

# **Síntese e Caracterização de $\text{Co}_2\text{SnO}_4$ e $\text{Ni}_2\text{SnO}_4$ : Um Estudo Comparativo aos Resultados Obtidos com $\text{Mg}_2\text{SnO}_4$**

## **PIBIC/2010-2011**

Botelho, G.L G. T; Nunes Oliveira, J. A.; Cássia Santos, M. R.;  
Curso de Química, Universidade Federal de Goiás, Catalão-GO 75704-020, Brasil  
e-mail: gleice.lorena@gmail.com e mrscsantos@gmail.com

PALAVRAS-CHAVE: precursor polimérico, cerâmica.

### **1 INTRODUÇÃO**

A indústria cerâmica desempenha importante papel na economia do país, com participação estimada em 1% no PIB (Produto Interno Bruto). Predominantemente as cerâmicas são compostos formados entre elementos metálicos e não-metálicos, para os quais as ligações interatômicas ou são totalmente iônicas ou predominantemente iônicas tendo, porém, alguma natureza covalente. As cerâmicas podem ser definidas como “Sólidos inorgânicos cristalinos não metálicos, produzidos por tratamento térmico”. O termo “cerâmica” vem da palavra grega *keramikos*, que significa "material queimado", indicando que as desejáveis propriedades destes materiais são atingidas normalmente através de um processo de tratamento térmico de alta temperatura denominado queima (Callister, 2001).

De um modo geral, as cerâmicas podem ser divididas em duas classes distintas, cerâmicas tradicionais e cerâmicas avançadas. As cerâmicas tradicionais são aquelas para as quais a matéria prima básica é a argila. Produtos considerados como cerâmicas tradicionais são louça, porcelana, tijolos, telhas, ladrilhos, azulejos, e em adição, vidros e cerâmicas de alta temperatura. As cerâmicas avançadas são materiais que são utilizados em aplicação de alta tecnologia e, envolvem, entre outros, os semicondutores e isolantes (Callister, 2001).

Os óxidos binários e ternários do tipo espinélio são materiais cerâmicos que vem se destacando, pois podem apresentar aplicações em diversas áreas, como materiais magnéticos, semicondutores, pigmentos e refratários. Isso ocorre

devido à sua capacidade de acomodar uma grande quantidade de cátions diferentes. A estrutura cristalina do espinélio  $MgAl_2O_4$  foi determinada independentemente por Bragg e Nishikawa, em 1915. Muitos óxidos cristalizam com a mesma estrutura do mineral espinélio e possuem fórmula geral  $AB_2O_4$ , onde A representam cátions no sítio tetraédrico e B cátions no sítio octaédrico (XAVIER, 2006).

Os espinélios são óxidos complexos com estrutura regular que consiste de uma célula cúbica de face centrada de empacotamento denso, na qual 1/3 dos íons dos metais estão localizados nos sítios tetraédricos e os íons restantes estão nos sítios octaédricos. Ou ainda, 1/8 dos sítios tetraédricos são ocupados por cátions  $A^{2+}$  e metade dos octaédricos são ocupados por  $B^{3+}$  (Figura 1). Geralmente são formados por dois cátions trivalentes e um bivalente e pode ser representado como  $A^{2+}B_2^{3+}O_4$  (SILVA, 2007). Diferentemente desses espinélios, para o  $Mg_2SnO_4$ ,  $Co_2SnO_4$  e  $Ni_2SnO_4$  existem dois íons bivalentes para cada íon tetravalente.

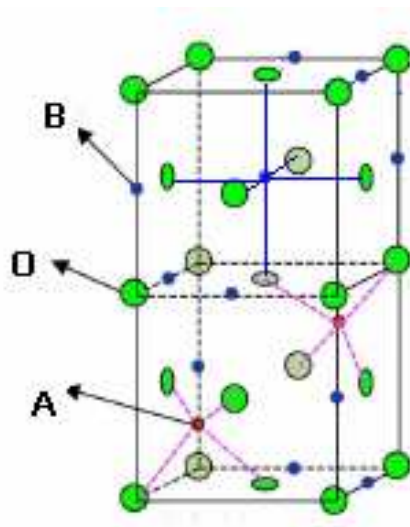


Figura 1. Modelo estrutural de uma célula unitária de um espinélio (ELIZIÁRIO,2007).

A fórmula do espinélio pode ser escrita  $(A_{1-x}B_x)^{tet}(A_xB_{2-x})^{oct}O_4$ , onde x representa o parâmetro de inversão. Quando x igual a 0 o espinélio é normal. Quando x igual a 1 o espinélio é chamado de espinélio inverso. Nesse caso os íons B ocupam os dois sítios enquanto os íons A ocupam somente os sítios octaédricos (SILVA, 2007).

Vários pesquisadores estão utilizando os mais diferentes métodos para a obtenção desses materiais cerâmicos. Um desses métodos que vem se

popularizando, é método do precursor polimérico, derivado do método de Pechini (CÂMARA, 2004). As vantagens desse método, quando comparado aos tradicionais, são homogeneidade química dos multicomponentes em escala atômica, tamanho reduzido de partículas, controle estequiométrico em temperaturas relativamente baixas, boa reprodutibilidade, simplicidade de processamento e flexibilidade, podendo ser empregado na obtenção de diversos óxidos, com diferentes estruturas por simples ajuste de variáveis (XAVIER, 2006).

## **2 OBJETIVOS**

Obter matrizes cerâmicas de  $\text{Co}_2\text{SnO}_4$  e  $\text{Ni}_2\text{SnO}_4$  com estrutura espinélio pelo método do precursor polimérico. Após a síntese realizar caracterizações térmicas dos pós precursores e caracterizações estruturais dos pós cristalinos. Em seguida, realizar com estudo comparativo com os resultados obtidos com o  $\text{Mg}_2\text{SnO}_4$ .

## **3 METODOLOGIA**

### **3.1 Preparação do Citrato de Estanho**

O citrato de estanho é um dos reagentes utilizados na síntese dos espinélios de  $\text{M}_2\text{SnO}_4$  ( $\text{M} = \text{Co}^{2+}$  ou  $\text{Ni}^{2+}$ ). O citrato de estanho foi preparado com uma razão de 3 mols de ácido cítrico para 1 mol de estanho, para garantir que todo metal participe da formação do citrato.

Em um béquer, sob agitação e aquecimento a  $70^\circ\text{C}$ , o ácido cítrico foi solubilizado em água destilada. Após completa solubilização do ácido cítrico, o cloreto de estanho foi adicionado. O béquer contendo a solução de citrato de estanho foi imerso parcialmente em recipiente contendo gelo e o hidróxido de amônio foi então adicionado com auxílio de uma bureta, a fim de facilitar a precipitação do citrato de estanho. A razão molar utilizada foi de 1 mol do cloreto de estanho para 1 mol do hidróxido de amônio. Nesta etapa, o pH da solução foi controlado para que permaneça menor ou igual a 3 para evitar a formação de hidróxido de estanho ou estanho metálico. O precipitado de citrato de estanho foi filtrado e lavado com água destilada a fim de eliminar todo cloreto. A confirmação da

eliminação desse cloreto foi feito através do chamado teste do cloreto, utilizando-se nitrato de prata. Após, o precipitado foi colocado em uma estufa a 80°C por 6h. Seco, o pó foi desaglomerado em almofariz de ágata. Em seguida, foi realizada uma gravimetria para se obter a concentração de estanho no mesmo. O processo de síntese do citrato de estanho encontra-se esquematizado na figura 2.

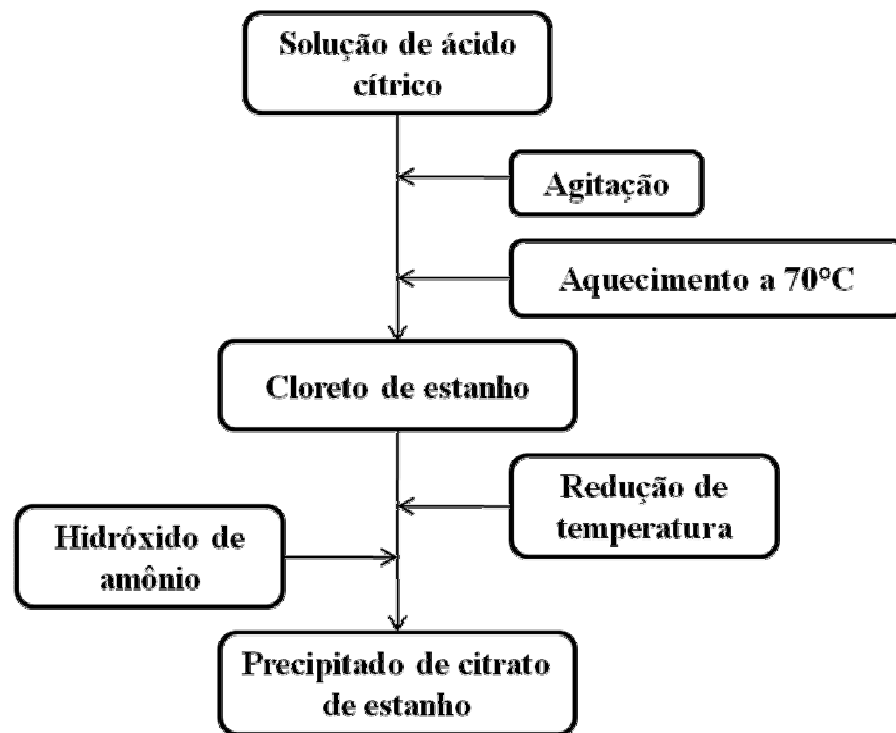


Figura 2. Fluxograma de preparação do citrato de estanho

### 3.2 Síntese dos pós $M_2SnO_4$ ( $M= Ni^{2+}$ ou $Co^{2+}$ )

Após a síntese do citrato de estanho foi realizada a síntese da resina polimérica de  $Me_2SnO_4$  ( $Me= Ni^{2+}$  ou  $Co^{2+}$ ). Em um béquer foi feita uma pasta de citrato de estanho em pouca água e em seguida adicionou-se hidróxido de amônio formando uma solução amarelo transparente. Em outro béquer, foi solubilizado o nitrato de níquel e ácido cítrico em pouca água, formando uma solução de citrato de níquel, que em seguida foi adicionada à solução de citrato de estanho. Para a resina contendo cobalto, foi adicionado no lugar do nitrato de níquel, o nitrato de cobalto. A proporção foi de 3 mols de ácido cítrico em relação a soma do número de mols de cátions envolvidos na síntese, para garantir a completa quelação dos metais na

solução. Após solubilização dos cátions de interesse o etileno glicol foi adicionado nessa solução em uma relação mássica de 60:40 de ácido cítrico:etileno glicol. A solução permaneceu em agitação e aquecimento a 80°C por duas horas, resultando então na formação da resina polimérica.

O béquer contendo a resina polimérica foi colocado em um forno tipo mufla para uma primeira calcinação a 300 °C por 4 h. Finalizado o tratamento térmico, os pós foram desaglomerados em almofariz de ágata, homogeneizados em peneira de 100 mesh e submetidos à análise térmica. Em etapa posterior, os pós precursores passaram por um segundo tratamento térmico em um intervalo de 600 a 1000 °C por 4 h, com uma taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C.min<sup>-1</sup> para então ser realizada a caracterização pelas técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ultravioleta na região do visível (UV-Vis). O processo de síntese dos pós encontra-se esquematizado na figura 3.

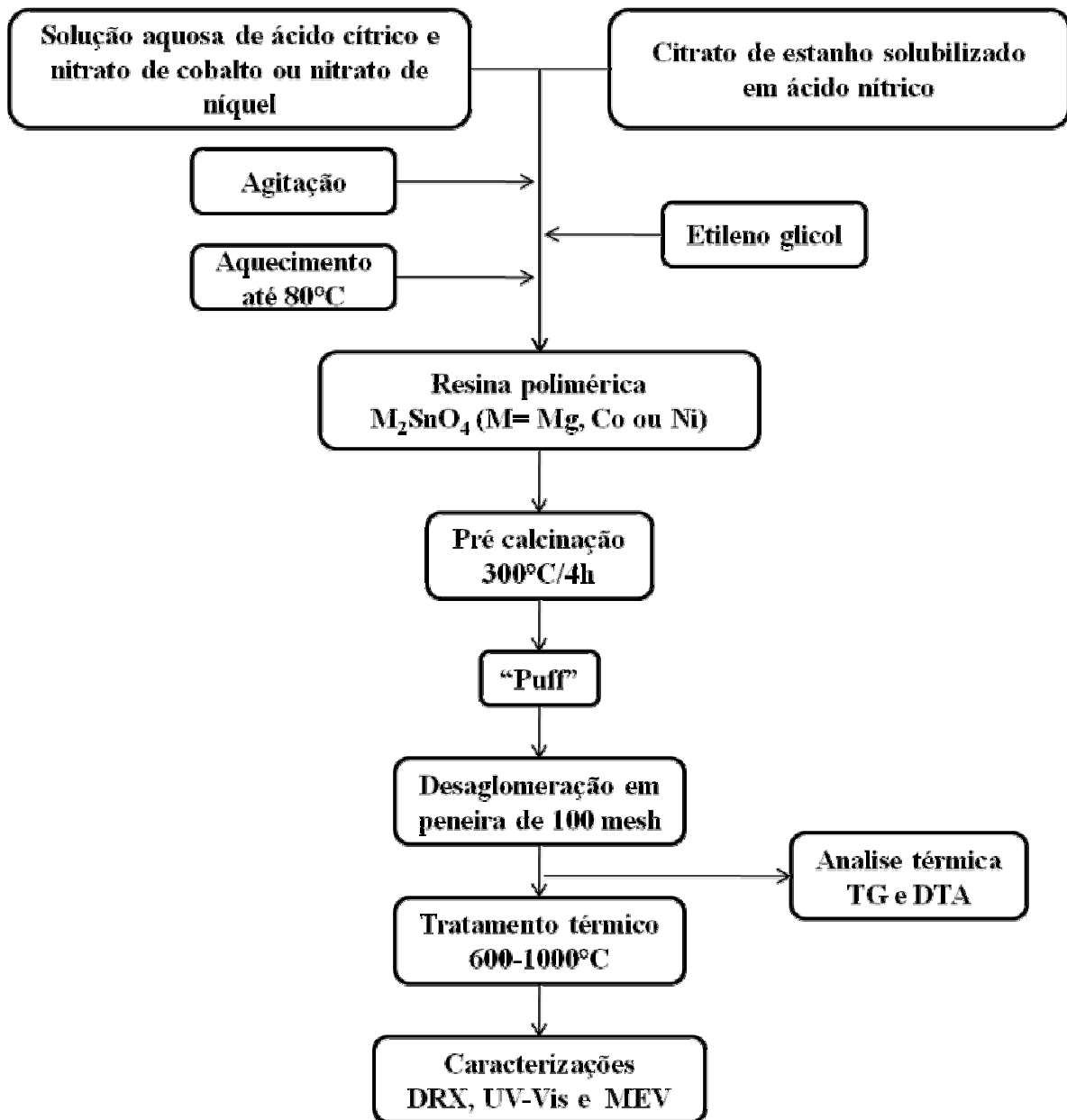


Figura 3. Fluxograma de preparação dos pós de  $M_2SnO_4$  ( $M= Co^{2+}$  ou  $Ni^{2+}$ ).

### 3.2 Difração de Raios X

Com os dados de difração de raios X obtidos foi possível identificar a fase cristalina, o tamanho médio do cristalito e a cristalinidade relativa.

O tamanho médio do cristalito foi calculado pela equação de Scherrer (CÂMARA, 2004):

$$\text{Tamanho do cristalito} = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X utilizados,  $\theta$  é o ângulo de Bragg, K é uma constante de proporcionalidade de valor 0,9,  $\beta$  (FWHM) é a largura a meia altura da amostra de interesse, sendo que a largura a meia altura do pico  $\theta$  é corrigida pela equação 2:

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (2)$$

Sendo que B é a FWHM do pico 100% da amostra e b é FWHM do pico 100% da amostra padrão (SiO<sub>2</sub>). A radiação incidente utilizada foi a do cobre, com comprimento de onda de 1,5406 Å.

A cristalinidade relativa (CR) foi calculada a partir da relação entre as intensidades dos picos de difração de raios X, obtida para os difratogramas das amostras tratadas na faixa de 600 a 1000 °C de acordo com a equação 3:

$$CR(\%) = \frac{I - I_0}{I_{100} - I_0} \times 100 \quad (3)$$

Em que I é a intensidade relativa ao pico da amostra observada, I<sub>0</sub> é o pico de menor intensidade dentre as amostras relacionadas e I<sub>100</sub> = pico de maior intensidade dentre as amostras relacionadas.

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.2 Difração de Raios X**

#### **4.2.1 Identificação das Fases**

As amostras de Co<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> após calcinação a diferentes temperaturas foram analisadas por difração de raios X (Figura 4). A amostra calcinada a 600°C apresentou um difratograma com picos bastante largos e pouco intensos indicando que a cristalização do material ainda está se processando. Já, os difratogramas das amostras calcinadas a 700 e 800°C apresentam uma maior cristalinidade, porém,

não foi observada a formação da fase desejada, o espinélio  $\text{Co}_2\text{SnO}_4$ . Houve a formação de  $\text{SnO}_2$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , o que pode ser confirmado pelas fichas JCPDS 41-1445 e 79 -1970, respectivamente. Para a amostra calcinada a  $800^\circ\text{C}$  observou-se a formação da fase espinélio  $\text{Co}_2\text{SnO}_4$ , mas, ainda existe a fase secundária  $\text{SnO}_2$ . As amostras calcinadas a  $900$  e a  $1000^\circ\text{C}$  não apresentam mudanças significativas na intensidade dos picos e na largura a meia altura, mostrando que o aumento de temperatura foi utilizado para organizar mais o sistema, gerando um sistema monofásico.

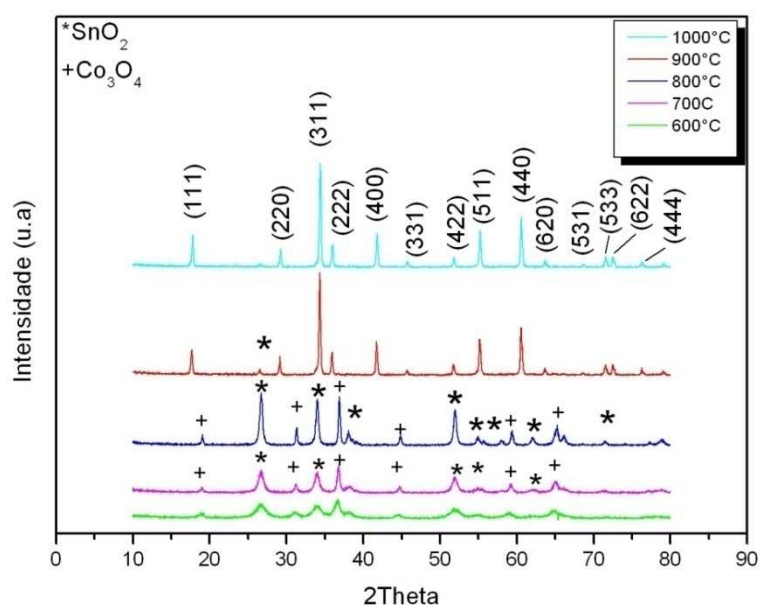


Figura 4. Difratoograma de raios X das amostras  $\text{Co}_2\text{SnO}_4$  calcinadas por 4 horas.

As amostras de  $\text{Ni}_2\text{SnO}_4$  após calcinação a diferentes temperaturas foram analisadas por difração de raios X (Figura 5). Não foi observada em nenhuma temperatura de calcinação a formação da fase de interesse  $\text{Ni}_2\text{SnO}_4$ . De acordo com as fichas JCPDS 41-1445 e 47 -1049, formaram-se a fase  $\text{SnO}_2$  e  $\text{NiO}$ , respectivamente.



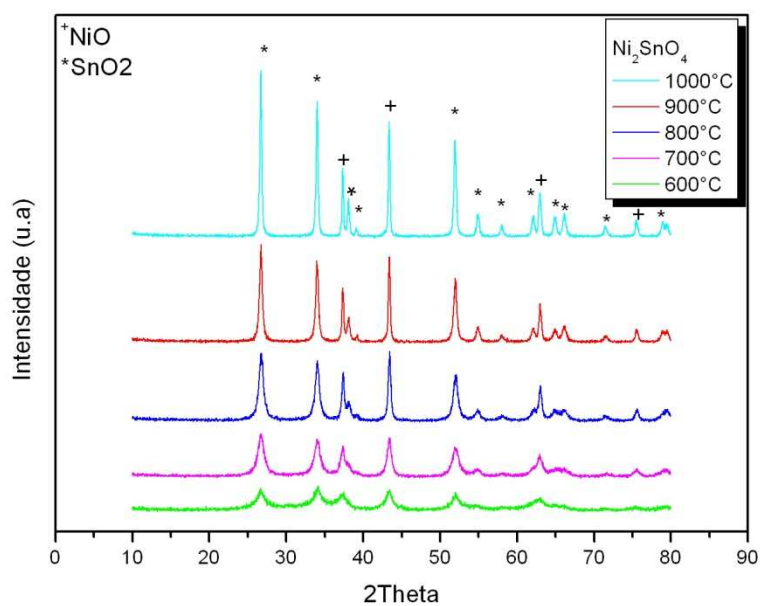


Figura 5. Difratoograma de raios X das amostras  $\text{Co}_2\text{SnO}_4$  calcinadas por 4 horas.

Difratoogramas (Figura 6) obtidos em trabalhos anteriores mostraram a obtenção da fase espinélio  $\text{Mg}_2\text{SnO}_4$ . De acordo com a ficha JCPDS 24 - 0723 em todas as temperaturas de calcinação formaram-se um material monofásico. Pelos difratogramas observa-se ainda que o aumento da temperatura de calcinação promoveu em todas as amostras uma diminuição da largura a meia altura (FWHM) e um aumento na intensidade dos picos de difração, o que indica uma maior organização a longo alcance.

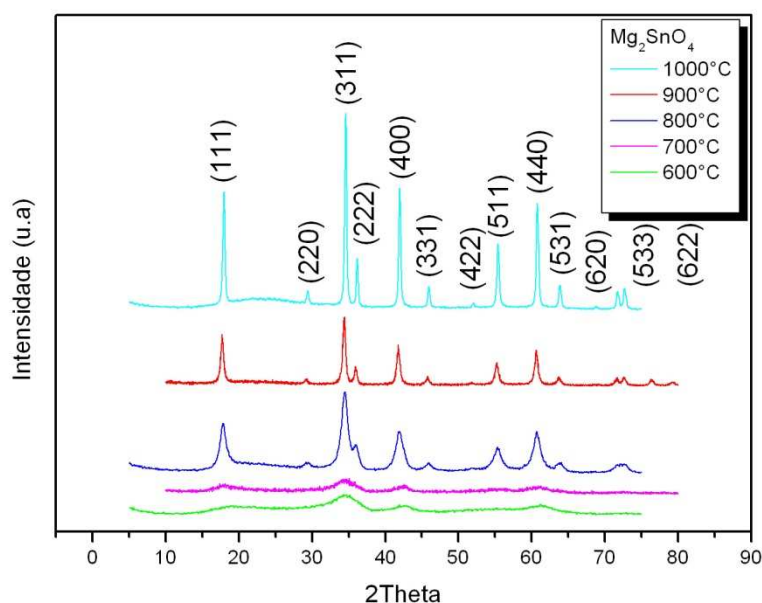


Figura 6. Difratoograma de raios X das amostras  $Mg_2SnO_4$  calcinadas por 4 horas.

Os materiais estudados neste trabalho apresentam um formador de rede em comum, o estanho, e modificadores de rede diferentes, que são o cobalto, níquel e magnésio. Formadores de rede apresentam basicamente ligações com natureza covalente e podem formar redes tridimensionais com o oxigênio. Os modificadores de rede são cátions metálicos que formam preferencialmente ligações iônicas. Então, utilizando o mesmo método de síntese e processamento, e mudando somente os modificadores de rede obtiveram-se diferentes resultados. Variações em parâmetros durante a síntese ou no tempo de calcinação poderão ocasionar melhorias na obtenção da fase desejada.

#### 4.2.2 Tamanho do Cristalito

A variação no tamanho médio do cristalito foi avaliada em função da temperatura de calcinação. A amostra de  $Co_2SnO_4$  calcinada a  $1000^\circ C$  apresentou um tamanho de cristalito maior que a amostra calcina a  $900^\circ C$  (Figura 7). Esse mesmo comportamento foi anteriormente observado para as amostras de  $Mg_2SnO_4$ , indicando que o processo de difusão de átomos está sendo auxiliado pelas temperaturas de calcinação mais alta (Figura 8).

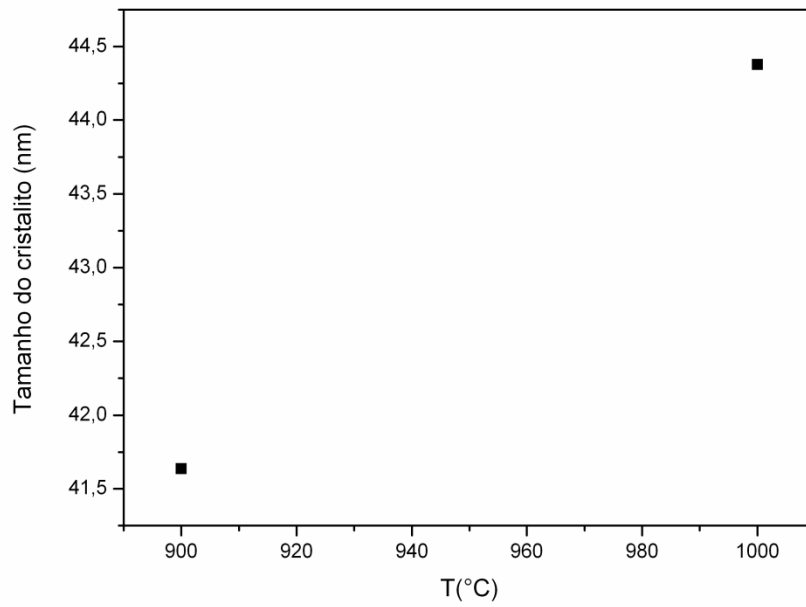


Figura 7. Tamanho do cristalito para amostras de  $\text{Co}_2\text{SnO}_4$  calcinadas a 900 e 1000°C.

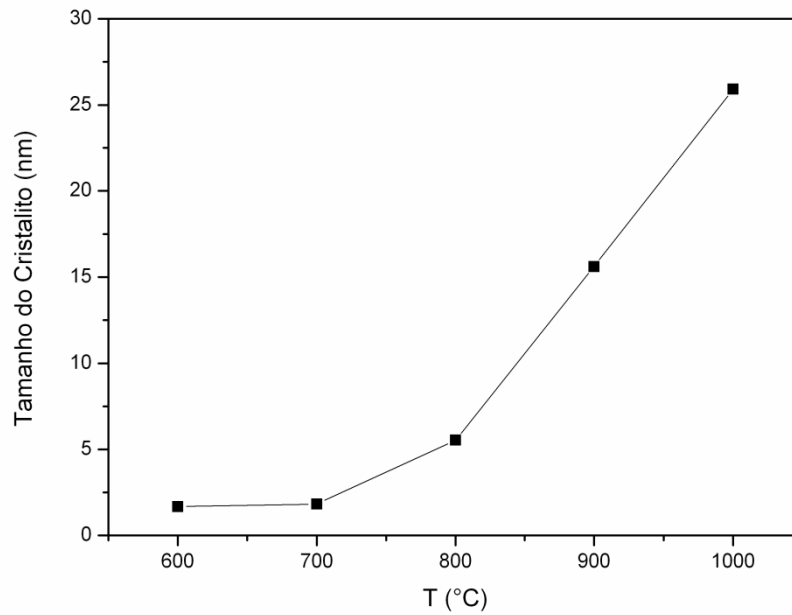


Figura 8. Tamanho do cristalito para amostras de  $\text{Mg}_2\text{SnO}_4$  calcinadas de 600 a 1000°C.

#### 4.2.3 Cristalinidade Relativa (CR)

Com o aumento de temperatura, o  $\text{Co}_2\text{SnO}_4$  e o  $\text{Mg}_2\text{SnO}_4$  têm um aumento na cristalinidade relativa, tornando assim um sistema mais organizado (Figura 9 e 10). À medida que a temperatura aumenta, tende a ocorrer um acréscimo na cristalinidade, pela própria redução na concentração de material amorfo.

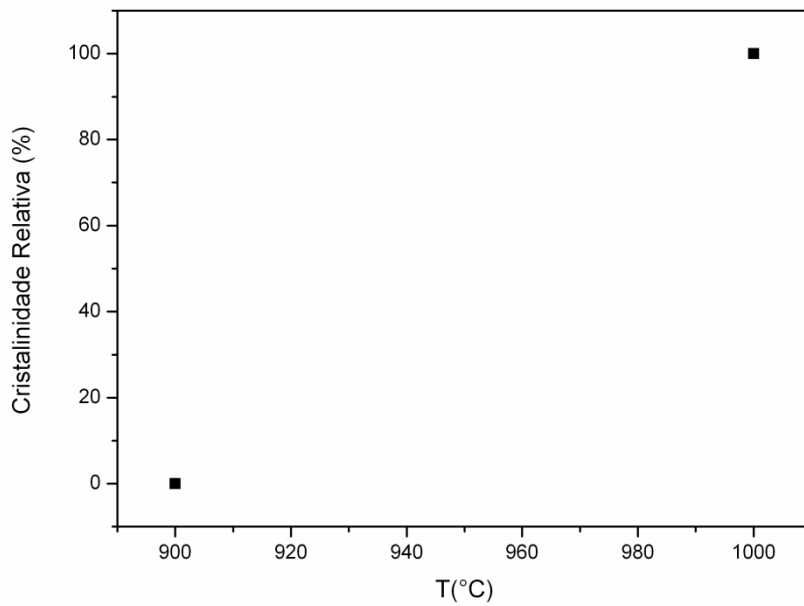


Figura 9. Cristalinidade relativa para amostras de  $\text{Co}_2\text{SnO}_4$  calcinadas a 900 e a 1000°C.

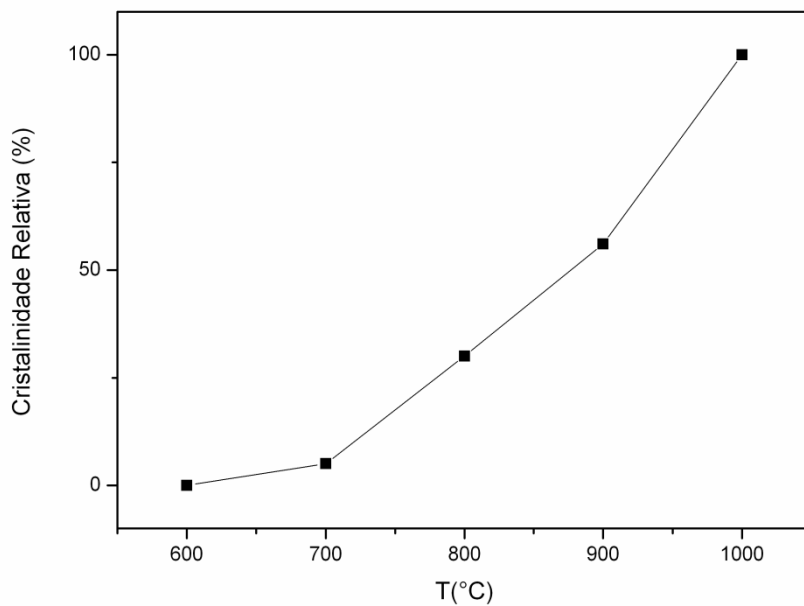


Figura 10. Cristalinidade relativa para amostras de  $\text{Mg}_2\text{SnO}_4$  calcinadas de 600 a 1000°C.

## 5 CONCLUSÃO

O método do precursor polimérico é simples para a obtenção de óxidos mistos. Porém, para que se obtenha diferentes materiais com estrutura tipo espinélio e que estes apresentem ser monofásicos, ainda será necessário que se otimize alguns parâmetros da síntese tal como tempo e atmosfera de calcinação. O níquel e o cobalto não apresentaram um bom resultado como modificador de rede no sentido de promover a obtenção de amostras com estrutura espinélio. Testes destes materiais como pigmentos cerâmicos estão em andamento.

## REFERÊNCIAS

SANTOS, C. C. L. **Efeito no teor de cobalto na cor de espinélios  $Zn_{2-x}Co_xTiO_4$** . 2008. 86 f. Dissertação (Mestrado em química) – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

CÂMARA, M. S. C. **Síntese e caracterização a nível nanométrico da fase  $Li_2(M)Ti_3O_8$ ,  $M = Zn, Co$  e  $Ni$  pelo método de pechini**. 2004. 114 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

ELIZIÁRIO, S. A. **Pigmentos de Estrutura Espinélio à Base de Cromo Trivalente**. 2007. 124 f. Dissertação (Mestrado em química) – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.

XAVIER, C. S. **Pigmentos nanométricos, constituídos por ferritas, obtidos pelo método dos precursores poliméricos**. 2006. 96 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

SILVA, M. R. S. **Pigmentos a base de ortotitanato de magnésio dopado com cobalto, ferro ou manganês**. 2006. 94 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

SILVA, M. R. S., et. al., Influence of the network former on the properties of magnesium spinels. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, p. 753-757, 2007.