science and Engineering**. 1997, New York: John Wiley & Sons Inc.
- [2] Park, S.J., K. Hirota, and H. Yamamura, **Densification of Nonadditive SnO₂ by Hot Isostatic Pressing**. *Ceramics International*, 1984. **10**: p. 115-166.
- [3] Leite, E.R., et al., **Sintering of Ultrafine Undoped SnO₂ Powder**. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001. **21**: p.669-675.
- [4] Gouvêa, D., et al., **Densification and Coarsening of SnO₂ - Based Materials Containing Manganese Oxide**. *Journal of the European Ceramic Society*, 1998. **18**(4): p. 345-351.
- [5] D. Gouvea et al., **Chemical Synthesis of Homogeneous SnO₂ Powders Doped With Manganese**. *European journal of solid state and inorganic chemistry*, 30(9), 1993, pp. 915-927.
- [6] Cullity, B. D. **Elements Of X Ray Diffraction**. 1956, Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
- [7] Pereira, G.J., et al., **Surface Segregation of Additives on SnO₂ based powders and their relationship with macroscopic properties**. *Applied Surface Science* 195, 2002, pp 277-283.