

GILBERTO JOSÉ PEREIRA

**AVALIAÇÃO DO EXCESSO DE SUPERFÍCIE EM PÓS NANOMÉTRICOS DE
SnO₂ OBTIDOS PELO MÉTODO PECHINI**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo como parte dos
requisitos para obtenção do Título de Doutor
em Engenharia.

**CONSULTA
FT-2534
Ed.rev.**

SÃO PAULO

2008

GILBERTO JOSÉ PEREIRA

**AVALIAÇÃO DO EXCESSO DE SUPERFÍCIE EM PÓS NANOMÉTRICOS DE
SnO₂ OBTIDOS PELO MÉTODO PECHINI**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo como parte dos
requisitos para obtenção do Título de Doutor
em Engenharia.

Orientador: Prof. Dr. Douglas Gouvêa

Área de Concentração:

ENGENHARIA DE MATERIAIS

SÃO PAULO

2008

Este Exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 30 de abril de 2008

Assinatura do autor:

Assinatura do orientador:

PEREIRA, Gilberto José

Avaliação do Excesso de Superfície em Pós Nanométricos de SnO₂ Obtidos Pelo Método Pechini - São Paulo, 2008. 97p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Superfícies 2.Excesso de superfície 3.SnO₂ .

I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. II

“O único lugar onde o sucesso vem antes do trabalho é no dicionário”

Vidal Sassoon e Donald Kendall

Agradecimentos

Em primeiro lugar ao meu Senhor e Criador: Obrigado Deus!

À minha mãe, **Maria Gercina da Silva Pereira**. É emocionado que olho pra trás e continuo assombrado com a maneira que as dificuldades foram superadas. Meu agradecimento é inexprimível em sua totalidade, com qualquer língua falada ou escrita.

Patrícia da Cunha, o grande amor da minha vida! A maior prova de que não é necessário estar perto para estar junto. Obrigado pela cumplicidade, apoio e amor. Você é inspiradora.

Ao Prof. Dr. Douglas Gouvêa pela excepcional orientação ao longo de todos estes anos, além da amizade e companheirismo que sempre estiveram presentes desde minha iniciação científica.

Ao todos os colegas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, em especial aos amigos do Laboratório de Processos Cerâmicos pelas produtivas discussões e pela excelente convivência.

A todos os meus velhos e novos amigos que me incentivaram, incentivam e certamente continuarão a caminhar comigo.

Ao Centro Universitário da FEI pela grande oportunidade profissional.

Agradecimentos especiais à CAPES pelo suporte financeiro concedido ao longo da execução deste projeto.

Agradeço também à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pela oportunidade concedida e a todos que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho, pós à base de SnO_2 contendo Mg foram preparados pela rota química derivada do método de Pechini. Os pós foram caracterizados quanto à sua morfologia e suas propriedades superficiais. Os resultados obtidos mostraram que a introdução de aditivos afeta propriedades macroscópicas como o ponto isoelétrico das suspensões aquosas e a área de superfície específica dos pós. Estes efeitos foram então correlacionados com a presença dos íons aditivos na superfície, uma vez que as bandas de infravermelho correspondentes aos grupos hidroxilas adsorvidas superficialmente se apresentaram modificadas, ao passo que as análises de fases não acusaram formação de solução sólida. O ataque químico na superfície foi eficiente na remoção do aditivo presente na superfície, conforme os resultados das análises das mesmas bandas correspondentes aos grupos hidroxilas da superfície, que se assemelharam com as análises de superfície do SnO_2 puro. As análises químicas por fluorescência de raios X mostraram que apenas uma pequena parte do aditivo introduzido permanecia em solubilizado no volume após a lavagem. Com um tratamento térmico posterior, foi possível deduzir que realmente existe um equilíbrio termodinâmico entre o aditivo segregado na superfície e presente em solução sólida.

ABSTRACT

In this work powders containing Mg as additive were prepared by a chemical route derived from Pechini's method. The samples were characterized by means of morphology and surface properties. Results showed that introduction of additives affected some macroscopic properties like isoelectric point and surface area. These effects were related to the presence of additives onto the oxide surface, once the hydroxyl IR bands of the adsorbed hydroxyl groups were modified, while phase analysis did not show formation of solid solution. A chemical attack was carried out, since magnesium oxide is widely known as very soluble in acid aqueous medium, and as a result the additive were removed. The success of removing was confirmed by the same analysis done before, which results pointed to surface characteristics close to pure SnO₂. Chemical analysis by X-ray showed that only a small quantity remained inside the volume as a solid solution after laundering. Using a further annealing, it was possible to say that there is a thermodynamic equilibrium between additive onto surface and the additive solubilized on the volume.

Lista de Figuras

Figura 1 – Representação esquemática da célula unitária do SnO ₂ e da supercélula de óxido de estanho. Os círculos menores representam os átomos de oxigênio enquanto os maiores representam os átomos de estanho[51]	13
Figura 2 – Monocristal de SnO ₂ crescido por fase vapor. As proporções relativas aos planos são demonstradas nos tamanhos das superfícies[62]	15
Figura 3 – Simulação dos arranjos atômicos nas superfícies. Extraído da referência [64]	16
Figura 4 – Representação esquemática da superfície (110) do SnO ₂ . Os círculos menores representam os cátions estanho, enquanto os maiores representam os ânions oxigênio [66].....	17
Figura 5 – Esquema das reações químicas do processo Pechini.....	19
Figura 6 - Evolução da área específica de pós a base de SnO ₂ contendo diferentes aditivos.[52].	25
Figura 7 - Diagrama de preparação do precursor líquido (* porcentagens em massa).	36
Figura 8 - Ciclos de tratamento térmico utilizados para a preparação dos pós de SnO ₂ . [48].....	37
Figura 9 - Espectro FTIR do citrato de estanho precipitado a partir de uma solução aquosa de SnCl ₄	45
Figura 10 - Espectro FTIR do precursor líquido	47
Figura 11 – Análise térmica diferencial e termogravimétrica da resina de óxido de estanho puro.	48
Figura 12 - Difração de raios X para os pós contendo (a) 0%, (b) 10% e (c)30% de Mg. Todos os pós foram submetidos à calcinação durante 15h a 500°C.	52

- Figura 13- Espectro DRIFT de (a) SnO_2 puro, e (b) $\text{SnO}_2+7\%$ mol Mg. 54
- Figura 14 - Região das hidroxilas referente ao espectro DRIFT de (a) SnO_2 puro, (b) $\text{SnO}_2+2\%$ mol de Mg e (c) $\text{SnO}_2+5\%$ mol Mg..... 54
- Figura 15 - Mobilidade eletrocinética versus pH para pós contendo diferentes concentrações de Mg..... 56
- Figura 16 - Comparação entre os espectros DRIFT dos pós de $\text{SnO}_2 + 7\%$ mol de Mg antes de depois do ataque químico durante 4 h. Os pós foram secos a 100°C em estufa ao ar. 64
- Figura 17 – Comparação entre os espectros DRIFT dos pós de $\text{SnO}_2 + 7\%$ mol de Mg (b) e SnO_2 puro (a). O pó lavado foi tratado termicamente durante 15 horas à 500°C 66
- Figura 18 - Comparação dos espectros DRIFT dos pós de $\text{SnO}_2+7\%$ Mg (a) e SnO_2 puro (b) na região atribuída às hidroxilas na faixa de 1280 e 1370 cm^{-1} 67
- Figura 19 - Comparação dos espectros DRIFT dos pós de $\text{SnO}_2+7\%$ Mg (a) e SnO_2 puro (b) na região atribuída às hidroxilas na faixa de 3480 e 3700 cm^{-1} 67
- Figura 20 – Difrátogramas dos pós de SnO_2 contendo 15% em mol de MgO (a) pó lavado durante 4 h em HNO_3 concentrado (b) representa o pó não tratado e (c) pó após lavagem e calcinação durante 15h a 500°C 68
- Figura 21 – Curva de calibração obtida a partir da análise química por fluorescência de raios X das amostras de SnO_2 contendo Mg. 70
- Figura 22 – Curva de calibração e a curva da análise química por FRX das amostras de SnO_2 contendo Mg lavadas e não lavadas. As setas ilustram o procedimento para a determinação da quantidade percentual em mol de Mg após a lavagem..... 71
- Figura 23 – Distribuição em porcentagem relativa dos íons de Mg na matriz de SnO_2 . Em concentrações abaixo de 5% em mol, a maior parte dos íons se encontra em solução sólida. 73

Figura 24 – Área de Superfície Específica dos pós de SnO ₂ lavados e lavados e calcinados durante 15 horas à 500°C.	74
Figura 25 – comparação entre os valores de área de superfície específica medidos e estimados.	77
Figura 26 – Distribuição percentual do aditivo após sucessivas lavagens e calcinações.	81
Figura 27 - Mobilidade eletrocinética para os pós contendo 10% em mol de Mg após sucessivas lavagens e calcinações.	82
Figura 28 - Excesso de superfície de íons Mg em SnO ₂ pela concentração total calculada de magnésio. As áreas marcadas de 1 a 5 correspondem às áreas calculadas por integração.	85

Lista de tabelas

Tabela 1 – Características dos óxidos envolvidos	32
Tabela 2 - Principais bandas encontradas no espectro FTIR do citrato de estanho.	46
Tabela 3 – Área de superfície específica e tamanho médio de partículas calculado por aproximação esférica para SnO ₂ contendo diferentes quantidades molares de Mg. Todos os pós foram calcinados a 500°C durante 15 horas.	49
Tabela 4 - Pontos isoelétricos dos pós à base de SnO ₂ contendo diferentes concentrações de Mg.	56
Tabela 5 – Área Específica dos pós lavados e não-lavados à base de SnO ₂ contendo diferentes concentrações de magnésio.	61
Tabela 6 – Comparação entre os pós de SnO ₂ +Mg lavados e calcinados, e as áreas específicas correspondentes.....	76
Tabela 7 - Área de superfície específica dos pós contendo 10% em mol de Mg após sucessivas lavagens e calcinações	79
Tabela 8 - Determinação da porcentagem de magnésio em função das sucessivas lavagens e calcinações, partindo do pó de SnO ₂ +10%Mg.....	80
Tabela 9 - Pontos isoelétricos medidos nos pós contendo 10% em mol de Mg após sucessivas lavagens e calcinações	83
Tabela 10 – Dados quantitativos calculados a partir das análises químicas por fluorescência de raios X.	84
Tabela 11 - Variação de energia livre causada pela formação de excesso de superfície dos íons magnésio nos grãos de óxido de estanho.....	86

Sumário

Agradecimentos	ii
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	1
1.1. Materiais nanoestruturados.....	1
1.2. Superfície dos materiais.....	3
1.2.1. Excesso de Superfície	6
1.2.2. Análises de superfície	8
1.3. Aditivos	10
1.4. O Óxido de Estanho.....	12
1.4.1. Superfícies do óxido de estanho	15
1.5. Síntese de materiais cerâmicos	17
1.5.1. Síntese de SnO ₂ pelo método Pechini	20
1.6. Influência de aditivos na microestrutura em sistemas particulados.....	22
2. OBJETIVOS	30
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
3.1. Obtenção dos pós.....	34
3.1.1. Matérias-primas	34
3.1.2. Citrato de estanho.....	34
3.1.3. Precursor líquido	36
3.1.4. Preparação do aditivo	37
3.2. Ciclos de calcinação	37
3.3. Lavagem	38
3.3.1. Procedimento de quantificação.....	39
3.4. Caracterização dos pós	40

3.4.1.	Difração de Raios X	40
3.4.2.	Fluorescência de Raios X	40
3.4.3.	Área de Superfície Específica	41
3.4.4.	Tamanho médio de partículas	41
3.4.5.	Análise Química da Superfície dos Pós	42
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1.	Caracterização dos precursores	44
4.1.2.	Citrato de estanho	44
4.1.3.	Resina	46
4.2.	Caracterização dos pós de partida	49
4.2.2.	Área de Superfície Específica	49
4.2.3.	Composição química e análise química de superfície	52
4.2.3.1.	Espectroscopia de Infravermelho	53
4.2.3.2.	Mobilidade eletrocinética	55
4.3.	Caracterização dos pós lavados	59
4.3.1.	Área de Superfície Específica	60
4.3.2.	Composição química e análise química de superfície	63
4.3.2.1.	Espectroscopia de Infravermelho	63
4.3.2.2.	Difração de raios X	68
4.3.3.	Efeitos macroscópicos	69
4.2.4.	Variação de concentração em um mesmo pó de partida	77
4.3.	Estimativa da variação de energia livre de superfície	83
5.	CONCLUSÕES	87
	REFERÊNCIAS	88

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada a revisão bibliográfica referente ao estado da arte, da importância da superfície nas propriedades e aplicações dos materiais nanoestruturados e, em especial o óxido de estanho.

1.1. Materiais nanoestruturados

As características físicas e químicas são estudadas em primeiro lugar quando se deseja conhecer a origem das propriedades diferenciadas de um sólido. Por outro lado, a microestrutura é a grande responsável pela maioria dos comportamentos observados em materiais, ou seja, os aspectos relacionados com a composição química e o arranjo dos átomos (estrutura atômica) são importantes, mas podem ser modificados localmente ou ao longo de todo o material através da modificação da microestrutura, tendo por consequência a variação das propriedades do sólido.

Uma maneira de se modificar propriedades físicas e químicas dos materiais convencionais é com o uso de materiais nanoestruturados, que são aqueles cuja estrutura característica está na escala de poucos nanômetros (nanoestrutura), tipicamente entre 1 e 10 nm, correspondendo a poucos átomos organizados[1] em uma dimensão.

Nos últimos anos, o assunto “nanotecnologia” tem atraído a atenção dos mais variados campos de pesquisa, sendo a palavra-chave de diversos trabalhos com investimento expressivo das agências de fomento em todo o mundo. Isto não é por acaso – os materiais nanoestruturados são promissores em aplicações nas áreas de medicina [2,3], na engenharia elétrica [4,5], na biologia [6], e outras [7].

Desenvolver materiais nanoestruturados significa controlar as etapas de fabricação de materiais e/ou dispositivos em uma dimensão molecular. Então, o rumo tomado para as atuais pesquisas em nanotecnologia de partículas cerâmicas foi o de controlar o tamanho de partícula, ou estabilizar a área específica de um material particulado.

Os materiais nanoestruturados e/ou dispositivos podem ser divididos em três categorias[8]:

A *primeira categoria* [8] inclui os materiais com dimensões reduzidas, ou um material extremamente fino, composto por partículas nanométricas (exemplo um aglomerado forte), na forma de um filme fino, nanotubos ou até mesmo como nanofitas. Para a obtenção de tais estruturas, a literatura aponta para a utilização de técnicas como CVD, PVD, variações de aerossóis e precipitação de líquidos ou sólidos cristalinos/amorfos supersaturados. Em princípio, os materiais inorgânicos fazem parte da maior área de desenvolvimento dentro desta classe de materiais, contudo, ultimamente têm sido reportados trabalhos relevantes envolvendo nanopartículas orgânicas. Já na classe de materiais inorgânicos, os óxidos são os principais representantes.

Já na *segunda categoria* [8] se encaixam os materiais que se apresentam na forma de partículas nanométricas distribuídas como uma fina camada em uma região específica do substrato, normalmente a superfície, sendo, portanto caracterizado como um recobrimento [9] provendo um material com uma superfície com um padrão nanométrico. Técnicas envolvendo implantação iônica, PVD, CVD e tratamentos de superfície por laser são utilizados para modificar localmente a estrutura ou a composição química da região, em escala nanométrica.

Por fim, a *terceira categoria* [8] é endereçada aos materiais que possuem propriedades de volume em escala nanométrica, ou seja, materiais perfeitamente manipuláveis e visíveis a olho nu, mas com microestrutura composta por elementos nanométricos.

1.2. Superfície dos materiais

Um aspecto preliminar com importância indiscutível, quando se trata de materiais nanoestruturados, compreende as características físicas e químicas das superfícies e das interfaces. Uma interface é uma região de transição entre duas fases ou entre dois grãos da mesma fase (ex: contornos de grão). Quando a interface é formada entre um sólido e um gás ou vácuo, é chamada de superfície. Todas as propriedades das interfaces ou da superfície de um material dependem da composição de ambas as fases. As propriedades das superfícies diferem das partes interiores dos próprios grãos, e dependem de sua composição química e orientação cristalográfica.

Muitas das características dos materiais de engenharia está intimamente relacionada com a presença de imperfeições cristalinas, tais como defeitos pontuais, interfaces e outros defeitos. Por conseqüência, muitos pesquisadores têm concentrado seus esforços em trabalhos que relacionam as propriedades dos materiais com tais imperfeições[10,12].

De maneira geral, pode-se dizer que a superfície de um policristal difere do interior do mesmo no que tange à quantidade de ligações satisfeitas, já que o número de coordenação de um átomo que está no interior da rede cristalina do material (volume) é maior que o átomo localizado na superfície.

Então, em relação aos átomos que compõem o interior deste policristal, a superfície é um defeito, pois apresenta imperfeições, variações de estequiometria e até de caráter de ligação acentuadamente diferente.

Considerando um material constituído por partículas nanométricas, a influência do componente "superfície" é muito maior (em ordens de grandeza), se comparado aos materiais constituídos por partículas micrométricas, já que em um material nanoestruturado, as áreas de superfície dos constituintes variam desde poucos décimos até centenas de metros quadrados por grama de material. Como um efeito associado ao interior do grão tem sua influência multiplicada pelo volume individual das nanopartículas, esta influência é pequena em comparação aos efeitos da superfície, uma vez que o volume individual é pequeno em comparação à área de superfície inerente.

Assim, uma análise focada nos aspectos da superfície em materiais nanoestruturados é de fundamental importância, sendo esta a principal componente responsável pela maioria das características nestes materiais de engenharia. Os gradientes de propriedades na superfície, tipicamente, se estendem ao longo de apenas algumas camadas atômicas. Logo, a sua investigação requer técnicas experimentais com resolução em nível atômico [11].

Em uma abordagem mais específica, Han e Kim [12] modelaram a interação de defeitos com a interface sólido-sólido, se baseando na idéia de que os defeitos pontuais podem ser influenciados pelas características das interfaces do material. Então, a concentração destes defeitos na região próxima às interfaces do contorno de grão é diferente tanto da superfície, quanto do interior do grão [13]. Assim, pode-se ter variações de área localizadas nas diferentes interfaces, fazendo com que a correlação das interfaces com os defeitos puntiformes se torne importante pelo motivo de que esta controla o transporte de material durante o seu processamento, tal como em reações de estado sólido, transformações de fases, sinterização e crescimento de grãos [14,15].

Tais possibilidades constituem um aspecto bastante favorável para a elaboração de materiais com aplicações de alta tecnologia, já que as propriedades podem ser muito influenciadas ou mesmo controladas pela presença de tais interfaces [16].

Por exemplo, a compatibilização de interfaces é uma etapa crítica na elaboração de cerâmicas estruturais reforçadas por fibras ou outros elementos dispersos numa determinada matriz com propriedades mecânicas sequer imaginadas décadas atrás. As características de quase a totalidade dos dispositivos discretos aplicados na indústria eletroeletrônica estão baseadas nas propriedades elétricas dos contornos de grão, que podem ser interfaces semicondutoras ou isolantes, ou em junções do tipo cerâmica-semicondutor, metal-semicondutor e metal-cerâmica. Outros exemplos que mostram a importância das interfaces são mostrados quando observamos que são necessárias a utilização de técnicas de modificação de superfícies,

projetadas para melhorar a resistência à corrosão de materiais, de modo que tais materiais operem em condições extremas [17].

Além disso, a superfície de pós cerâmicos desempenha, indiscutivelmente, um papel muito importante no estabelecimento de condições ótimas para suspensões cerâmicas, propriedades catalíticas e até mesmo na sinterização [23]. Tanto em pós comerciais quanto sintéticos, o cuidado na escolha dos precursores, manuseio e até a exposição em atmosferas saturadas pode evitar a contaminação da superfície por espécies químicas por adsorção em sítios específicos.

Uma vez que os materiais em equilíbrio devem estar em um estado de mínima energia total, estes tendem a estabelecer novas ligações químicas, podendo ser atração de elementos estranhos para a superfície (adsorção), por segregação de íons aditivos que energeticamente são mais estáveis em tal situação, ou até mesmo por ambas [18,19,20].

Podemos compreender melhor estas definições ao analisarmos um átomo na superfície de um cristal que possui um número menor de ligações satisfeitas que um átomo no interior do cristal. Por exemplo, um átomo no interior de um cristal cúbico (CFC) está ligado a 12 vizinhos, enquanto um outro que está na superfície perde três destes vizinhos aproximadamente. Assim, os átomos da superfície, com um menor número de ligações completas, possuem níveis energéticos superiores aos demais átomos no interior do cristal e, portanto, isto constitui um excesso de energia de superfície em relação aos átomos do interior do cristal [20].

Desta forma, podemos concluir que as energias superficiais são influenciadas pelas diferentes interações atômicas nas interfaces sólido-gás (γ_{SG}), sólido-líquido (γ_{SL}) e sólido-sólido (γ_{SS}).

Então, a avaliação da deficiência de coordenação química dos átomos que estão na superfície é feita através da relação entre a área total e as energias superficiais de cada uma das interfaces. Tal comportamento é representado então pela equação 1 que representa o excesso de energia livre [21]:

$$G = \sum \gamma A \quad (1)$$

sendo que G representa o excesso de energia livre superficial de Gibbs, γ a energia de superfície por unidade de área superficial e A a área exposta do material. Além das diferentes interfaces citadas, pode-se considerar materiais policristalinos que, evidentemente, apresentam diferentes interfaces com energias, coordenação e áreas características a cada uma delas. Vale a pena ressaltar que este raciocínio é válido mesmo se considerando partículas nanométricas. Por isto a equação é representada na forma de somatória.

Quando a variação de energia livre de um sistema particulado (compactado ou não) é impulsionada por um “motor” externo (uma fonte de energia qualquer, como calor, por exemplo), este sistema apresentará uma diminuição da energia livre através da variação da sua área de superfície. Esta consideração é válida ao se lidar com um pó com composição química homogênea e fixa, sob tratamento em condições constantes de temperatura e pressão:

$$dG = \sum \gamma_i dA_i \quad (2)$$

onde dG é variação da energia livre do sistema, γ_i é a energia de uma dada superfície “i” e A_i a área da mesma superfície i . A redução de área de superfície total dos grãos para a diminuição de energia livre (conforme descrito na equação 2) é a definição mais abrangente que pode ser dada em relação à sinterização ou ao processo de coalescência, levando em conta a termodinâmica dos sistemas de partículas em que o processo de diminuição de energia livre total consiste na eliminação do excesso de energia de superfície [22,23,24].

1.2.1. Excesso de Superfície

A segregação dos aditivos é um fator que tem sido amplamente considerado nos trabalhos envolvendo cerâmicos e não-cerâmicos [25-35]. Na verdade, o

que se observa é uma condição físico-química impulsionada termodinamicamente, durante a qual ocorre a migração de alguns elementos constituintes, dentro de um material, de uma região para outra. Este tipo de transformação resulta na criação de um **excesso de superfície** que reduz a energia de superfície devido à modificação da composição química da superfície do referido material.

Em um sistema de dois ou mais componentes, a distribuição de todos eles deve ocorrer de forma a minimizar a energia livre total [36], muito provavelmente para ocupar os sítios substitucionais localizados na região da superfície dos nanocristais [37]. Estes aditivos limitam-se a uma camada superficial muito pequena, da ordem de alguns planos atômicos [22,38-40]. Logo, o fenômeno de segregação que gera o excesso de superfície é observado nos mais variados sistemas [25-35]

A teoria de Gibbs [41] descreve as relações termodinâmicas em um sistema multicomponentes. Esta descrição nos oferece suporte matemático para mostrar que um componente apresentará a tendência de se concentrar na camada superficial, provocando um excesso de superfície, desde que este diminua a energia de superfície, mesmo que presente em pequenas quantidades.

Por outro lado, se um componente de elevada tensão superficial é adicionado a outro componente um com tensão superficial menor, será observada que a tendência do primeiro componente se concentrar na camada superficial será menor que na estrutura cristalina. Assim, denominamos que os agentes ativos na superfície no sentido de diminuir a energia de superfície serão tensoativos ou surfactantes [42].

Desta forma, o correspondente **excesso de superfície**, Γ , em mols/m² de n mols de um componente 1 criado nesse processo físico-químico por n mols de um componente 2 pode ser derivado a partir de isotermas de adsorção (Gibbs) e representado da seguinte forma:

$$\Gamma_2 = -\frac{d\gamma}{RT d \ln c_2} \quad (3)$$

onde γ denota a energia de superfície por unidade de área (J/m^2) e c a concentração do componente tensoativo 2.

A relação entre estas variáveis mostra que quanto maior for a redução da energia de superfície através da concentração do componente 2 mais este componente irá localizar-se na superfície do componente 1[41].

1.2.2. Análises de superfície

A avaliação dos efeitos de segregação de aditivos na superfície é normalmente realizada comparando a composição química do volume em relação à superfície, a partir de dados obtidos a partir de uma análise química direta, ou se baseando em parâmetros secundários que são sensíveis à composição química, caracterizando uma avaliação química indireta.

A determinação da composição da superfície e das conseqüências no aspecto da segregação que está sendo induzida em um sistema é realizada com técnicas que permitem a análise do perfil em profundidade do padrão de segregação nas vizinhanças mais próximas do contorno de grão.

A preparação das amostras muitas vezes envolve um ataque desbastivo na superfície com um feixe iônico (*sputtering*), em conjunto com técnicas específicas que dão informações sobre as mudanças de concentração dos elementos versus distância da superfície, tais como Espectrometria de Íons Secundários, SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry); Espectrometria Auger, AES (Auger Electron Spectrometry); espectroscopia fotoeletrônica de raios X, XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy); Microanálise AEM (Analytical Electron Microscopy) e Análise de Energia Dispersiva LEIS (Low Energy Ion Scattering).

A dificuldade da utilização destes métodos reside no fato de que são caracterizados por diferentes resoluções de profundidade, que variam entre

0,5 e 10 nm. A preparação da amostra e a obtenção de dados precisos e com pouco ruído são as grandes dificuldades da utilização destas técnicas, uma vez que necessitam de calibração usando padrões apropriados. Outra dificuldade do uso destas técnicas no estudo de materiais cerâmicos está relacionada com a característica isolante das superfícies. Por exemplo, a análise em dois óxidos muito comuns, como a alumina e a zircônia apresenta um efeito de concentração de cargas durante o bombardeamento dos íons. Isso constitui em um carregamento eletrostático bastante prejudicial na boa resolução do analisador. A minimização deste efeito é feita com o uso de íons neutralizados na fase do "sputtering".

Mesmo assim, o uso da técnica do *sputtering* leva à destruição da superfície na concentração de equilíbrio. Mesmo a superfície sendo um defeito inerente ao material tem a sua estrutura própria e reproduzível, que não é fielmente analisada após o bombardeamento promovido pelo *sputtering*. Além do mais, pode ser seletiva a alguns planos, fornecendo dados sobre alguns planos preferenciais até mesmo por interação da superfície com os íons eventualmente carregados, causando mudanças na composição da região analisada.

O uso de técnicas não-destrutivas para se conseguir resultados razoáveis da química da superfície pode ser empregado com sucesso. Dentre estas figuram a Espectroscopia de Infravermelho e Espectroscopia Raman que com os acessórios adequados é possível detectar até transições de fase através dos resultados oriundos do comportamento da superfície. Porém, nestes casos a utilização de padrões externos é necessária para se conseguir dados quantitativos.

O comportamento físico-químico da superfície é resultado da interação dos diferentes sítios de reação que compõe a superfície com o meio a que estão expostos. Também há uma grande variedade de grupos químicos, sobretudo grupos hidroxilas, específicos para cada sítio superficial. Além disto, a densidade de elétrons na superfície também pode ser modificada com a adição de íons na fase cristalina. O aditivo muda a densidade de elétrons em torno de si, alterando as propriedades físico-químicas da superfície e

atuando como uma molécula anexada. Estes se apresentam relativamente em alta concentração na superfície do material.

Uma das ferramentas utilizadas com sucesso no estudo destes grupos hidroxilas e seu comportamento ácido-básico é a Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier, ou Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy (FTIR) [43], que permite a identificação de uma ampla variedade de grupos químicos superficiais, especialmente se utilizada com o acessório de análise por Refletância Difusa (DRIFT) [44, 45]. Esta técnica permite que a interação do feixe de infravermelho seja direta com a superfície. Devido às irregularidades da amostra em pó, o feixe é disperso em diferentes direções, mas, através de um espelho côncavo o mesmo é colimado até o detector e as informações são finalmente computadas. Desta maneira, pode-se obter dados confiáveis sobre as modificações da composição química dos elementos adsorvidos na superfície do pó de forma indireta. Os grupos analisados são geralmente H_2O , $-\text{OH}$, CO_2 ou outras espécies adsorvidas da fase gasosa e que através da modificação de suas vibrações dão informações preciosas sobre a composição química da superfície.

Conforme dito acima, estas moléculas adsorvidas mudam a densidade de elétrons na superfície, e por conseqüência, as constantes de ionização. Tais modificações são claramente detectadas por FTIR, e os deslocamentos das bandas para menores ou maiores números de onda podem ser observados se o resultado desta interação for uma mudança do caráter ácido-básico da superfície [46].

1.3. Aditivos

A ação de íons aditivos é dependente da sua localização na estrutura de um material e tem início no processo de síntese. O efeito dos aditivos em materiais à base de SnO_2 tem sido mostrado em muitos trabalhos sobre sinterização, estudos de propriedades elétricas e sensores [52,77,78].

Em geral, a obtenção de pós contendo aditivos mostra a versatilidade deste material através das mudanças tão acentuadas em suas propriedades. Quando estes aditivos são utilizados, três fenômenos diferentes podem ocorrer com os respectivos íons durante a cristalização[47]:

- Difusão dos íons para o interior dos grãos, formando uma solução sólida ou formando uma nova estrutura cristalina;
- Nucleação de uma segunda fase, ou;
- Migração para a superfície dos grãos, atuando como aditivo de superfície.

Quimicamente, pode-se dizer que para ocorrer migração dos íons para a superfície, o seu número de oxidação ou caráter de ligação deve ser razoavelmente diferente da estrutura cristalina do interior dos grãos. No entanto, deve existir algum tipo de semelhança para que não ocorra a separação e formação de segunda fase. Além disto, já foi citado que a segregação dos íons somente ocorre se a energia total do sistema for menor quando o aditivo se apresentar na superfície do que em solução sólida [36].

Termodinamicamente, se for considerado que o material matriz e o aditivo encontram-se em equilíbrio, a configuração final observada será a de menor energia. Portanto, o local de acomodação do aditivo será determinado pelo balanço energético entre os vários fenômenos possíveis.

A migração do aditivo para a superfície do material matriz implica numa redução da energia livre superficial e caracteriza-se pelo desenvolvimento de um excesso de superfície. Esta, por sua vez, influencia o tamanho final das partículas[47].

Os fenômenos de segregação e solubilização em pós de SnO_2 com aditivos vêm sendo discutidos desde meados da década de 90, e atualmente tem sido focado pelo grupo de pesquisas liderado pelo Prof. Gouvêa [48]. A revisão detalhada envolvendo estes trabalhos serão exibidos em seção posterior (seção 1.6).

Existe um consenso quanto ao fato de que a relação entre as energias livres do sistema é a responsável pelo controle da microestrutura, seguindo os princípios termodinâmicos de equilíbrio entre a diminuição da energia livre devido à solubilização e a energia livre devido à segregação [49], e por consequência redução de área de superfície total.

Mesmo com tantos argumentos apontando para a contribuição significativa da superfície em materiais nanométricos e os trabalhos envolvendo ciência básica de superfície apontando para a conseqüente influência na microestrutura, poucos trabalhos encontrados na literatura tratam do assunto do ponto de vista de que os materiais são fortemente influenciados por fatores ligados com a segregação de aditivos. No entanto, trabalhos recentes demonstram a influência da segregação de aditivos no controle da simetria cristalina [50]. Desta maneira esta tese tem por objetivo demonstrar através de dados quantitativos o excesso de superfície de MgO gerado em uma matriz de SnO₂ e a sua influência na estabilidade do tamanho das partículas.

1.4. O Óxido de Estanho

O interesse no estudo do óxido de estanho puro e dopado está focado nas aplicações como sensores de gases, suporte para catalisadores e como semicondutores transparentes.

O elemento químico estanho é encontrado na natureza na forma de cassiterita de fórmula química SnO₂. Este mineral é o mais importante e, praticamente, o único minério de estanho que se explora, sendo que excepcionalmente são aproveitadas a cilindrita (Sb₂S₃.6SnS₂.6PbS), a teallita (PbSnS₂) e a estanita (Cu₂FeSn₄), que acompanham a cassiterita em alguns jazimentos. As principais jazidas encontram-se no Brasil, Bolívia, China, Indonésia, Tailândia, Malásia e recentemente no Peru.

Para a obtenção do estanho metálico, o beneficiamento do mineral é realizado na redução com carbono comumente em um forno recuperador em temperaturas acima de 1200°C. A presença de impurezas como ferro,

arsênio, antimônio ou cobre tornam-se a grande dificuldade de obtenção do estanho metálico e por esta razão, a utilização de processos eletrolíticos é necessária para se conseguir estanho com alta pureza.

O óxido de estanho cristaliza-se em uma estrutura semelhante ao rutilo (TiO_2). Sua célula unitária contém seis átomos: quatro átomos de oxigênio e dois átomos de estanho, conforme ilustrado na Figura 1. Cada átomo de estanho está ao centro de um octaedro formado por seis átomos de oxigênio, localizados aproximadamente nos cantos de um octaedro regular, e todo átomo de oxigênio é circunvizinhado por três átomos de estanho que estão aproximadamente aos vértices de um triângulo equilátero. Os parâmetros de rede do SnO_2 são $a=b=4,737 \text{ \AA}$ e $c= 3,185 \text{ \AA}$. Os raios iônicos são, respectivamente, $1,40 \text{ \AA}$ e $0,71 \text{ \AA}$ para o O^{2-} e para o Sn^{4+} .

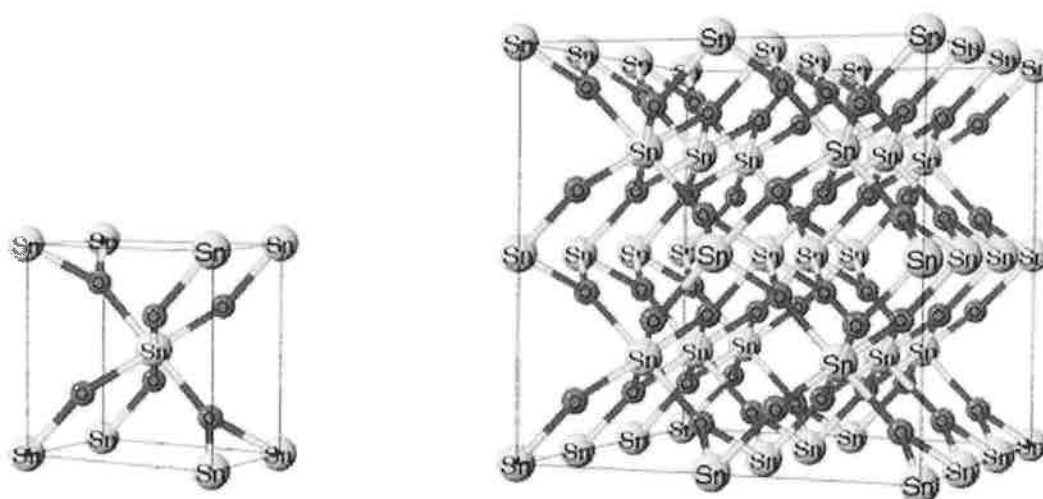


Figura 1 – Representação esquemática da célula unitária do SnO_2 . Os círculos menores representam os átomos de oxigênio enquanto os maiores representam os átomos de estanho[51]

O óxido de estanho é bastante conhecido pela sua utilização como material-base para sensores de gases. Isto é devido a algumas de suas propriedades físico-químicas fundamentais: é um semicondutor tipo n com amplo valor de band gap (banda proibida), sendo de $3,6 \text{ eV}$. A condutividade do SnO_2 é muito sensível a estados superficiais na faixa de temperaturas de $300\text{-}800 \text{ K}$ (ou $\sim 27\text{-}527 \text{ }^\circ\text{C}$), faixa em que reações redox podem ocorrer sobre a

superfície deste óxido. Assume-se que a condutância elétrica do óxido seja modulada pela ocupação de determinadas espécies na superfície, particularmente perto dos contornos de grãos. Portanto, a influência de estados eletrônicos superficiais e de cargas provocada pela adsorção de substâncias como H_2O e O_2 modifica a estrutura da barreira de potencial entre os grãos. Aplicações em sensores têm sido constantemente divulgadas com base em tais propriedades [52].

Por outro lado, uma característica amplamente conhecida deste material é que apresenta baixa densificação durante a sinterização mesmo em temperaturas elevadas ou em tempos longos, o que limita a sua aplicação em muitos dispositivos. O que se observa durante a sinterização deste material, é que existe uma relação linear ou quasi-linear entre crescimento de grão e crescimento de poro, fazendo com que a razão entre estes dois volumes (poro e grão) se mantenha constante, e a densificação não seja alcançada [23].

A ênfase nos estudos envolvendo SnO_2 tem se voltado para as características de superfície, uma vez que tais características têm mostrado ser de fundamental importância no controle das propriedades micro e macroscópicas dos pós durante sua obtenção e processamento. Muitos avanços foram alcançados na compreensão do comportamento deste material, podendo se estender a outros importantes componentes da ciência dos materiais. Tradicionalmente, os estudos voltados para as características de superfície são motivados pelas alterações na composição química, sendo uma ferramenta muito importante para controle de transformações de fase [53,54], crescimento de grão [55], controle de formas [55], propriedades magnéticas [56], densificação [57], e outros fenômenos observados em nanomateriais [58-61] com estruturas mais complexas, que podem ser explicadas se baseando no sistema rutilo do SnO_2 que não apresenta transições de fase mesmo quando se trabalha em altas temperaturas.

Quando se utiliza pequena quantidade de aditivos (menores que 10% molar) em um determinado sistema cristalina, ele pode seguir algum dos caminhos: difundir na rede (formando uma solução sólida), migrar para a superfície, ou

até mesmo formar uma segunda fase. Infelizmente, em muitos casos é difícil distinguir se a ação do aditivo é como um aditivo de superfície ou um aditivo que forma solução sólida, ou ambos, reforçando o **ineditismo do tema abordado nesta tese, pois ela aborda de maneira quantitativa as relações entre as modificações na química de superfície e o crescimento de partículas nestes casos.**

A introdução de diversos metais de transição como aditivos durante a preparação do precursor polimérico à base de SnO_2 acarreta em efeitos muito interessantes nas características morfológicas de tais pós. Trabalhos recentes têm mostrado que estas mudanças podem ser atribuídas à diminuição da energia de superfície, como indicadas pelo modelo de crescimento de partículas de Ostwald.

1.4.1. Superfícies do óxido de estanho

A face mais estável do dióxido de estanho é relacionada ao plano (110), e embora este material seja policristalino, podemos considerar que esta corresponda à maioria dos planos superficiais, conforme é possível observar na figura abaixo, que corresponde a um monocristal de SnO_2 crescido pela técnica de crescimento por transporte em fase vapor.

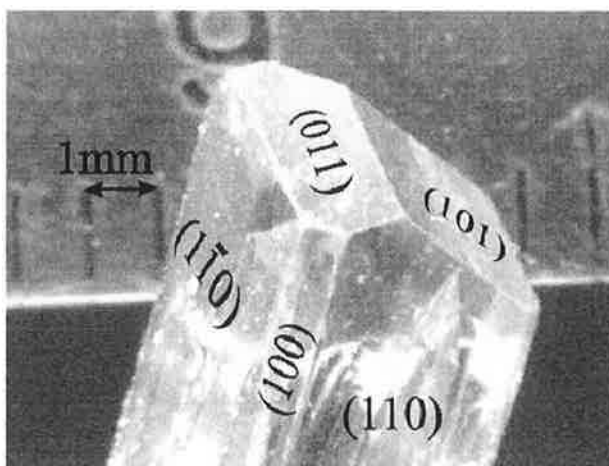


Figura 2 – Monocristal de SnO_2 crescido por fase vapor. As proporções relativas aos planos são demonstradas nos tamanhos das superfícies[62]

O dióxido de estanho (SnO_2) é um cristal com estrutura semelhante ao dióxido de titânio (TiO_2 - rutilo). Jones e Hockey [63] concluíram que a face (110) resulta da quebra de um menor número de ligações cátion-ânion, e que em proporções reais, as faces mais estáveis do dióxido de titânio correspondem aos planos (110) em 60%, (101) em 20% e (100) em 20%.

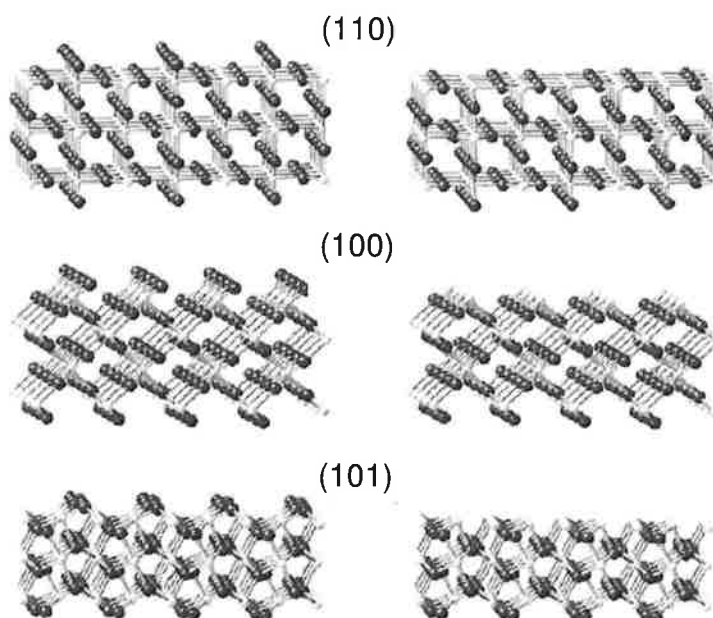


Figura 3 – Simulação dos arranjos atômicos nas superfícies. Extraído da referência [64]

Estudando os planos (110) da superfície [65], podemos notar que, para minimizar a energia de superfície, o cristal (110) não pode terminar com uma unidade repetitiva, como Sn^{4+} , uma vez que isto geraria um momento dipolar perpendicularmente à superfície gerando uma elevação da energia de superfície. Para a face (110) do SnO_2 , na seqüência de terminação da camada iônica [(1O)(2O+2Sn)(1O)] (Figura 4) não há formação de um dipolo, mas sim um quadrupolo [(2-)(4+)(2-)], e a camada externa de oxigênio formará uma ponte entre os átomos de estanho adjacentes para completar a coordenação 6 de pelo menos metade dos íons da superfície [65], mostrando que a superfície do SnO_2 é deficiente em ânions.

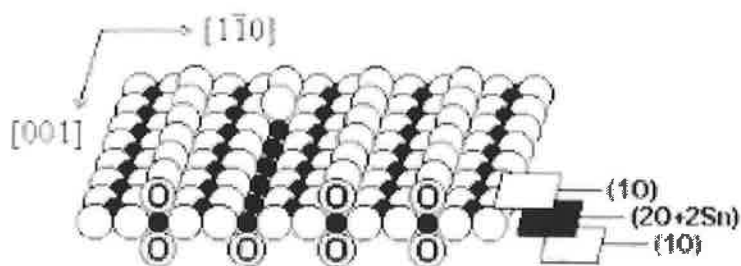


Figura 4 – Representação esquemática da superfície (110) do SnO_2 . Os círculos menores representam os cátions estanho, enquanto os maiores representam os ânions oxigênio [66].

A ligação química entre o estanho e o oxigênio é intensa, com a diferença de eletronegatividade estabelecendo um caráter 50 % iônico e covalente aproximadamente. Além disto, devido à concentração de elétrons entre os íons Sn e O, temos que a rede do SnO_2 é caracterizada por ligações bastante direcionais, entretanto, a superfície do SnO_2 é deficiente em oxigênio apresentando uma estequiometria aproximadamente Sn_3O_4 [16], fazendo com que a superfície tenha um caráter iônico mais forte do que o volume.

Em suspensões aquosas, as moléculas de água interagem com cargas superficiais do óxido de estanho, e através de sua dissociação, o grupo OH liga-se ao átomo de estanho com coordenação 5 [65] e o próton H^+ forma com a água o composto H_3O^+ em solução [66], ocasionando um potencial zeta levemente negativo no dióxido de estanho (9 mV) [67].

1.5. Síntese de materiais cerâmicos

Os métodos mais utilizados para a obtenção do dióxido de estanho fazem uso principalmente da precipitação de óxido de estanho hidratado a partir de uma solução de Sn^{4+} , ou da hidrólise de um alcoóxido de estanho. Estes métodos de síntese são muito dependentes do tempo de envelhecimento da solução, fazendo com que a reprodutibilidade fique comprometida, uma vez que é difícil controlar a tensão residual na rede cristalina [48].

Em meados dos anos 60, Pechini [68] propôs uma via química para obtenção de óxidos a partir de um precursor polimérico baseado em um poliéster. Esta proposta permite a obtenção de óxidos e mistura de óxidos homogêneos e livres de contra-íons inorgânicos, permitindo a cristalização lenta das partículas. Este método tem sido popularizado desde os anos 70 pelo professor H. Anderson[69], e outros pesquisadores têm obtido com sucesso a transposição deste método para mais de 100 óxidos e misturas dos mesmos.

Este método de síntese baseia-se na formação de quelatos entre cátions dissolvidos em uma solução de ácidos hidroxicarboxílico como o ácido cítrico, láctico ou glicólico, juntamente com um álcool polihidroxílico como o etilenoglicol, onde o cátion correspondente é adicionado na forma de um sal solúvel (que pode ser um nitrato, um carbonato, um oxalato, um hidróxido ou um carbonato). O ácido atua como um agente quelante em relação aos cátions dissolvidos na solução aquosa. Com o aquecimento em temperaturas moderadas, ocorre uma reação de condensação que tem por subproduto a água, que é evaporada, ao passo que a poliestерificação ocorre, tendo por resultado a formação de uma resina polimérica viscosa, sem a formação de precipitado visível ou turbidez [70]. Este polímero (poliéster) possui cadeias longas que pode ou não apresentar ligações cruzadas, dependendo da estequiometria. O esquema geral da reação é apresentado na Figura 5.

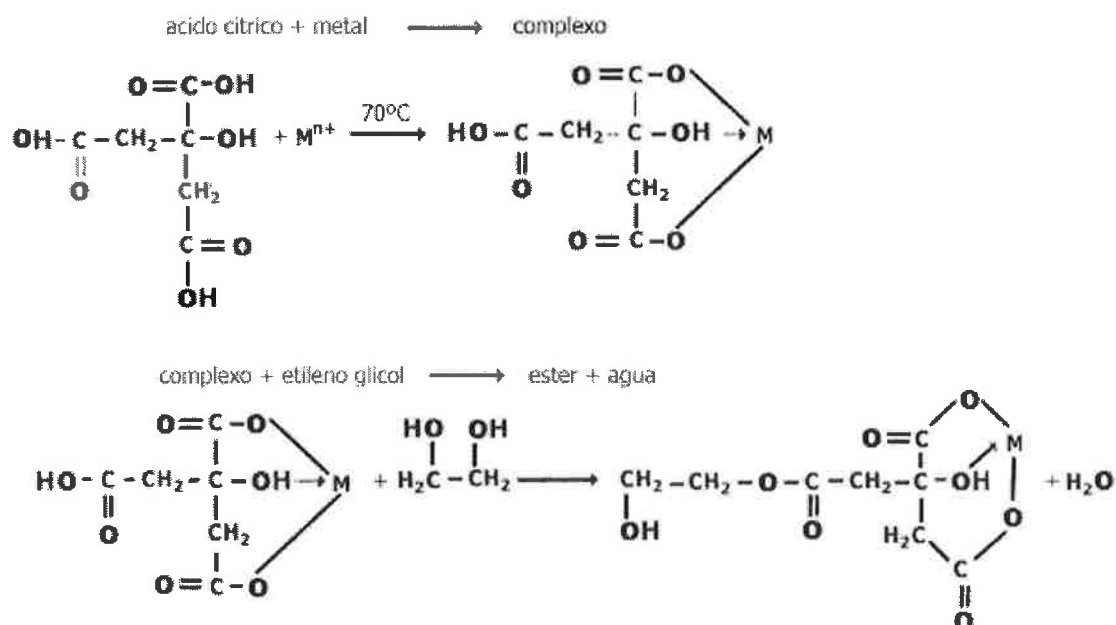


Figura 5 – Esquema das reações químicas do processo Pechini

A idéia geral deste método é a distribuição dos cátions ao longo da estrutura da uma cadeia polimérica, provendo assim um máximo de homogeneidade, aliado a estequiometria precisa e conhecida. Levando a resina a temperaturas na ordem de 400°C , ocorre então a decomposição do polímero (pirólise), e a oxidação isolada dos cátions que formarão os cristais durante a calcinação, que geralmente ocorre em temperaturas na ordem de $500\text{-}900^\circ\text{C}$. A química deste processo é complexa, e pequenas variações nas condições experimentais em qualquer uma de suas etapas podem afetar fundamentalmente seu produto final [71].

Ademais, uma grande vantagem na síntese de pós pelo método baseado na patente de Pechini é que o único tipo de ânion presente no momento da oxidação pode ser facilmente pirolisado, sendo ainda reforçado pela quantidade de água presente no sistema que pode ser facilmente controlada, sendo um grande contraponto em comparação aos métodos convencionais de precipitação em soluções aquosas ou sol-gel.

Vale a pena ressaltar que esta homogeneidade favorece de maneira muito importante o uso de aditivos, que são introduzidos antes da etapa da

pirólise. Além desta possibilidade, pode-se avaliar também o efeito de outras impurezas que estão presentes em fase gasosa durante a calcinação, que podem afetar a evolução da oxidação dos cátions. O efeito da adsorção de água na atmosfera durante a síntese de alumina já foi estudado e verificou-se que ela tem um efeito bastante significativo na morfologia e polimorfismo deste óxido [50,72,73].

1.5.1. Síntese de SnO₂ pelo método Pechini

Os principais sais de estanho disponíveis comercialmente, envolvem fluoretos ou cloretos tais como SnF₂, ou SnCl₂, que como produto de reação tem o ânion como possível contaminante. Assim, a escolha de um precursor para a preparação de SnO₂ pelo método Pechini necessitou da fabricação do citrato de estanho [Sn₂(C₆O₇H₄).H₂O], cujo ânion correspondente (C₆O₇H₄) pode ser facilmente pirolisado e assim, eliminado durante a calcinação, pois os experimentos realizados com espectroscopia Mössbauer e infravermelho mostram que carboxilatos de estanho apresentam uma estrutura polimérica[74].

O citrato de estanho não é acessível comercialmente, sendo necessária sua síntese partindo de uma solução de cloreto de estanho (II) e ácido cítrico. Adicionando-se uma base concentrada, o pH ácido da solução é modificado para ≈ 3 , onde ocorre a precipitação do citrato de estanho, que é filtrado e lavado abundantemente com água deionizada. Experimentos realizados com espectroscopia de infravermelho [48] mostraram que vibrações características da base adicionada não são encontradas, indicando que os processos de filtragem e lavagem com água são eficientes na remoção da base adicionada.

A caracterização da resina mostra que a reação de esterificação é iniciada durante a preparação do precursor líquido devido à presença de compostos C-OH em um álcool primário e C=O em um éster, ambos detectados por infravermelho. Ainda por infravermelho, a análise dos vapores oriundos da decomposição da resina envolve várias reações químicas, e pode ser dividida em quatro eventos [48]:

- Eliminação de água associada com uma reação de poliesterificação entre 30 e 95°C;
- Entre 95 e 160°C, a eliminação de CO₂ e H₂O indica reações simultâneas de esterificação e descarboxilação do citrato de estanho, indicando que o estanho está ligado diretamente na cadeia polimérica;
- Quebra da cadeia polimérica com a saída de CO₂, H₂O e espécies contendo anidrido entre 160 e 360°C;
- Em temperaturas acima de 370 °C, ocorre a reação de combustão com formação de água e gás carbônico. Esta etapa é fortemente dependente da pressão de oxigênio aplicada. O produto desta reação é óxido de estanho com nenhum resíduo orgânico detectado por infravermelho no limite de detecção do equipamento.

As temperaturas de decomposição não variam para as resinas destinadas à obtenção de pós contendo aditivos. Estudos utilizando espectroscopia de absorção atômica mostraram que não há perda significativa de aditivos durante o processamento do pó[48,39]

Os pós à base de óxido de estanho se mostraram química e morfologicamente homogêneos mesmo em largos intervalos de concentração de aditivos, além de serem bastante reativos em função de sua elevada área de superfície específica.

1.6. Influência de aditivos na microestrutura em sistemas particulados

Durante os estudos que levaram à sistematização da síntese do óxido de estanho pelo método dos precursores poliméricos, a influência da adição de aditivos na estabilidade da área de superfície específica foi estudada, e correlacionada com um efeito de segregação na superfície.

Gouvêa[39,48] estudou a adição dos cátions Mn^{3+} , e mostrou que os cátions estranhos à rede cristalina estão principalmente segregados na superfície das partículas, e que sua superfície específica pode ser controlada com o aumento da concentração de aditivos. Além disto, mostrou-se que não há relação entre a quantidade de aditivo utilizada e uma solubilização na rede cristalina [38]. Assim, a hipótese de segregação na superfície para os aditivos que não solubilizam na rede cristalina foi especialmente considerada, principalmente quando pequenas quantidades de aditivos são adicionadas, e acarretam fortes modificações na morfologia das partículas, porém com uma característica intrigante: a análise de fases realizada por difratometria de raios X não acusava a presença de qualquer fase relacionada ao aditivo mesmo com a presença de 30% em mol [39,48]. Assim, um modelo inicial foi proposto relacionando a formação de defeitos superficiais e a segregação dos íons Mn.

Mais tarde, outros estudos envolvendo cátions metálicos[75] foram realizados, com o foco principal na química da superfície, onde se observou que o efeito da segregação de um aditivo na superfície de um material pode ser notado pela mudança da acidez ou alcalinidade, sobretudo quando o íon aditivo possui caráter ácido ou básico, diferente do material que compõe a matriz. Isto se mostra como uma grande vantagem, pois a segregação de íons pode modificar além do tamanho final de partícula, o ponto isoelétrico e a força de ligação dos grupos químicos superficiais (hidroxilas), tal como foi demonstrado com os cátions Fe^{3+} e Mg^{+2} [47] em SnO_2 .

Esta influência foi vinculada com a segregação na superfície que pode alterar as relações entre alguns fatores que interferem no tamanho de partícula durante o tratamento térmico. O tamanho de partícula durante o

seu crescimento com temperatura constante pode ser descrito por diferentes modelos de crescimento de partículas por coalescência. O mais usual, é o modelo “Ostwald Ripening” [36] descrito na equação 4:

$$d^n - d_o^n = \frac{D \cdot \gamma}{T} k \cdot t, \quad \text{onde} \quad k = \frac{3c_o M}{4\rho R} \quad (4)$$

onde c_o é uma constante de equilíbrio de solubilidade, R é a constante dos gases, d é o raio da partícula final, d_o é o raio inicial da partícula, D é o coeficiente de difusão, γ é a energia superficial, M é a massa molar e ρ é a densidade do material. T representa a temperatura e n é um fator cinético. O raio da partícula é diretamente relacionado ao tempo de tratamento térmico (t).

A dependência do tamanho da partícula com o tempo está relacionada com fatores cinéticos da difusão e, por conseqüência, o tamanho tende a um valor de equilíbrio com o aumento do tempo de tratamento térmico. A razão em que este equilíbrio será atingido dependerá do fator n , que é um fator cinético.

Para se estudar a influência de qualquer variável no tamanho final de partícula utilizando-se da equação 4, o tempo de tratamento térmico deve ter valor suficiente para fazer com que as partículas atinjam um valor de equilíbrio. Este tempo de tratamento térmico correspondente à obtenção de SnO_2 pelo método Pechini já foi reportado anteriormente [48] e corresponde a 15 h.

A introdução de aditivos na forma de óxidos neste sistema pode influenciar o crescimento de partículas basicamente através de duas variáveis: coeficiente de difusão e/ou energia de superfície. Então, se um aditivo faz com que a difusividade do sistema aumente, o crescimento da partícula é favorecido. No entanto, nos trabalhos desenvolvidos utilizando íons ferro ou magnésio como aditivos era esperado que, no caso do magnésio, se encontrado preferencialmente em solução sólida, este favoreceria a difusão do sistema mais que o ferro em solução sólida, uma vez que um aditivo com valência 2+ gera duas vezes mais vacâncias de oxigênio que outro com

valência 3+, de acordo com a reação de geração de defeitos pela notação de Kröger-Vink:



Então, a adição de Fe^{3+} ou Mg^{2+} não deve estar provocando a diminuição do coeficiente de difusão, sendo razoável supor que de acordo com a equação 4, a variável alterada no crescimento das partículas contendo aditivos é a energia de superfície, que é modificada pela presença do cátion na superfície.

Foi reportado anteriormente que os cátions dos aditivos ocupam sítios substitucionais a baixas temperaturas. Por outro lado, em temperaturas acima de 400 °C, o aditivo tende a migrar para regiões mais desordenadas da rede – muito provavelmente para ocupar os sítios substitucionais ali localizados. Vale a pena ressaltar que em um sistema de dois ou mais componentes, a distribuição de todos eles deve ocorrer de forma a minimizar a energia livre total [36]. Então, pode-se sugerir que a diminuição da energia de superfície pode ser resultado de uma segregação preferencial dos íons na superfície.

Assim, no caso de ocorrer segregação preferencial nas superfícies, uma diminuição da energia de superfície é esperada e, por isso, uma diminuição do tamanho final das partículas durante a cristalização do material. Na verdade, os dois casos devem estar ocorrendo de forma simultânea e o tamanho final de partículas será determinado pelo equilíbrio entre eles.

Portanto, considerando a segregação na superfície ocorrendo preferencialmente à solubilização no interior dos grãos, temos o fato que se variando a concentração de aditivos, a migração deve promover uma redução da energia de superfície e, por conseqüência, uma superfície específica mais estável correspondente a cada caso deve ser alcançada à mesma temperatura e tempo de tratamento térmico. Desta forma, o tamanho final de partículas é menor e a área de superfície específica maior.

A evolução da área de superfície foi notada também para diversos íons metálicos com raios e valências diferentes, demonstrando o efeito dos cátions na energia de superfície dos pós de SnO_2 preparados pelo método Pechini:

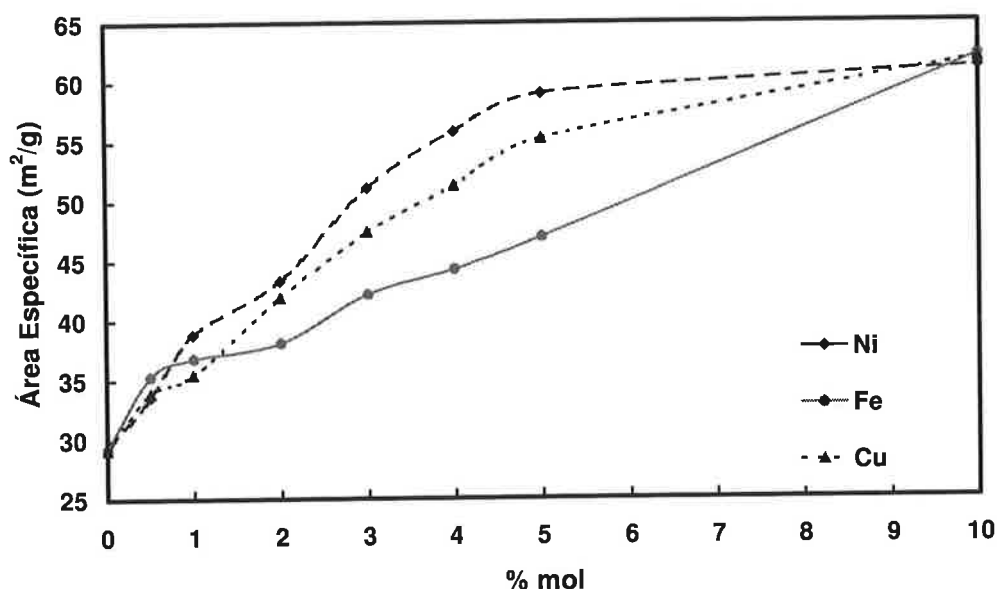


Figura 6 - Evolução da área específica de pós a base de SnO_2 contendo diferentes aditivos.[52].

Foi verificado também que a modificação de área de superfície não é um fenômeno restrito à adição de cátions no SnO_2 . Pós de óxido de estanho preparados pelo método Pechini contendo ânions F^- e Cl^- também apresentaram fenômenos de estabilização de superfície de maneira semelhante aos cátions[76] no SnO_2 , provendo mudanças no ponto isoelétrico para valores mais ácidos, além de não indicar formação de solução sólida, uma vez que a fase observada em análises de DRX não acusava deslocamento das raias de difração, nem picos adicionais, mostrando apenas o alargamento correspondente à diminuição do tamanho de cristalito.

O fenômeno da segregação formando excesso de superfície dos aditivos utilizados observado no SnO_2 foi também observado em outros sistemas,

como, por exemplo, em pós à base de ZrO_2 e também em CeO_2 sintetizados pelo método Pechini que também apresentaram microestrutura dependente da incorporação do aditivo Mg[79].

Neste trabalho, foi possível verificar uma relação entre os aditivos que estavam solubilizados no *volume* e na superfície. Em ressonância com os dados da literatura, o limite de solubilidade do MgO no ZrO_2 observado correspondeu a uma quantidade de 8,6 % em mol. Neste sistema existe o inconveniente da relação de fases presentes ser alterada pela solubilização do aditivo Mg, dificultando a análise da extensão do efeito de superfície, e do efeito de solubilização. Por outro lado, uma observação conclusiva foi a de que o aditivo estava interagindo com o ZrO_2 , de modo que em valores de 90% de adição de Mg, as principais reflexões de ZrO_2 ainda eram detectadas. De modo geral, os valores de área de superfície específica acompanham o limite de solubilidade do MgO no ZrO_2 . O comportamento observado é explicado como consequência da posição que o íon Mg^{2+} ocupa na estrutura do ZrO_2 quando da sua síntese e resulta de um balanço energético entre a superfície e a rede cristalina do material.

Estas condições bem fundamentadas para o óxido de estanho e para o óxido de zircônio podem ter consequências bastante surpreendentes durante a fabricação de cerâmicas baseadas nestes pós. Isso porque, temos pós com grande área específica, indicando que ele tem grande energia livre acumulada. Além disto, foi demonstrado nestes dois sistemas que a introdução de aditivos é a condição mais viável (no caso da zircônia) ou até mesmo básica (no caso do óxido de estanho) para se conseguir sinterização acompanhada por densificação em baixas temperaturas, além de se ter temperatura na qual haja difusão suficiente para o crescimento das partículas. Então, com condições energéticas e de processo favoráveis, seria possível conseguir uma densificação acentuada em tratamentos térmicos de curto período (*fast firing*).

Em trabalhos posteriores, esta hipótese foi confirmada, mostrando uma rápida densificação em óxido de estanho contendo Mg, Fe e Mn, utilizando taxas de aquecimento superiores a $100^\circ C/s$, provendo cerâmicas densas e

nanoestruturadas. Os tempos de tratamento térmico chegavam a surpreendentes 10 segundos provendo mais de 95% de densidade a 1200°C.[77,78]

Em cerâmicas à base de ZrO_2 , a densificação foi obtida em temperaturas na ordem de 1250°C, temperatura esta considerada baixa em comparação com as temperaturas convencionais de sinterização da zircônia. A surpresa ficou por conta do tempo de densidade máxima, que foi próximo de 5 minutos, com variação de menos de 0,5% nos instantes seguintes de tratamento térmico, até 240 minutos.

O mesmo sucesso foi obtido em cerâmicas a base de CeO_2 contendo Mn, com elevada densificação em 1 minuto de tratamento térmico a 1200°C.[79]

Estes dados de sinterização mostrando elevada densificação em períodos muito curtos de tratamento térmico foram relacionados com as relações entre as energias de superfície e de contornos de grão. Assim, em sistemas onde a densificação ocorre, a eliminação das superfícies dos poros são consequência da energia mais alta em relação às superfícies sólido-sólido, onde a presença do aditivo colabora para a diminuição das energias. Assim, superfícies mais energéticas tendem a ser eliminadas em uma razão muito maior do que superfícies menos energéticas. Se a eliminação de área de contorno de grãos ocorrer simultaneamente teremos a não-densificação, de maneira semelhante à observada no óxido de estanho sem aditivos.

Uma contribuição muito importante em relação à presença do aditivo e diminuição da energia de superfície foi feita durante o estudo do sistema Al_2O_3 contendo aditivos. Neste estudo foi mostrada a relação entre a transformação de fase e variação de energia de superfície promovida pela segregação de íons Mn ou Zr. Foi ressaltado que as mudanças nos parâmetros termodinâmicos devem ser avaliados, principalmente ao relacionar tamanho crítico para a transformação de fase e balanço energético entre a energia de rede e de superfície[50].

São muitas as indicações de que os efeitos de superfície são determinantes para a morfologia do sistema. Um aspecto da ciência de superfície é a elucidação das interações de moléculas com superfícies sólidas em

sistemas bem-definidos como o SnO_2 , que não apresenta transições de fase em sua estrutura. Uma vez mostrada em diversos trabalhos na literatura que a adição de aditivos neste sistema ocasiona modificações macroscópicas que são facilmente compreendidas levando-se em consideração a formação de um excesso de superfície, e então um dos maiores efeitos da segregação de um aditivo na superfície de um material que pode ser observado pela mudança da acidez ou alcalinidade, sobretudo quando o íon aditivo possui caráter ácido ou básico, diferente do material base. Este é o caso da adição de íons Mg^{2+} no SnO_2 . Por exemplo, o MgO é solúvel em ácidos fortes como o HNO_3 , ao mesmo tempo em que o ponto isoelétrico das suspensões aquosas deste óxido é de $\text{pH}=12$. Já o SnO_2 apresenta baixa solubilidade em ácidos fortes e ponto isoelétrico ácido, em torno de $\text{pH}=4$. Como resultado, o incremento na concentração do metal aditivo, faz com que o tamanho de partícula diminua proporcionalmente, e que o ponto isoelétrico tenda ao do MgO até um ponto que pôde-se considerar que a superfície tornou-se saturada pelo aditivo.

No entanto, uma questão ainda permanece: se o excesso de superfície é o responsável pelas mudanças nas propriedades macroscópicas, o que aconteceria com o material caso este aditivo fosse retirado após a situação de equilíbrio?

O processo comumente chamado de lavagem ou lixiviação tem sido empregado com sucesso em pós com contaminações superficiais oriundas de diversas fontes. Esta lavagem consiste na imersão do pó em um meio líquido onde o contaminante seja solúvel.

Assim, pretende-se mostrar que todo o processo de crescimento de partículas em materiais nanoestruturados é fortemente governado pelas condições termodinâmicas da superfície, que no caso de sistemas contendo excesso de superfície em virtude de aditivos está aliado às alterações na química de superfície. Isso acontece devido à sua maior proporção quando comparada à fase volumétrica, que faz com que suas particularidades químicas e termodinâmicas tenham efeitos relevantes em diversos processos e propriedades.

Além disso, serão mostrados os resultados dos estudos sistemáticos que avaliaram a influência do ataque químico com ácido forte no comportamento da superfície e as propriedades macroscópicas finais dos pós, permitindo a quantificação destes efeitos com técnicas de análise química aliadas ao estudo aprofundado da microestrutura dos pós.

2. OBJETIVOS

- Realizar um estudo sistemático do sistema SnO_2 contendo diferentes concentrações de Mg sob a expectativa da influência dos efeitos da segregação na superfície;
- Avaliar o efeito da remoção do íon da superfície;
- Quantificar o excesso de superfície composto pelo aditivo através de uma técnica de simples manuseio, a análise química por fluorescência de raios X.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção dedica-se à descrição dos materiais e métodos utilizados no desenvolvimento experimental desta pesquisa. Os materiais foram sintetizados segundo o método descrito anteriormente [48].

Como mencionado na seção de objetivos, a intenção deste trabalho é obter dados quantitativos a partir de análises químicas, de modo a obter a avaliação do efeito global da segregação/solubilização de aditivos na microestrutura dos pós, a fim de que tais dados possam oferecer suporte científico para os mesmos efeitos que foram observados em um grande número de sistemas. Para isto, a escolha foi feita para o sistema SnO_2 contendo Mg^{2+} , pois se trata de um sistema que não apresenta polimorfismo nas condições de trabalho que foram adotadas neste projeto, e com íons em estado de oxidação conhecidos e constantes.

Duas grandes razões motivaram a escolha do magnésio como aditivo. Em primeiro lugar, se justifica a escolha deste elemento enquanto aditivo devido às discrepâncias das características ácido-básicas de superfície em relação ao SnO_2 puro, o que viabiliza a identificação dos possíveis efeitos de modificação de superfície, oriundos da adição do magnésio. Em segundo lugar, não há dúvidas quanto à valência do magnésio (2+), e uma vez que este aditivo pode aumentar o coeficiente de difusão do sistema pela geração de vacâncias de oxigênio, espera-se que o crescimento de partículas seja acentuado durante a preparação do pó. Outro fator fundamental é a diferença de solubilidade dos óxidos em meios aquosos e em diferentes pHs. O MgO é bastante solúvel em meio aquoso ácido, enquanto a solubilidade do SnO_2 somente ocorre em situações particulares, e em meio básico.

A tabela abaixo mostra um resumo das características dos óxidos utilizados neste trabalho. Em relação aos íons, será mostrado o raio iônico no estado de oxidação utilizado para o número de coordenação igual a 6, a razão cátion/anion baseado no oxigênio como ânion, a razão cátion/cátion baseado no estanho, a eletronegatividade dos átomos e a massa atômica. Para

efeitos comparativos, os dados dos óxidos e dos elementos estanho e oxigênio também são exibidos.

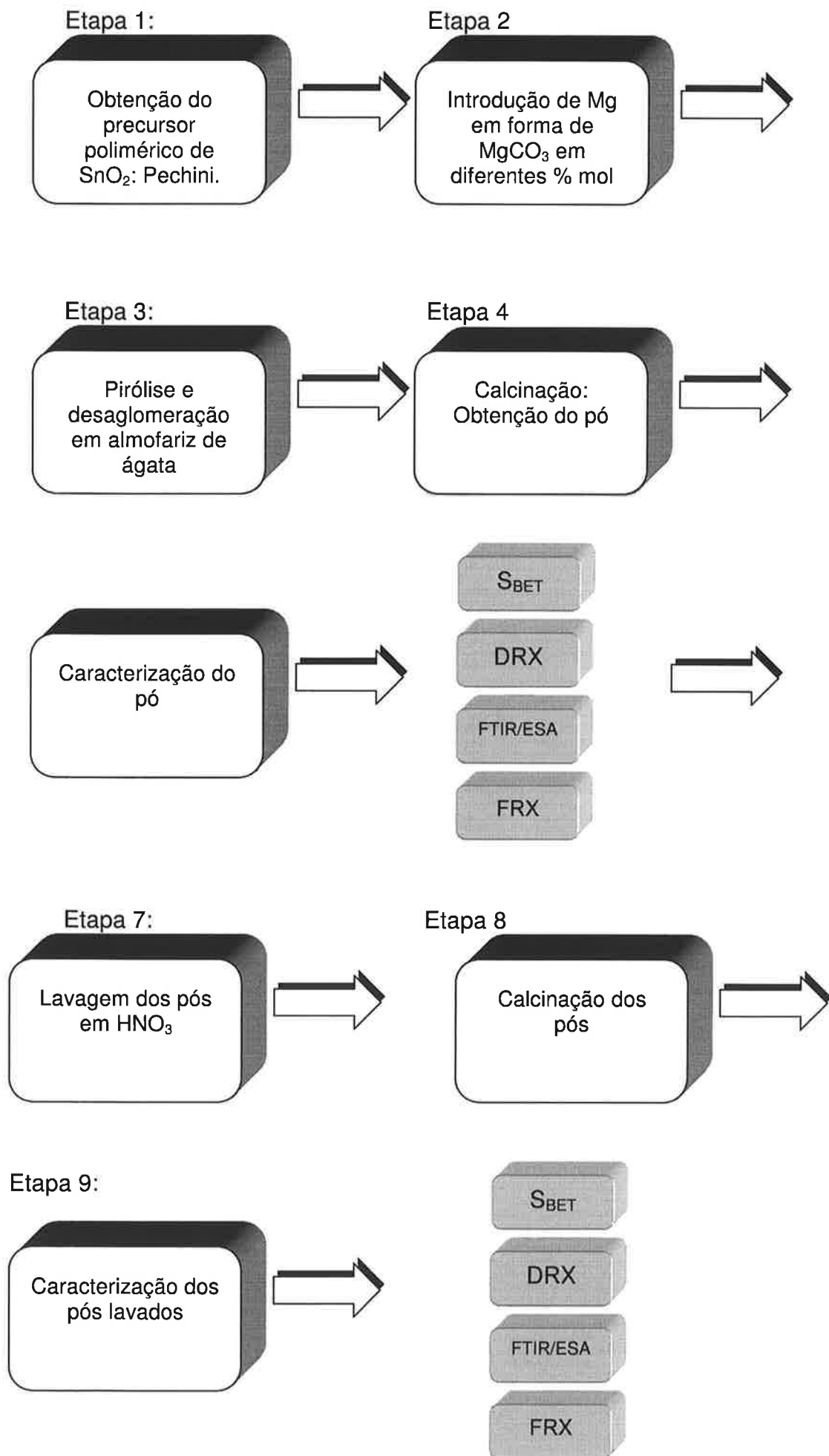
Tabela 1 – Características dos óxidos envolvidos

Propriedade	SnO ₂	MgO
Mineral	Cassiterita	Magnesita
Abundância na Crosta terrestre	0,000004%	2,4%
Estrutura Cristalina	Rutilo	Sal Rocha
Estrutura Espacial	P4 ₂ mm	Fm3m
Ponto de fusão	>1900°C ¹	2800°C
Ponto isoelétrico	pH~4,0	pH~12
Estado de oxidação	Sn ⁴⁺	Mg ²⁺
Raio iônico	Sn=0,071 nm	Mg= 0,072 nm
Razão cátion/ânion ²	0,51	0,51
Eletronegatividade Pauling	de Sn ⁴⁺ =1,96	Mg ²⁺ =1,31
Massa Molar	150,71g/mol	40,31 g/mol

Os pós obtidos foram analisados por difração de raios X (DRX), medidas de superfície específica (S_{BET}), espectroscopia de infravermelho (FTIR) e mobilidade eletroforética dinâmica (ESA). A ilustração a seguir descreve brevemente a seqüência de experimentos realizados.

¹ Decomposição do SnO₂ em SnO e O₂ ocorre a 1500°C

² Raio Iônico do O²⁻=0,144 nm



3.1. Obtenção dos pós

De modo geral, podemos dizer que em cerâmicas de alta tecnologia, as características ideais dos pós incluem tamanho submicrométrico, uniformidade quanto à morfologia e um mínimo grau de aglomeração, além de alta pureza química, homogeneidade de fase e uma controlada química de superfície. Uma forma de se obter ao menos parte destas características é através do processo de síntese química. O método Pechini foi escolhido para a obtenção dos pós neste trabalho e será abordado a seguir.

O material utilizado neste trabalho foi o dióxido de estanho. A rota química de obtenção dos pós de SnO_2 puro e contendo aditivos em diferentes concentrações molares foi o método derivado da patente proposta por Pechini[68]. Este método é conhecido por ser especialmente adaptado para síntese de mistura de óxidos com grande homogeneidade química[80] e sua transposição para a síntese de dióxido de estanho puro e contendo aditivos foi realizada anteriormente[38].

3.1.1. Matérias-primas

Os materiais utilizados durante a síntese química dos pós de SnO_2 neste trabalho foram: Etileno Glicol $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (Synth), Ácido cítrico $\text{HOC}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2\text{CO}_2\text{H}$ (Synth), Cloreto de Estanho $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Synth), solução de amônia 2N (Synth P.A.) e ácido nítrico HNO_3 (Synth P.A.), além de carbonato de magnésio MgCO_3 (Synth).

3.1.2. Citrato de estanho

É preferível a utilização de citratos como precursores catiônicos, uma vez que os ânions fluoretos, sulfetos, nitretos e cloretos podem influenciar na reatividade da superfície, bem como na morfologia do pó[81].

A preparação do citrato de estanho é feita a partir de uma solução aquosa contendo ácido cítrico (0,25 mol/L) e cloreto de estanho (0,5 mol/L). Primeiro, dissolve-se todo o ácido cítrico em de água destilada (1L, por

exemplo) e em seguida o cloreto de estanho. É importante que a dissolução do cloreto ocorra em meio ácido para ocorrer a precipitação de hidróxido de estanho que acontece em pH's básicos.

Aos poucos, foi adicionado o hidróxido de Amônio 2N e a precipitação ocorreu quando o pH da solução atingiu valor 3, resultando em um precipitado branco.

Este precipitado, de citrato de estanho, foi então filtrado e lavado abundantemente (3 L de água para cada 100g de sólido), sendo seco em estufa a 60°C durante 24h.

Gouvêa[38] et al. mostraram que este sólido possui a mesma fórmula química da patente proposta por Besso [82], ou seja, $\text{Sn}_2(\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$. Além disso, indícios de ligações N-H provenientes da solução de amônia não foram observados[48].

3.1.3. Precursor líquido

A preparação do precursor líquido seguiu a seqüência mostrada no diagrama exposto na Figura 7.

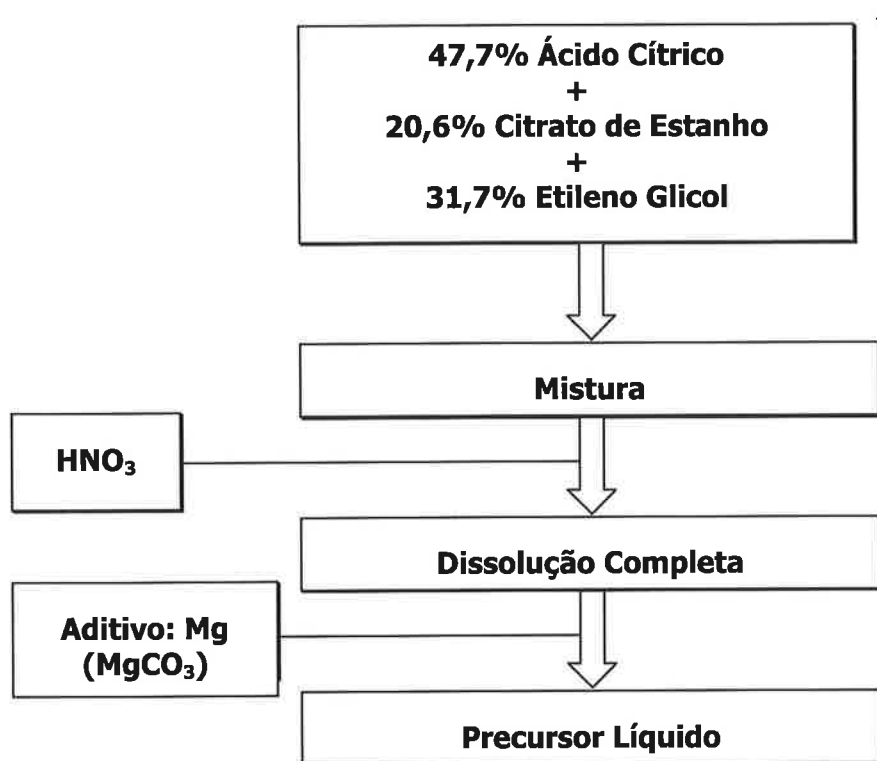


Figura 7 - Diagrama de preparação do precursor líquido (* porcentagens em massa).

O ácido cítrico foi introduzido lentamente no etileno glicol previamente aquecido à aproximadamente 70°C. Nesta temperatura, a dissolução foi completa, mas sem o início da reação de polimerização. O citrato de estanho foi então introduzido na solução em quantidade de 20,6% em massa, sendo dissolvido em uma mistura de 47,7% em massa de ácido cítrico e 31,7% em massa de etileno glicol. Como ele é pouco solúvel no etileno glicol, uma solução concentrada de HNO₃ foi adicionada lentamente para se obter a dissolução completa. Neste ponto, vapores de gás NO_x foram observados, e

a emissão gasosa é associada com a oxidação do estanho (II) em estanho (IV)[48]. Quando necessário, pequenas quantidades de água foram adicionadas devido à reação exotérmica. A temperatura foi mantida a aproximadamente 120 °C durante a dissolução formando um polímero viscoso e transparente (ao qual chamaremos de resina).

3.1.4. Preparação do aditivo

A adição de magnésio foi realizada através de uma solução de $MgCO_3$ em meio ácido obtido a partir da solução aquosa de ácido cítrico. Esta solução foi introduzida diretamente na resina levemente aquecida para garantir a homogeneidade da distribuição do aditivo na resina. As concentrações escolhidas variaram de 0,2% em mol até 40% em mol.

3.2. Ciclos de calcinação

O tratamento térmico da transformação do precursor líquido em pó é descrito na Figura 8:

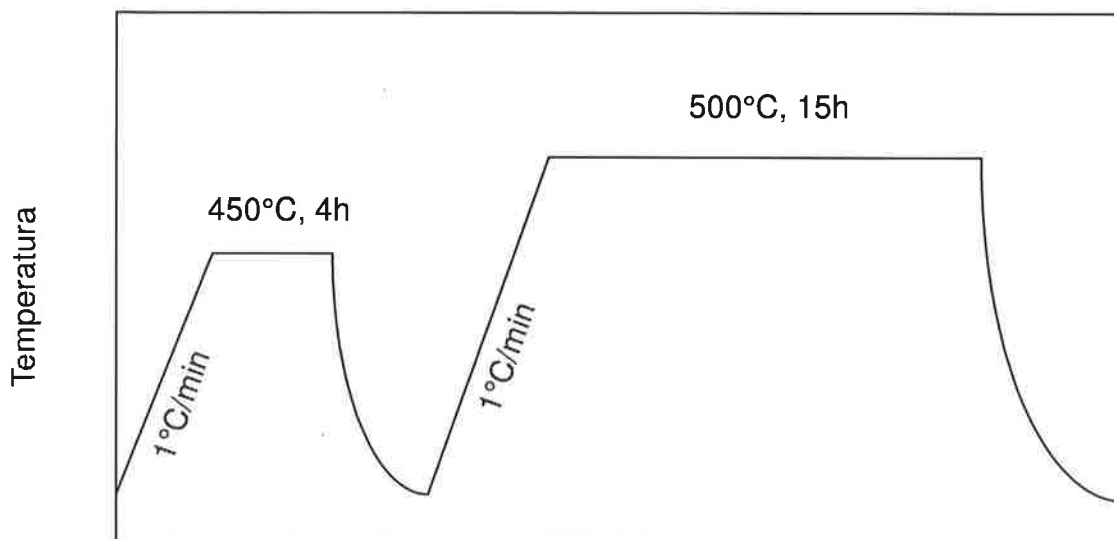


Figura 8 - Ciclos de tratamento térmico utilizados para a preparação dos pós de SnO_2 . [48]

O precursor líquido foi primeiro aquecido a 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.

3.3. Lavagem

Para a quantificação dos aditivos segregados, o processo de lixiviação seletiva foi aplicado, conhecido também como “lavagem”[83,84]. Este processo é utilizado com sucesso na remoção de contaminantes superficiais que sejam solúveis em meio ácido ou básico, desde que não haja interação química entre o material de base e o agente de lixiviação.

O óxido de magnésio é muito solúvel em meio ácido ao passo que o óxido de estanho é muito pouco solúvel em ácidos.

Neste trabalho, o ataque foi feito em HNO₃ concentrado, à temperatura ambiente, sob agitação constante, usando um agitador magnético e uma barra magnética revestida com teflon, em béqueres convencionais. Um filme de PVC foi colocado na parte superior do béquer de modo a evitar evaporação do ácido ao longo da lavagem. Este processo pode ser dividido em três partes:

- 1) imersão do pó em ácido sob agitação constante;
- 2) remoção do ácido após sedimentação do pó;
- 3) lavagem com água para dissolução do ácido restante;
- 4) secagem do pó.

A primeira etapa foi realizada durante 5 horas em todos os pós, utilizando em média 15 mL de ácido nítrico (Synth) com um volume de sólidos de aproximadamente 5 mL. Ao fim das 5 horas, esperou-se aproximadamente 10 minutos para que o pó sedimentasse e que fosse possível descartar o

ácido sobrenadante. Então, foi adicionado aproximadamente 20 mL de água deionizada para diluição e remoção do ácido que permaneceu adsorvido no pó. Este processo foi repetido seis vezes, até que a sedimentação se tornasse bastante dificultada, como é o caso da adição em água do SnO₂ puro e contendo aditivos.

Após a etapa de remoção do ácido remanescente, o pó foi levado a estufa a 90°C durante 12h para a secagem.

3.3.1. Procedimento de quantificação

A consideração fundamental deste trabalho é que parte do MgO encontra-se na superfície do SnO₂ quando preparado pelo método Pechini. Contudo, a grande dúvida é saber se todo o Mg encontra-se na superfície ou parte dele deve estar solubilizado na rede cristalina em camadas mais profundas que a superfície. Várias evidências experimentais demonstram que grande parte do MgO encontra-se na superfície como: mudança da vibração de grupos – OH na superfície e ponto isoelétrico.

No entanto, não é esperado que todo o magnésio introduzido esteja na superfície. Então, com uma análise química inicial a quantidade de magnésio total foi determinada.

Partindo da quantidade conhecida de aditivo introduzido, e removendo o MgO que estava na superfície, é possível quantificar através de uma nova análise química a parcela de aditivo solubilizada e a parcela segregada, através de uma simples subtração.

Como o estado final da partícula é resultado de um equilíbrio entre a parcela solubilizada e a parcela segregada, após um novo tratamento térmico nas mesmas condições que utilizadas inicialmente, é esperado que o aditivo se redistribua, apresentando novamente uma parcela solubilizada e uma parcela segregada. Cumpre salientar que a quantidade inicial considerada neste caso é a quantidade solubilizada.

Então, repete-se o procedimento descrito acima, sendo possível se quantificar (dentro dos limites de detecção da técnica) a quantidade mínima de magnésio presente em solução sólida.

Com este procedimento pretende-se determinar qual a quantidade exata de MgO na superfície do SnO₂ e ao mesmo tempo a quantidade solúvel na rede e que o tamanho final das partículas é fortemente determinado pela quantidade em superfície devido às mudanças de sua energia.

3.4. Caracterização dos pós

3.4.1. Difração de Raios X

Os pós calcinados foram caracterizados quanto à estrutura cristalina e possível formação de segunda fase através de análises de difração de raios X (DRX), utilizando-se um difratômetro X Bruker AXS Modelo D8 Advance, com radiação K α do cobre ($\lambda=1,5404 \text{ \AA}$). As medidas foram feitas com passo de 0,02° por segundo, no intervalo de $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$.

3.4.2. Fluorescência de Raios X

Os pós lavados e não lavados foram submetidos à análise química por espectrometria de fluorescência de raios X. As análises foram feitas pelo laboratório de caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da POLI-USP, utilizando o equipamento Philips PW2404.

Estas análises foram semiquantitativa, sem padrões, abrangendo os elementos de flúor a urânio. Os laudos emitidos foram em termos de % de óxidos, base calcinada, normalizados a 100%.

Como normalmente se detectava algumas outras contaminações em partes por mil, os dados foram normalizados em relação ao próprio sinal do SnO₂. Assim, para todas as concentrações, antes e após a lavagem, foi

denominado “Sinal FRX” a razão entre a porcentagem detectada de MgO em relação à porcentagem detectada de SnO₂.

Com os resultados dos pós não-lavados, obteve-se uma curva de calibração relacionando-se Sinal FRX (eixo das ordenadas) com a Concentração nominal (eixo das abscissas). Como esta curva mostrou uma excelente correlação linear, tornou-se possível a determinação de qualquer concentração percentual em mol de magnésio a partir de outros sinais FRX, e que estivessem compreendidos no intervalo de concentração de magnésio dos pós utilizados para se construir a curva de calibração.

3.4.3. Área de Superfície Específica

A avaliação microestrutural dos pós foi feita através de medidas de área de superfície específica, S_{BET} , utilizando-se experimentos de adsorção-desorção de gases (método BET).

Para as análises de área de superfície específica, as amostras foram tratadas para a remoção de gases adsorvidos (principalmente vapor de água) que potencialmente prejudicariam as análises. Esta etapa foi realizada em baixa pressão (~60mTorr) a uma temperatura de 250°C, no equipamento VacPrep 061 da Micromeritics. As medidas foram efetuadas em um aparelho Gemini III 2375 Surface Area Analyser do mesmo fabricante. O modelo matemático usado para o tratamento dos dados foi o BET (Brunauer-Emmet-Teller) [85]. O gás usado como adsorbato foi o nitrogênio e a amostra foi mantida à -196 °C através da imersão do tubo (porta-amostra) em nitrogênio líquido.

3.4.4. Tamanho médio de partículas

O cálculo do tamanho médio de partículas, D_{BET} , foi feito a partir das medidas de S_{BET} , considerado uma aproximação esférica para as mesmas, utilizando-se a equação 7.

$$D_{BET} = \frac{6}{\rho \cdot S_{BET}} \quad (7)$$

onde ρ é a densidade teórica. Nesta equação, S_{BET} e D_{BET} são dados em m^2/g e μm respectivamente. A presença de aditivos menos densos que o SnO_2 ($\rho_{SnO_2} = 6,95 \text{ g/cm}^3$) pode alterar a densidade final do material obtido. Assim, a densidade teórica foi estimada pela equação 8 [48]:

$$\rho_{TEO} = \frac{(1 - X_{aditivo}) \cdot M_{SnO_2} + \left(\frac{X_{aditivo}}{n} \right) \cdot M_{aditivo}}{V_m} \quad (8)$$

onde X é fração molar correspondente, M_{SnO_2} e $M_{aditivo}$ são as massas molares dos respectivos óxidos, n é o número de mols de aditivo por mol de óxido referente ao cátion aditivo (Exemplo: para o Fe_2O_3 , $n=2$; para o MgO , $n=1$) e V_m é o volume molar, que sempre é considerado como igual ao do SnO_2 puro ($V_m = 21,67 \text{ cm}^3/\text{mol}$). Isto será justificado mais tarde no texto.

3.4.5. Análise Química da Superfície dos Pós

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho é particularmente utilizada na identificação de grupos químicos orgânicos [86], sendo também utilizada com sucesso no estudo de superfícies de pós [87] e nas transformações decorrentes do seu processamento. Desta maneira, juntamente com os dados eletrocinéticos, é possível compreender melhor as interações desenvolvidas pelas partículas quando dispersas em água ou outros solventes.

Neste trabalho, a espectroscopia de infravermelho de todos os pós foi realizada com a técnica de Reflectância Difusa (DRIFT). O equipamento utilizado foi o Magna 560 (Nicolet) e a preparação dos pós consistiu em secagem em estufa por 6 horas a 60°C .

As medidas de ESA objetivaram avaliar, de modo complementar ao DRIFT, o comportamento da superfície em meio aquoso, e, através da titulação potenciométrica, a determinação do ponto de carga nula dos pós quando o

tipo e a concentração de aditivo são variados. Suspensões aquosas de 230 mL de volume total, contendo 1% em volume de sólido foram preparadas para as medidas ESA.

O pó é obtido por calcinação é geralmente aglomerado. Por esta razão, toda a fração sólida das dispersões foi desaglomerada em moinho de bolas por 4 horas utilizando-se elementos de moagem de alumina densa.

As titulações potenciométricas foram feitas utilizando-se soluções ácidas (HNO_3 2N – Synth) e básicas (KOH 2N – Synth)

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção será dedicada para a apresentação dos resultados obtidos, bem como a discussão relacionada aos experimentos utilizando pós de dióxido de estanho preparados pela rota química derivada de Pechini contendo íons Mg^{2+} como aditivo.

4.1. Caracterização dos precursores

Para certificar de que as principais matérias-primas utilizadas na síntese dos pós a base de SnO_2 estão livres de possíveis contaminantes, as informações obtidas a partir da caracterização destas matérias-primas são essenciais.

Para tanto, a espectroscopia de infravermelho é uma excelente técnica analítica para a identificação destes elementos, e por isto será utilizada para a caracterização do citrato de estanho e do precursor líquido. As análises foram realizadas em pastilhas de KBr contendo 0,1% em massa de citrato de estanho, utilizando-se o acessório de transmissão.

Já para as análises do precursor líquido, uma pastilha de KBr foi prensada e posteriormente mergulhada rapidamente, obtendo-se um filme de resina aderida na superfície da pastilha. Ambos foram levados à estufa antes de se proceder com a análise.

4.1.2. Citrato de estanho

Na Figura 9 é mostrado o espectro infravermelho típico do precipitado de citrato de estanho. As bandas indicadas correspondem às vibrações principais das moléculas, enquanto as demais correspondem a outros modos vibracionais das mesmas moléculas.

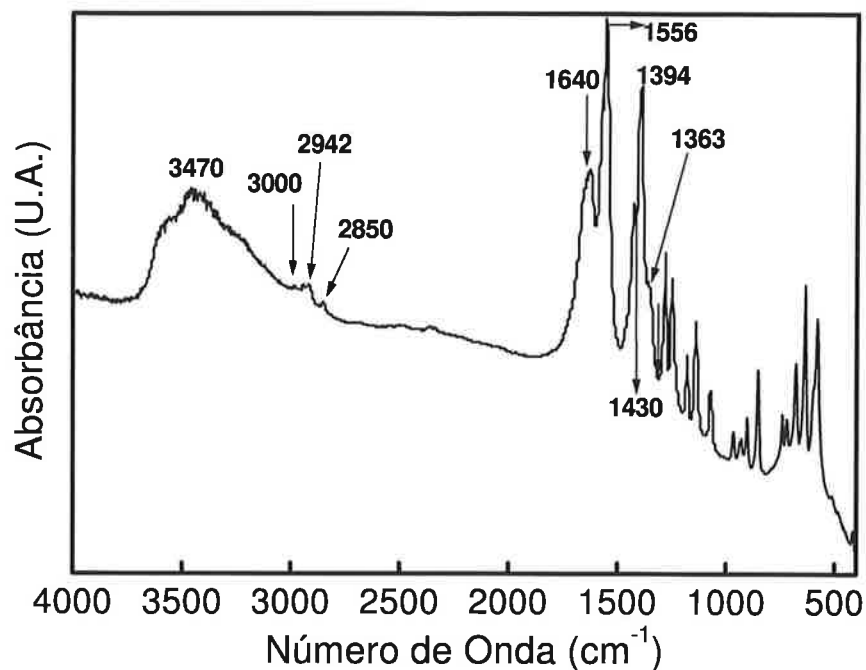


Figura 9 - Espectro FTIR do citrato de estanho precipitado a partir de uma solução aquosa de SnCl₄.

Foi mostrado anteriormente que os carboxilatos de estanho apresentam estrutura polimérica [38] com os metais ligados nas extremidades das cadeias. Assim, são observadas bandas de fraca intensidade referentes às vibrações carbono-oxigênio no espectro acima apresentado. A Tabela 2 mostra as principais bandas encontradas neste espectro, e suas respectivas ligações.

Tabela 2 – Principais bandas encontradas no espectro FTIR do citrato de estanho.

Número de Onda (cm^{-1})	Ligação correspondente
3470	O-H
3000 2942 2850	C-H_n
1640 1556	COO⁻(assimétrico)
1430 1394 1363	COO⁻(simétrico)

O resultado mais importante fornecido pela análise de infravermelho é a ausência de bandas referentes às ligações NH_4 ou cloretos (intensas na região de 550 e 1660 cm^{-1} , respectivamente). Como a reação de precipitação do citrato de estanho é feita com a adição aquosa de hidróxido de amônio em uma solução à base de SnCl_4 , resíduos destes grupos poderiam estar presentes após a lavagem. Além disto, resíduos de cloretos e fluoretos poderiam certamente alterar os resultados finais como já foi demonstrado em trabalhos anteriores [76].

4.1.3. Resina

Na Figura 10 é exibido o espectro de FTIR do precursor líquido. As vibrações C-H apresentam-se intensificadas apresentando-se como uma banda na região de 2900 cm^{-1} . As bandas em 1650 cm^{-1} e em 1740 cm^{-1} referente à vibração da ligação C=O, sugerem a poliesterificação durante a preparação do precursor líquido. A grande banda relacionada com a presença de H_2O , é descrita pelas vibrações compreendidas pela região entre 3367 e 2640 cm^{-1} , oriunda da utilização de água H_2O deionizada durante a preparação do precursor líquido, principalmente na etapa de oxidação do Sn^{2+} em Sn^{4+} com o ataque de HNO_3 , que resultou em uma

reação fortemente exotérmica, sendo necessária o auxílio para se manter a resina em uma temperatura ótima para a reação de esterificação.

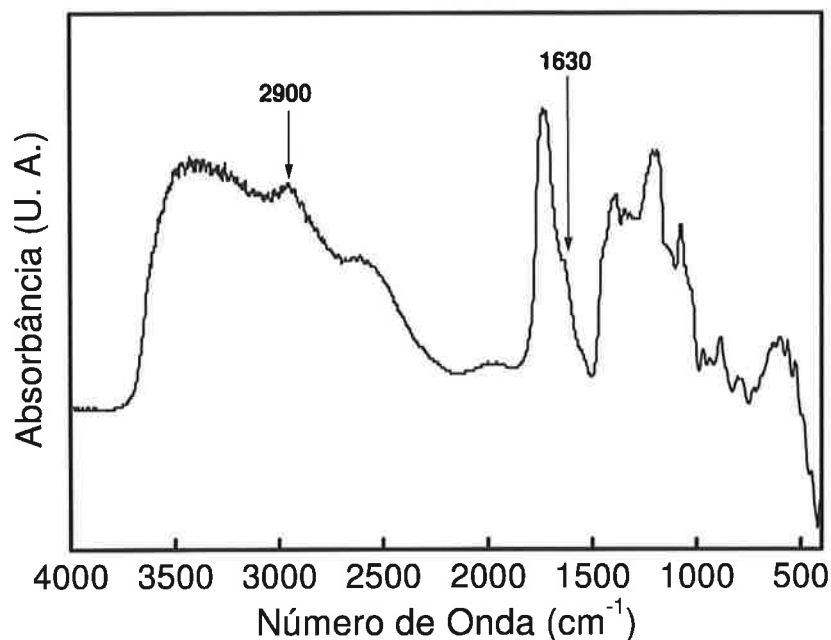


Figura 10 - Espectro FTIR do precursor líquido

Os resultados obtidos estão de acordo com a literatura [88], confirmando inclusive, a reprodutibilidade do método de Pechini para a síntese de dióxido de estanho.

A decomposição térmica do precursor polimérico foi avaliada através da análise térmica. Na Figura 11 é mostrada a curva de perda de massa e a análise térmica diferencial em função da temperatura. Estes resultados foram obtidos utilizando um equipamento de análises termogravimétricas Shimadzu TG A-50.

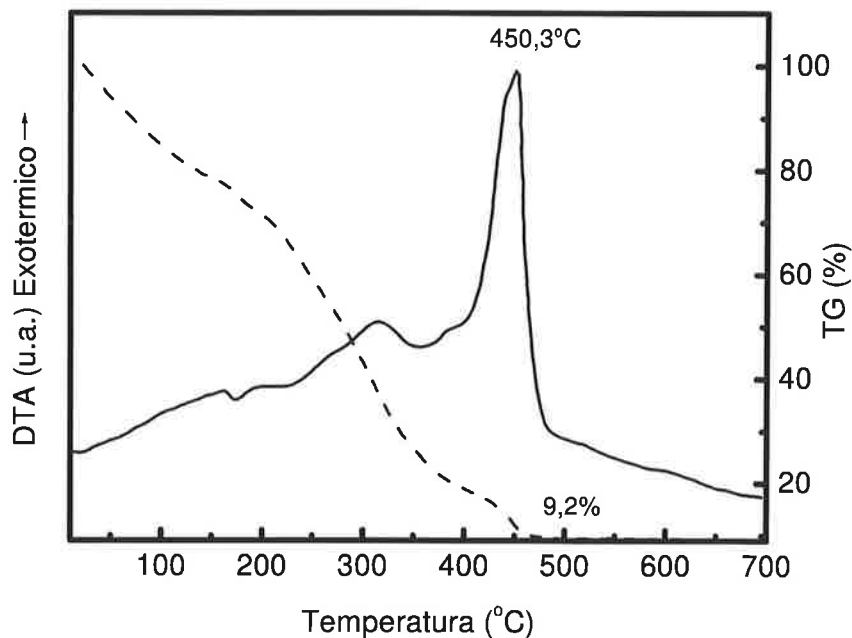


Figura 11 – Análise térmica diferencial e termogravimétrica da resina de óxido de estanho puro.

Observa-se um pico pronunciado na curva DTA em 450 °C, que corresponde à temperatura ótima para a pirólise do precursor polimérico. De acordo com dados da literatura[38], os resultados das análises realizadas com um equipamento de infravermelho acoplado, as únicas espécies volatilizadas são H₂O e CO₂, resultantes das reações de combustão. Ainda, este gráfico demonstra a escolha da temperatura de 500°C como padrão para as calcinações dos pós sintetizados de óxido de estanho puro e contendo aditivos. Embora esta curva aponte o valor de 9,2% de resíduos, este resultado costuma ser um pouco maior nas resinas utilizadas durante o desenvolvimento deste trabalho. Vale a pena ressaltar que estes “resíduos” correspondem apenas ao óxido desejado, não contendo vestígios de carbono, conforme será confirmado pelas análises de Espectroscopia de Infravermelho com acessório de Refletância Difusa (DRIFT).

4.2. Caracterização dos pós de partida

4.2.2. Área de Superfície Específica

A Tabela 3 apresenta os valores de área de superfície específica e os tamanhos aproximados de partícula (assumindo geometria esférica) correspondentes para os pós de SnO₂ contendo diversas concentrações de óxido de magnésio, sintetizados pelo método Pechini e calcinados a 500°C durante 15 horas.

Tabela 3 – Área de superfície específica e tamanho médio de partículas calculado por aproximação esférica para SnO₂ contendo diferentes quantidades molares de Mg. Todos os pós foram calcinados a 500°C durante 15 horas.

Concentração de Magnésio (% mol)	Área Específica (m².g⁻¹)	Tamanho de partícula (nm)
0,0	34,0	25,3
0,2	31,3	27,6
0,5	34,0	25,4
1,0	43,7	19,9
3,0	54,7	16,2
5,0	73,3	12,3
7,0	79,2	11,6
10,0	88,1	10,7
20,0	100,1	10,1
30,0	119,8	9,2
40,0	128,8	9,5
50,0	113,0	12,0

Conforme já foi demonstrado em trabalhos anteriores, o efeito da adição do magnésio como aditivo no óxido de estanho causa uma forte diminuição no tamanho de partícula em um grande intervalo de valores, a partir de 0,5 %

até em 50% molar, quando o valor apresenta uma queda pronunciada, sendo seu valor de $113 \text{ m}^2/\text{g}$.

No entanto, é interessante observar o efeito da adição de apenas 0,2 % em mol de magnésio no sistema. O tamanho de partícula apresenta um ligeiro aumento de 2,3 nanômetros, que em termos de área de superfície, é uma queda de mais de 2 metros quadrados por grama de material. Este efeito foi anteriormente verificado para outros sistemas baseados em SnO_2 , mas a razão exata ainda não foi determinada[52]. Por outro lado, este efeito não é particular ao óxido de estanho. A Literatura aponta que no sistema $\text{ZrO}_2 - \text{MgO}$ a extensão desse aumento de tamanho de partícula estende-se até a concentração de 8,0 % molar. Contudo, neste sistema existem modificações de fases cristalinas associadas às mudanças de energia de superfície [89], o que torna difícil afirmar qual a principal causa dos fatos mencionados. No sistema $\text{SnO}_2 + \text{Mg}$ a variável do polimorfismo não está presente, o que torna possível endereçar as atenções para os efeitos da adição do aditivo no tamanho de partícula final atingido.

Na verdade, a produção do pó a partir da síntese é iniciada com a nucleação isolada das partículas, tendo como o resultado final um material particulado com uma distribuição de tamanho de partículas mais ou menos larga. Assim, temos o indicativo de que o processo de movimentação atômica termicamente ativado levou o sistema a um processo de crescimento de partículas majoritariamente governado pela coalescência.

O processo de coalescência das partículas pode ser descrito pelo modelo conhecido por Ostwald ripening, considerando que partículas grandes apresentam uma menor solubilidade que partículas menores. Assim, ao passo que as partículas menores são solubilizadas, ocorre uma redução do número total de partículas enquanto as partículas grandes tendem a crescer ainda mais. Assim, com a diminuição de superfície total do sistema, a energia livre total também é diminuída, já que a energia de superfície é muito maior devido ao fato de que os átomos na superfície estão com sua coordenação incompleta. Além disso, convém ressaltar que as partículas

menores possuem uma fração muito maior de átomos na superfície do que partículas maiores.

O processo de coalescência pode então ser descrito pela equação 4 (mostrado na seção de revisão bibliográfica):

$$d^n - d_o^n = \frac{D \cdot \gamma}{T} k \cdot t, \quad \text{onde} \quad k = \frac{3c_o M}{4\rho R} \quad (4)$$

onde c_o é uma constante de equilíbrio de solubilidade, R é a constante dos gases, d é o raio da partícula final, d_o é o raio inicial da partícula, D é o coeficiente de difusão, γ é a energia superficial, M é a massa molar e ρ é a densidade do material. T representa a temperatura e n é um fator cinético. O raio da partícula é diretamente relacionado ao tempo de tratamento térmico. Destaca-se que o aumento do tamanho de partícula é principalmente influenciado pelo coeficiente de difusão. Tais propriedades podem ser modificadas pela introdução de aditivos no sistema, de acordo com a afinidade destes pela estrutura do material durante a preparação. Se o aditivo permanecer preferencialmente em solução sólida substitucional, a geração de vacâncias causa um aumento no coeficiente de difusão do sistema e por relação diretamente proporcional, o tamanho médio de partículas também aumenta. Por outro lado, é possível afetar a energia de superfície no sentido de diminuí-la. Para que isto ocorra, o aditivo deve permanecer preferencialmente na superfície das partículas durante a cristalização. Desta maneira, o tamanho final da partícula é diminuído.

Na verdade, não podemos considerar que os efeitos ocorrem isoladamente, e sim que **os dois casos ocorrem simultaneamente**. Em um modelo envolvendo segregação / solubilização, Mackrodt e Tasker [49] mostraram que a concentração de impurezas na superfície é dependente das interações impureza da superfície com as impurezas presentes no *volume*. Portanto, o tamanho final da partícula será determinado pelo equilíbrio entre eles.

As seções a seguir irão investigar os efeitos do aditivo Mg^{2+} neste sistema.

4.2.3. Composição química e análise química de superfície

A Figura 12 apresenta os difratogramas dos pós à base de SnO_2 contendo diferentes percentagens molares de íons Mg.

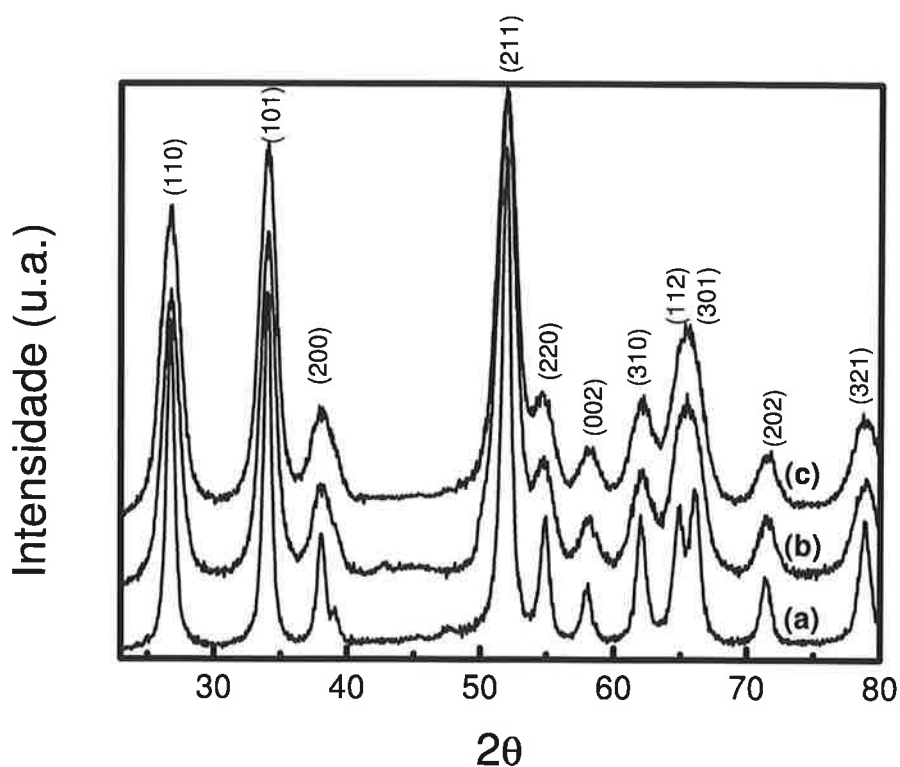


Figura 12 - Difração de raios X para os pós contendo (a) 0%, (b) 10% e (c) 30% de Mg. Todos os pós foram submetidos à calcinação durante 15h a 500°C .

A única observação evidente na análise destes difratogramas está relacionada ao alargamento dos picos de difração dos pós contendo aditivos, que pode ser relacionada com um decréscimo no tamanho de cristalito [75], em concordância com os dados de Área de Superfície Específica.

Além disso, não são observados deslocamentos significativos nos picos dos difratogramas dos pós contendo magnésio, nem surgimento de picos adicionais. Isto sugere baixa solubilização dos aditivos no interior dos grãos.

A ausência de deslocamentos nos picos indica também que não há variações nos parâmetros de rede dos pós contendo aditivos. Por esta razão, para os cálculos de densidade do óxido de estanho contendo aditivos, adotou-se o volume molar, V_m , como constante e igual ao do SnO_2 puro, $21,67 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Como não há modificação significativa dos parâmetros de rede, e não há formação de segunda fase ao mesmo tempo em que ocorre uma significativa mudança de área de superfície específica final, é adequada a hipótese de que o aditivo se apresenta concentrado na superfície. Assim, as análises do comportamento da química de superfície destes pós são necessárias.

4.2.3.1. Espectroscopia de Infravermelho

A presença de íons na superfície sugere que estas podem mudar a distribuição eletrônica dos grupos químicos superficiais. Estas modificações podem ser detectadas por análises de espectroscopia de infravermelho com a técnica DRIFT, que evidenciam o comportamento químico da superfície dos pós. Os espectros são exibidos na Figura 13 e Figura 14.

Para comparação, os espectros DRIFT foram feitos nos pós logo após a calcinação e nos pós processados em moinho de bolas por 4 horas em água deionizada. Nenhuma mudança significativa nos grupos químicos adsorvidos na superfície foi observada, mostrando que a moagem não implica no surgimento de novos planos superficiais devido à quebra dos aglomerados.

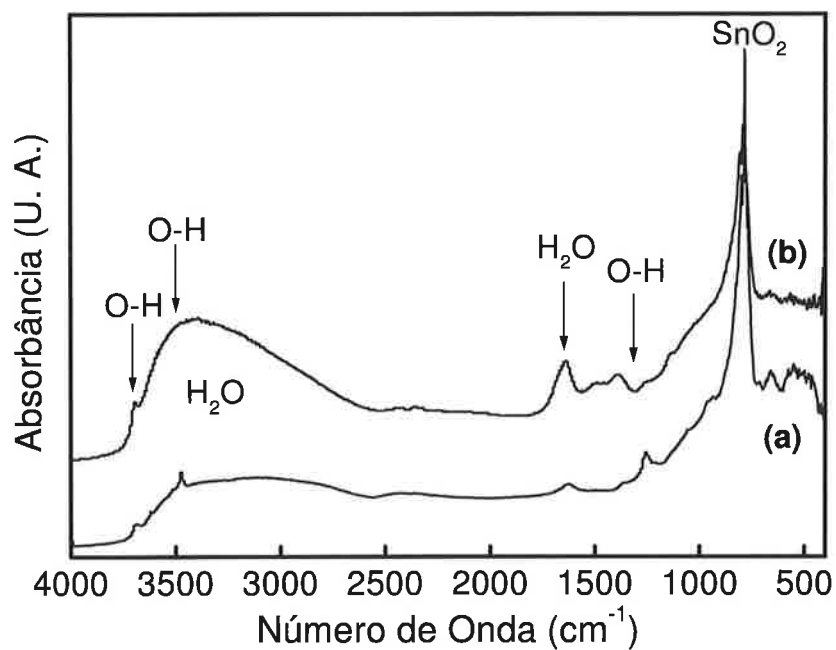


Figura 13- Espectro DRIFT de (a) SnO_2 puro, e (b) $\text{SnO}_2+7\%$ mol Mg.

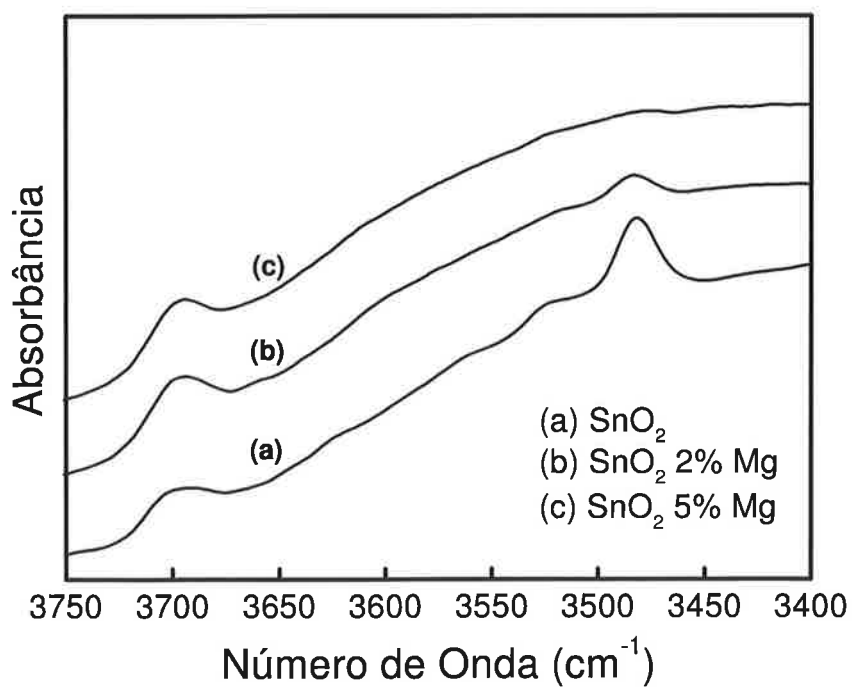


Figura 14 - Região das hidroxilas referente ao espectro DRIFT de (a) SnO_2 puro, (b) $\text{SnO}_2+2\%$ mol de Mg e (c) $\text{SnO}_2+5\%$ mol Mg.

Com o aumento da concentração de aditivos, pode-se observar dois efeitos principais: o primeiro está relacionado com o aumento da intensidade das bandas relacionadas com a água fisicamente adsorvida. Estas vibrações estão compreendidas na região de 3780 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} , conforme mostrada nas Figura 13 e 14. Este aumento da área pode ser compreendido considerando o fato de quanto maior a área de superfície específica, proporcionalmente maior será a quantidade de água adsorvida, que pode ser detectada analisando-se o aumento da área da banda de H_2O em 1630 cm^{-1} .

Paralelamente a este efeito, com o aumento do teor de aditivos, pode-se observar também uma diminuição na intensidade de vibração da banda em 3480 cm^{-1} , e um discreto aumento na banda em 3700 cm^{-1} . Estas bandas são atribuídas aos grupos OH^- (hidroxilas) da superfície [90], [91], indicando a ação dos íons magnésio alterando o caráter químico da superfície dos pós analisados de uma maneira muito importante. A evolução das hidroxilas observadas na Figura 13 e Figura 14, concordam com o comportamento das hidroxilas observadas nos pós de MgO puro [92] nesta mesma região indicando que pode-se assumir uma mudança na composição química da superfície dos pós de SnO_2 contendo aditivos que tendem a se comportar como a superfície dos óxidos referentes aos cátions adicionados.

4.2.3.2. Mobilidade eletrocinética

A modificação superficial da superfície devido à segregação dos íons pode ser observada também nas propriedades macroscópicas dos pós, como é mostrada na Figura 15.

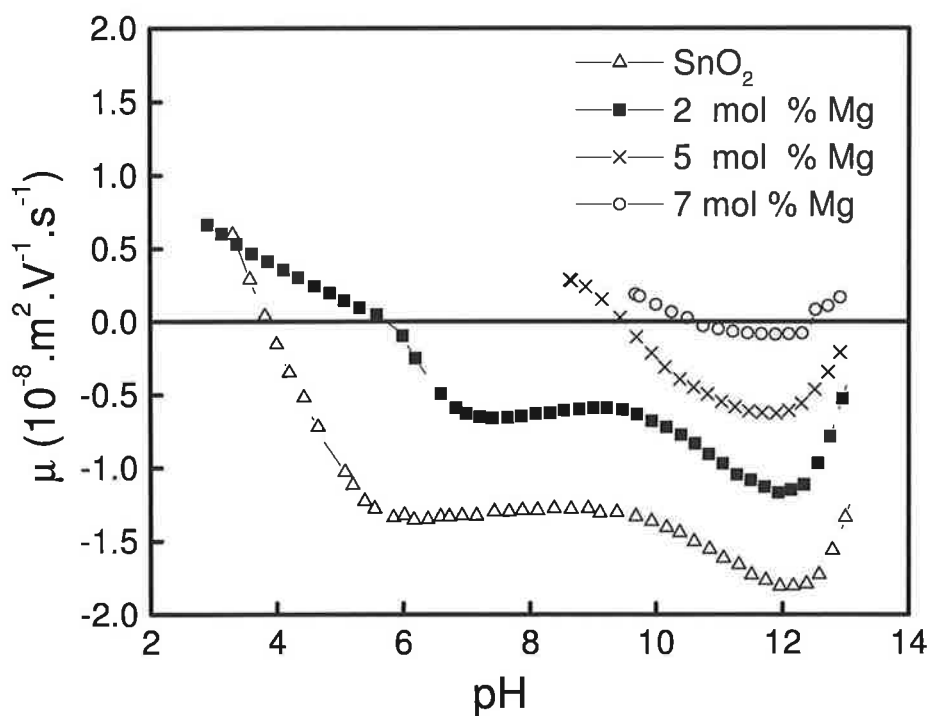


Figura 15 - Mobilidade eletrocinética versus pH para pós contendo diferentes concentrações de Mg.

Tabela 4 - Pontos isoelétricos dos pós à base de SnO₂ contendo diferentes concentrações de Mg.

Concentração de Mg	Ponto Isoelétrico (IEP)
0%	3,8
2%	5,7
5%	9,4
7%	10,5

As medidas de mobilidade eletrocinéticas através do método ESA mostram que, durante a titulação potenciométrica de suspensões aquosas dos pós à

base de SnO₂ contendo aditivos, o ponto isoelétrico aumenta com o teor de aditivo, sendo deslocado para valores mais básicos. Os valores de pH dos pontos isoelétricos estão compilados na Tabela 4.

O ponto isoelétrico do Mg foi reportado em torno de 12,5 [93], o que o faz ser conhecido por sua característica superficial acentuadamente básica. O caráter básico das hidroxilas são relacionados com a banda em 3700 cm⁻¹ (pK_a ~ 15) [94, 95] e, provavelmente, são as principais responsáveis por este comportamento.

É importante ressaltar que o comportamento da superfície não é somente função de um grupo específico de hidroxilas, mas é uma somatória das influências de todas as hidroxilas e suas relativas concentrações. As bandas em 3700 e 3480 cm⁻¹ referentes às hidroxilas mostradas nos espectros DRIFT do SnO₂ sem aditivos também parecem determinar o comportamento das suspensões deste óxido. Assim, a banda em 3700 cm⁻¹ pode ser relacionada com um sítio básico enquanto a banda em 3480 cm⁻¹ pode ser relacionada com uma hidroxila mais ácida. Em suspensões aquosas, estas hidroxilas reagem de maneiras diferentes com a molécula da água, e o comportamento da mobilidade eletroforética é uma resultante do balanço entre a acidez de ambas hidroxilas. Assim, quando o íon Mg é introduzido ao sistema, as quantidades relativas das hidroxilas superficiais são alteradas, e o balanço resulta no deslocamento do ponto isoelétrico para valores mais básicos.

É interessante observar também que na Figura 15, a maioria das curvas apresenta duas inflexões quando são tituladas em pH básico. Isto pode ser relacionado com os dois grupos de hidroxilas com diferentes valores de pK_a, como referenciados nos espectros DRIFT (Figura 13 e Figura 14). Esta hipótese é reforçada quando a titulação é feita para pós com maiores concentrações, onde a inflexão é suavizada e até eliminada. Além disto, a banda do espectro DRIFT em 3480 cm⁻¹ pode ser negligenciada e assim, pode-se concluir que apenas um tipo de grupo hidroxila está agindo no sistema.

Até aqui foi bastante enfatizado o fato de que a introdução de aditivos durante a síntese do SnO_2 causa modificações importantes nas características físico-químicas da superfície e nas propriedades macroscópicas. Em princípio, se um aditivo com valência menor que 4+ fosse introduzido, o resultado esperado seria o aumento do tamanho de partícula, com diminuída reatividade da superfície, uma vez que a área de superfície varia inversamente com o tamanho.

Foi mostrado em trabalhos anteriores [96] que o efeito observado é justamente o inverso – um aumento na área de superfície é observado para uma série de aditivos, até mesmo se utilizado íons magnésio, que possui valência 2+, ao passo que o íon estanho possui valência 4+. De acordo com o modelo de Ostwald para o crescimento de partículas, se a energia livre do sistema for diminuída, um tamanho menor de partícula é alcançado.

A minimização de energia livre pode ser facilmente entendida se considerarmos a migração dos íons para a superfície dos nanocristais. Esta região é a mais desordenada, e por definição é um defeito[97]. Os aditivos se comportam no sistema sempre de modo a diminuir a energia livre total. Assim pode-se entender o que foi apresentado nos resultados de ponto isoelétrico (potencial zeta) e de espectroscopia de infravermelho de superfície (DRIFT), que mostravam uma relação proporcional entre a adição de aditivos e a variação nos resultados obtidos.

Além disto, a introdução de vários aditivos causa resultados semelhantes, cada um em escalas diferentes, o que não é surpreendente, uma vez que apresentam características químicas distintas, como eletronegatividade e raio iônico. Este comportamento não é um fenômeno restrito a sistemas envolvendo SnO_2 . Resultados quantitativos de superfície obtidos por XPS, em pós de ZrO_2 contendo Mg como aditivo [89], confirmaram que os aditivos estão localizados na superfície e ainda forneceram outro dado importante: os aditivos não estão localizados somente na superfície, e sim em um gradiente, decrescente da superfície para alguns planos atômicos, em direção ao interior do grão. Este resultado mostra que, na verdade, os aditivos não estão segregados inteiramente na superfície do grão como uma

fase amorfa assemelhando-se a uma camada envolvendo inteiramente os grãos, e sim, este comportamento pode ser mais bem definido como um **excesso de superfície**, e ainda mostra definitivamente, que a diminuição da energia livre do sistema é muito maior se o aditivo se localizar na superfície do que no volume.

Assim, como o tempo de tratamento térmico é longo o suficiente para garantir que os pós estejam em uma situação termodinâmica de equilíbrio, e mais nenhum fenômeno de transporte de massa é esperado, é possível afirmar que os pós correspondem a uma situação de equilíbrio entre a pequena concentração de aditivos no volume e a concentração na superfície.

Estes íons ocupam sítios vacantes ou posições outrora ocupadas por íons do *volume*, constituindo uma localização substitucional. Se uma grande concentração de íons aditivos está localizada na superfície, as interações sólido-gás ou sólido-líquido tenderão a mostrar o comportamento das interações referentes ao óxido que seria formado pelo cátion aditivo, o que confirma os resultados obtidos na referência [75].

4.3. Caracterização dos pós lavados

O óxido de estanho é conhecido principalmente pelo seu comportamento não-densificante, e pelas características semicondutoras. Além disto, este óxido é muito estável quimicamente. Mesmo possuindo características ácidas, sua dissolução em meios fortemente básicos é possível apenas com NaOH fundido. Esta dissolução ocorre em situações muito particulares e controladas, e, portanto, é improvável que aconteça de maneira não-proposital.

Já o óxido de magnésio, embora seja um excelente refratário, é um óxido de comportamento básico acentuado. Inclusive, este fato dificulta o desenvolvimento de uma tecnologia de baixo custo para a obtenção de refratários de MgO. Isto porque este óxido é solúvel até em ácidos muito pouco concentrados e reage formando fases de hidróxido de magnésio de

densidade muito menor que o MgO e, por isso, levando ao rompimento do mesmo.

Considerando um excesso de superfície dos íons Mg^{2+} no SnO_2 , o processo comumente chamado como lavagem pode ser aplicado neste caso, de modo a manter a morfologia da partícula alcançada com a segregação do aditivo, mas com a química da superfície mais característica do SnO_2 . Este processo tem sido empregado com sucesso em pós com contaminações superficiais oriundas de diversas fontes [98,99,100] e consiste na imersão do pó em um meio líquido onde o contaminante seja solúvel. Neste trabalho, não é propriamente um contaminante, e sim um aditivo que se pretende solubilizar, onde o resultado da lavagem será a dissolução dos íons Mg^{2+} no meio líquido. Assim, assumindo que o íon aditivo está constituindo um excesso de superfície, conhecendo-se a quantidade de íons adicionados inicialmente, espera-se determinar a fração presente na superfície e a fração presente no *volume*, através da dissolução do magnésio presente na superfície. Este processo é bastante facilitado tanto pela alta solubilidade do magnésio em meios ácidos, quanto pela estabilidade química do SnO_2 mesmo em condições agressivas.

4.3.1. Área de Superfície Específica

A Tabela 5 mostra os resultados obtidos para a introdução de até 40% em mol de Mg. A diminuição do tamanho de partícula é bastante pronunciada nestes pós contendo altas concentrações de aditivo, e ainda pode-se observar que uma variação muito pouco significativa é observada após a lavagem até a adição de 10% em mol de Mg.

Tabela 5 – Área Específica dos pós lavados e não-lavados à base de SnO₂ contendo diferentes concentrações de magnésio.

Amostra	Área Específica (m ² .g ⁻¹)	Área Específica após a lavagem (m ² .g ⁻¹)
SnO ₂ puro	34,0	34,0
SnO ₂ + 0,2% mol Mg	31,3	31,2
SnO ₂ + 3,0% mol Mg	54,7	53,9
SnO ₂ + 7,0% mol Mg	79,2	80,0
SnO ₂ + 10,0% mol Mg	86,0	86,5
SnO ₂ + 20,0% mol Mg	100,1	107,4
SnO ₂ + 40,0% mol Mg	128,8	151,0

Na Tabela 5, duas observações interessantes aparecem ao analisarmos a introdução de 0,2 % em mol de magnésio no pó não-lavado. Neste ponto, o valor de área de superfície apresenta uma diminuição de 9% em relação ao SnO₂ puro. Como previsto pelo modelo de Ostwald, o aumento do coeficiente de difusão do cristal provocaria um aumento no tamanho de partícula final e, assim, pode-se inferir que para pequenas quantidades de íons Mg, uma solubilização na rede cristalina é preferencial.

Em concentrações acima de 0,2% de Mg, os valores de área de superfície específica seguem a tendência de aumento. Assim, não se pode afirmar que todo o aditivo está segregado na superfície, mas uma parte realmente está solubilizada no volume, porém sem efeitos detectáveis pela difração de raios X.

Os efeitos da lavagem nos pós contendo valores acima de 0,2% em mol de Mg são pouco expressivos até a adição de 20%, onde a variação observada foi de 7,3%, que confirma a hipótese reforçada acima. Já no pó contendo

40% em mol de Mg, o valor de área de superfície para os pós-lavados apresentaram um aumento importante. Algumas hipóteses podem ser discutidas:

a) irregularidades na superfície

A remoção dos íons aditivos na superfície deixou vagos os sítios substitucionais, tornando-o um sítio de adsorção preferencial, altamente energético, o que aumentaria a adsorção do gás N_2 , mascarando o resultado. Isto é consequência de uma das suposições que validam o método BET é a homogeneidade de superfície[101], que não é válida se a superfície for irregular.

b) variação da massa

É evidente que com a perda dos íons aditivos, a massa teria seu valor alterado. Isso foi demonstrado anteriormente por medidas preliminares de picnometria a gás hélio. Outras análises de picnometria não foram realizadas em virtude da baixa precisão, causada pela presença de água adsorvida. Na verdade, não foram conseguidos valores absolutos confiáveis, mas uma tendência foi muito bem delineada em 3 concentrações onde a densidade dos pós diminuía com a introdução dos aditivos. Outra hipótese, já descartada, seria a dissolução da segunda fase MgO.

c) os íons magnésio retirados constituíam um excesso de superfície

O excesso de superfície formado saturou a parte que formou uma pequena solução sólida e se concentrou na superfície. Com isso, o tamanho de partícula de SnO_2 , não dissolvido é muito pequeno.

A hipótese **(a)** pode ser descartada, pois o fenômeno é isolado, ou seja, não é observado em todas as concentrações. O fato de a remoção deixar sítios é o mesmo em todos os pós. Já a hipótese **(b)** também pode ser desconsiderada, pois, como já dito, a densidade do MgO é bem menor que a do SnO_2 , mas seu raio iônico é menor. Assim, a perda de íons Mg poderia no limite causar diminuição do valor.

Já a hipótese (c) parece ser a mais aceitável. Em altas concentrações, uma camada segregada deve se formar, e com sua remoção, o tamanho de partícula é muito pequeno.

A hipótese de formação de segunda fase foi desconsiderada a partir do resultado de DRX apresentado na Figura 1 durante as caracterizações dos pós de partida. Até mesmo para 40% em mol, não é detectada a presença de nenhuma outra fase, que não a fase cassiterita, além de não se detectar deslocamentos significativos nas raias de difração. Um outro resultado apresentado mais adiante, mostrará que não há segunda fase, mesmo após a lavagem e um tratamento térmico posterior nos mesmos padrões da calcinação inicial. Esta segunda fase seria esperada em caso de ineficiência da lavagem, ou seja, caso os íons Mg permanecessem dissolvidos no solvente e após a secagem, os mesmos se adsorvessem na superfície após o tratamento térmico, reagissem com o O_2 disponível no ambiente do forno. Como as impurezas introduzidas no sistema estão majoritariamente presentes como excesso de superfície, mas com uma pequena quantidade solubilizada no interior do grão, estas devem estar em uma condição de equilíbrio termodinâmico em relação aos íons solubilizados e os íons segregados. A morfologia encontrada corresponde, portanto, a esta situação de equilíbrio, mas com uma parcela evidentemente maior correspondente à segregação do íon. As conseqüências desta relação de equilíbrio termodinâmico serão mostradas na seção seguinte que analisará as composições de superfície e de fases.

4.3.2. Composição química e análise química de superfície

4.3.2.1. Espectroscopia de Infravermelho

Sabe-se que o óxido de magnésio apresenta uma banda de hidroxila muito intensa em 3700 cm^{-1} , ao passo que o SnO_2 puro apresenta duas bandas de hidroxilas: uma em 3700 cm^{-1} e outra em 3480 cm^{-1} . O efeito da adição de Mg leva à diminuição da intensidade da banda em 3480 cm^{-1} em detrimento da acentuação da banda em 3700 cm^{-1} [6], indicando que se pode assumir uma mudança na composição química da superfície do pó de SnO_2

contendo MgO que tende a se comportar como a superfície do óxido de magnésio. Isto explicaria esta alteração do comportamento das hidroxilas ligadas à superfície. Comparando os espectros DRIFT do SnO₂ puro e do pó contendo aditivo, nota-se que o surgimento de uma banda atribuída à vibração hidroxila em 1380 cm⁻¹ acontece à medida que uma banda em 1270 cm⁻¹ desaparece.

Uma vez que o objetivo da lavagem é a remoção do magnésio presente na superfície através da solubilização no meio ácido, o ataque químico de 4 h sob agitação constante (em agitador magnético) a temperatura ambiente foi realizado, seguido de uma secagem em estufa à 100°C durante 24 h. Os espectros DRIFT dos pós de partida e dos pós lavados são mostrados na Figura 16.

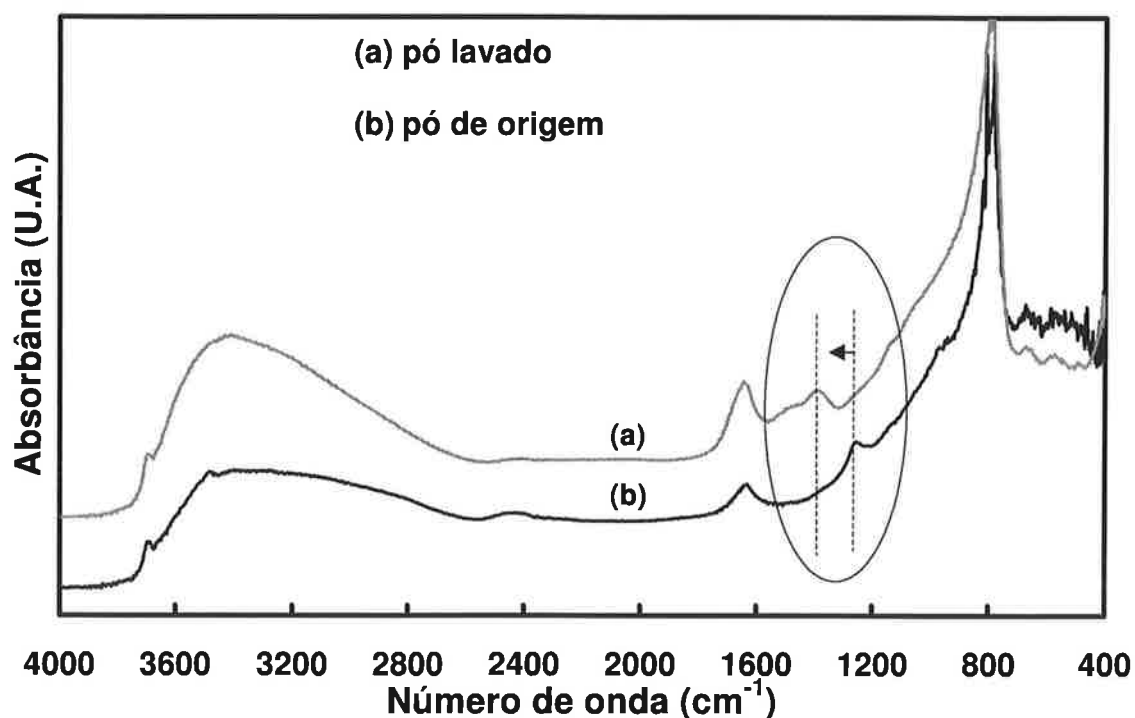


Figura 16 - Comparação entre os espectros DRIFT dos pós de SnO₂ + 7% mol de Mg antes de depois do ataque químico durante 4 h. Os pós foram secos a 100°C em estufa ao ar.

É interessante a evolução das hidroxilas na região compreendida entre 1430 cm^{-1} e 1380 cm^{-1} . O ataque químico influenciou fortemente a superfície, fazendo com que a banda da hidroxila de 1380 cm^{-1} sofresse um deslocamento de 50 cm^{-1} ao passo que outra banda surgiu em 1410 cm^{-1} . Nenhuma destas vibrações são características nem ao SnO_2 nem ao MgO , sugerindo que o ataque à superfície causou uma desordem quanto aos sítios de adsorção das hidroxilas. Se esta desordem é tão desfavorável energeticamente, uma alternativa é tentar a reordenação da superfície com um tratamento térmico. A única ressalva é que este tratamento térmico não seja realizado em temperatura que possa causar qualquer alteração no tamanho de partícula.

Como a temperatura e o tempo de calcinação para a fabricação dos pós corresponde a uma situação de equilíbrio, a utilização da mesma temperatura para o tratamento térmico dos pós lavados não deve induzir a modificações na morfologia do pó. O espectro DRIFT do material obtido no tratamento é mostrado na Figura 17.

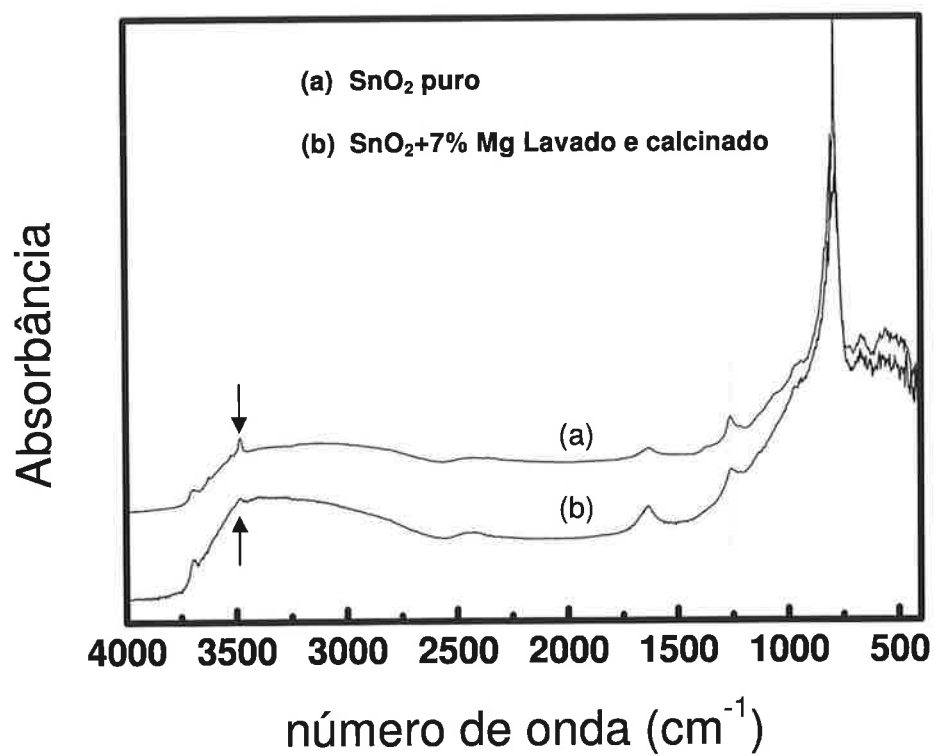


Figura 17 – Comparação entre os espectros DRIFT dos pós de $\text{SnO}_2 + 7\% \text{ mol}$ de Mg (b) e SnO_2 puro (a). O pó lavado foi tratado termicamente durante 15 horas à 500°C .

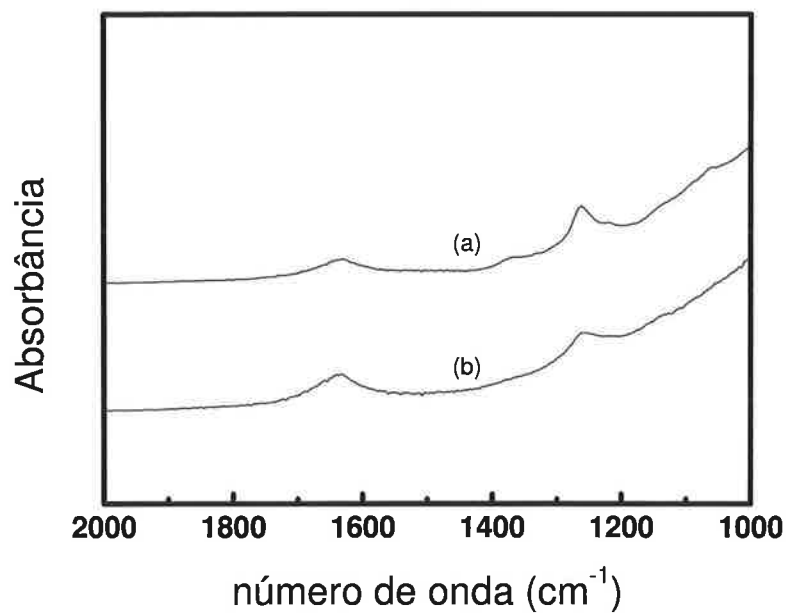


Figura 18 - Comparação dos espectros DRIFT dos pós de SnO₂+7%Mg (a) e SnO₂ puro (b) na região atribuída às hidroxilas na faixa de 1280 e 1370 cm⁻¹.

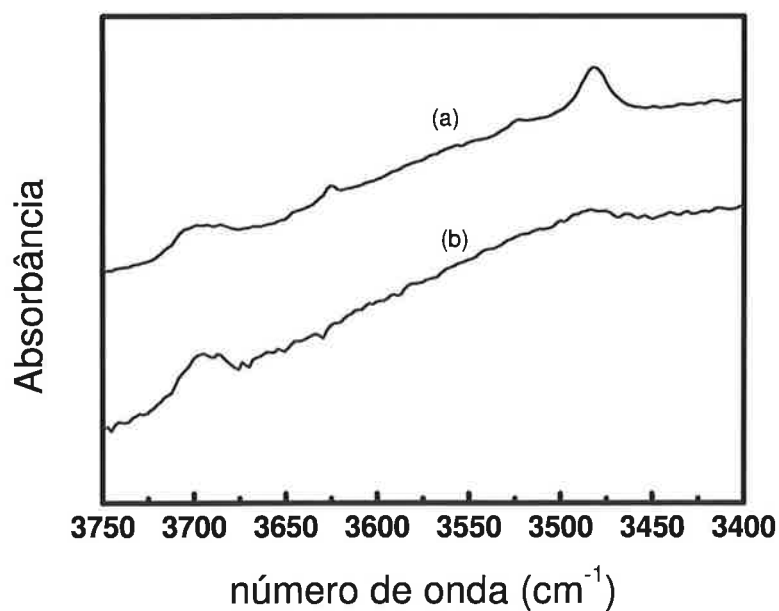


Figura 19 - Comparação dos espectros DRIFT dos pós de SnO₂+7%Mg (a) e SnO₂ puro (b) na região atribuída às hidroxilas na faixa de 3480 e 3700 cm⁻¹.

A Figura 18 e a Figura 19 mostram que após a lavagem e o tratamento térmico do pó, o espectro DRIFT evidencia o reaparecimento das hidroxilas características do SnO₂ puro que vibram em 3480 e 1270 cm⁻¹, indicando que os íons Mg foram eficientemente removidos, além de confirmar a hipótese de que o excesso de superfície é o responsável pela modificação do caráter de adsorção das hidroxilas. Além disto, foi reforçada a hipótese de que as bandas da região compreendidas ente 1270 e 1380 cm⁻¹ são atribuídas a hidroxilas superficiais.

4.3.2.2. Difração de raios X

As caracterizações de superfície mostraram que o efeito dos aditivos na superfície é determinante na morfologia das partículas. Ademais, é exibido também o difratograma do pó lavado e calcinado durante 15h a 500°C.

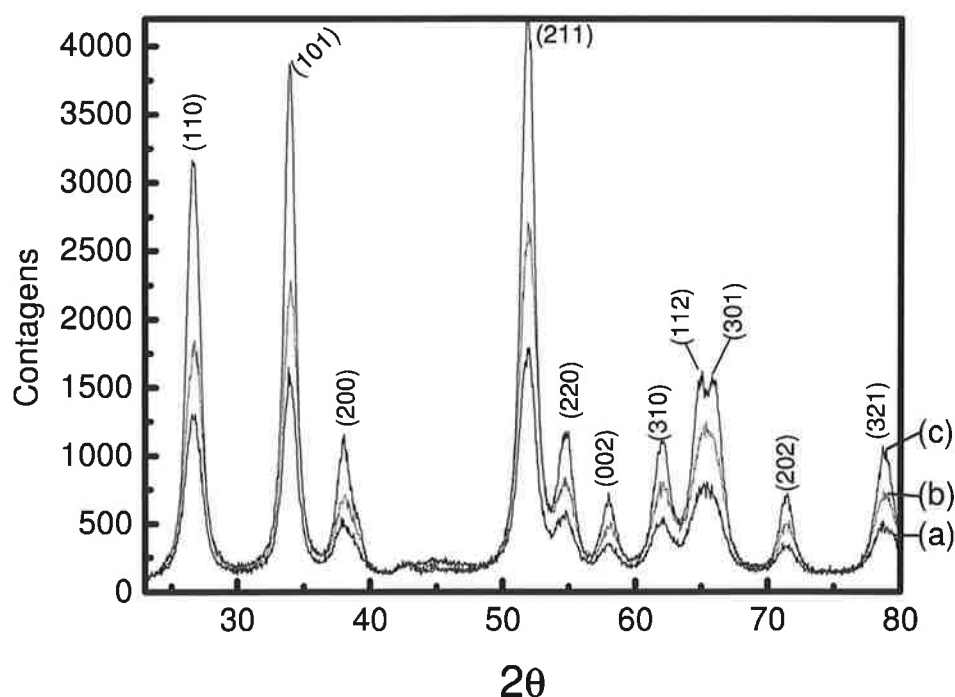


Figura 20 – Difratogramas dos pós de SnO₂ contendo 15% em mol de MgO (a) pó lavado durante 4 h em HNO₃ concentrado (b) representa o pó não tratado e (c) pó após lavagem e calcinação durante 15h a 500°C.

Na Figura 20 é possível observar o efeito da lavagem e após da calcinação no pó de SnO_2 contendo 15% em mol de Mg. Mais uma vez, não se observa a formação de segunda fase que seja detectável por esta técnica de análise. As posições das raias principais de difração permanecem inalteradas. O principal efeito notado nestes pós é uma maior definição das raias que, pelo princípio de Scherrer, acusa um aumento do domínio cristalino acompanhando os resultados de diminuição de área de superfície específica como será mostrado na próxima seção. Este resultado confirma os valores de área de superfície específica obtidos. Assim, a lavagem induz a uma ligeira diminuição no domínio cristalino, ao passo que a calcinação após a lavagem aumenta o tamanho de partícula e por isso a raia de difração apresenta-se mais estreita e intensa. Os difratogramas foram apresentados em escala comum e por isso o eixo das abscissas está nomeado como contagens.

4.3.3. Efeitos macroscópicos

Os dados de espectroscopia de infravermelho indicam que, muito provavelmente, os íons presentes na superfície estão sendo removidos. Mas uma questão ainda permanece: quanto de magnésio está sendo removido? Respondendo a esta questão, seria possível através de uma subtração simples entre a quantidade de íons adicionados e a quantidade removida encontrar o excesso de superfície.

Uma possível técnica de análise química é a fluorescência de raios X. A princípio esta técnica é qualitativa, mas, uma vez que o padrão interno é o próprio estanho, as variações observadas nos elementos detectados são bastante confiáveis, pois tem-se variações relativas.

A Figura 21 mostra a relação entre a quantidade nominal de Mg e a relação entre os sinais de FRX. A reta obtida apresentou um coeficiente de 0,9996, que é um bom indicativo de correspondência entre a quantidade nominal e a detectada pela análise química.

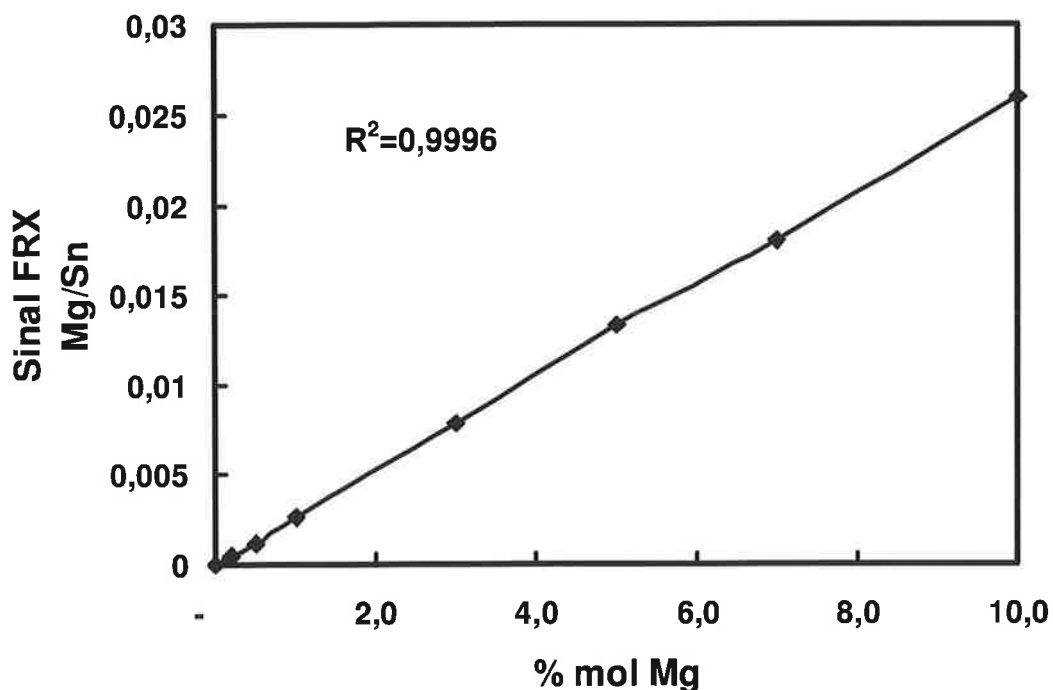


Figura 21 – Curva de calibração obtida a partir da análise química por fluorescência de raios X das amostras de SnO₂ contendo Mg.

Uma vez que os pós lavados são os mesmos que os utilizados para a obtenção dos dados de fluorescência de raios X, é possível se determinar a quantidade percentual de aditivos que permaneceram nos pós após a lavagem utilizando a reta de calibração construída com os valores da análise dos pós de partida. Assim, relacionando os pontos obtidos a partir das mesmas análises com os pós lavados, com a reta de calibração, foi possível determinar qual a quantidade presente no pó após a lavagem. A Figura 22 exemplifica o processo de obtenção destes pontos.

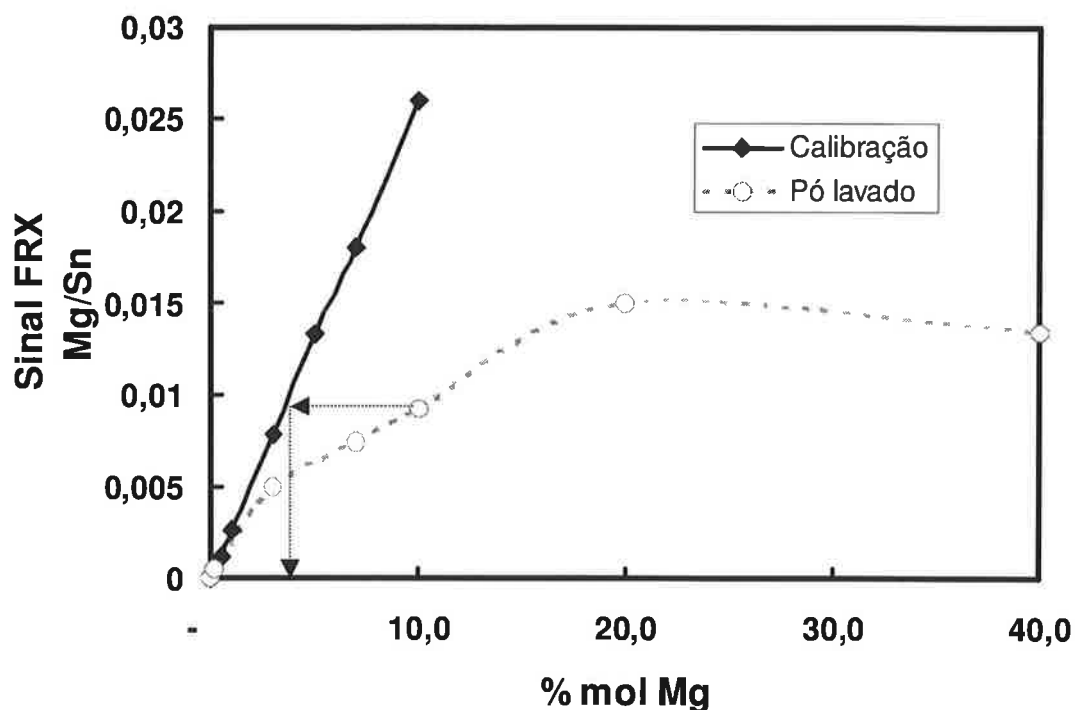


Figura 22 – Curva de calibração e a curva da análise química por FRX das amostras de SnO_2 contendo Mg lavadas e não lavadas. As setas ilustram o procedimento para a determinação da quantidade percentual em mol de Mg após a lavagem.

O dado referente à quantidade de magnésio após a lavagem é correspondente, portanto à quantidade de magnésio que permaneceu no volume. Fazendo a subtração do resultado referente ao pó lavado e do pó de partida, tem-se a quantidade, percentual (em mol) de quanto magnésio está na superfície e de quanto estava localizado na superfície do pó.

Note que ao observar a queda nos valores de área de superfície específica, isto é um indicativo de que o aditivo age prioritariamente como uma solução sólida extensiva, e quando a área de superfície específica aumenta significativamente, os aditivos devem estar preferencialmente na superfície do pó formando um excesso de superfície. Analisando os dados de fluorescência e normalizando em função da quantidade nominal, pode-se ter os dados referentes ao percentual de íons que estão migrando para a superfície e o percentual de íons que permanecem no volume.

Mesmo para pequenas quantidades ocorre uma distribuição dos íons entre o volume e a superfície. Na Figura 23 são exibidos os perfis de distribuição de aditivos que estão no volume e na superfície obtidos através da dissolução do MgO da superfície. Note que, para uma concentração nominal de aproximadamente 5% em mol, metade dos íons está na superfície enquanto a outra metade está distribuída em um perfil de concentração da superfície para o volume, e muito provavelmente nas primeiras camadas. Este ponto é muito importante de ser avaliado, pois se tem uma condição em que o aditivo está distribuído em proporções aproximadamente iguais no interior e na superfície da partícula.

Para concentrações menores os íons estão preferencialmente distribuídos no volume e uma pequena parte se localiza na superfície. Se este resultado fosse analisado antes dos resultados de área de superfície, provavelmente se esperaria que os aditivos induzissem a um crescimento de partículas pelo aumento no coeficiente de difusão. Mas, o que se observa é justamente o contrário, evidenciando que o efeito de superfície, que diminui a energia de superfície, nas características do pó é mais pronunciado que o efeito de solubilidade no aumento do coeficiente de difusão.

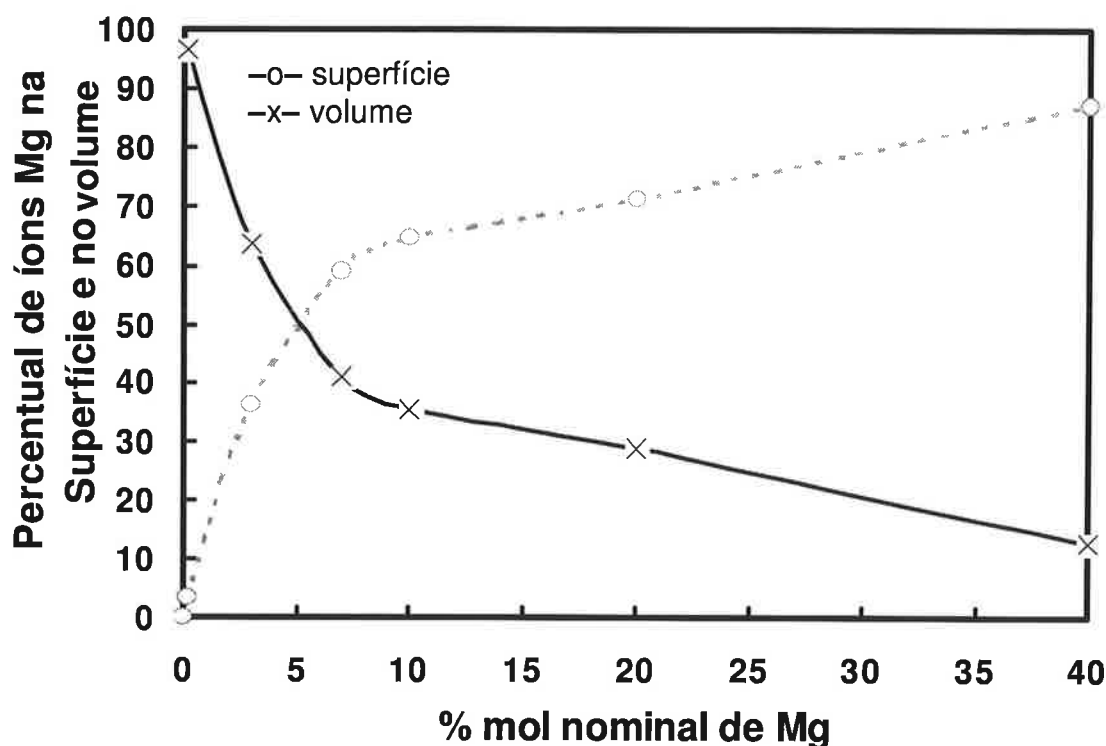


Figura 23 – Distribuição em porcentagem relativa dos íons de Mg na matriz de SnO₂.

Os resultados de fluorescência de raios X mostram que a quantidade de magnésio é bastante diminuída, mas ela permanece no volume. Isso confirma o fato de que os aditivos se distribuem ao longo do excesso de superfície. Se a energia de superfície realmente provoca um aumento substancial na energia total, e se os pós forem tratados novamente à mesma temperatura que os pós de partida, os aditivos tenderão a se redistribuir como excesso de superfície para atingirem um novo estado de equilíbrio onde haverá uma concentração diferente de aditivo e, por consequência, uma área de superfície específica também diferente.

Com a reta de calibração, é possível saber, com razoável precisão, o quanto de aditivo permaneceu e se redistribuiu. Assim, se tem uma situação em que o pó teria sido sintetizado novamente contendo a quantidade de aditivo que restou após a lavagem.

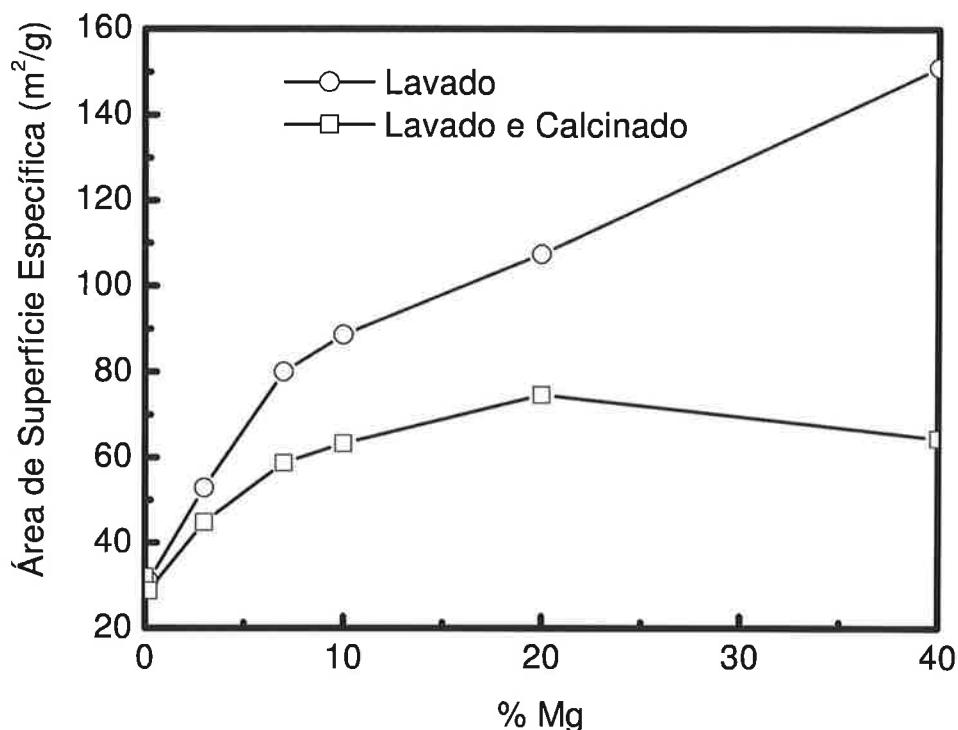


Figura 24 – Área de Superfície Específica dos pós de SnO₂ lavados e lavados e calcinados durante 15 horas à 500°C.

A Figura 24 mostra a variação da área específica dos pós de SnO₂ lavados e lavados e calcinados durante 15 h à 500°C. Conforme observado anteriormente na Tabela 5, para os mesmos pós após a lavagem não houve variação de área de superfície específica em concentrações abaixo de 20% em mol. A partir desta concentração, a área específica aumentou, pois as partículas diminuíram de tamanho ou ainda houve um aumento da rugosidade da superfície, com o conseqüente aumento de área de superfície específica.

Neste caso, após a lavagem e calcinação observa-se um aumento do tamanho de partícula, o que seria esperado se a temperatura de tratamento térmico aumentasse. Como é assumido que a concentração de aditivos no volume está em uma condição de equilíbrio com o aditivo em excesso de superfície, as duas regiões lineares na Figura 24 podem ser relacionadas

com duas situações, ou seja, embora o aumento da área de superfície específica seja observada em concentrações acima de 0,2%, ela é bastante pronunciada até aproximadamente 7%. Até este ponto, menos da metade do aditivo adicionado estava na superfície. Tal comportamento também é observado para o pó após a lavagem e calcinação. Assim, observa-se mais uma evidência de que a variação da energia de superfície se sobrepõe aos efeitos difusionais em ambos os casos e na mesma taxa.

De posse da equação da reta que rege os dados de fluorescência dos pós de partida, é possível determinar a concentração de Mg após a lavagem, e por subtração, o percentual de Mg que foi removido. Mas o dado de interesse é o magnésio que não foi removido, permanecendo no grão. Com esta informação, é possível determinar qual o valor de área de superfície específica seria obtido se o pó fosse preparado com esta quantidade de magnésio residual após lavagem. Por exemplo, o pó contendo 5% em mol de magnésio após a lavagem contém 2,62% em mol, conforme é observado na Tabela 6, sendo que 2,38% foi removida na lavagem. Ao fazer um novo tratamento térmico, o pó teria uma nova distribuição de aditivos e uma nova área de superfície específica, como se durante o preparo do pó, a quantidade de Mg adicionado apontasse para o valor de 2,62% em mol, e assim por diante. O dado que suporta essa afirmação é o valor de área de superfície específica obtido após o tratamento térmico.

Os valores de área de superfície específica foram estimados a partir de uma equação ajustada na curva da Figura 24 para os pós somente lavados.

Tabela 6 – Comparação entre os pós de SnO₂+Mg lavados e calcinados, e as áreas específicas correspondentes.

Concentração Nominal Mg [% mol]	Concentração calculada de Mg após Lavagem e Calcinação [% mol]	S _{BET} estimada [m ² .g ⁻¹]	S _{BET} medida [m ² .g ⁻¹]
0,2	0,19	31,5	28,8
0,5	0,47	33,8	30,9
1,0	0,87	41,2	37,8
3,0	1,91	48,7	44,8
5,0	2,62	52,6	55,4
7,0	2,88	55,0	58,6
10,0	3,55	59,8	63,2
20,0	5,76	75,5	74,6

Assumindo um erro de 5% tanto para os valores calculados quanto para os valores medidos por BET, os valores de área de superfície específica obtidos após a lavagem e calcinação são muito próximos aos valores estimados dos pós preparados diretamente a partir da resina, reforçando a hipótese de que a distribuição dos aditivos determina comportamento macroscópico dos pós e de que a termodinâmica da superfície tem uma função tão prioritária quanto as condições difusionais do sistema. Além disso, a correlação entre os valores de concentração de aditivos preditos pelas análises químicas por FRX se mostra bastante confiável, uma vez que existe uma correspondência bastante convincente entre os valores de concentração de aditivos e os valores esperados de área de superfície específica. A Figura 25 mostra a correspondência dos dados dentro da faixa de erro assumida.

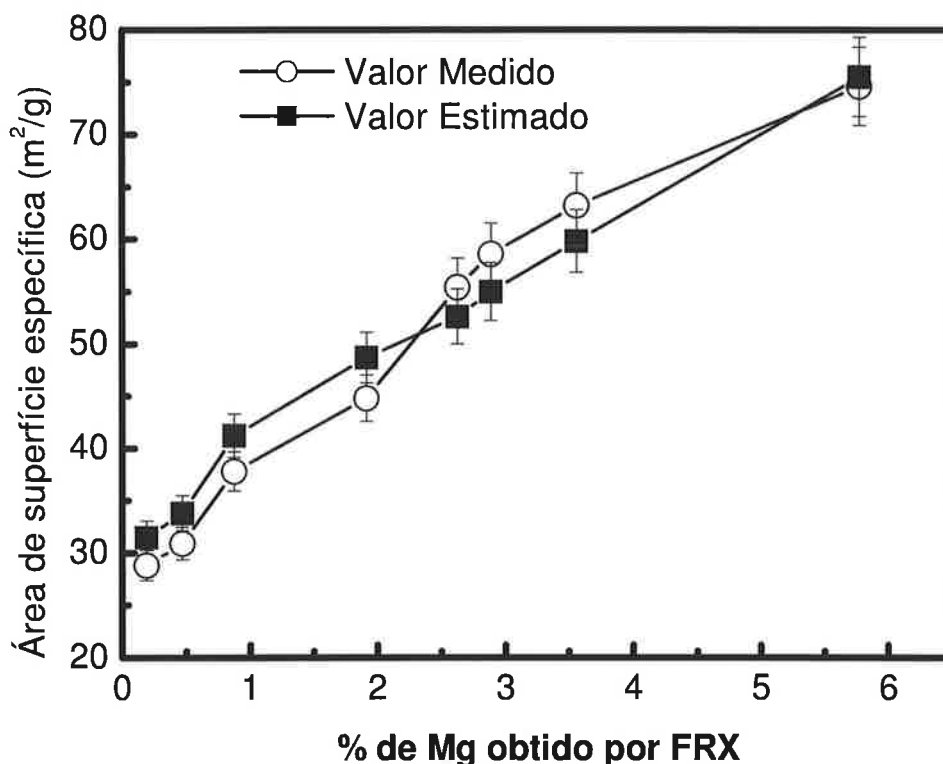


Figura 25 – comparação entre os valores de área de superfície específica medidos e estimados.

4.2.4. Variação de concentração em um mesmo pó de partida.

Se a hipótese afirmada no final da seção anterior é verdadeira, deve ocorrer uma variação no tamanho das partículas toda vez que for feita uma lavagem e posteriormente uma calcinação até o limite em que a maioria do aditivo está solubilizado na rede e não mais presente na superfície. Assim, partindo-se de um pó com concentração conhecida, com sucessivos tratamentos de ataque químico (lavagem) e calcinação, pode ser possível variar a área de superfície específica em um mesmo pó de partida, com tratamento térmico aplicado nas mesmas condições que utilizadas inicialmente. Contudo, é bem sabido que o coeficiente de difusão de um sistema obedece a relação de Arrhenius, sendo fortemente governado por fenômenos ligados à mudança da temperatura. No entanto, se considerarmos que a minimização da

energia de superfície provê a força motriz suficientemente grande para superar a energia de ativação para a mobilidade atômica ser suficiente, os grãos poderão ter sua morfologia alterada, mostrando que o coeficiente de difusão não é o fenômeno prioritário que governa o crescimento de partículas e a mobilidade atômica.

De acordo com os resultados mostrados até aqui observamos que:

- A lavagem é efetiva na remoção do magnésio presente na superfície
- A variação de área de superfície é resultado da redistribuição dos cátions entre superfície e interior do grão. Esse processo acontece na MESMA temperatura de calcinação do pó de partida.
- O comportamento macroscópico dos pós após a lavagem é bastante semelhante a de um pó com a concentração nominal de aditivo igual a alcançada após a lavagem.

Para comprovar estas afirmações, submeteu-se uma amostra contendo 10% em mol de Mg ao ataque químico, sendo esta a primeira lavagem. Em seguida, este pó foi submetido a calcinação a 500°C, da mesma forma que o pó de partida. Este pó lavado e calcinado foi submetido novamente a outra etapa de lavagem e calcinação, e assim sucessivamente. O pó lavado e calcinado uma vez é chamado L1C1 (*não se considera a calcinação inicial, que poderíamos considerar como C"0"*). O pó Lavado e não-calcinado é chamado L2C1. O pó lavado duas vezes e calcinado duas vezes é chamado L2C2, e assim por diante. A Tabela 7 mostra os valores obtidos após a lavagem e após a calcinação do pó que inicialmente tem 10% em mol de aditivo.

Tabela 7 - Área de superfície específica dos pós contendo 10% em mol de Mg após sucessivas lavagens e calcinações

Pó de partida L0C0: 88,0 m²/g

Lavagem	S _{BET} (m ² /g)	Calcinação	S _{BET} (m ² /g)
L1C0	88,5	L1C1	66,4
L2C1	64,0	L2C2	54,3
L3C2	50,0	L3C3	45,1
L4C3	45,8	L4C4	38,8
L5C4	38,0	L5C5	35,2
L6C5	35,1	L6C6	34,7
L7C6	33,7	L7C7	31,8
L8C7	31,9	L8C8	32,0

Considerando que o valor para o SnO₂ puro é 34 m²/g, o valor observado de 32 m²/g na amostra L8C8 corresponde a uma pequena fração de Mg solubilizada, que pode ser um indicativo do aumento do coeficiente de difusão do sistema, promovendo o crescimento das partículas. Este valor é coerente com o encontrado para a amostra contendo 0,2% em mol de Mg.

De modo a avaliar o comportamento químico destas amostras, os experimentos de fluorescência de raios X foram realizados até a 5^a. lavagem, onde se determinou o limite de detecção do equipamento, já que os valores obtidos se mostravam com ampla variação.

Assim, a determinação da porcentagem de magnésio foi determinada de maneira semelhante às anteriores, baseando-se na inclinação da reta de calibração. A Tabela 8 mostra os valores percentuais de magnésio

estimados, acompanhados pelos valores de área de superfície específica para melhor visualização dos dados.

Tabela 8 - Determinação da porcentagem de magnésio em função das sucessivas lavagens e calcinações, partindo do pó de $\text{SnO}_2+10\%\text{Mg}$

Amostra	Sinal FRX	% Mg (%mol)	S_{BET} (m^2/g)
L0C0	0,0260	10,00	88,0
L1C1	0,0092	3,55	66,4
L2C2	0,0039	1,51	54,3
L3C3	0,0030	1,16	45,0
L4C4	0,0028	1,09	38,8
L5C5	0,0020	0,78	35,2

Cumpra salientar que a área de superfície decresce a medida que a quantidade de magnésio diminui. Assim, para um mesmo sistema é possível variar a área específica para valores maiores ou menores controlando a quantidade de magnésio durante a preparação ou utilizando um eficiente processo externo de remoção do aditivo. Este resultado também é interessante para mostrar que os efeitos estudados realmente estão correlacionados com a presença do aditivo no sistema.

Como o aditivo removido é o que entrou em contato com o ácido, pode-se afirmar que era o magnésio presente na superfície, já que trabalhos anteriores mostraram que não há porosidade interna nas partículas primárias[102]. A ilustração a seguir mostra como foi realizada a determinação.

Amostra	Total estimado a partir do FRX	% molar na superfície	% molar no volume
L0C0	10%		
L1C1	3,55% (-)		
Diferença	6,45%		

Assim, a diferença entre o magnésio medido por fluorescência de raios X na etapa L1C1 e o medido na etapa L0C0 corresponde ao magnésio presente como excesso de superfície no pó L0C0 (pó de partida). A diferença entre o magnésio medido na etapa L2C2 e o magnésio medido na etapa L1C1 corresponde ao magnésio presente na superfície do pó L1C1, e assim sucessivamente. O magnésio presente no volume é o complementar em relação ao presente na superfície e o total. A partir da quantificação feita por FRX, graficamente, a distribuição dos aditivos é mostrada na Figura 25.

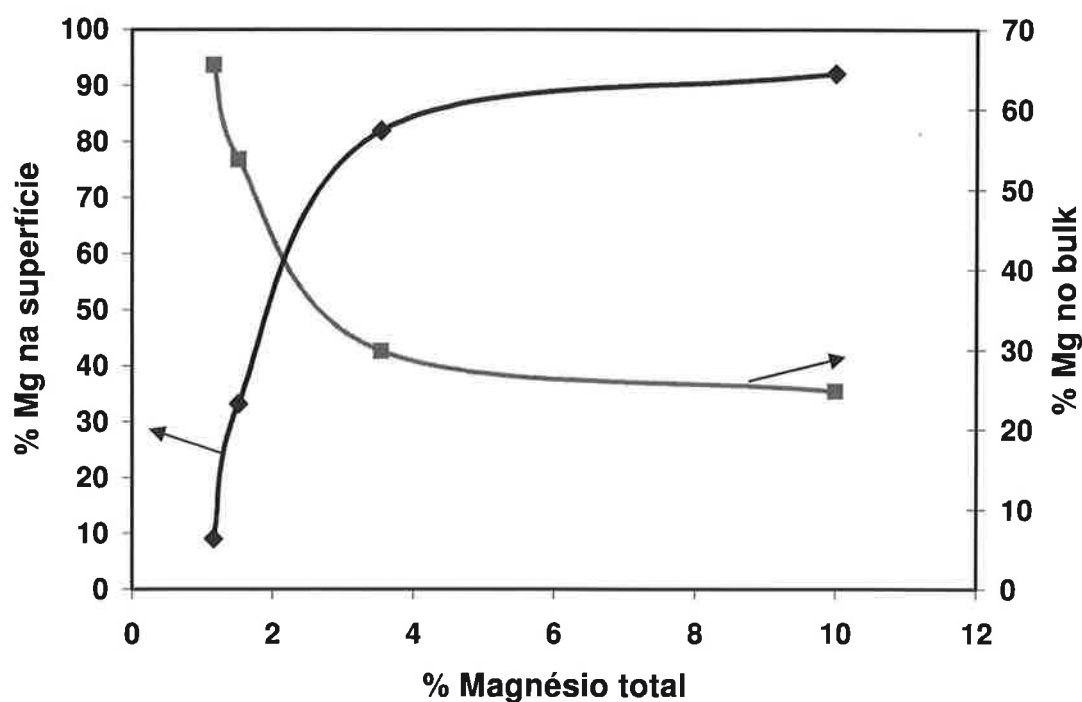


Figura 26 – Distribuição percentual do aditivo após sucessivas lavagens e calcinações.

Uma vez que o aditivo está se redistribuindo entre o volume e a superfície, é esperada uma variação no comportamento ácido-básico da superfície, que, semelhantemente à modificações causadas pela adição nominal de aditivo, esta pode ser detectada por medidas de mobilidade eletrocinética.

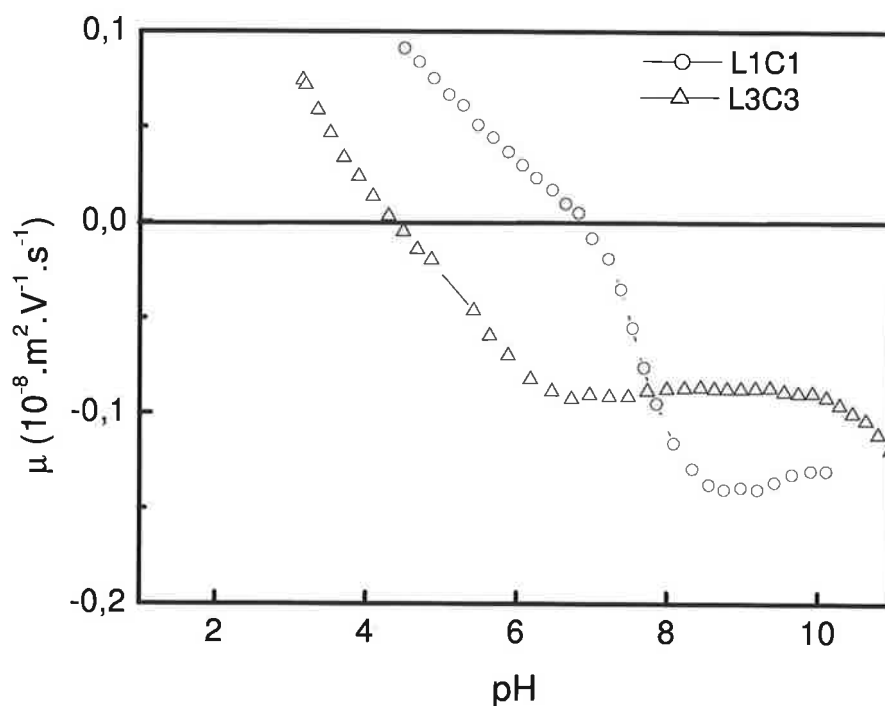


Figura 27 - Mobilidade eletrocinética para os pós contendo 10% em mol de Mg após sucessivas lavagens e calcinações.

Foram avaliadas amostras após a primeira lavagem e primeira calcinação e após a terceira lavagem e terceira calcinação, através do comportamento eletrocinético. Verifica-se que há o deslocamento do ponto isoelétrico rumo a valores de pH mais ácidos, próximos ao do SnO₂ puro que ocorre em pH~ 4. Isto evidencia que o excesso de superfície tem grande influência no controle das características morfológicas das partículas, na química de superfície e muito provavelmente também na produção de materiais que dependam de tais características.

Os correspondentes pontos isoelétricos observados na Figura 27 são identificados na Tabela 9.

Tabela 9 - Pontos isoelétricos medidos nos pós contendo 10% em mol de Mg após sucessivas lavagens e calcinações

Amostra	pH
L0C0	10,5
L1C1	6,9
L3C3	4,3
SnO ₂ puro	3,8

4.3. Estimativa da variação de energia livre de superfície.

De acordo com o modelo de crescimento de partículas de Ostwald, em um sistema em estado de equilíbrio, tem-se que o tamanho de partícula também é determinado pela energia de superfície. Assim, considerando que o excesso de superfície é maior em pós com maiores concentrações molares de magnésio, a variação de área de superfície esperada é muito maior nestes casos.

Ademais, a medida de excesso de superfície é dada em concentração por área, então, fazendo uso da equação de Gibbs na forma integrada da equação (3):

$$\Gamma = - \frac{a}{RT} \frac{d\gamma}{da} \quad (9)$$

Onde a é a concentração molar. Assim, a partir de dados quantitativos relacionados ao excesso de superfície e os valores de área de superfície específica, pode-se estimar a variação de energia livre do sistema com a equação 9 na forma

$$RT \int \frac{\Gamma}{a} da = \Delta\gamma \quad (10)$$

onde "a" é a concentração molar em mols, Γ é o excesso de superfície em mols/m², R é a constante dos gases em J/mol.K e T é a temperatura de calcinação em K. γ é dado em J/m².

Estas informações foram viabilizadas através das análises químicas por FRX. Deste modo foi possível se determinar em números absolutos a quantidade de magnésio em solução sólida e presente como excesso de superfície. Estes dados estão contidos na

Tabela 10 abaixo.

Tabela 10 – Dados quantitativos calculados a partir das análises químicas por fluorescência de raios X.

% Mg total	M.M _{mistura}	Mols.g ⁻¹	mols.g ⁻¹ SnO ₂	mols.g ⁻¹ MgO (a)	mols.g ⁻¹ MgO superfície	S _{BET}	mols.m ⁻² , (Γ)
0,2	150,64	6,64E-03	6,63E-03	1,33E-05	9,29E-10	31,35	2,96E-11
3	147,4	6,78E-03	6,58E-03	2,04E-04	2,23E-06	54,73	4,07E-08
7	142,98	6,99E-03	6,50E-03	4,90E-04	2,02E-05	79,22	2,55E-07
10	139,67	7,16E-03	6,44E-03	7,16E-04	4,62E-05	88,06	5,25E-07
20	128,63	8,50E-03	6,22E-03	1,55E-03	2,21E-04	100,11	2,21E-06
40	106,55	9,39E-03	5,63E-03	3,75E-03	1,31E-03	128,76	1,02E-05

Assim, a partir de um gráfico $\frac{\Gamma}{a}$ x a, tem-se os valores de $\Delta\gamma$ sendo proporcionais a área da curva, que deve apresentar o comportamento de um polinômio do 3º grau. Este comportamento é observado na Figura 28.

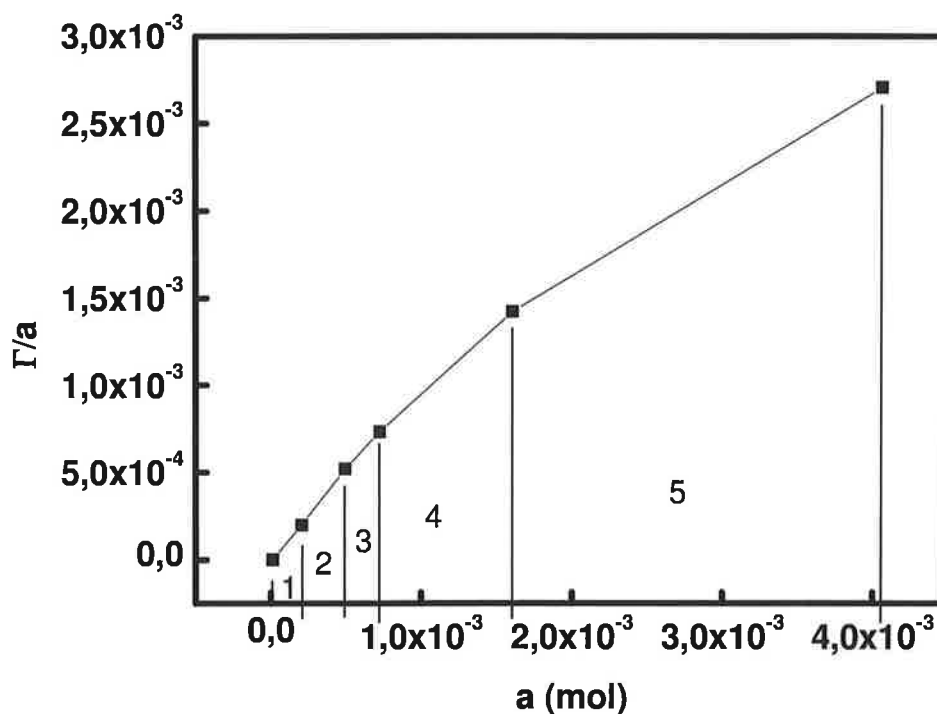


Figura 28 - Excesso de superfície de íons Mg em SnO₂ pela concentração total calculada de magnésio. As áreas marcadas de 1 a 5 correspondem às áreas calculadas por integração.

O ajuste de um polinômio de 3^o grau forneceu coeficiente de correlação $R^2=1$. Desta maneira, a determinação da área da curva em cada um dos intervalos será diretamente proporcional a variação de energia livre neste sistema em virtude da formação de um excesso de superfície com o aumento da concentração nominal de magnésio.

A Tabela 11 mostra os valores obtidos a partir do tratamento dos dados mostrados na Figura 28.

Tabela 11 - Variação de energia livre causada pela formação de excesso de superfície dos íons magnésio nos grãos de óxido de estanho

Área	Variação de energia de superfície correspondente (J/m ²)
1	1,241.10 ⁻⁰⁴
2	7,956.10 ⁻⁰⁴
3	1,730.10 ⁻⁰³
4	7,818.10 ⁻⁰³
5	4,041.10 ⁻⁰²

Os dados experimentais apresentados na Figura 24 estão consoantes com esta expectativa, demonstrando ainda que mesmo que a variação calculada de energia de superfície seja pequena (na ordem de 10⁻²), como estamos trabalhando em um sistema nanométrico, os efeitos macroscópicos são bastante pronunciados, até mesmo se considerarmos que a variação na ordem de 10⁻⁴ que também causam variações detectáveis de área de energia de superfície.

Na verdade, a avaliação direta da influência do aditivo Mg sobre a energia de superfície do SnO₂ deveria ser feita por intermédio de análises de calorimetria de dissolução de alta temperatura. Como tal caracterização não pôde ser realizada decidiu-se utilizar este método indireto e prático. Além disso, tais medidas diretas poderão confirmar a validade deste método proposto, em um futuro próximo.

5. CONCLUSÕES

Pós à base de dióxido de estanho contendo diferentes concentrações de Magnésio foram sintetizados através do método derivado da patente de Pechini. Estes pós foram caracterizados por FTIR, difração de raios X, mobilidade eletrocínética, análise química semiquantitativa e área de superfície específica. Após estas caracterizações, os pós foram submetidos a um processo de ataque químico pelo processo chamado de lavagem. Os resultados apontaram que os aditivos incorporados ao SnO₂ segregam na superfície dos pós, mudando a composição química da superfície. Isto foi identificado por FTIR através das variações dos grupos hidroxilas da superfície. Estas modificações afetam também algumas propriedades macroscópicas dos pós, tais como o ponto isoelétrico em soluções aquosas e a área de superfície específica dos pós.

Assim, as principais conclusões são:

- 1) a distribuição dos aditivos é determinante na determinação do tamanho final das partículas, conforme observado para os pós lavados e não lavados;
- 2) Para concentrações acima de 5% em mol, a maior parte do MgO apresentam-se segregado na superfície do SnO₂, ao passo que abaixo destas concentrações, a maior parte permanece solubilizada;
- 3) Foi possível determinar que a solubilidade do Mg no SnO₂ é dependente da concentração de aditivos na superfície;
- 4) Um método de quantificação foi proposto de modo a determinar a razão entre o aditivo segregado e solubilizado na rede, permitindo avaliar de maneira global, e não localizada (às principais faces do policristal), bem como estimar a variação de energia livre impetrada pela formação do excesso de superfície;

Referências

- [1] GLEITER, H. Nanostructured Materials: Basic Concepts and Microstructure. *Acta Materialia* 48, pp1-29 (2000)
- [2] SINHA, R., KIM, G.J., NIE, S., SHIN, D.M., Nanotechnology in cancer therapeutics: bioconjugated nanoparticles for drug delivery. *Molecular cancer therapeutics* 5(8), pp.1909-1917 (2006)
- [3] FINOTELLI, P.V., MORALES, M.A., ROCHA-LEÃO, M.H., BAGGIO-SAITOVITCH, E.M., Magnetic studies of iron(III) nanoparticles in alginate polymer for drug delivery applications. *Materials Science and Engineering: C* 24(5), Pp 625-629 (2004)
- [4] FENDLER, J. H., Chemical Self-assembly for Electronic Applications. *Chem. Materials* 13, pp. 3191-3210 (2001)
- [5] SHIPWAY, A. N., LAHAV, M., WILLNER, I., Nanostructured Gold Colloid Electrodes, *Adv. Mater.* 12(13), Pp 993 - 998
- [6] WHITESIDES G. M., The 'right' size in nanobiotechnology, *Nat. Biotechnol.* 21, (10), pp. 1161-1165 (2003)
- [7] KHOR, K. A., CHENGA, K. H., YUA, L. G., BOEY, F., Thermal conductivity and dielectric constant of spark plasma sintered aluminum nitride, *Materials Science and Engineering A* 347 (1-2) pp 300-305 (2003)
- [8] GLEITER, H. Nanostructured Materials: State of art and Perspectives. *Nanostruct. Mater.* 6 pp 3-14 (1995)
- [9] ZAHIRUL, A. A. H. M. et al., Properties of indium tin oxide films with indium tin modulation layers prepared by nano-scale controlled reactive magnetron sputtering *Thin solid films* 279 (1-2) pp.131 (1996)
- [10] KINGERY, W. D., *Advances in Ceramics – Vol.1: Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics*; p.1-22; The American Ceramic Society Inc.; Ohio – USA; 1981.
- [11] WILLIAMS, D. B., CARTER C. B., *Transmission Electron Microscopy: a textbook for materials science*; p.1-9; Plenum Press; New York – USA; 1996.

-
- [12] HAN, H., KIM, D., Interactions and chemistry of defects at grain boundaries of ceramics; J. Am. Ceram. Soc. 84 (3); p.539-550 2001
- [13] TULLER, H. L., BAEK, K-K., Ceramic Transactions Vol. 41 – Grain Boundaries and Interfacial Phenomena in Electronic Ceramics; p.19-34; The American Ceramic Society Inc.; Ohio – USA; 1994.
- [14] HONDROS, E. D., Interfacial Engineering – A Perspective; Mat. Sci. Eng. A166; p.1-10; 1993.
- [15] NOWOTNY, J., Interface Defect Chemistry and Its Impact on Properties of Oxide Ceramic Materials – The Science of Ceramic Interfaces; p.79-204; Ed. Elsevier Science Publishing Inc.; Amsterdam – Netherlands; 1991.
- [16] STONEHAM, A. M., TASKER, P. W., The Theory of Ceramic Surfaces – Surface and Near-Surface Chemistry of Oxide Materials (Edited by J. Nowotny & L. C. Dufour); Ed. Elsevier Science Publishing Inc.; New York – USA; 1988.
- [17] WOLF, D., Materials interfaces: atomic-level structure and properties; p. 1-7; Chapman & Hall, London – UK, 1992.
- [18] DAVIS, S. R., CADWICK, A. V., WRIGHT, J. D. The effects of crystallite growth and dopant migration on the carbon monoxide sensing characteristics of nanocrystalline tin oxide based sensor materials, J. Mater. Chem. 8 (9) p. 2065 (1998).
- [19] DAVIS, S. R., CHADWICK, A. V., WRIGHT, J. D., A Combined EXAFS and Diffraction Study of Pure and Doped Nanocrystalline Tin Oxide. J. Phys. Chem. B 101(48) p. 9901-9908 (1997).
- [20] RAGONE, D. V.; Thermodynamics of materials – Volume II; John Wiley & Sons Inc., New York – USA; p. 97 (1995).
- [21] GOUVEA, D., Influência da segregação/solubilização de íons durante a síntese e a sinterização de pós cerâmicos; Livre Docência – Escola Politécnica da USP; São Paulo (2003)

-
- [22] SHAW, N.J., Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: A review of the models – I. Densification; Powder metallurgy international, 21 (3) p. 19 (1989)
- [23] GOUVEA, D., CASTRO, RHR., Sintering: the role of interface energies; Appl. Surf. Sci. 217; p.194-201 (2003)
- [24] SCHNEIDER, S.J., Engineered Materials Handbook: Ceramics and Glasses, vol. 4, ASM International, (1991)
- [25] MEIGNEN, V. et al, Crystal structures of two new oxysulfides $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{MS}_5\text{O}_7$ (M = Cu, Ag): evidence of anion segregation; J. Sol. Stat. Chem. 177; p. 2810-2817 (2004)
- [26] ALDÉN, M., SKRIVER, H. L., JOHANSSON, B., Ab initio surface core-level shifts and surface segregation energies; Phys. Rev. Lett. 71 (15); p. 2449-2452 (1993).
- [27] KROPMAN, B. L., BLANK, D. H. A., ROGALLA, H., Binary mixtures of self-assembled monolayers on SrTiO_3 : Experimental evidence for phase segregation; Langmuir 16; p. 1469-1472 (2000).
- [28] BERNASIK, A., KOWALSKI, K., SADOWSKI, A., Surface segregation in Ytria-Stabilized zirconia by means of angle resolved X-ray photoelectron spectroscopy; J. Phys. Chem. Sol. 63; p. 233-239 (2002).
- [29] WYNBLATT, P., ROHRER, G. S., PAPILLON, F., Grain boundary segregation in oxide ceramics; J. Eur. Ceram. Soc. 23; p. 2841-2848 (2003).
- [30] FABRIS, S., ELSÄSSER C.; First-principles analysis of cation segregation at grain boundaries in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; Acta Materialia 51; p. 71-86 (2003)
- [31] WILKES, M. F., HAYDEN, P. BHATTACARYA, A. K., Surface segregation on lanthanum and cerium ions in ceria/lanthana solid solutions: comparison between experimental results and a statistical-mechanical model; Appl. Surf. Sci. 206; p. 12-19 (2003).

-
- [32] VAN DER GUCHT, J., BESSELING, N. A. M., FLEER, G. J., Surface segregation in polydisperse polymer melts; *Macromolecules* 35, p. 6732-6738; (2002).
- [33] TSUBANIKO, H. *et al* Surface segregation phenomena of solute elements in Al-Pb and Al-Fe dilute binary alloys; *Appl. Surf. Sci.* 238; p. 464-468 (2004.)
- [34] FOILES, S. M., Calculation of the surface segregation of Ni-Cu alloys with the use of the embedded-atom method; *Phys. Rev. B* 32 (12); p. 7685-7693 (1985).
- [35] K. MURAKI, S. FUKATSU, Y. SHIRAKI E R. ITO; Surface segregation of In atoms during molecular beam epitaxy and its influence on the energy levels in InGaAs/GaAs quantum wells; *Appl. Phys. Lett.* 61 (5); p. 557-559 (1992).
- [36] CHIANG, Y-M., BIRNIE, D., KINGERY, W. D. *Physical Ceramics – Principles for Ceramic Science and Engineering*, John Wiley & Sons, Inc. (1997)
- [37] DAVIS, S. R., CADWICK, A. V., WRIGHT, J. D. The effects of crystallite growth and dopant migration on the carbon monoxide sensing characteristics of nanocrystalline tin oxide based sensor materials, *J. Mater. Chem.* 8 (9) p. 2065 (1998)
- [38] GOUVEA, D. *et al*, Chemical synthesis of homogeneous SnO₂ powders doped with manganese; *Eur. J. Solid. State Inorg. Chem.* 30; p.915-927 (1993).
- [39] GOUVEA, D., VARELA, J. A., SMITH, A., BONNET, J.-P., Morphological characteristics of SnO₂ based powders containing manganese; *Eur. J. Solid. State Inorg. Chem.* 33; p.343-354 (1996)
- [40] SAMORJAI, G. A.; *The Evolution of Surface Chemistry – A personal view of building the future on past and present accomplishments*; *J. Phys. Chem. B* 106; p. 9201-9213 (2002).

- [41] J. W. GIBBS; The scientific papers of J. Willard Gibbs – Volume 1; Dover Inc.; New York (1961).
- [42] D. J. SHAW; Introdução à química dos colóides e de superfícies; Editora Edgard Blücher; São Paulo; p. 42-60; 1975.
- [43] HAIR, M., HERTL, W., Acidity of Surface Hydroxyl Groups, J. Phys. Chem. 74 p. 91 (1970)
- [44] TAKEZAWA, N. The Observation of Surface Hydroxyl Groups on Metal Oxides by Means of Infrared Reflectance Spectroscopy, Bull. Chem. Soc. Japan 44 p. 3177 (1971).
- [45] KORETSKY, C. M., SVERJENSKY, D. A., SALISBURY, J. W., D'ARIA, D. M. Detectino of Surface Hydroxyl Species on Quartz, g-alumina, and Feldspars using Diffuse reflectance Infrared Spectroscopy, Geochimica et Cosmochimica, 61 (11) p. 2193 (1997)
- [46] LERCHER, J.A., NOLLER, H., Infrared Spectroscopic Study of Hydroxyl group Acid Strength of Silica, Alumina, and Magnesia Mixed Oxides, Journal of Catalysis, 77 p. 152 (1982)
- [47] PEREIRA, G.J., CASTRO R.H.R., HIDALGO, P., GOUVEA, D., Surface segregation of additives on SnO₂ based powders and their relationship with macroscopic properties, Applied Surface Science 195, p.277 (2002)
- [48] GOUVÊA, D.; Efeito da segregação do manganês na morfologia dos pós e na sinterização do SnO₂; Tese de Doutorado Universidade Federal de São Carlos – São Paulo – Brasil; (1995).
- [49] MACKRODT W.C., TASKER, F.W., T Segregation isotherms at the surfaces of oxides JACS 72 (9) pp.1576-1583 (1989)
- [50] CASTRO, R. H. R., Estudo da influência de aditivos na transformação de fase gama-alfa da alumina; Tese de Doutorado; Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – São Paulo - Brasil; 2005.
- [51] http://www.hpcc.nectec.or.th/wiki/images/a/a1/SnO2_unitcell_vs_supercell.jpg. Acessado em 16 de agosto de 2007

- [52] FALLA, M. P. H., Estudo nanoestrutural de pós à base de SnO₂ para a construção de sensores de gases seletivos ao SO₂; Tese de Doutorado; Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – São Paulo - Brasil; 2005.
- [53] T. KUDO, H. OBAYASHI, Oxygen Ion Conduction of the Fluorite-Type Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2} (Ln= Lanthanoid Element) *J. Electrochem. Soc.* 122 pp. 42 (1975).
- [54] H. YAHIRO, Y. BABA, K. EGUCHI, H. Arai, High Temperature Fuel Cell with Ceria-Yttria Solid Electrolyte. *J Electrochem. Soc.* 135 pp. 2077 (1988)
- [55] TROVARELLI, A., LEITENBURG, C., DOLCETTI, G., Design better cerium-based oxidation catalysts. *J. Chem. Tech* 27 (6), pp32-37 (1997)
- [56] HIBINO, T., HASHIMOTO, A., INOUE, T., TOKUNO, J., YOSHIDA, S., SANO, M., A Low-Operating-Temperature Solid Oxide Fuel Cell in Hydrocarbon-Air Mixtures, *Science* 288 pp. 2031 (2000)
- [57] ZHOU, Y. C., RAHAMAN, M. N., Effect of redox reaction on the sintering behavior of cerium oxide. *Acta Mater.* 45(9) pp. 3635-3639 (1997)
- [58] TIANSHU, Z., HING, P., HUANG, H., KILNER, J., The effect of Fe doping on the sintering behavior of commercial CeO₂ powder. *Mater. Sci. Eng. B* 83 pp 235-241 (2001)
- [59] KLEINLOGEL, C., GAUCKLER, L. J., Sintering of Nanocrystalline CeO₂ *Ceramics Adv. Mater.* 13, pp.1081 (2001)
- [60] DESSEMOND, L., MUCCILLO, R., HÉNAULT, M., KLEITZ, M., Electric conduction-blocking effects of voids and second phases in stabilized zirconia, *Appl. Phys.* A57 pp. 57-60 (1993)
- [61] ARICÒ, A.S. et al., Nanostructured Materials for advanced energy conversion and storage devices, *Nature Materials* 4 p366-377 (2005)
- [62] THIEL, B., HELBIG, R., Growth of SnO₂ single crystals by a vapour phase reaction method, *J. Cryst. Growth* 32, pp259 (1976) in: M. Batzill, U. Diebold, The surface and materials science of tin oxide, *Progress in Surface Science* 79 pp. 73 (2005)

- [63] JONES P., HOCKEY, J. A., Infrared Studies of Rutile Surfaces – Part. 2 – Hydroxylation and Hydration and Structure of Rutile Surfaces, *Trans. Faraday Soc.* 67 p.2679 (1971).
- [64] BATZILL, M., DIEBOLD, U., The surface and materials science of tin oxide, *Progress in Surface Science* 79 pp. 47-174 (2005)
- [65] LINDAN, P. J. D., Water Chemistry at the SnO₂ (110) surface: the role of inter-molecular interactions and surface geometry, *Chem. Phys. Lett.* 328 p. 325 (2000).
- [66] CASTRO R., H., R., GOUVEA, D., Influence of Chitosan adsorption on the stability of SnO₂ Suspensions, *European Ceramic society J. Eur. Ceram. Soc.*, 23(4), p. 609 (2003).
- [67] GOUVEA, D., MURAD, B.B.S., Influence of acid-basic characteristic of Al₂O₃ or SnO₂ surfaces on the stability of ceramic suspensions with commercial dispersants. *Cerâmica* 47 (301), p.51 (2001)
- [68] PECHINI, M., Method of preparing lead and alkaline earths titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor; U. S. Patent N.º 3330697; (1967).
- [69] ERO, N.G., ANDERSON, H.U., Polymeric precursor synthesis of ceramic materials. *Better ceramics through chemistry II*, Materials Research Society Symposia Proceedings, vol. 73, ed. By C.J. Brinker et al., Materials Research Society, Pittsburgh, p.571 (1986)
- [70] S YAMAMOTO, M. KAKIHANA, S. KATO, *Journal of Alloys and Compounds* 297, pp.81-86 (2000)
- [71] ZAGHETE, M. A. Controlled synthesis – a strategy to powder oxide ceramic characteristic improvement - livro de Resumos do I SBPmat, p.165 (7-10 de julho de 2002)
- [72] AUROX, A., GERVASINI, A. Infrared spectroscopic study of the acidic character of modified alumina surfaces. *Adsorption Science & Technology* 21, 721-737 (2003)

- [73] BAGWELL, R.B., MESSING, G.L. Effect of seeding and water vapor on the nucleation and growth of alpha Al_2O_3 from gamma- Al_2O_3 . *Journal of the American Ceramic Society* 82, pp 825-832 (2001)
- [74] MEHROTRA, R. C., *Metal carboxilates*, Academic Press, London, (1983)
- [75] SZCZUKO, D., WERNER, J., OSWALD, S., BEHR, G., K. WERZIG, XPS Investigations of Surface Segregation of Doping Elements in SnO_2 , *Appl. Surf. Sci.* 179, p.301 (2001)
- [76] ESTEVES, M. C., GOUVÊA, D., SUMODJO, P. T. A., Effect of fluorine doping on the properties of tin oxide base powders prepared via Pechini's method; *Appl. Surf. Sci* 229; p.24-29 (2004)
- [77] PEREIRA, G.J., GOUVEA, D., *Densificação rápida de cerâmicas de SnO_2* . *Cerâmica* 49 (310), pp. 116(2003)
- [78] CASTRO R.H.R., PEREIRA, G.J., GOUVEA, D Surface modification of SnO_2 nanoparticles containing Mg or Fe : Effects on sintering. *Appl. Surf. Sci* 253 (10); p.4581 (2007)
- [79] PEREIRA, G.J., CASTRO, R.H.R., FLORIO, D.Z., MUCCILLO, E.N.S., GOUVEA, D., *Densification and electrical conductivity of fast fired manganese-doped ceria ceramics*. *Materials Letters* 59 1195-1199 (2005)
- [80] LESSING, P.A. *Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors*. *Ceram. Bull.*, 68 (5), p. 1002 (1989)
- [81] FLYNN, C.M., *Hydrolysis of inorganic iron (III) salts*. *Chem. Rev.* 84, p.31 (1984)
- [82] BESSO, M.M., *Tin Salts of citric acid and method of preparation*. US Pat., nº 3.213.120, (1965)
- [83] HATTON, B. D., SAKKA, Y., *Influence of Washing on Zirconia Powder for Electrophoretic Deposition*. *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (3), pp. 666–668 (2001)
- [84] MARCOS, P. J. B., GOUVEA, D. *Evaluation of a process for surface cleaning of zirconia powders*. *Cerâmica*, 48 (308) pp.187-191 (2002)

- [85] WEBB, P. A., ORR, C. Analytical Methods in Fine Particle Technology; Micromeritics Instrument Corporation; Norcross - USA; p.53 (1997).
- [86] ALINGER, N. L., CAVA, M. P. JONGH, D. C., JOHNSON, C. R., LEBEL, N. A., STEVENS, C. L. Química Orgânica – 2.a Edição; Editora Guanabara-Koogan S. A.; Rio de Janeiro – Brasil; p.183; (1976).
- [87] LOW, M. J. D., HASEGAWA, M., An Infrared Method for Studying Adsorption in Situ at the Liquid-Solid Interface; J. Coll. Int. Sci., 26; p.95-101; (1968).
- [88] GOUVEA, D., VARELA, J. A., LONGO, E., SMITH, A. and BONNET, P. Chemical synthesis of homogeneous SnO₂ powders doped with manganese Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 30, p.915 (1993)
- [89] MARCOS, P. J.B., Efeitos de superfície na síntese e estabilização de materiais cerâmicos à base de ZrO₂ sintetizados pelo método Pechini. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo (2006)
- [90] HARRISON, P. G., GUEST, A., Tin Oxide Surface – Part. 17 – An Infrared and Thermogravimetric Analysis of the Thermal Dehydration of Tin (IV) Oxide Gel. J. Chem. Soc. Faraday Trans.1 83 (11) p.3383 (1987)
- [91] JONES P., HOCKEY, J. A., Infrared Studies of Rutile Surfaces – Part. 2 – Hydroxylation and Hydration and Structure of Rutile Surfaces, Trans. Faraday Soc. 67 p.2679 (1971).
- [92] PEREIRA, G.J. Efeitos da segregação dos íons Magnésio ou Ferro nas características de superfície e na sinterização do SnO₂ – Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo (2002)
- [93] PUGH, R. J. e BERGSTRÖM, L. Surface and colloid chemistry in advanced ceramics processing; Marcel Dekker Inc; New York - USA; (1994).
- [94] HAIR, M., HERTL, W., Acidity of Surface Hydroxyl Groups, J. Phys. Chem. 74 p. 91 (1970)
- [95] KORETSKY, C. M., SVERJENSKY, D. A., SALISBURY, J. W., D'ARIA, D. M. Detectino of Surface Hydroxyl Species on Quartz, γ -alumina, and

-
- Feldspars using Diffuse reflectance Infrared Spectroscopy, *Geochimica et Cosmochimica*, 61 (11) p. 2193 (1997)
- [96] FALLA, M.P.H., Estudo nanoestrutural de pós à base de SnO₂ para a construção de sensores de gases seletivos ao SO₂, Tese de doutorado – Universidade de São Paulo (2005)
- [97] ADAMSON, A. W., GAST, A.P., *Physical Chemistry of Surfaces*, 6^aEd; John Wiley & Sons, Inc. p. 58 (1997)
- [98] MISTLER, R. E., SHANFIELD, D. J., Washing ceramic powders to remove sodium salts, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 57 (7), pp.689-694 (1958).
- [99] SCOTT, C. E., REED, J. S., Analysis of Cl⁻ ions laundered from submicron zirconia powders, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 57 (8), pp. 741-743 (1978).
- [100] SCOTT, C. E., REED, J. S., Effect of laundering and milling on the sintering behavior of stabilized ZrO₂ powders, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 58 (6) pp.587-590 (1978)
- [101] BRUNAER, S., EMMETT, P. H., TELLER, E., Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, pp. 309 (1938)
- [102] HIDALGO, P., CASTRO, R.H.R., COELHO, A.C.V., GOUVEA, D., Surface Segregation and Consequent SO₂ Sensor Response in SnO₂-NiO, *Chem. Mater.* 17(16), pp.4149 (2005)