

## **Influência da solubilização e segregação de $Zn^{2+}$ no crescimento das partículas de nanopós de $SnO_2$ preparados pelo método Pechini**

*Rosário, D.C.C.; Gouvêa, D.*

*Universidade de São Paulo – Escola Politécnica – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Av. Prof. Mello Moraes 2463, Cidade Universitária.*

*Cep 05508-900, São Paulo*

[deisedorosario@usp.br](mailto:deisedorosario@usp.br)

### **RESUMO:**

A presença de aditivos em um sistema de óxidos durante a cristalização pode alterar as propriedades morfológicas devido às mudanças no crescimento das nanopartículas. Trabalhos recentes demonstraram que há uma correlação entre a cinética de crescimento das partículas com a formação de um excesso de superfície devido à segregação dos aditivos. Com o objetivo de avaliar este comportamento, pós de  $SnO_2$  com diferentes concentrações de  $Zn^{2+}$  foram sintetizados pelo método de Pechini e analisados com as técnicas de DRX, FTIR e adsorção de nitrogênio. Os resultados de variação de área de superfície específica (ASE) mostraram que para baixas concentrações de aditivos há uma diminuição da ASE. Porém, esta volta a aumentar com o incremento gradativo da concentração do aditivo. Para baixas concentrações o fenômeno é associado a solubilização na rede cristalina e formação de uma solução sólida extensiva. Para concentrações acima de um valor crítico, o aumento da ASE estaria correlacionado à presença do aditivo na superfície (excesso de superfície) uma vez que as bandas de infravermelho para os grupos hidroxila e carbonatos adsorvidos na superfície apresentaram modificações.

### **INTRODUÇÃO:**

A adição de aditivos em sistemas de óxidos é muito utilizada com o objetivo de melhorar as propriedades físico-químicas dos mesmos. O mecanismo de ação destes aditivos está baseado tanto na cinética como na termodinâmica [1].

Sabe-se que ao se adicionar um aditivo em um sistema, três possíveis caminhos podem ocorrer. O primeiro caminho seria a formação de uma solução sólida, ou seja, o

íon aditivo entraria para substituir os íons na estrutura do óxido aditivado. Porém, essa substituição não provocaria distorções a ponto de alterar toda a estrutura do óxido. Por outro lado, um fato importante é que dependendo da valência do íon aditivo, ocorre a formação de defeitos para compensação do equilíbrio energético, modificando assim qualquer parâmetro difusional do sistema [2].

O segundo caminho que o aditivo pode seguir é a formação de um excesso de superfície. Esse excesso de superfície não se trata da segregação do aditivo sobre a superfície da partícula, mas sim a migração de íons aditivos para uma camada próxima a superfície. Esse processo faz com que os átomos da superfície atinjam um estado de estabilidade energética antes não alcançado devido às ligações químicas não concluídas da superfície. Logo assim, com uma parte maior de átomos da superfície com sua configuração concluída ou parcialmente concluída, há uma diminuição da energia de superfície, gerando um novo status de equilíbrio para a evolução da partícula.

O terceiro caminho é a formação de uma nova fase cristalina, a qual neste caso se torna desinteressante, pois com a mudança de estrutura há a mudanças das propriedades físico-químicas desse sistema.

Sendo assim, é possível verificar que ambos os caminhos são de extrema importância e atuam em áreas diferentes. A solução sólida atuando na cinética de crescimento e o excesso de superfície na parte termodinâmica. E sabendo que os dois podem ocorrer isoladamente ou ao mesmo tempo, ambos possuem relevância no desenvolvimento da partícula. Logo, o tamanho da partícula durante o seu crescimento com temperatura constante pode ser descrito pelo modelo de Ostwald Ripening, descrito na Equação 4 [2]:

$$d^n - d_0^n = \frac{D \cdot \gamma \cdot t \cdot k}{T} \quad \text{Equação 4}$$

onde  $d$  é o raio da partícula final,  $d_0$  é o raio inicial da partícula,  $D$  é o coeficiente de difusão e  $\gamma$  é a energia superficial.  $T$  representa a temperatura e  $n$  é um fator cinético, e o raio da partícula é diretamente relacionado ao tempo de tratamento térmico ( $t$ ).

Com o objetivo de avaliar a esses dois comportamentos na partícula, pós de óxido de estanho com pequenas concentrações de óxido de zinco foram sintetizados via Pechini [3, 4].

## **MATERIAIS E MÉTODO:**

### Síntese dos pós

Os materiais utilizados durante a síntese química dos pós de SnO<sub>2</sub> neste trabalho foram: Etileno Glicol HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (Synth), Ácido cítrico HOC(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H (Synth), Cloreto de Estanho SnCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O (Synth), solução de amônia 2N (Synth P.A.) e ácido nítrico HNO<sub>3</sub> (Synth P.A.), além de nitrato de zinco Zn (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (Synth).

Primeiro preparou-se o citrato de estanho a partir da solubilização do ácido cítrico (0,25 mol/L) e do cloreto de estanho (0,5 mol/L) em 1 litro de água destilada. Aos poucos, adicionou-se o hidróxido de Amônio 2N até pH valor 3, resultando em um precipitado branco, o citrato de estanho. Este então foi lavado com água destilada e seco em estufa a 60°C durante 24h.

A preparação do precursor líquido de estanho se deu através da introdução e solubilização do ácido cítrico (47,7% em massa) em etileno glicol (31,7% em massa) aquecido à 70°C. Em seguida, introduziu-se o citrato de estanho (20,6% em massa) e a temperatura foi mantida até 120°C até a solubilização total do citrato de estanho e a formação de um polímero viscoso e transparente (resina). Para ajudar a solubilização do citrato de estanho adicionaram-se pequenos volumes de ácido nítrico.

Para a dopagem do sistema, foi produzida uma resina de óxido de zinco através do mesmo método utilizado anteriormente para a resina de estanho. A proporção utilizada foi 15,7% em massa de nitrato de estanho, 50,6% e 33,7% em massa para ácido cítrico e etileno glicol, respectivamente.

Após misturar as resinas nas proporções adequadas, estas foram queimadas em forno a temperatura de 450 °C durante 4 horas e desaglomerado em almofariz de ágata. Em seguida, o material foi calcinado por 15 horas a 500 °C para obtenção do pó nanométrico e livre de contaminação por carbono.

### Técnicas de Caracterização

A composição de química do pó foi determinada por análise sem padrões de elementos químicos de flúor a urânio, em espectrômetro por fluorescência de raios X Axios Advanced.

A determinação das fases presentes nos pós de óxido de estanho foi feita por Difração de Raio-X em um difratômetro Bruker-AXS D8 Advance. As análises foram feitas com radiação monocromática de Cu ( $\lambda = 1,5404\text{Å}$ ) e passos de 0,02° por segundo, no intervalo de  $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ .

As medidas de área de superfície específica foram realizadas por adsorção de gás N<sub>2</sub> em um equipamento Gemini III 2375 Surface Area Analyser (Micromeritics) e o tratamento térmico anterior à análise foi realizado a 200°C sob vácuo (>10<sup>-5</sup> mmHg) por 12 horas.

A determinação da composição química superficial das partículas foi feita em um equipamento Thermo-Nicole 670 com capacidade de varredura de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup> (infravermelho médio) e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para confirmar as proporções propostas entre óxido de estanho e aditivo foi realizado o ensaio de fluorescência de raios X. Os resultados apresentados na Tabela 1 mostram que os valores obtidos estão próximos ao esperado.

**Tabela 1: Resultados obtidos pelo ensaio de fluorescência de raio X nas amostras de óxido de estanho dopado com íons de zinco em diferentes proporções.**

Amostra	% mol de SnO <sub>2</sub>	% mol de Zn <sup>2+</sup>
SnO <sub>2</sub> – Zn 0,00%	100,00	0,00
SnO <sub>2</sub> – Zn 0,01%	99,98	0,02
SnO <sub>2</sub> – Zn 0,05%	99,94	0,06
SnO <sub>2</sub> – Zn 0,10%	99,89	0,11
SnO <sub>2</sub> – Zn 0,50%	99,44	0,56
SnO <sub>2</sub> – Zn 1,00%	98,98	1,02
SnO <sub>2</sub> – Zn 5,00%	95,48	4,52
SnO <sub>2</sub> – Zn 10,00%	90,88	9,12

A variação das áreas de superfície específica foram avaliadas e os resultados estão na Tabela 2:

**Tabela 2: Valores das áreas de superfície específica para as amostras com diferentes concentrações de íons Zn<sup>2+</sup>.**

Amostras	Área de superfície específica (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
SnO <sub>2</sub> – Zn 0,00%	31,09
SnO <sub>2</sub> – Zn 0,01%	29,37

SnO <sub>2</sub> – Zn 0,05%	29,64
SnO <sub>2</sub> – Zn 0,10%	31,60
SnO <sub>2</sub> – Zn 0,50%	43,30
SnO <sub>2</sub> – Zn 1,00%	48,74
SnO <sub>2</sub> – Zn 5,00%	59,75
SnO <sub>2</sub> – Zn 10,00%	90,10

Os valores encontrados mostraram que para a concentração de até 0,01% de íons Zn<sup>2+</sup>, a ASE tem uma queda para 29,37 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Esse comportamento está associado a um aumento no tamanho da partícula. A partir da concentração de 0,05% de íons Zn<sup>2+</sup>, os valores das ASEs voltam a aumentar, mostrando assim uma diminuição no tamanho da partícula.

Para avaliação das estruturas cristalinas presentes nas amostras foram feitas análises por difração de raios X. Os resultados obtidos estão apresentados no difratograma na Figura 1.

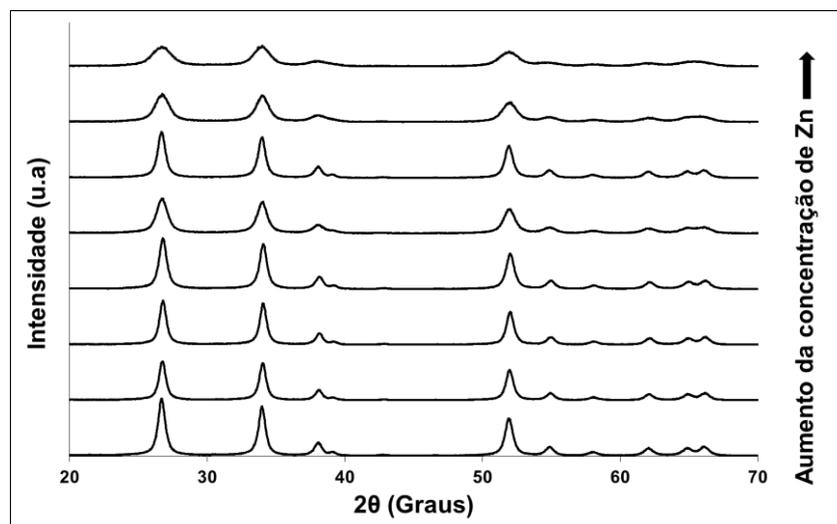


Figura 1: Difratograma das amostras de óxido de estanho dopado com 0,00; 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1,0; 5,0 e 10,0 % de íons de Zn<sup>2+</sup>.

Os difratogramas mostraram a presença de uma única fase, óxido de estanho. A única observação possível foi o alargamento dos picos de difração de acordo com o aumento da concentração de aditivo. Este comportamento está relacionado com um decréscimo no tamanho de cristalito, confirmando assim as variações apresentadas pelas áreas de superfície específica.

As análises de infravermelho por transformada de Fourier apresentaram algumas variações para a superfície dos pós, como mostra a Figura 2:

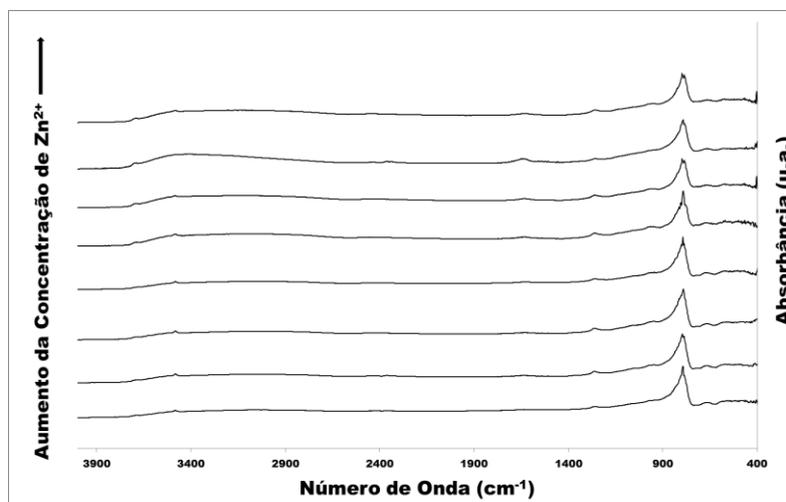


Figura 2: Espectro de infravermelho das amostras de óxido de estanho dopado com 0,00; 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1,0; 5,0 e 10,0 % de íons de  $Zn^{2+}$ .

Com o aumento da concentração de aditivos, observaram-se dois efeitos. O primeiro foi o aumento da intensidade das bandas relacionadas com a água fisicamente adsorvida. Estas vibrações estão compreendidas na região de  $3693\text{ cm}^{-1}$  e  $1645\text{ cm}^{-1}$ . Este aumento pode estar relacionado ao aumento de área, pois quanto maior a área, maior será a quantidade de água adsorvida. Esse aumento também foi detectado na banda de  $1645\text{ cm}^{-1}$ .

Outro efeito observado foi a diminuição da intensidade de vibração da banda  $3480\text{ cm}^{-1}$ . Este efeito, além do aumento na banda de  $3693\text{ cm}^{-1}$ , indica a ação do aditivo sobre o caráter químico da superfície do pó. Essas bandas estão relacionadas aos grupos  $\text{OH}^-$  (hidroxilas) da superfície.

Levando em considerações os resultados apresentados, pode-se afirmar que a princípio, com pequenas adições do aditivo, o primeiro fenômeno a ocorrer é a formação da solução sólida. Isso porque, além de não ocorrerem mudanças significativas na química da superfície, houve uma diminuição da ASE, logo um aumento do tamanho de partícula. Sabe-se que com a formação da solução sólida, há uma formação de defeitos que levam o aumento do coeficiente difusional. Assim, pela equação de Oswald Ripening, com o aumento do coeficiente difusional, o tamanho final da partícula aumentará.

Entretanto, notou-se um comportamento diferente do inicial acompanhado pelo aumento da concentração de dopantes. A ASE aumentou e houve mudanças na química da superfície da partícula. Esses dados são indicativos de que houve a formação de um excesso de superfície. Quando o íon aditivo passa para a região superficial, há uma diminuição da energia de superfície, já que este diminui o número de ligações incompletas da superfície. Logo, há uma diminuição do tamanho da partícula, aumentando assim o tamanho da ASE.

Outro ponto importante com o aumento da ASE é o questionamento do limite da influência difusional no sistema. Se apenas a difusão fosse o principal fator no desenvolvimento da partícula, por que ocorre a diminuição da partícula e não o seu aumento com a variação da concentração de aditivo?

Esse questionamento tem sido deixado de lado por muitos estudiosos, porém o fenômeno de diminuição da partícula com o aumento da concentração mostra uma possível explicação para o fenômeno em questão. A energia de superfície antes deixada de lado por muitos, pode explicar a estabilidade das partículas para sistemas dopados em um tamanho menor que o convencional.

## CONCLUSÃO

Com os resultados encontrados é possível afirmar que ao se adicionar o aditivo, dois caminhos ocorrem. Porém a formação de excesso de superfície seria muito mais influente do que se acredita, já que seu efeito de diminuição da partícula se sobrepõe ao efeito de crescimento gerado pelo aumento da difusão.

## REFERÊNCIA BIBLIOGRAFICA

1. Castro, R.H.R., G.J. Pereira, and D. Gouvea, *Surface modification of SnO<sub>2</sub> nanoparticles containing Mg or Fe: Effects on sintering*. Applied Surface Science, 2007. **253**(10): p. 4581-4585.
2. Chiang, Y.-M.B., D.; Kingery, W.D., *Physical Ceramics - Principles for Ceramic Science and Engineering*. 1997, New York: John Wiley & Sons Inc.
3. Lessing, P.A., *Mixed-Cation Oxide Powders Via Polymeric Precursors*. American Ceramic Society Bulletin, 1989. **68**(5): p. 1002-1007.
4. Pechini, M., 3.330.697. 1997.