

SÍNTESE QUÍMICA DE PÓS ULTRAFINOS DO ÓXIDO TIPO PIROCLORO $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ ATRAVÉS DO MÉTODO POLIOL MODIFICADO.

Iara Aparecida de Oliveira Brito, Marcos Augusto Lima Nobre, Gabriel Mamoru Marques Shinohara, Leandra Oliveira Salmazo, Paulo Henrique Vitro, Silvania Lanfredi. – Engenharia de Materiais e Metalurgia – Licenciatura em Química – Departamento de Física, Química e Biologia – Faculdade de Ciências e Tecnologia – Campus de Presidente Prudente.

Os materiais com estrutura tipo pirocloro (PY) apresentam uma grande variedade de propriedades dielétricas, magnéticas, ópticas, catalíticas e refratárias [1-3]. Os pirocloros de niobato de chumbo compõem a maioria dos estudos, dado o seu vasto campo de aplicações. Porém, são os problemas de toxicidade apresentados pelo chumbo bem conhecidos, assim como o difícil controle da sua cinética reacional devido à volatilização deste elemento durante a preparação dos materiais. A substituição de materiais com potencial tecnológico por outros de propriedades similares, mas que sejam atrativos do ponto de vista ambiental é necessária.

Fases tipo PY formam-se ainda em cerâmicas multicomponentes como varistores à base de óxido de Zinco (ZnO) [4-5]. Estas cerâmicas constituem-se em componentes eletrocerâmicos complexos de diversas fases, em que a característica principal é a não linearidade na característica tensão-corrente.

O presente trabalho propõe uma rota alternativa de síntese do pirocloro de estequiometria $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$. Esta nova rota de preparação para o PY $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$, foi denominada Método Poliol Modificado [6-7].

Os reagentes de partida foram óxido de antimônio, Sb_2O_3 (VETEC), óxido de bismuto, Bi_2O_3 (VETEC) e óxido de zinco, ZnO (VETEC). O Método Poliol Modificado consiste na dissolução em ácido nítrico, HNO_3 (NUCLEAR) de todos os cátions metálicos que fazem parte da estequiometria do $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$. Em um béquer de dois litros foi realizada a dissolução e a quantidade de óxido a ser preparada foi de 50 gramas. Os cálculos estequiométricos foram baseados neste valor de massa. Após a dissolução de todos reagentes de partida, foi adicionado ao sistema etilenoglicol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (NUCLEAR). Um agitador magnético com aquecimento foi utilizado para elevar a temperatura. Com o aumento gradual da temperatura começa a liberação de um gás de cor amarela, devido à decomposição do grupo NO_3 , similar ao processo que se desenvolve em síntese via Método Pechini [4, 8-11]. Após esse processo inicial, o material obtido no béquer é colocado em um forno do tipo câmara INTI. A pré-calcinação foi realizada em duas etapas, sob atmosfera de N_2 com fluxo de 500 mL/min. Na primeira etapa, a partir da temperatura ambiente, a temperatura foi aumentada a uma taxa de 10 °C/min até atingir a temperatura de 150 °C, a qual foi mantida constante por 2 horas. Na sequência, mantendo a mesma taxa de aquecimento, a temperatura foi elevada a 300 °C, sendo mantida por 1 hora. Depois deste ciclo térmico, o resfriamento foi realizado a taxa natural mantendo-se o fluxo de nitrogênio. Durante este processo ocorre a pirólise parcial do material orgânico, obtendo-se o pó precursor na forma de carvão. O pó precursor foi então desaglomerado em almofariz de ágata e passado por peneira de 325 mesh. Depois foi submetido à calcinação a diferentes temperaturas, em atmosfera de O_2 , com fluxo constante de 500 mL/min durante o aquecimento e resfriamento. As amostras foram colocadas em um forno do tipo câmara da marca INTI e calcinadas nas temperaturas de 350, 450, 550, 650, 750, 800, 850, 900 e 950 °C por 1 hora. A taxa de aquecimento foi de 5 °C/min.

Os pós obtidos foram caracterizados por difração de raios-X. As medidas foram realizadas no intervalo de $5 \leq 2\theta \leq 80$. Os parâmetros de rede foram calculados a partir do perfil do difratograma utilizando-se o método de Rietveld, empregando o programa FullProf. A equação (1) foi utilizada para calcular a evolução cristalina da fase pirocloro em função da temperatura de calcinação.

$$\alpha (\%) = [I^{(222)}/I_0^{(222)}] \times 100 \quad (1)$$

em que $I_0^{(222)}$ é a área associada ao pico (222) para a fase PY 100% cristalino e $I^{(222)}$ é a área associada ao pico (222) para a série de temperatura de calcinação. O precursor foi considerado 100% amorfo e o pó calcinado a 950 °C foi considerado como 100% cristalino.

A Figura 1 mostra o gráfico DRX do precursor da fase pirocloro calcinado em várias temperaturas durante 1 hora.

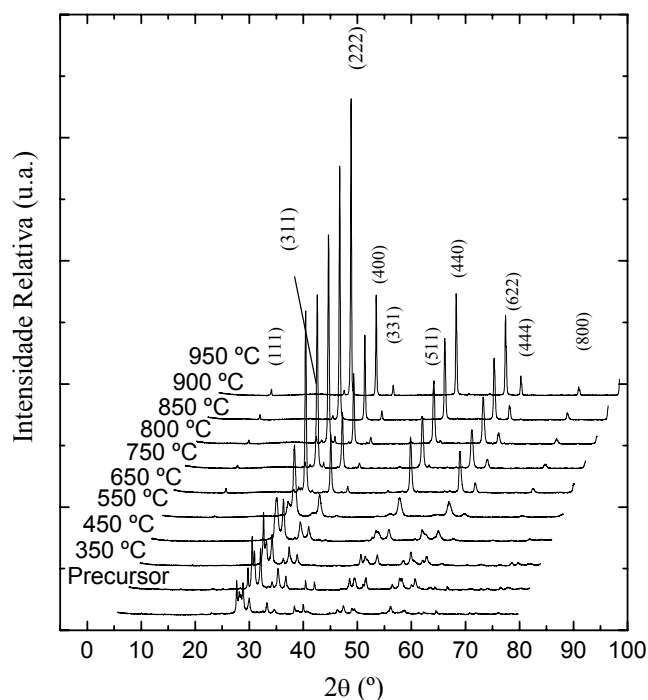


Figura 1: Difratogramas de raios-X do precursor e dos pós calcinados em diferentes temperaturas.

Pós monofásicos foram obtidos a 650 °C, os picos apresentados nos difratogramas são característicos do $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$. Observa-se um aumento da cristalinidade do pó precursor da fase pirocloro com o aumento da temperatura. Este aumento pode ser associado a um processo de cristalização não convencional.

A cristalinidade relativa (α) em função da temperatura de calcinação para a fase pirocloro evolui de forma quase linear, sendo esta relacionada ao aumento do grau de ordem na estrutura, o que resulta em maior grau de simetria de longo alcance, de acordo com a Figura 2.

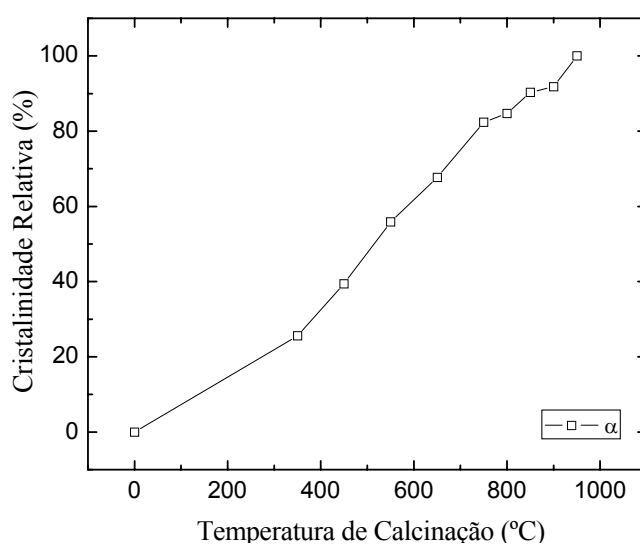


Figura 2: Cristalinidade relativa (α) da fase pirocloro em função da temperatura de calcinação.

A Tabela 1 mostra as posições 2-theta e as intensidades relativas da fase $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ obtida por calcinação durante 1 hora a 950 °C.

Tabela 1: Posições 2-theta e Intensidade Relativa (I / I_0) da fase $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$. Os dados destacados por asteriscos são os reportados por KARANOVIC [12].

2 θ (°)	d (Å)	d* (Å)	I / I ₀ (%)	I / I ₀ * (%)	hkl
14,84	6,015	5,960	3	3	111
28,44	3,25	3,110	2	2	311
29,74	3,106	2,980	100	100	222
34,44	2,724	2,580	34	30	400
37,62	2,524	2,370	4	4	331
45,18	2,172	1,990	2	1	511
49,42	2,028	1,830	35	30	440
58,66	1,804	1,560	27	22	622
61,52	1,753	1,490	7	5	444
-	-	1,450	-	<1	711, 551
72,36	1,617	1,290	3	7	800
-	-	1,900	-	17	662
-	-	1,160	-	14	840

De acordo com a Tabela 1, os valores obtidos quando confrontados com os reportados por KARANOVIC [12], mostram valores similares inclusive para o plano (311). Além disso, notou-se a presença de dois picos com intensidades menores que 1 entre os planos (440) e (622), ou seja, com as posições 2 θ iguais a 51,76° e 55,68°, os quais não foram citados nos trabalhos de KARANOVIC.

$\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ forma-se a partir de uma matriz inorgânica de característica amorfa ao redor de 650 °C. Em temperaturas de calcinação superiores a esta temperatura identifica-se um aumento da cristalinidade. O aumento de cristalinidade ocorre, quando o grau de distorção da estrutura é minimizado. Uma diminuição do grau de desordem pode estar envolvido neste processo. O Método Poliol modificado permite a preparação de porções significativas de material a cada etapa de calcinação devido à pequena fração de orgânicos. Além disso, permite a obtenção do $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ a temperaturas e tempo bem inferiores aos reportados, previamente.

Agradecimentos: FAPESP, CNPq, CNPq/ UNESP/ PIBIC e UNESP/PROGRAD.

Referências Bibliográficas

- [1] NOBRE, M.A.L.; LANFREDI, S. Dielectric Properties of $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$, **Materials Letters**, v. 47, p. 362-366, 2001.
- [2] NOBRE, M.A.L.; LANFREDI, S. Negative Temperature Coefficient Thermistor Based on $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ Ceramic: An Oxide Semiconductor at High Temperature, **Applied Physics Letters** **82**, v. 14, p. 2284 -2286, 2003.
- [4] MARQUES, L.S.; NOBRE, M.A. L.; LEITE, E.R.; LONGO, E.; VARELA, J.A. Síntese da Fase Tipo Pirocloro $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, v. 1, 1998, Poços de Caldas. **Anais do 42º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 1998, p. 208-211.

- [5] LEITE, E.R.; NOBRE, M.A.L.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Microstructural Developed of ZnO Varistor During Reactive Liquid Phase Sintering, **Journal of Materials Science**, v. 31, n. 20, p. 5391-5398, 1996.
- [6] VIVEKANANGHAN, S.; VENKATESWARLU M.; SATYANARAYANA, N. Effect of Ethylene Glycol on Polyacrylic Acid Based Combustion Process for the Synthesis of Nano-Crystalline Nickel Ferrite (NiFe_2O_4), **Materials Letters**, v. 58, p. 2717 – 2720, 2004.
- [7] XU, Y.; HUANG, G.; LONG, H. Synthesis of Lanthanum Aluminate via the Ethylenediaminetetraacetic Acid Gel Route, **Ceramics International**, v. 29, p. 837-840, 2003.
- [8] NOBRE, M A.L. Estudo da Formação de Fases no Sistema ZnO. Sb_2O_3 por Síntese Química e Efeito de Cátions de Metais de Transição sobre a Cristalinidade. 1995. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- [9] LEITE, E.R.; NOBRE, M.A.L.; LONGO, E. Utilização dos Compostos de Nióbio em Dispositivos Semicondutores e Eletroópticos. In: XX Simpósio Anual da ACIESP, v. 96, 1995, São Paulo. **Anais do XX Simpósio Anual da ACIESP**, 1995, p. 107 – 109.
- [10] NOBRE, M.A.L.; GOUVENA, D.; STEIL, M.C.; PIANARO, S. A.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Citratos como Precursores de Varistores. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, v. 1, 1991, Belo Horizonte. **Anais do 35º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 1991, p. 24 – 28.
- [11] MARQUES, L.S.; NOBRE M.A.L; LEITE, E.R.; LONGO, E.; VARELA, J.A. Síntese do Espinélio Dopado com Níquel Pelo Método de Precursores Poliméricos. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, v.1, 1998, Poços de Caldas. **Anais do 42º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 1998, p. 231 - 234.
- [12] KARANOVIC, L.J.; POLTI, D.; VASOVIC, D. On the Possibility do Pyrochlore Phase Formatio in Zinc Oxide Varistor Ceramic. **Materials Letters**, v. 18, p. 191-196, 1994.

Bolsa: PROGRAD