



Avaliação da área superficial e do tamanho de partícula do ZrO_2/Ag obtido pelo método Pechini.

Ermerson Ney Leite Rodrigues¹, Marcelo Mozinho Oliveira², José Hilton Gomes Rangel², Luis Presley Serejo dos Santos^{2, 3}, Nélio Martins Freitas,³ Andressa Costa Sousa.

¹Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais – IFMA. e-mail: ermerson.rodriques@ifma.edu.br

²Doutores do Instituto Federal do Maranhão - IFMA. e-mail:marcelo@ifma.edu.br;hiltonangel@ifma.edu.br;presley@ifma.edu.br

³ Aluno de graduação de Química – IFMA. e-mail: serenonf@hotmail.com;

Resumo: Este trabalho teve o objetivo de estudar a obtenção de pós de zircônia utilizando o método dos precursores poliméricos também conhecido como método Pechini. Foram sintetizadas diferentes composições de zircônia dopada com prata e tratadas termicamente a diferentes temperaturas. O sistema 99,75% ZrO_2 .0,25%Ag e 99,50% ZrO_2 .0,5%Ag foram tratados a diferentes temperaturas pelo mesmo período. O efeito da temperatura de calcinação e da concentração do dopante na área superficial e no tamanho de partícula foi investigado. Os pós obtidos foram caracterizados por difração de raios X e determinação da área superficial por adsorção de nitrogênio pelo método BET. De acordo com os resultados de DRX, todas as composições apresentaram fase cristalina monoclinica (m- ZrO_2) como fase majoritária e a presença de traços de fase tetragonal (t- ZrO_2). Os resultados mostram que o aumento na temperatura de calcinação favorece o crescimento dos cristalitos e que para uma mesma temperatura de calcinação, o aumento da dopagem ocasiona uma entre elas a amostra de ZrO_2 com 0,5%Ag apresentou maiores valores de tamanho de cristalito considerando a mesma temperatura de calcinação.

Palavras-chave: método Pechini, óxido de zircônio, partículas nanométricas

1. INTRODUÇÃO

Na natureza, a zircônia ou óxido de zircônio (ZrO_2) é encontrada em pequenas quantidades, com estrutura cristalina monoclinica. As cerâmicas de zircônia são utilizadas como materiais refratários, na construção de fornos, componentes eletrônicos e pigmentos, entre outras aplicações. A zircônia também é considerada como um material adequado para a obtenção de membranas cerâmicas. Neste caso devem ser levados em consideração dois parâmetros principais que são a forma e o tamanho das partículas da zircônia (CONSOLI et al 2006).

O preparo de pós-sintéticos por solução é o processo mais comum e frequentemente chamado de técnica química de preparação de pós. Com essa técnica pode-se conseguir pós de alta pureza e pequeno tamanho de partículas. Atualmente, pós de ZrO_2 podem ser preparados via coprecipitação ou método hidrotérmico, ESCRIBANO et al (2009) [9], através dessa técnica, conseguiu sintetizar os de ZrO_2 com diâmetro médio de partículas de 105Å, contudo, com este método, o pó obtido apresenta formato de partículas heterogêneas e baixa sinterabilidade.

Entre os vários métodos de síntese estudados para a obtenção de pós de ZrO_2 estável cristalino e ultrafino, o método, PECHINI (1967) destaca-se como uma técnica promissora para a obtenção desse material. O método Pechini oferece a vantagem da utilização de aparelhagem simples e com o custo relativamente baixo. Neste trabalho foi realizado a síntese de partículas nanométricas de ZrO_2 dopado com Ag em forma de pó baseado na metodologia de Pechini, tendo como objetivos avaliar o tamanho de partícula obtidos em razão das diferentes temperaturas de calcinação e da porcentagem do dopante.

2. MATERIAL E MÉTODOS

A obtenção do pós de zircônia dopada com prata foi realizada por intermédio do Método dos Precursores Poliméricos baseado na patente de Pechini. O processo de síntese pelo método dos precursores poliméricos, também conhecido como método dos citratos ou técnica de mistura de

líquidos ou método Pechini, foi desenvolvido por M. Pechini (Pechini, 1967) e desde então tem sofrido diversas alterações de modo a adaptar-se à produção dos mais variados materiais com elevada homogeneidade química. A metodologia da síntese baseada na patente de Pechini consistiu primeiramente na preparação de soluções dos reagentes. Na tabela 1 estão listados os reagentes utilizados na obtenção dos pós nanométricos.

Tabela 1- Reagentes utilizados na preparação das resinas, preparada pelo método Pechini

REAGENTE	FÓRMULA	FORNECEDOR	PUREZA (%)
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7$	SYNTH	99,5
Butóxido de zircônio IV	$Zr[O(CH_2)_3CH_3]_4$	ALDRICH	80
Nitrato de prata	$Ag(NO)_3$	ALDRICH	95
Etilenoglicol	$HOCH_2CH_2OH$	J.T. BAKER	99,9

O citrato de zircônio foi preparado pesando primeiramente a quantidade de ácido cítrico ($C_6H_8O_7.H_2O$) depois foi adicionado água destilada até a completa solubilização do mesmo. Em um béquer foi colocado álcool Isopropílico e adicionado butóxido de zircônio IV a essa mistura sendo então submetida a uma temperatura em torno de $80^\circ C$, sob agitação magnética, favorecendo assim, a reação de complexação do metal com o ácido cítrico, que formou o citrato de zircônio (quelato). A razão molar [ácido cítrico]/[cátion metálico] utilizada foi de 3:1 e logo após foi feita a gravimetria para determinação da concentração de íons de zircônio. A figura abaixo apresenta a obtenção do citrato de zircônio.

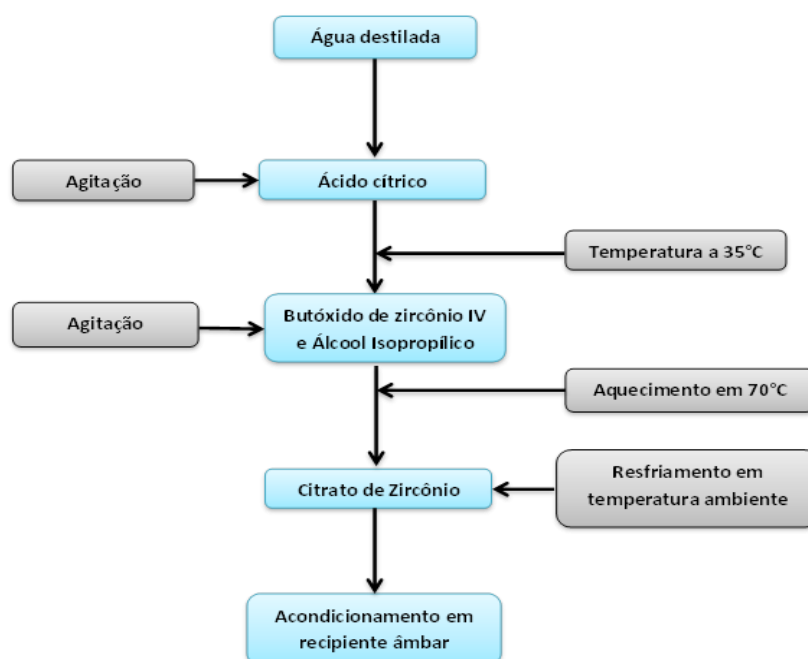


Figura 1 – Obtenção do citrato de zircônio

O citrato de prata foi preparado pesando primeiramente a quantidade de ácido cítrico ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) e em seguida foi adicionado água destilada até a completa solubilização do mesmo, logo após adicionou-se uma quantidade de nitrato de prata e a razão molar [ácido cítrico]/[cátion metálico] utilizada foi de 3:1. Segundo Carrenô, [50] esta relação molar permite a formação e a estabilidade do citrato metálico. Logo após realizou-se a gravimetria para determinação da concentração de íons de prata. A figura abaixo representa a obtenção do citrato de prata.

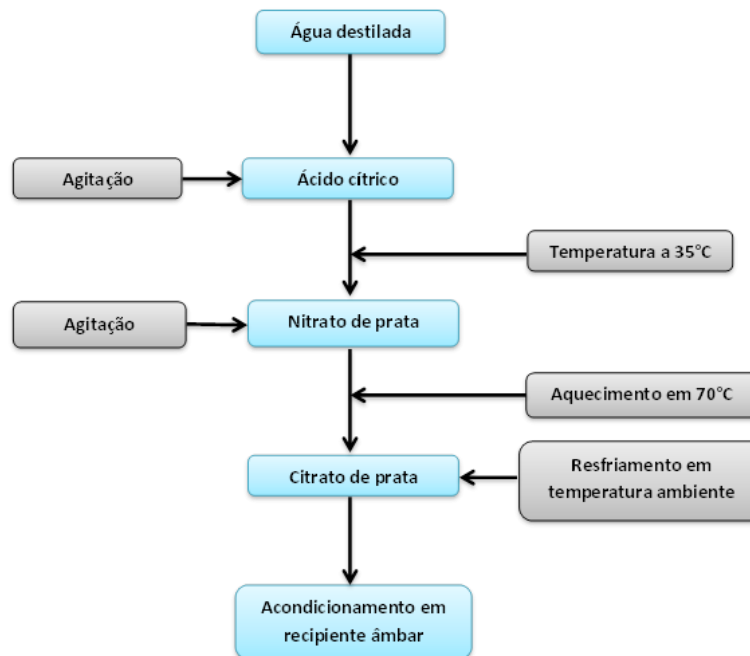


Figura 2 - Fluxograma de preparação do citrato de prata

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Difração de raios X

Podemos observar nos espectros de difração de raios X da Figura 5.1 que para as temperaturas de 450°C e 500°C os pós calcinados ainda estão num estado amorfo e, portanto ainda com um pouco grau de cristalinidade. Nessas temperaturas a fase tetragonal está em evidência e a medida que a temperatura aumenta ocorre a formação majoritária de fase da zircônia monoclinica à custa da fase tetragonal, como é observado nos espectros de difração de raios X a seguir. A ficha cristalográfica utilizada para comparação foi PDF 65-1022 do ZrO_2 .

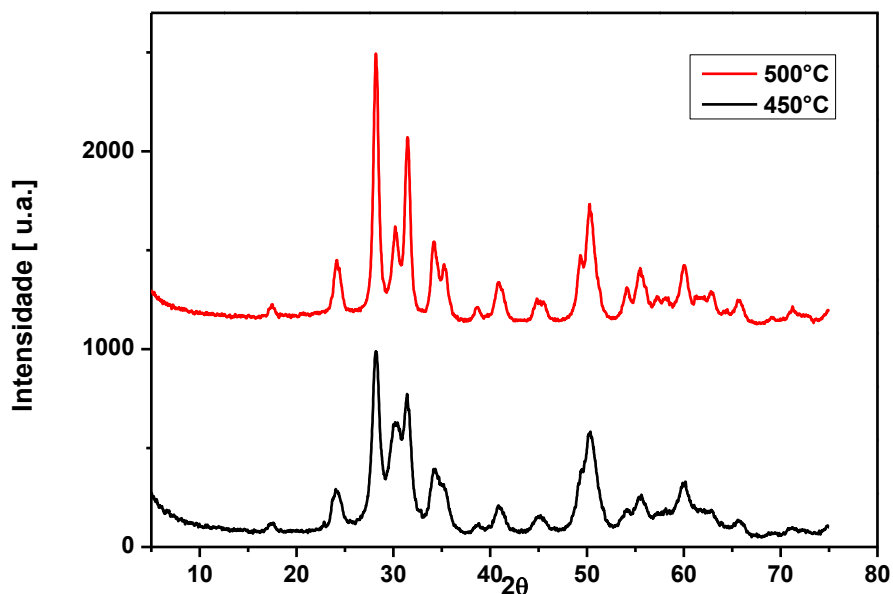


Figura 3 - Difratoograma ZrO_2 dopado com 0,25% de Ag calcinado em forno convencional

Nas Figuras 3 e 4 é apresentado os difratogramas de raios X respectivamente dos pós de ZrO_2 com concentrações de 0,25% e 0,5% de Ag obtidos pelo método Pechini . As temperaturas de calcinação utilizada na obtenção dos pós de ZrO_2 dopado com 0,25% de Ag e dopado com 0,5% de Ag foram de 600°C, 700°C, 800°C e 900°C. De acordo com os difratogramas obtidos, observa-se que para todas as composições houve a formação da zircônia monoclinica (m- ZrO_2) como fase majoritária e a presença de traços da fase tetragonal (t- ZrO_2). Em todos os difratogramas observou-se apenas a fase padrão do ZrO_2 , portanto não houve formação de fase do dopante, no caso a prata. Esse resultado pode ser atribuído a baixa concentração do dopante o que pode ter impossibilitado a detecção do equipamento utilizado na análise.

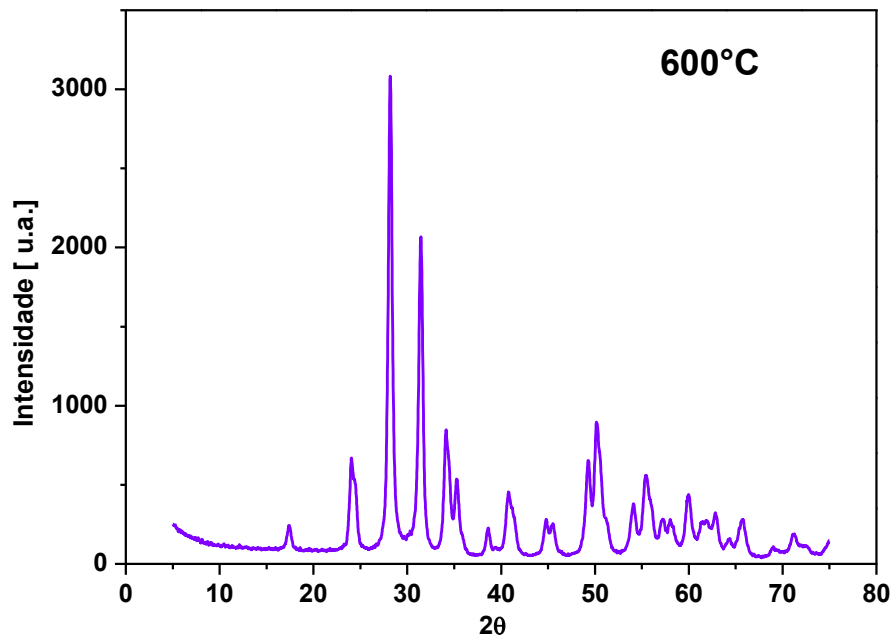


Figura 4 Difratoograma ZrO_2 dopado com 0,25% de Ag calcinado em forno convencional

Segundo Hsieh (1996) e Gomes (1995) entre 600-800°C ocorre à transição de fase do t- ZrO_2 para m- ZrO_2 . Então de acordo com os resultados obtidos, observou-se que mesmo em temperaturas superiores a 800°C ainda temos a presença de traços da fase tetragonal. Abaixo de 500°C as amostras apresentam-se pouco cristalina.

3.2 Área Superficial

Conforme observado na Figura 5 mostra a área de superfície em função da temperatura de calcinação dos pós de zircônia variando a dopagem de prata calcinada em forno convencional. Observa-se que o aumento da porcentagem de prata ocasionou uma diminuição na área superficial em todas as temperaturas indicadas no gráfico. Com o aumento da temperatura a área de superfície tende a diminuir que pode ser atribuído ao crescimento dos grãos e as transformações de fase que acompanham a sinterização.

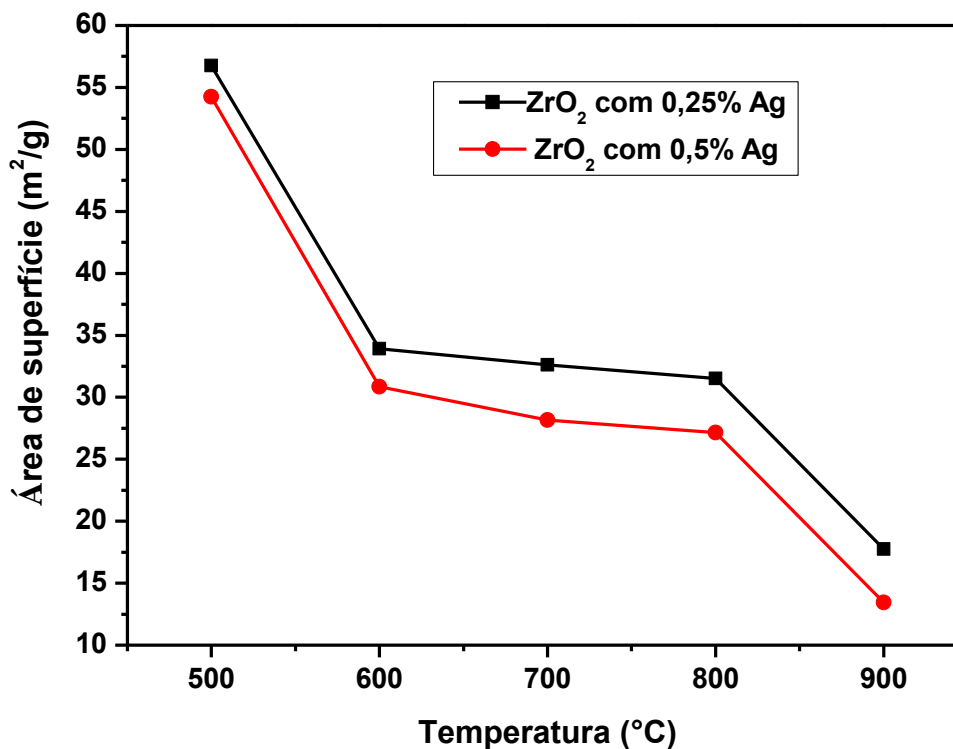


Figura 5. Área de superfície em função da temperatura de calcinação do ZrO₂ variando a dopagem de Ag calcinado em forno convencional.

3.3 ANÁLISE DE TAMANHO DE CRISTALITOS DOS PÓS SINTETIZADOS.

O tamanho dos cristalitos aumenta com a elevação da temperatura de calcinação nas duas amostras em estudo. Sendo que entre elas a amostra de ZrO₂ com 0,5% de Ag apresentou maiores valores de tamanho médio de cristalito. Tal resultado permite dizer que, para o crescimento dos cristalitos, segundo SOUSA (2005) o aumento da temperatura de tratamento é promissor.

Podemos observar na Figura 5.14 que à temperatura de 600°C, o tamanho de cristalito com o teor de dopagem de 0,5% de Ag é maior que o tamanho de 0,25% de Ag, entre 700°C e 800°C há uma diminuição da diferença entre os valores encontrados para o tamanho de cristalito do ZrO₂ dopados com 0,5% e 0,25% de Ag, a partir de 800°C até 900°C, o tamanho de cristalito de ZrO₂ com 0,5% de Ag comparado ao de ZrO₂ com 0,25% de Ag começa a aumentar novamente.

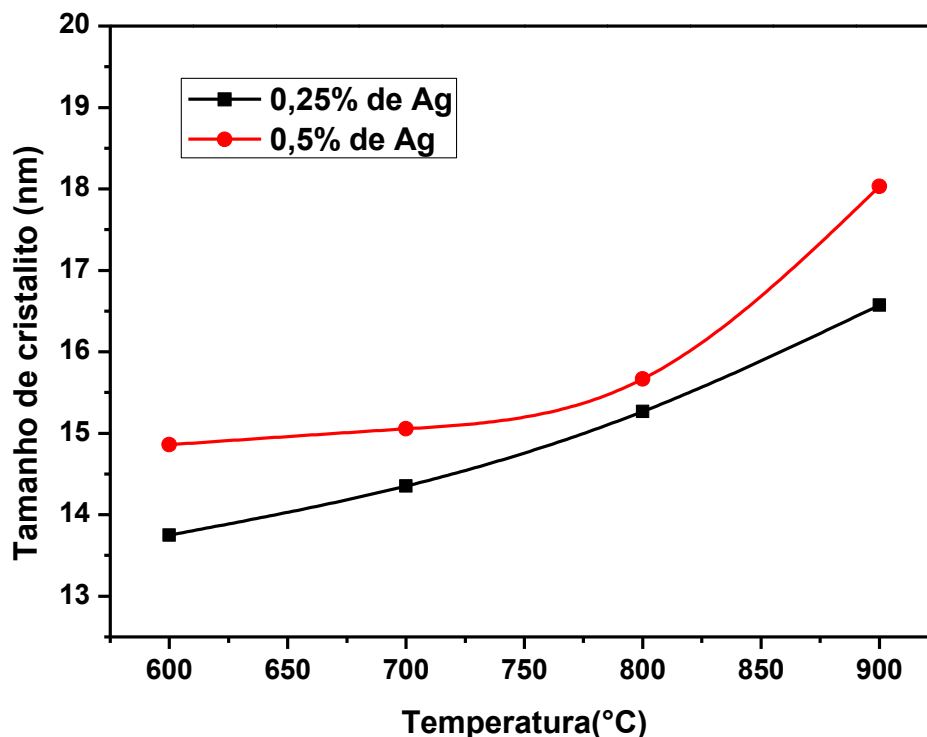


Figura 6 - Evolução do tamanho médio do cristalito de ZrO₂ pelo método DRX de acordo com a dopagem de Ag e a temperatura de calcinação.

4 CONCLUSÕES

- ✓ A Síntese realizada pelo método Pechini foi eficiente na obtenção de partículas manométricas de zircônia dopada com prata.
- ✓ Em todas as temperaturas utilizadas observou-se a presença da fase monoclinica como fase majoritária para a zircônia e tetragonal como fase secundária.
- ✓ As partículas se mostraram policristalinas.
- ✓ O aumento da temperatura da mufla ocasionou o crescimento das partículas e aumento no grau de cristalinidade, conseqüentemente ocasionou uma diminuição na área superficial.
- ✓ O diâmetro médio das partículas aumentou com o aumento da temperatura.
- ✓ O aumento na concentração do dopante ocasionou um crescimento no tamanho de cristalito.

Apesar da dificuldade de detectar o percentual de prata no óxido de zircônia, o presente trabalho tem o objetivo de utilizar o óxido obtido para a ação bactericida contra microrganismos causadores de doenças.



AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao IFMA, FAPEMA, CNPq, LIEC-UNESP ,UFSCar e ao Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC.

REFERÊNCIAS

CONSOLI, M.A.F et al. Estudo introdutório sob o uso de petrifilm como meio base para utilização de membrana filtrante na análise de água. Revista analytica. N° 25. Out./nov., 2006.

CARREÑO, LONGO, E.; ARAUJO, G.C.L.; BARISON, A.; FERREIRA, A.G.; VALENTINI, A.; PROBST, L.F.D., Síntese, caracterização e estudo das propriedades catalíticas e magnéticas de nanopartículas de Ni dispersas em matriz mesoporosa de SiO₂, Química Nova, vol 25, n°6, 935-942, 2002.

ESCRIBANO, V. S. et al. Surface and structural characterization of ZrO₂-CeO₂-supported molybdenum oxide catalysts. Materials Chemistry and Physics, v.114, p. 848–853, 2009.

GOMES, U. U., Tecnologia dos pós: fundamentos e aplicações. Natal: Editora Universitária, 1995.

HSIEH, H. P.; Inorganic Membranes for separation and reaction, Elsevier Science B.V., USA, 1996.

PECHINI, M. P., Method of Preparing Lead and Alkaline-Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor-US PAT., 3.330.697, 1967.

SOUSA, M.A.F. Materials Letters 59 (2005) 549-553.