

GILBERTO JOSÉ PEREIRA

**EFEITOS DA SEGREGAÇÃO DOS ÍONS MAGNÉSIO OU
FERRO NAS CARACTERÍSTICAS DE SUPERFÍCIE E NA
SINTERIZAÇÃO DO SnO₂**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo como parte dos requisitos para
obtenção do título de Mestre em
Engenharia.

SÃO PAULO

2002

GILBERTO JOSÉ PEREIRA

**EFEITOS DA SEGREGAÇÃO DOS ÍONS MAGNÉSIO OU
FERRO NAS CARACTERÍSTICAS DE SUPERFÍCIE E NA
SINTERIZAÇÃO DO SnO₂**

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

Orientador: Dr. Douglas Gouvêa

Área de Concentração:
ENGENHARIA DE MATERIAIS

SÃO PAULO

2002

PEREIRA, Gilberto José

Efeitos da segregação dos íons Magnésio ou Ferro nas características de superfície e na sinterização do SnO₂, São Paulo, 2002. 85p.

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

1.Superfícies 2.Sinterização 3.SnO₂

I. Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Os grandes problemas da vida se resolvem com virtudes.

Existem três virtudes que se destacam

nos seres humanos:

O bom-senso, o trabalho e a inteligência.

Com apenas 5% de inteligência e 45% de trabalho,

resolve-se metade de um problema.

Quanto à outra metade, apenas use o bom-senso.

-Douglas Gouvêa-

Agradecimentos

Não há nada que aconteça em nossas vidas que **Deus** não tenha conhecimento. Então, se tudo é *dEle* e *por* Ele, nada mais justo que ser *para* Ele o meu primeiro: “*Muito obrigado*”.

A realização deste trabalho não teria sido possível se nas encruzilhadas cruéis desta jornada, a imensa gama de conhecimentos do Professor Dr. Douglas Gouvêa não estivesse pronta para encaminhar-me à uma saída. Além disso, a liberdade com responsabilidade, a amizade, a humildade, o respeito e o companheirismo marcaram as excelentes orientações ao longo deste trabalho. Muito obrigado.

Gostaria de agradecer também à Manuela e à Eliana pela paciência ao analisar a microestrutura de meus materiais, e ao Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais pelas análises de difração de raios-X realizadas.

Meus sinceros agradecimentos a todos os meus amigos que me incentivaram, incentivam, e certamente continuarão comigo ao longo de minha caminhada.

Aos grandes amigos e colegas que fiz ao longo desta etapa: Ricardinho, Sakamoto, Klebão, Paulo, Brunão, Sílvio, Faustão, Denis Rivière e a Pilar Hidalgo. Muito obrigado pelas produtivas discussões, incentivo, suporte e amizade.

Sem me esquecer também do companheirismo da Lu, da Paty, do Gustavão, do Luquetta, do Dudu, da Érica, e o Claudião.

Fernanda, muito obrigado por sua paciência, compreensão e amor. Você é a prova viva de o melhor em minha vida acontece na hora certa.

Maria Gercina da Silva Pereira - minha mãe, eu te amo. Por maior que seja o agradecimento que eu faça, este será injusto ante a tudo que você faz e representa para mim. Então, eu não ousa dizer nada mais além de: *eu te amo*. E ponto.

Agradecimentos à CAPES pelo suporte financeiro concedido ao longo deste período.

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

As propriedades físico-químicas da superfície de pós cerâmicos desempenham um papel muito importante na obtenção de produtos cerâmicos de alta qualidade, elevada performance e confiabilidade. Estas propriedades estão relacionadas com as ligações químicas superficiais e suas interações com o meio. As superfícies dos óxidos geralmente contêm grupos hidroxilas adsorvidos e as suas modificações podem ser estudadas por espectroscopia de infravermelho.

Neste trabalho, pós à base de SnO_2 contendo íons Fe ou 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 os aditivos segregam na superfície e modificam as bandas de infravermelho correspondentes aos grupos hidroxilas adsorvidas superficialmente. Estas modificações causaram mudanças em propriedades macroscópicas como o ponto isoelétrico das suspensões aquosas e a área de superfície específica dos pós.

Os estudos quanto à sinterização destes materiais foram feitos com pastilhas conformadas por pressão uniaxial e foram submetidas à sinterização por queima rápida, apresentando densificação em tempos muito curtos de tratamento térmico. (<1 min.) Observações microestruturais mostraram que a redução da porosidade neste sistema ocorre congruente com crescimento de grãos.

O aumento da área de superfície específica dos pós com a elevação da porcentagem molar dos aditivos, bem como a densificação rápida do óxido de estanho pode estar relacionada com a redução das energias de superfície quando os aditivos estão segregados na superfície dos grãos.

ABSTRACT

Surface properties of ceramic powders frequently play an important role in producing high-quality, high-performance, and reliable ceramic products. These properties are related to the surface bond types and interactions with the surroundings. Oxide surfaces generally contain adsorbed hydroxyl groups and modifications in the chemical composition of the surface may be studied by infrared spectroscopy.

In this work, SnO_2 containing Fe or Mg ions were prepared by organic chemical route derived from Pechini's method. The prepared powders were characterized by means of surface properties and morphology. Results demonstrated that the studied additives segregate onto the oxide surface and modify the hydroxyl IR bands of the adsorbed hydroxyl groups. These surface modifications change some macroscopic properties of the powder such as the isoelectric point (IEP) in aqueous suspensions and the final specific surface area.

The sintering behavior of these materials was studied using pellets conformed by uniaxial pressing and the sintering was made by fast firing, showing quick densification with shorts periods of time (<1 min.). A porosity reduction congruent with grain growth is observed during microstructure characterization.

Both, increase of the surface area with additive concentration and quick densification are supposedly due to the reduction of surface energy of the powders when additives segregate on the powder surface.

Sumário

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 2 |
| 2.1 Óxido de estanho | 2 |
| 2.1.2 Propriedades e Aplicações | 4 |
| 2.1.3 Síntese do óxido de estanho | 6 |
| 2.2 Aditivos | 10 |
| 2.3 Superfícies | 11 |
| 2.3.1 Superfícies do óxido de estanho..... | 16 |
| 2.3.2 Caracterizações de superfície | 17 |
| 2.4 Sinterização | 21 |
| 2.5 Sinterabilidade do SnO ₂ | 31 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 33 |
| 3.1 Obtenção dos pós | 34 |
| 3.1.1 Matérias primas | 35 |
| 3.1.2 Citrato de estanho | 35 |
| 3.1.3 Precursor líquido..... | 35 |
| 3.1.4 Preparação dos aditivos | 36 |
| 3.2 Ciclos de calcinação | 37 |
| 3.3 Caracterização dos pós | 38 |
| 3.3.1 Difração de Raios-X..... | 38 |
| 3.3.2 Área de Superfície Específica..... | 38 |
| 3.3.3 Tamanho médio de partículas | 38 |
| 3.3.4 Análise Química da superfície dos pós..... | 39 |
| 3.4 Preparação das pastilhas..... | 40 |
| 3.5 Ciclos de queima (Fast Firing) | 40 |

| | |
|---|----|
| 3.6 Caracterização das amostras | 42 |
| 3.6.1 Densidade volumétrica | 42 |
| 3.6.2 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura..... | 42 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 43 |
| 4.1 Caracterização dos Precursores | 45 |
| 4.1.1 Citrato de estanho | 45 |
| 4.1.2 Resina | 47 |
| 4.2 Caracterização dos pós | 48 |
| 4.2.1 Área de superfície específica..... | 48 |
| 4.2.2 Composição química e análise de química de superfície..... | 50 |
| 4.2.2.1 Difração de Raios X | 50 |
| 4.2.2.2 Espectroscopia de Infravermelho..... | 53 |
| 4.2.2.3 Mobilidade eletrocínética..... | 58 |
| 4.3 O papel da segregação na superfície no crescimento de partículas | 62 |
| 4.3.1 Influência da temperatura de calcinação na área de superfície específica. | 64 |
| 4.4 Sinterização | 66 |
| 4.4.1 Caracterização..... | 66 |
| 4.4.1.1 Densidade volumétrica..... | 66 |
| 4.4.1.2 Microestrutura | 67 |
| 4.4.2 Sinterização Rápida de SnO ₂ + Fe..... | 69 |
| 4.4.3 Sinterização Rápida de SnO ₂ + Mg | 75 |
| 5. CONCLUSÕES..... | 77 |
| LISTA DE REFERÊNCIAS..... | 78 |

Índice de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Mineral cassiterita | 2 |
| Figura 2 - Célula unitária do SnO ₂ . Os círculos maiores representam o oxigênio enquanto os menores representam o estanho | 3 |
| Figura 3 - Condutividade Elétrica do SnO ₂ versus pressão de oxigênio a elevadas temperaturas ^[4] | 5 |
| Figura 4 -Química do Processo Pechini | 8 |
| Figura 5 - Exemplo de um sólido com diferentes energias de superfície | 13 |
| Figura 6 – Exemplo da eliminação de uma superfície com maior energia | 14 |
| Figura 7 - Exemplo do ângulo diedro no modelo de esferas | 15 |
| Figura 8 – Representação esquemática da superfície (110) do SnO ₂ . Os círculos menores representam os cátions estanho, enquanto os maiores representam os ânions oxigênio ^[27] | 16 |
| Figura 9 - Exemplo das alterações que ocorrem durante o estágio inicial da sinterização: (a) rearranjo (b) formação do pescoço. | 25 |
| Figura 10 - Caminhos de difusão do processo de sinterização | 27 |
| Figura 11 - Exemplo das alterações que ocorrem durante o segundo estágio de sinterização | 28 |
| Figura 12 - Exemplo das alterações que ocorrem durante o estágio final da sinterização. | 28 |
| Figura 13 Diagrama de preparação do precursor líquido (porcentagens em massa)..... | 36 |
| Figura 14 - Ciclos de tratamento térmico utilizados para a preparação dos pós de SnO ₂ . ^[9] | 37 |
| Figura 15 - Representação esquemática do sistema de sinterização | 41 |
| Figura 16 - Espectro FTIR do citrato de estanho precipitado a partir de uma solução aquosa de SnCl ₄ | 46 |

| | |
|--|----|
| Figura 17 - Espectro FTIR do precursor líquido | 48 |
| Figura 18 - DRX de (a) SnO ₂ e (b) SnO ₂ +10% mol Fe..... | 51 |
| Figura 19 - DRX de (a) SnO ₂ e (b) SnO ₂ +7% mol Mg..... | 52 |
| Figura 20 - Espectro DRIFT de (a) SnO ₂ puro, e (b) SnO ₂ +10% mol Fe..... | 54 |
| Figura 21 - Região das hidroxilas referente ao espectro DRIFT de (a) SnO ₂ puro, (b) SnO ₂ +5%mol de Fe e (c) SnO ₂ +10% mol Fe..... | 54 |
| Figura 22- Espectro DRIFT de (a) SnO ₂ puro, e (b) SnO ₂ +7% mol Mg..... | 55 |
| Figura 23 - Região das hidroxilas referente ao espectro DRIFT de (a) SnO ₂ puro, (b) SnO ₂ +2%mol de Mg e (c) SnO ₂ +5% mol Mg. | 55 |
| Figura 24 - Área da banda de H ₂ O a 1630 cm ⁻¹ em função da área específica dos pós contendo diferentes concentrações de Fe, calcinados a 500°C durante 15 horas | 56 |
| Figura 25 - Área da banda de H ₂ O a 1630 cm ⁻¹ em função da área de superfície específica dos pós contendo diferentes concentrações de Mg, calcinados a 500°C durante 15 horas..... | 57 |
| Figura 26 - Espectro DRIFT de MgO e Fe ₂ O ₃ preparados por Pechini e calcinados por 15 h a 500°C | 58 |
| Figura 27 - Mobilidade eletrocinética vs. pH para pós contendo diferentes concentrações de Fe. | 59 |
| Figura 28 - Mobilidade eletrocinética versus pH para pós contendo diferentes concentrações de Mg. | 60 |
| Figura 29 - Evolução da área de superfície específica dos pós de SnO ₂ contendo diferentes concentrações de Fe em calcinados a (a) 500°C, (b) 600°C e (c) 700°C. | 64 |
| Figura 30 - Observações microestruturais feitas por MEV das pastilhas sinterizadas à base de SnO ₂ contendo diferentes teores de Fe. A sinterização foi feita 1200°C durante 4 horas..... | 68 |

- Figura 31 - Observações microestruturais feitas por MEV das pastilhas sinterizadas à base de SnO₂ contendo diferentes porcentagens molares de Mg. A sinterização foi feita 1200°C durante 4 horas..... 69
- Figura 32 - Isotermas de sinterização de pastilhas à base de SnO₂ contendo diferentes concentrações de Fe e sinterizadas a 1200°C em altas taxas de aquecimento..... 70
- Figura 33 - Observações microestruturais feitas por MEV das pastilhas sinterizadas à base de SnO₂, contendo 10% em mol de Fe durante 10, 30, 60 e 180 s a 1200 °C..... 72
- Figura 34 - Observações microestruturais feitas por MEV das pastilhas sinterizadas à base de SnO₂, contendo 5% em mol de Fe durante 10, 30, 60 e 180 s a 1200 °C..... 73
- Figura 35 - Observações microestruturais feitas por MEV das pastilhas sinterizadas à base de SnO₂, contendo 2% em mol de Fe durante 10, 30, 60 e 180 segundos a 1200°C. 74
- Figura 36 - Isotermas de sinterização de pastilhas à base de SnO₂ contendo diferentes concentrações de Mg e sinterizadas a 1200°C com altas taxas de aquecimento..... 75

Índice de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Alternativas de caminhos para o transporte de massa durante o estágio inicial da sinterização (após Ashby ^[47, 48])..... | 26 |
| Tabela 2 - Características dos íons envolvidos nos materiais utilizados | 44 |
| Tabela 3 - Características dos óxidos envolvidos ^[30,72] | 44 |
| Tabela 4 - Principais bandas encontradas no espectro FTIR do citrato de estanho. | 47 |
| Tabela 5 - Área de superfície específica para SnO ₂ contendo diferentes porcentagens molares de Fe. Todos os pós foram calcinados a 500°C durante 15 horas. | 49 |
| Tabela 6- Área de superfície específica para SnO ₂ contendo diferentes porcentagens molares de Mg. Todos os pós foram calcinados a 500°C durante 15 horas | 49 |
| Tabela 7 - Pontos isoelétricos dos pós à base de SnO ₂ contendo diferentes concentrações de Fe. | 59 |
| Tabela 8 - Pontos isoelétricos dos pós à base de SnO ₂ contendo diferentes concentrações de Mg. | 60 |
| Tabela 9 - Densidades obtidas para pastilhas à base de SnO ₂ contendo diferentes concentrações de Fe e Mg. | 66 |

1. INTRODUÇÃO

A físico-química das superfícies dos óxidos metálicos tem obtido grande atenção nos últimos anos em função da sua influência nas diversas aplicações tecnológicas. Estas aplicações envolvem cerâmicas porosas e densas, e os métodos para obtenção e processamento destes pós têm sido amplamente estudados.

A intenção deste trabalho é o estudo da influência da adição de íons Ferro ou Magnésio na morfologia e sinterização de pós à base de óxido de estanho preparado pela rota química derivada do método de Pechini. Este método é usualmente aplicado na obtenção de pós quimicamente homogêneos e reativos, permitindo uma distribuição homogênea de aditivos.

As alterações nos aspectos morfológicos dos pós à base de SnO_2 foram estudadas considerando que os aditivos estão segregados na superfície dos grãos do material. Além disso, o dióxido de estanho puro apresenta como principal característica a ausência de densificação mesmo com longos tempos de sinterização e elevadas temperaturas, no entanto, a densificação é obtida utilizando-se pequenas quantidades de aditivos.

Neste trabalho é mostrado que a densificação do óxido de estanho contendo Fe ou Mg é um fenômeno que ocorre nos primeiros instantes do processo de sinterização e pode ser atribuído ao fato da presença dos íons na superfície do óxido. A segregação interfere diretamente na sinterização deste material, proporcionando densificação com crescimento de grãos em tempos muito curtos de sinterização.

Assim, a primeira parte do trabalho consistiu na obtenção do pó com diferentes concentrações de aditivos e sua caracterização química e morfológica, objetivando caracterizar principalmente sua superfície a fim de se compreender melhor os efeitos da segregação. Na segunda parte, pastilhas feitas a partir dos pós produzidos na primeira etapa foram submetidas à sinterizações rápidas (fast-firing), e posteriormente caracterizados quanto à sua microestrutura e a evolução da densidade dos corpos em termos dos aditivos e suas respectivas concentrações.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Óxido de estanho

A utilização de materiais cerâmicos baseados em óxido de estanho tem sido ampliada nos últimos anos em virtude de sua versatilidade, abundância e estabilidade química. As propriedades elétricas e físicas deste material têm sido amplamente caracterizadas^[1,2,3,4] permitindo aplicações variadas na tecnologia moderna, especialmente em células foto-voltáicas, equipamentos eletro-ópticos, catalisadores e sensores de gases.

O elemento químico estanho é encontrado na natureza na forma de cassiterita de fórmula química SnO_2 . Este mineral é o mais importante e, praticamente, o único minério de estanho que se explora, sendo que excepcionalmente são aproveitadas a cilindrita ($\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot 6\text{SnS}_2 \cdot 6\text{PbS}$), a teallita ($\text{PbS} \cdot \text{SnS}_2$) e a estanita (Cu_2FeSn_4), que acompanham a cassiterita em alguns jazimentos. As principais jazidas encontram-se no Brasil, Bolívia, China, Indonésia, Tailândia, Malásia e recentemente no Peru.

Este mineral apresenta dureza 6 ou 7 e densidade que varia de 6,8 a $7,1\text{g/cm}^3$. Sua cor vai de marrom à preta, sendo também encontrada amarela, vermelha, cinza, branca a quase incolor. As cores podem aparecer irregularmente distribuídas ou distribuídas em zonas ou bandas, com brilho adamantino a submetálico.



Figura 1 - Mineral cassiterita

Para a obtenção do estanho metálico, o beneficiamento do mineral é realizado na redução com carbono comumente em um forno revérbero a 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 processos eletrolíticos é necessária para se conseguir estanho com alta pureza.

O óxido de estanho cristaliza-se em uma estrutura semelhante ao rutilo (TiO₂). Sua célula unitária contém seis átomos: quatro átomos de oxigênio e dois átomos de estanho, conforme ilustrado na Figura 2. 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 cantos de um triângulo equilátero. Os parâmetros de rede do SnO₂ são a=b=4,737 Å e c= 3,185 Å. Os raios iônicos são, respectivamente, 1,40 Å e 0,71 Å para o O²⁻ e para o Sn⁴⁺.

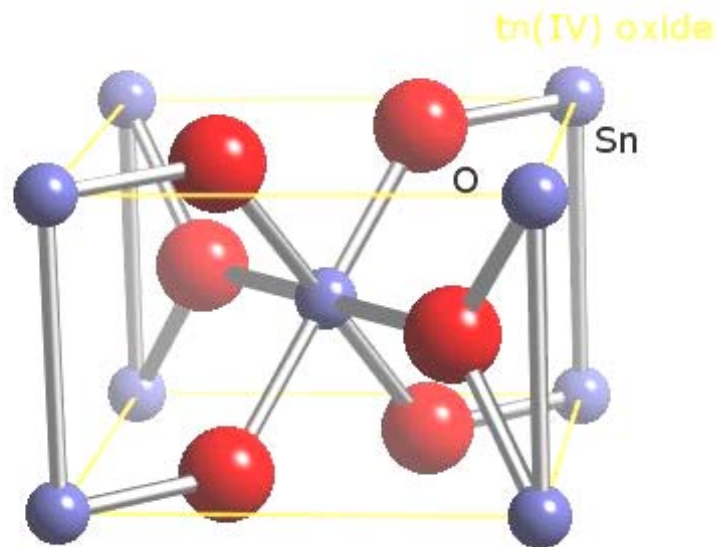


Figura 2 - Célula unitária do SnO₂. Os círculos maiores representam o oxigênio enquanto os menores representam o estanho

2.1.2 Propriedades e Aplicações

O dióxido de estanho é considerado como um semicondutor, com largura de banda proibida de aproximadamente 3,6 eV^[3] e cuja condução elétrica resulta da existência de defeitos puntiformes como vacâncias de oxigênio, ou da existência de átomos nativos ou estranhos que agem como doadores ou aceitadores de carga elétrica. Este material mesmo não dopado apresenta comportamento semelhante a um material semicondutor tipo n^[4].

O óxido de estanho pode se tornar um semicondutor extrínseco do tipo n pela substituição do cátion Sn por um elemento do grupo V, tais como Sb ou As ou pela substituição do ânion O por um elemento halogênio tais como F ou Cl. Os estados condutores estão em torno de 0,15 eV abaixo da banda de condução, mas estes estados se movem com muita facilidade em direção à banda de condução com o aumento da concentração de dopantes chegando a se comportar como um material metálico (condutor) a partir de $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ de concentração de dopantes^[5].

Os interesses práticos nas propriedades da superfície do óxido de estanho estão centrados em duas grandes áreas. A primeira envolve o uso como catalisador de reações de oxidação de muitos hidrocarbonetos. A segunda área de aplicação tem seu foco no uso de óxido de estanho enquanto sensor para a detecção de gases redutores^[5,6].

Estudos têm sido feitos sobre a variação das propriedades elétricas do óxido de estanho quando este é submetido a variações de temperatura e pressões parciais de oxigênio^[4]. Na Figura 3 é mostrada a dependência da condutividade elétrica com a temperatura e com a pressão parcial de oxigênio do ambiente de medida^[4]. O principal efeito que observamos é o aumento da condutividade elétrica para todas as pressões de oxigênio utilizadas. Mesmo a temperaturas acima de 500 °C, a existência de vacâncias de oxigênio leva à criação de estados adicionais abaixo do nível de condução que aumenta consideravelmente a condutividade elétrica principalmente na superfície^[7]. Este fenômeno confirma o comportamento semicondutor do tipo n do SnO₂, uma vez que os estados que são ocupados próximo ao nível de Fermi, são muito ativos como doadores de elétrons.

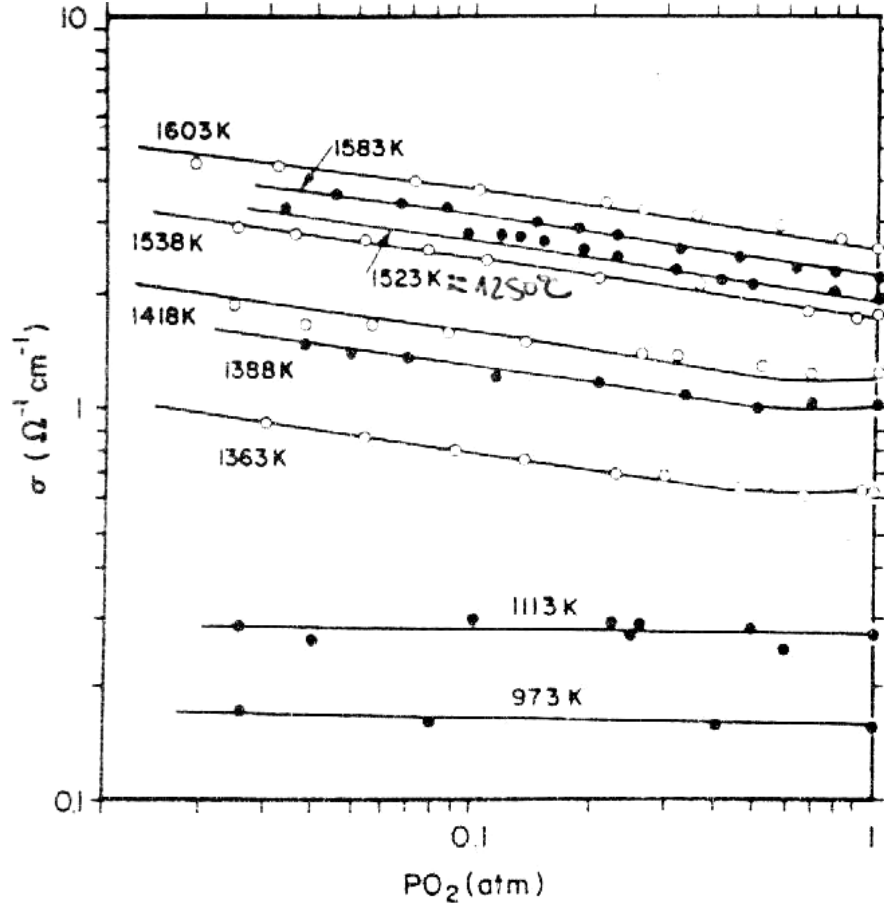


Figura 3 - Condutividade Elétrica do SnO₂ versus pressão de oxigênio a elevadas temperaturas^[4]

Algumas de suas exclusivas propriedades tornam o SnO₂ um material bastante versátil para uma ampla gama de aplicações que variam desde suporte à membranas para filtros, células fotovoltaicas, filmes finos, sensores e até dispositivos eletrônicos com efeitos de memória polarizada^[3].

Como este material tem importância prática, vários estudos têm sido feitos nos últimos anos a fim de se compreender não só a natureza semicondutora do SnO₂, mas também as suas propriedades morfológicas, além de suas características de superfície, que provêm suas características de sensor.

A fabricação de sensores à base de dióxido de estanho tem sido descrita como bastante dependente dos parâmetros de preparação do material devido à sua influência em aspectos microestruturais^[6]. Estes aspectos são muito importantes de serem controlados, uma vez que a seletividade e a sensibilidade

dependem da morfologia do material. O princípio de funcionamento de sensores à base de SnO₂ é descrito segundo a semicondutividade do tipo n, pois o SnO₂ apresenta um pequeno excesso de elétrons na última camada. Quando o sensor é exposto à atmosfera, os gases são adsorvidos sobre a superfície, mudando a densidade eletrônica e, por consequência, da condutividade elétrica. A baixa seletividade é consequência da adsorção de diferentes gases, e que todos eles conduzem a uma resposta elétrica. Assim, o tipo de aditivo catalisador, sua influência na microestrutura, na morfologia da superfície e porosidade interna é merecedora de atenção especial.

As cerâmicas à base de dióxido de estanho são também aplicadas como filmes finos. Estes materiais apresentam elevada transmitância óptica e alta condutividade elétrica, para aplicações em células solares, filmes finos refletores de calor, eletrodos em janelas eletrocromáticas e equipamentos laser de alta potência. A preparação de materiais à base de SnO₂ com potencial para aplicações ópticas são difíceis de serem realizadas. Isto se deve ao fato de que o SnO₂ puro apresenta ausência de densificação quando submetido aos processos de sinterização. Para resolver este problema, aditivos (chamados de aditivos de sinterização) são introduzidos, e sua presença pode induzir a uma coloração específica para cada aditivo, variando também com a temperatura de sinterização em qualquer que seja a concentração de aditivos. Por outro lado, os fenômenos que envolvem precipitação de aditivos que apresentam baixa solubilidade na rede do SnO₂ levam ao desenvolvimento de métodos que têm sido propostos nos últimos anos para a obtenção de cerâmicas densas e translúcidas [8].

2.1.3 Síntese do óxido de estanho

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 Sn⁴⁺, 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 [9].

Em meados dos anos 60, Pechini 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 altamente homogêneos e livres de contra-íons inorgânicos, permitindo a cristalização lenta das partículas. O processo de preparação se inicia com a introdução de um precursor catiônico, por exemplo, um sal orgânico, em uma mistura de etileno glicol e ácido cítrico. Em temperaturas entre 180 e 250 °C ocorre a formação do poliéster e, finalmente, o produto desta reação é então pirolisado entre 400 e 500 °C para a obtenção do óxido desejado ^[10]. Este método tem sido popularizado desde os anos 70 pelo professor H. Anderson, e outros pesquisadores têm obtido com sucesso a transposição deste método para mais de 100 óxidos e misturas dos mesmos ^[11].

A idéia geral do método Pechini é a distribuição dos cátions ao longo da estrutura de uma cadeia polimérica, provendo assim um máximo de homogeneidade. A química deste processo é complexa, uma vez que pequenas mudanças em qualquer uma de suas etapas podem afetar fundamentalmente seu produto final ^[12].

Este processo baseia-se na formação de um quelato entre cátions (tais como cloretos, carbonatos, hidróxidos e nitratos dissolvidos em uma solução aquosa) e um ácido carboxílico, geralmente ácido cítrico.

A solução aquosa de sal catiônico é então misturada em uma solução de ácido cítrico e etileno ou dietileno glicol aquecidos entre 80 e 150 °C, onde uma reação de condensação ocorre com a formação da molécula de água. Uma representação esquemática das reações é mostrada na Figura 4. É nesta etapa que o processo de poliesterificação ocorre, juntamente com a eliminação do excesso de água, resultando em líquido viscoso chamado de resina. Dependendo da estequiometria dos cátions e das proporções utilizadas, esta pode ser solúvel (não possui ligações cruzadas predominantemente) ou não (predominância de ligações cruzadas) em água.

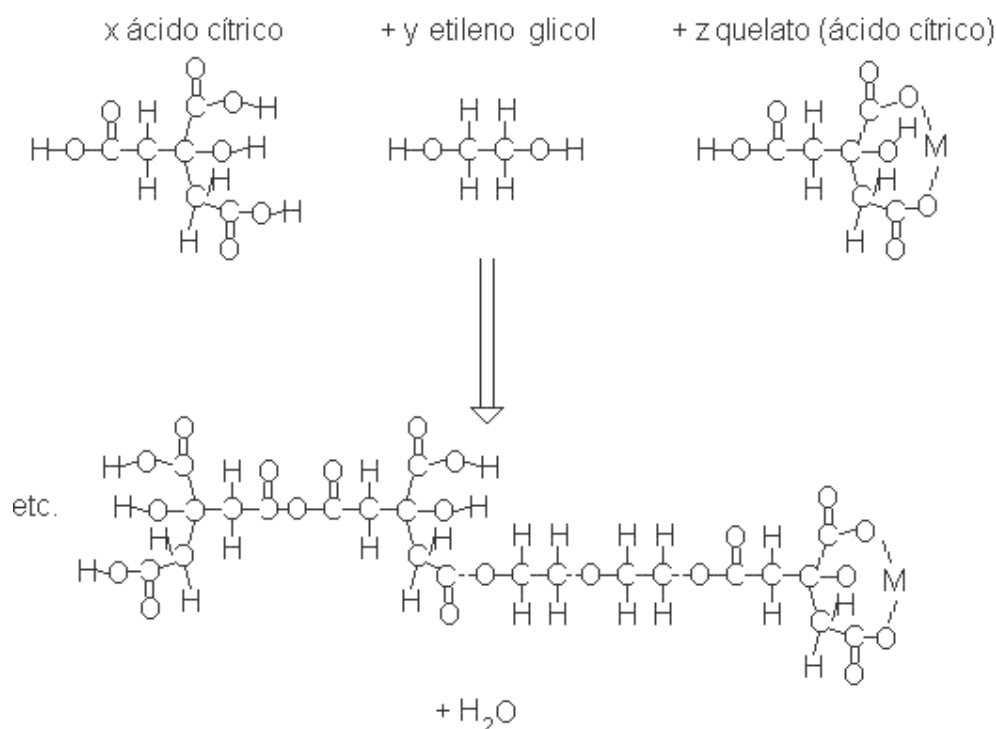


Figura 4 -Química do Processo Pechini

O aquecimento da resina a temperaturas acima de 400 °C causa uma quebra das cadeias poliméricas ocorrendo a pirólise. Então, a oxidação dos cátions e formação dos cristalitos ocorre durante a calcinação, geralmente realizada entre 500 e 900 °C.

A síntese pelo método de Pechini tem sido empregada com sucesso também na obtenção de pós de SnO₂ puros e contendo diversos aditivos [8, 9,13, 14, 15,16,17] e com diferentes concentrações. Na verdade, a pesquisa sobre a fabricação de SnO₂ pelo método Pechini é bastante intensa sendo iniciada no ano de 1996 em Araraquara, no Instituto de Química pelo Prof. José Arana Varela. Atualmente o grupo de pesquisa liderado pelo Prof. Varela apresenta uma produção científica bastante significativa no assunto, indo desde a preparação do material na forma de pós, filmes e cerâmicas até suas características e usos.

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.

Os principais sais de estanho disponíveis comercialmente, envolvem fluoretos ou cloretos tais como SnF_2 , ou SnCl_2 , que como produto de reação, podem ser possíveis contaminantes. Assim, a escolha de um precursor para a preparação de SnO_2 pelo método Pechini necessitou da fabricação do citrato de estanho [$\text{Sn}_2(\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$], que foi escolhido por duas razões fundamentais^[9]:

1. O ânion correspondente ($\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_4$) pode ser facilmente pirolisado e assim, eliminado durante a calcinação.
2. Experimentos realizados com espectroscopia Mössbauer e infravermelho mostram que carboxilatos de estanho apresentam uma estrutura polimérica^[18] com cadeias em coordenação piramidal para os átomos de estanho, formando pontes entre os grupos carboxilatos.

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^[9] 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^[9]:

- Eliminação de água associada com uma reação de poliesterificação entre 30 e 95°C;
- Entre 95 e 160°C, a eliminação de CO_2 e H_2O 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.

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^[9, 16].

2.2 Aditivos

O papel dos aditivos em materiais à base de SnO₂ tem sido mostrado em muitos trabalhos sobre sinterização, estudos de propriedades elétricas e sensores.

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^[13]:

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

Quimicamente, pode-se dizer que para ocorrer a migração dos íons para a superfície, o seu número de oxidação ou caráter de ligação deve ser bem diferente da estrutura cristalina do interior dos grãos, no entanto, não diferente o

bastante para nuclear uma segunda fase rapidamente. Além disso, é sabido também 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 [19].

Tem sido mostrado que a utilização de manganês enquanto aditivo muda as propriedades morfológicas dos pós à base de SnO_2 , bem como as características dos produtos à base deste material, devido à segregação deste aditivo na superfície do SnO_2 [14]. Por outro lado, estudos também têm mostrado que os aditivos Sb, Nb e In mesmo apresentando elevada solubilidade no interior dos grãos de SnO_2 também segregam, mas somente em baixa concentração de aditivos [20].

Um dos maiores efeitos da segregação na superfície podem ser observados na mudança da acidez ou alcalinidade da superfície, sobretudo quando o íon aditivo possui caráter (ácido ou básico) diferente ao do material base. Isto se mostra como uma grande vantagem neste tipo de processo, pois a segregação de íons pode modificar o ponto isoelétrico ou mesmo outras propriedades de uma determinada suspensão cerâmica, de uma forma bastante controlada.

Outra vantagem de se adicionar aditivos de superfície (por exemplo, no SnO_2) é a minimização de custos de fabricação de catalisadores ou tipos específicos de sensores, uma vez que os elementos químicos ativos (em geral são os mais custosos) são reduzidos praticamente a uma monocamada sobre o material de base.

2.3 Superfícies

Uma interface é uma região de transição entre duas fases ou entre dois grãos da mesma fase (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.

Em um policristal, pode-se afirmar que a energia em excesso da superfície tem origem no rompimento dos arranjos de ligações de equilíbrio da rede, onde a tendência natural é que ela alcance um estado de mínima energia, buscando completar um maior número possível de ligações. Para tanto, fenômenos como adsorção de gases ou segregação de cátions da rede para a superfície são freqüentemente observados ^[21, 22, 23].

O estudo das superfícies é um tanto complicado devido à natureza cristalina de muitos sólidos e pela falta de mobilidade atômica nos sólidos em comparação aos líquidos.

A energia em excesso pode ser reduzida se fizermos com que a área superficial seja mínima. Esta tendência é denominada tensão superficial onde sua medida é feita em energia por unidade de área de superfície.

Para exemplificar isto, consideremos o caso do contato de um líquido com seu próprio vapor. No líquido, os átomos estão ligados aos vizinhos imediatos, porém não há qualquer rede ou padrão de longo alcance que fixe a posição dos átomos individuais. No vapor, da mesma forma, não há qualquer ordem de longo alcance na posição dos átomos, e eles estão consideravelmente mais afastados uns dos outros, com maior liberdade de movimento que no caso do líquido. Na interfase (área de transição do vapor para o líquido), os átomos apresentam um comportamento dualístico, ou seja, estão ligados em relação ao líquido como se eles pertencessem ao mesmo tempo ao gás.

Em conseqüência, os átomos têm uma liberdade de movimento que é mais característica do estado líquido, considerando-se então que eles pertencem ao líquido, porém possuídos de uma energia extra, devido às suas ligações parcialmente satisfeitas em relação ao vapor.

Pode-se entender que esta energia extra se manifesta através de uma atração extra entre átomos vizinhos na superfície (tensão superficial) e através da atração potencial de elementos estranhos para a superfície (adsorção).

Em sólidos, 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. Para exemplificarmos isso, 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, e os torna aptos a realizarem novas ligações químicas ^[23].

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}).

Para um sólido cristalino, a energia superficial depende da orientação cristalográfica. Por exemplo, um monocristal mantido em alta temperatura sempre tomará uma forma limitada por planos cristalográficos de mínima energia de superfície.

É possível se fazer uma analogia com um sólido que tem faces preestabelecidas, sendo que duas faces possuem energias de superfície iguais ^[24], de acordo com a Figura 5:

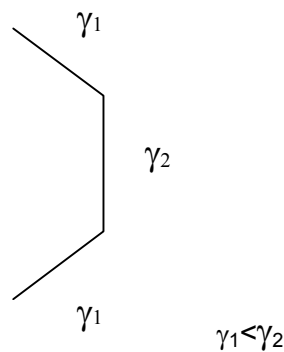


Figura 5 - Exemplo de um sólido com diferentes energias de superfície

As faces, superior e inferior (γ_1), possuem energia de superfície menor que a face frontal (γ_2). Supondo que esteja havendo um processo de solidificação, a tendência da fase líquida é solidificar-se na face de maior energia, a fim de estabelecer um estado de equilíbrio e energeticamente estável. Assim, podemos afirmar que a tendência é que a face com energia γ_2 desapareça, de acordo com a Figura 6.

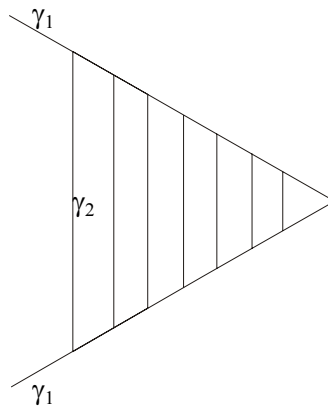


Figura 6 – Exemplo da eliminação de uma superfície com maior energia

Sabe-se que os cristais, em sua maioria, não são formados apenas por grãos e contornos de grãos. Eles possuem também poros que tem energia própria de superfície. A redução de energia livre do sistema dependerá da relação entre estas energias, onde o objetivo final é que sejam as mínimas possíveis. Considerando o caso ideal de sinterização de um sólido composto por esferas, temos a formação de pescoços, devidos aos fenômenos de transporte de massa. Estes pescoços são interfaces com menor energia que tendem a unir os grãos, conduzindo-os a um estado de menor energia, uma vez que a área superficial total é diminuída. Contudo, se entre os grãos existem poros, e se a superfície destes poros estão em um estado de maior energia, a tendência é que eles desapareçam, analogamente à face número dois, exemplificado acima, provocando a densificação do material. Por outro lado, se a diminuição de energia do sistema ocorre de igual forma para os grãos e para os poros, estes tenderão a se manter, mantendo o mesmo volume relativo de poros, não densificando o material. Uma relação entre as energias dos poros e dos grãos, em um material monofásico, pode partir da Figura 7, que considera um caso ideal:

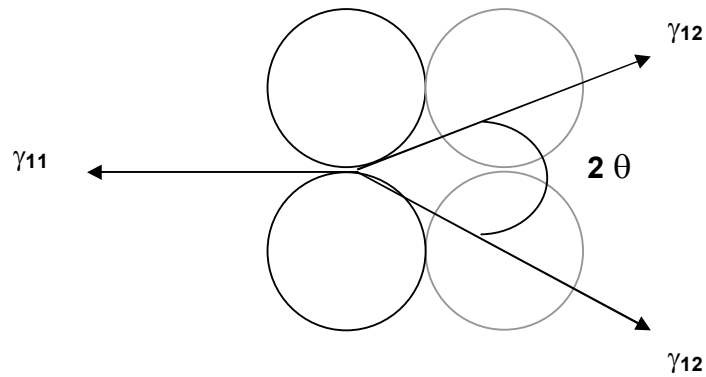


Figura 7 - Exemplo do ângulo diedro no modelo de esferas

A energia relativa de superfície entre duas interfaces pode ser determinada pela medida dos ângulos dos grãos no estado de equilíbrio^[23]. A partir das inclinações dos vetores traçados nos contornos das interfaces, a seguinte relação geométrica pode ser obtida:

$$\gamma_{11} = 2 \cdot \gamma_{12} \cdot \cos \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (1)$$

A partir da equação 1 é possível se determinar também as energias de ligações entre os grãos durante um processo térmico (contudo este não é o objetivo por ora, a intenção é apenas comentar as relações entre as energias dos poros e energias do contorno de grão).

Embora a razão da área da superfície para o volume da partícula dependa da sua forma, em geral ela varia inversamente com o diâmetro da partícula. A energia livre total de um grande número de partículas finas é maior do que a de um número menor de partículas maiores ou a de um bloco sólido com o mesmo volume sólido. Daí conclui-se que a força motriz da sinterização é a diminuição da superfície e, por consequência, a diminuição da energia livre total.

2.3.1 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.

O dióxido de estanho (SnO_2) é um cristal com estrutura semelhante ao dióxido de titânio (TiO_2 - rutilo). Jones e Hockey ^[25] 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%.

Estudando os planos (110) da superfície, 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 8) 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 ^[5].

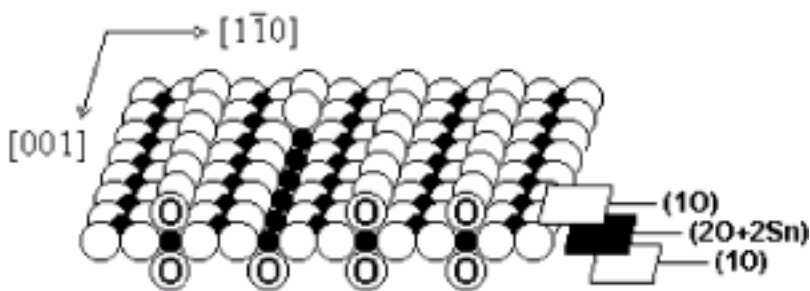


Figura 8 – Representação esquemática da superfície (110) do SnO_2 . Os círculos menores representam os cátions estanho, enquanto os maiores representam os ânions oxigênio ^[27].

Em suspensões aquosas, as moléculas de água interagem com cargas superficiais do óxido de estanho, e através de sua dissociação, o grupo OH

anexa-se ao átomo de estanho com coordenação 5^[26] e o próton H⁺ forma com a água o composto H₃O⁺ em solução^[27], ocasionando um potencial zeta levemente negativo no dióxido de estanho (9 mV)^[28].

2.3.2 Caracterizações de superfície

As propriedades macroscópicas dos pós cerâmicos, tais como atividades catalíticas, características de sensor de gases ou o ponto isoelétrico das suspensões são dependentes das características superficiais do pó e/ou dos grãos. Estas características são consequência da existência de grupos químicos específicos e o seu comportamento de ligação química com os átomos vizinhos.

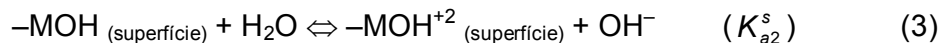
Tratando-se de óxidos, a imersão destes em água resulta na formação de cargas superficiais através da interação com as espécies iônicas do meio. A carga também é afetada pelo pH e pela concentração de eletrólitos da água.

Nos óxidos cerâmicos mais simples, o mecanismo de carregamento da superfície tem sido explicado pelo conceito de ácido-base de Lewis envolvendo a transferência direta de prótons (H⁺) com a superfície (grupos hidroxila superficiais)^[29]. Tais grupos superficiais podem ser considerados como sendo anfóteros (podem assumir características ácidas ou básicas) devido à sua capacidade de receber ou perder prótons. Em meios aquosos, se a densidade de elétrons do átomo de oxigênio no grupo –MOH é baixa, então a intensidade da ligação do oxigênio formada com o átomo de hidrogênio polarizado será reduzida, e a reação com uma molécula de água por meio da sua dissociação pode ocorrer^[30]. A superfície pode ser considerada como um ácido de Brønsted mais forte que a água ($pK_{a1}^s < pK_{H_2O}^s$) e pode ser representada pela equação 2.



Se a densidade de elétrons no átomo de oxigênio é alta, então os prótons podem se tornar ligados aos grupos –MOH, e a superfície terá alta alcalinidade, sendo classificada como uma base de Brønsted mais forte que a água ($pK_{a1}^s >$

$pK_{H_2O}^s$) [31] e o sistema seguirá a equação 3, que indica uma dissociação por meio de:



Assim, podemos dizer que, de acordo com as equações expressas acima, a acidez ou alcalinidade da superfície dependem da interação dos grupos superficiais OH com o as moléculas de água presentes no meio [32].

A acidez das hidroxilas superficiais são (usualmente) uma função do plano cristalino em que elas estão ligadas, ou seja, nas equações 2 e 3, as constantes de dissociação são muito dependentes do tipo do metal que está compondo a superfície, e por consequência, em pós cerâmicos as hidroxilas superficiais naturalmente apresentam-se com diferentes constantes de ionização [13,19].

Portanto, 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 disso, 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 apresentarem relativamente em alta concentração na superfície do material.

Uma das ferramentas mais utilizadas atualmente no estudo destes grupos hidroxilas e sua acidez têm sido a Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier, ou Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy (FTIR) [33]. Esta permite a identificação de uma ampla variedade de grupos químicos superficiais, sobretudo se utilizado com a técnica de Refletância Difusa (DRIFT) [34, 35]. 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 feixe é colimado até o detector e as informações são finalmente computadas. Desta maneira,

pode-se obter dados confiáveis sobre a composição e os elementos adsorvidos na superfície do pó.

Conforme dito acima, estas moléculas 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 a mudança do caráter ácido-básico da superfície [36].

Uma outra ferramenta bastante útil para caracterização de superfície faz uso dos fenômenos eletrocinéticos que também estão relacionados com a carga elétrica superficial dos pós devido à sua interação com o meio. Esta carga é gerada durante a dissociação dos grupos superficiais ou através da adsorção de íons na superfície, que mudam as propriedades elétricas da interface sólido/líquido.

De acordo com as equações 2 e 3, a dissociação da água resulta ou na adsorção superficial de grupos OH⁻ (hidroxilas) ou de H⁺ (prótons hidrogênio), e portanto, são determinantes de potencial. A densidade de carga superficial (σ_0) pode ser expressa pela diferença entre a densidade adsorvida de grupos OH⁻ e da densidade adsorvida de H⁺ na superfície. A carga superficial pode ser obtida pela diferença:

$$\sigma_0 = F(\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}) \quad (4)$$

Onde Γ_{H^+} e Γ_{OH^-} são os excessos de H⁺ e OH⁻ na superfície e F é a constante de Faraday. Então, com o aumento ou a diminuição do pH da dispersão, a carga eletrostática nas partículas pode ser balanceada.

Uma forma de alterarmos as cargas superficiais é através da presença de cátions metálicos na superfície. Na presença de um cátion M²⁺ na superfície, a carga tornar-se-á menos negativa, e assim o saldo fica:

$$\sigma_0 = F(\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-} + z\Gamma_{M^{2+}}) \quad (5)$$

Por outro lado, na presença de um ânion $H_rA^{(z-n)-}$, a carga superficial torna-se mais negativa.

$$\sigma_0 = F(\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-} - z\Gamma_{A^{2-}}) \quad (6)$$

onde $\Gamma_{M^{2+}}$ e $\Gamma_{A^{2-}}$ são as densidades de adsorção de cátions metálicos e ânions desprotonados, respectivamente. A relação entre a carga líquida e o pH é estabelecido pelo balanço de prótons e os seus complexos e cátions ou ânions adsorvidos especificamente.

Quando cargas superficiais são geradas na interface sólido/líquido, uma camada difusa de cargas elétricas é formada na fase líquida buscando uma neutralidade de carga na região próxima à superfície do sólido.

Se um campo elétrico é aplicado a este sistema, surgirá um movimento relativo entre a fase sólida e a parte móvel da camada difusa. Este movimento relativo é causado pelos sinais opostos das cargas da fase sólida e líquida, e é chamado de fenômeno eletroforético.

A condição de pH onde a carga superficial é zero é comumente conhecida como ponto de carga nula (PCN). Nesta condição, as densidades de cargas superficiais negativas e positivas igualam-se. O ponto de carga nula pode ser determinado através de medidas de titulação potenciométrica [30], onde a densidade de cargas superficiais é confrontada contra a concentração de íons determinantes de potencial. Há um outro ponto o qual pode ser ou não coincidente com o ponto de carga nula e este é o ponto no qual a concentração de íons determinantes de potencial deve ser ajustada para tornar o potencial zeta igual a zero; é o ponto isoelétrico (pH_{iep}) [37].

O método mais comum para a caracterização desta propriedade é a mobilidade eletroforética, onde um campo elétrico aplicado na dispersão resulta em um movimento das partículas. Mede-se então a velocidade com que elas se deslocam (mobilidade eletroforética), e, baseando-se nestes dados, o potencial zeta (potencial no plano de Stern da dupla camada elétrica ao redor da partícula) é finalmente calculado. A medida de potencial zeta em função de diversos valores de pH permite a determinação do ponto de carga nula da dispersão.

Uma limitação destas medidas é que elas são feitas para dispersões com baixa concentração de sólido. Por outro lado, existem técnicas acústofóricas que permitem o estudo de suspensões mais concentradas desde que a distribuição de tamanho e a densidade do sólido em questão sejam conhecidas. Esta técnica baseia-se na aplicação de ondas de alta frequência (~1MHz) na suspensão, fazendo com que as partículas movam-se na mesma frequência que o sinal de entrada. A diferença de densidade entre as partículas e o líquido, faz com que o movimento oscilatório das partículas transfira o seu momento para o líquido provocando o desenvolvimento de uma onda acústica. Este efeito foi denominado de Amplitude Sônica Eletrocínética ou ESA (Electrokinetic Sonic Amplitude)^[38]. O sinal ESA é proporcional à mobilidade eletroforética (μ_d), que é representada em termos de velocidade normalizada pela intensidade do campo elétrico aplicado, com unidade $Pa \cdot V^{-1} \cdot m^{-1}$ no SI. A equação que relaciona estas duas grandezas é dada pela equação 7:

$$\mu_d = \frac{ESA}{c \cdot \phi \cdot (\rho_s - \rho_L)} \quad (7)$$

onde c é a velocidade do som no líquido, ϕ é a fração volumétrica, ρ_s é a densidade do sólido disperso e ρ_L é a densidade do líquido.

Desta forma, a caracterização da superfície de um pó pode ser realizada utilizando ambas as técnicas, ESA e FTIR, e assim demonstrar o efeito da adição de cátions em suas características químicas e morfológicas.

2.4 Sinterização

Uma das definições mais abrangentes de sinterização é: “a obtenção de queima e consolidação de um material conformado a partir de seu pó”^[19]. A exposição a altas temperaturas provoca mudanças nas propriedades físico-químicas^[39] do sistema de partículas, conferindo propriedades elétricas, magnéticas, ópticas e mecânicas bastante específicas de cada sistema.

Outra definição de *sinterização* diz que se refere ao processo de consolidação de um corpo conformado a partir de um pó orgânico ou inorgânico que pode ser cristalino ou não-cristalino. Durante esta etapa, ocorre um crescimento conjunto de partículas adjacentes ^[40], conduzindo muitas vezes à eliminação dos poros existentes sendo, desta forma, acompanhado de uma redução volumétrica do corpo cerâmico.

A maioria das definições de sinterização leva em conta apenas processos acompanhados de retração volumétrica (ou eliminação da porosidade). Contudo, a definição mais abrangente pode ser dada levando em conta a termodinâmica dos sistemas de partículas em que a sinterização é o processo de eliminação do excesso de energia de superfície^[46], e pode ser representado pela equação:

$$\Delta G = \sum \gamma_i dA_i \quad (8)$$

onde ΔG 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". Esta definição diz que a sinterização pode ocorrer simplesmente pela eliminação das superfícies com ou sem densificação.

Embora a aplicação tecnológica da sinterização seja feita há milhares de anos, o desenvolvimento da ciência permitiu conhecer que as mudanças referidas acima envolvem formação de contornos de grão, crescimento de pescoço e união interpartículas. Estes fenômenos são acompanhados por fatores termodinâmicos, cinéticos e geométricos que dificultam a compreensão desta etapa e a elaboração de uma teoria definitiva e consistente deste processo, sobretudo quando a etapa de sinterização não é acompanhada pela densificação.

A busca por uma teoria definitiva de sinterização possui um objetivo básico de relacionar os mecanismos de transporte de matéria com os outros parâmetros importantes deste processo, como o tempo (t) e temperatura (T) de sinterização; tamanho e forma de partículas, área de superfície específica, densidade à verde na densificação. A elaboração desta teoria permitiria o estabelecimento das condições ideais de sinterização para as mais variadas e complexas aplicações tecnológicas.

Os primeiros trabalhos realizados na área datam da década de 40 e 50, e são empíricos e/ou fenomenológicos e baseando-se em descrições:

1. Fenomenológicas
2. Topológicas
3. Termodinâmicas

Os modelos fenomenológicos de Coble^[41,42] consideram que durante o processo de sinterização as relações quantitativas entre volume e densidade são fundamentais, enquanto os modelos que envolvem a descrição topológica deste processo, consideram as variações geométricas da microestrutura. Temos ainda as descrições termodinâmicas, que têm provido um considerável avanço no entendimento dos fenômenos que governam a sinterização. Estas descrições consideram o modelo atomístico da matéria, fazendo paralelos com pontos de vista cinéticos da sinterização ^[43,44,45].

O termo “sinterização” se refere à mudança da forma dos poros, na redução da área dos grãos, na redução de volume total, e em alterações físico-químicas que certamente são acompanhadas de todos os fenômenos que os modelos fenomenológicos, topológicos e termodinâmicos descrevem. Por isso, um grande desafio para a ciência ainda tem sido a elaboração de um modelo que considere e, até mesmo, revele a interdependência de todos os fenômenos que fundamentam estas descrições.

No processo de sinterização, dependendo das fases envolvidas, destacamos basicamente três tipos de processos:

- Vitrificação
- Sinterização na presença de fase líquida
- Sinterização em fase sólida

No *primeiro caso*, observa-se que este processo é relativamente barato e é comumente usado na produção de porcelanas ou cerâmicas à base de argilas. Na vitrificação, o tratamento térmico produz um líquido suficientemente viscoso a ponto de preencher totalmente os poros do corpo compacto.

O *segundo caso* é o processo no qual um dos constituintes reage à alta temperatura formando uma fase líquida que age na consolidação do corpo cerâmico através de forças capilares. Através do molhamento das partículas sólidas, a interface sólido-vapor é eliminada, provocando um rearranjo das partículas para resultar um empacotamento máximo e conseqüente aumento da densidade.

Por outro lado, o líquido formado deve ter três características principais para promover resultados satisfatórios:

- Elevado molhamento da fase sólida
- Permitir alta solubilidade para o sólido.
- A difusão dos átomos sólidos na fase líquida deve ser elevada o suficiente para assegurar uma rápida coalescência das partículas.

Um exemplo de sinterização em fase líquida compreende os sistemas WC-Co e o $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$.

Uma das grandes vantagens da sinterização em fase líquida é o curto espaço de tempo que é necessário para que as amostras atinjam o máximo de eliminação de poros, algo que na sinterização em fase sólida não é observado com freqüência.

Na seqüência desta formação de fase líquida, ocorre o processo de solução/precipitação das partículas sólidas na fase líquida, com subsequente precipitação nas regiões de contato. Por fim, temos a “solda” das partículas e crescimento de grãos e contornos de grão onde a fase líquida já foi completamente consumida.

E o *terceiro caso*, que é o mais utilizado em cerâmicas de alta tecnologia é caracterizada pelo fato de que todos os constituintes do corpo cerâmico mantêm-se sólidos durante todo o processo. Neste caso, os poros são eliminados por mecanismos que envolvem transporte de matéria governado por difusão no volume, difusão de superfície ou difusão no contorno de grão.

Os estudos quanto à sinterização têm sido comumente simplificados considerando-se que o processo de sinterização leva o sistema a densificação em

estágios. Por esta razão, os modelos de sinterização em estado sólido descrevem este processo através de três estágios: inicial, intermediário e final.

O estágio inicial da sinterização é frequentemente referido apenas ao crescimento inicial de pescoços, que geralmente se formam onde possa ocorrer o transporte de matéria e onde a energia de superfície é maior ^[40]. Este crescimento é acompanhado por uma aproximação entre as partículas primárias, e em geral, é suficiente para fazer com que o compactado eleve em aproximadamente 5% a sua densidade relativa inicial ^[46]. A densidade varia muito suavemente, mas por outro lado, as acentuadas alterações na microestrutura do material marcam este estágio da sinterização.

O estágio inicial de sinterização, como indicado por Coble ^[41], não envolve crescimento de grãos, apenas de pescoços que cessam quando uma configuração de equilíbrio é alcançada, ou seja, quando é alcançada a situação energética onde o crescimento dos grãos é preferencial ao crescimento inicial de pescoços nos contatos interparticulares.

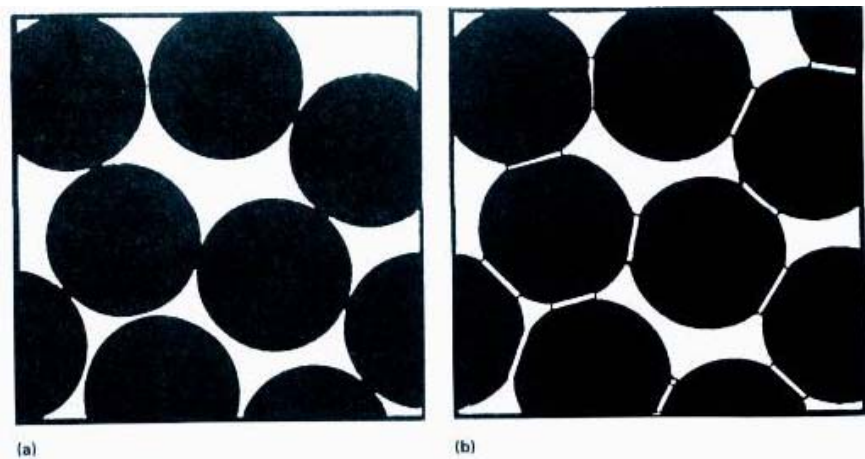


Figura 9 - Exemplo das alterações que ocorrem durante o estágio inicial da sinterização: (a) rearranjo (b) formação do pescoço.

É importante ressaltar que existe uma variedade de caminhos competindo pelo transporte de material para a área do pescoço no estágio inicial. Alguns destes levam à densificação, a qual se refere ao processo de retração volumétrica, e requer que os centros das partículas se aproximem uns dos outros.

Outros mecanismos de transporte levam ao coalescimento, que é um tipo de crescimento de partículas levando à diminuição do número de partículas e à redução da área de superfície específica, e de forma geral considera-se neste caso não ocorrer a retração. A densificação, geralmente, é desejada, sendo então uma questão de promover os mecanismos que levam à retração sobre aqueles que não o fazem, isto levando em conta somente o aspecto difusional do sistema.

A **Tabela 1** resume os vários tipos de mecanismos de transporte de matéria no processo de sinterização onde todos têm como o destino o pescoço, cujo crescimento implica na diminuição e possível eliminação da porosidade, enquanto a **Figura 10** esquematiza os caminhos de difusão para o caso ideal da sinterização de partículas esféricas. Baseando-se nestes dados, diversos autores têm construído diagramas de sinterização e apresentado equações para tentar explicar cada mecanismo em cada estágio de sinterização. Por outro lado, esses modelos não consideram alguns fatores fundamentais em casos reais, tais como a irregularidade das partículas do corpo cerâmico e a densificação com crescimento de grãos.

Tabela 1 - Alternativas de caminhos para o transporte de massa durante o estágio inicial da sinterização (após Ashby^[47, 48]).

| <i>Mecanismos</i> | <i>Caminho de transporte de massa</i> | <i>Fonte de átomos</i> | <i>Destino dos átomos</i> |
|--------------------------|--|-------------------------------|----------------------------------|
| 1 | Difusão Superficial | Superfície | Pescoço |
| 2 | Difusão no volume | Superfície | Pescoço |
| 3 | Evaporação / condensação | Superfície | Pescoço |
| 4 | Difusão no Contorno | Contorno de grão | Pescoço |
| 5 | Difusão no volume | Contorno de grão | Pescoço |
| 6 | Difusão no volume | Discordâncias | Pescoço |

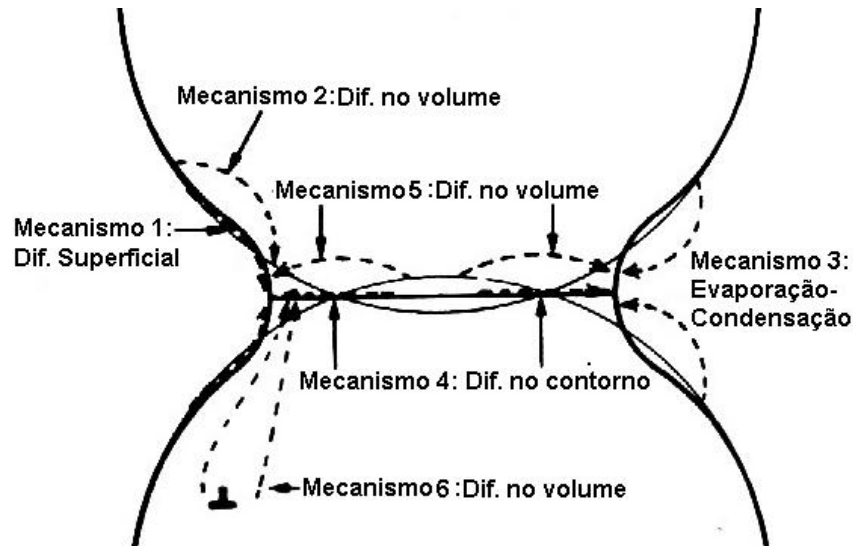


Figura 10 - Caminhos de difusão do processo de sinterização

O segundo estágio de sinterização é conhecido como *intermediário*. Um modelo simples das alterações físicas que ocorrem durante esta etapa encontra-se ilustrado na Figura 11.

É no segundo estágio de sinterização que se inicia o crescimento de grãos. Neste estágio, os centros das partículas movem-se juntamente em direção a si mesmas, fazendo com que a dimensão dos pescoços entre as partículas aumente, a porosidade diminua resultando em uma retração volumétrica equivalente à quantidade de porosidade diminuída. No entanto, a razão com que o pescoço aumenta é inversamente proporcional ao tamanho de partículas.

Neste estágio, os poros são interconectados uns aos outros, e formam uma grande rede porosa por onde o gás pode passar através do corpo ^[49] e os contornos de grão ainda estão isolados^[50].

A força motriz (driving force) primária para a sinterização é a redução de energia livre de superfície do sistema, através dos mecanismos de transferência de massa ^[46]. No estágio intermediário da sinterização, os contornos das partículas primárias, agora chamadas de grão, formam-se extensivamente, e as mudanças microestruturais são fruto de dois subprocessos: Substituição de energia livre sólido/gás por energia de contorno de grão (sólido/sólido), ou

conversão de ambas, partículas menores e contornos de grão, em poucos grãos maiores ^[51].

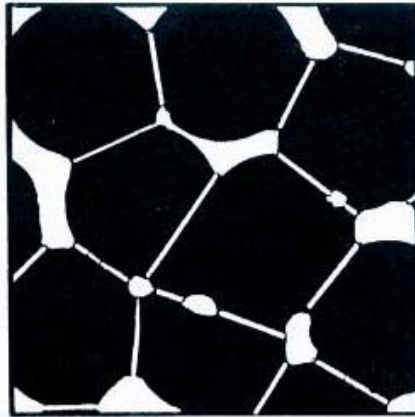


Figura 11 - Exemplo das alterações que ocorrem durante o segundo estágio de sinterização

O terceiro estágio de sinterização é referido como a sinterização *final* ^[52]. Ele é caracterizado pelo isolamento dos poros através da quebra da rede porosa, e eliminação gradual da porosidade, que é usualmente atribuída a um fluxo de vacâncias ao longo de toda a superfície do poro ou dos cantos dos poros que afluem ao longo dos contornos de grão.



Figura 12 - Exemplo das alterações que ocorrem durante o estágio final da sinterização.

Durante a sinterização de um compactado de pó, ambos, densificação e crescimento de grãos podem ocorrer simultaneamente ^[53]. Por outro lado, a

extensão de cada um destes processos pode influenciar a razão pela qual o outro acontece. Esta tem sido uma das grandes dificuldades na interpretação de estudos de sinterização, pois a extensão da interferência varia de um processo para o outro.

Mas, na maioria dos casos, a força motriz para o transporte de matéria responsável pela densificação é um gradiente de potencial químico existente em função da diferença de curvatura entre as superfícies. Os mesmos mecanismos que colaboram para as alterações microestruturais no estágio intermediário, colaboram para a diminuição da força motriz e tem como consequência a diminuição da taxa da densificação. Uma das primeiras análises foi proposta por Kingery e Berg ^[54], que propuseram um mecanismo de sinterização baseado em duas esferas, que tem sido extensivamente refinada gerando a lei geral da retração:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = K \cdot \frac{t^n}{r^m} \quad (9)$$

onde K é uma constante que está relacionada com o excesso de energia, o volume atômico, a constante de Boltzman, a temperatura absoluta e o coeficiente de difusão adequado para cada mecanismo proposto. r é o tamanho de grão e t é o tempo. Os expoentes n e m indicam o mecanismo de transporte de massa, ou seja, para a predominância de um mecanismo densificante (difusão no volume), n e m valem $\frac{1}{2}$ e $\frac{4}{3}$ respectivamente. No caso de mecanismos não-densificantes (como a difusão no contorno de grão), os valores de n e m são $\frac{1}{3}$ e $\frac{3}{2}$ respectivamente. Estes modelos simples são válidos no estágio inicial da sinterização quando o crescimento de grão pode ser negligenciado.

Estudos foram feitos tentando-se combinar a relação apropriada do modelo de duas esferas com equações elaboradas a partir da consideração que os tamanhos dos grãos começam a mudar no início da sinterização. Como a força motriz para a sinterização é a eliminação de superfícies, é amplamente aceito que a diferença de curvatura entre as superfícies dos grãos adjacentes provê a cinética necessária para o transporte de matéria que favorecerá o crescimento de

pescoços e as outras modificações físico-químicas do sistema. Assim, como o crescimento de grão diminui as curvaturas entre as superfícies, é sugerido que o crescimento de grão age diminuindo a força motriz para a densificação, sendo estes fenômenos antagônicos.

Alguns modelos que não concordam com esta idéia têm sido propostos. Recentemente, Yan ^[55] desenvolveu um modelo para crescimento de grãos e densificação ocorrendo simultaneamente durante a sinterização. Para este modelo a hipótese de uma topologia invariável, ou seja, número invariável de poros por grão e a razão constante entre o tamanho médio de poros e grãos deve ser considerada. Assim, a aplicabilidade deste modelo é conveniente para representar o estágio final de sinterização da maioria dos sistemas.

Considerando os conceitos de eliminação de superfícies mais energéticas, por superfícies mais estáveis, podemos analisar o papel das energias de superfície na eliminação de poros de um sistema durante a sinterização. Realmente, a diferença de curvatura entre partículas adjacentes provê a força motriz necessária para a eliminação de superfície durante o estágio inicial da sinterização, mas por outro lado, a eliminação da superfície dos poros, se estes possuem energia de superfície maior, certamente irá ocorrer de maneira complementar ao crescimento de grãos nos estágios seguintes da sinterização.

O papel da superfície agindo na densificação dos materiais tem sido proposto em sistemas onde ocorre segregação de aditivos ^[9], e uma modelagem matemática deste processo também está em elaboração ^[44]. Este modelo permite a compreensão do fato que coalescimento e densificação podem ocorrer conjuntamente, e de maneira complementar aos fatores difusionais e cinéticos dos sistemas. Este trabalho concorda com estas hipóteses e objetiva mostrar que com a segregação de aditivos na superfície favorece a densificação de materiais à base de SnO₂.

2.5 Sinterabilidade do SnO₂

A sinterização de compactados de pós ultrafinos, formado por partículas nanométricas, podem ter uma elevada força motriz, permitindo a obtenção de materiais densos e com tamanhos de grão pequenos.

Por outro lado, a sinterização de dióxido de estanho é um caso típico de baixa densificação mesmo partindo de partículas ultrafinas no compactado submetido à sinterização. Para explicar a predominância de mecanismos não-densificantes, muitos modelos têm sido propostos.

Santilli et al ^[56] propuseram que a sinterização de SnO₂ preparado a partir de uma solução aquosa de SnCl₄ possui um mecanismo de coalescência de agregados (cluster coalescence), que envolve um mecanismo de crescimento de grãos que interfere extensivamente a densificação do material.

Mais tarde, Brito e colaboradores ^[57], usando um pó preparado por um processo similar ao de Santilli ^[56], reportaram um processo de crescimento de grãos em orientação preferencial, <101>, com energia de ativação de 150 kJ/mol. Esta energia de ativação concorda com os resultados de Leite ^[15] e colaboradores, que mostraram que a sinterização do SnO₂ puro é controlada por difusão superficial a baixas temperaturas (500°C a 1000°C) e um mecanismo de evaporação-condensação acima de 1300°C ^[58].

Uma análise dos resultados de Brito ^[57], sugere que a morfologia do pó, as espécies químicas que estão adsorvidas na superfície do SnO₂ e o estado do corpo à verde, têm uma forte influência no processo de sinterização. Isto é mostrado também por Ahn et al ^[59], que alcançaram 90% da densidade teórica utilizando pós de SnO₂ sem aditivos com densidade à verde de 79% prensados com 4,5 GPa e temperatura de sinterização de 1020°C por 30 min, enquanto pós prensados à 500 MPa com densidade à verde de 55% alcançaram 79% da densidade teórica sob as mesmas condições de sinterização.

Cerâmicas densas de SnO₂ também podem ser obtidas com a adição de pequenas quantidades de aditivos como MnO₂ ^[14], CuO ^[58], Nb₂O₅ ^[60], In₂O₃ ^[61], Fe₂O₃ ^[60, 9], Sb₂O₃ ^[62], Ta₂O₅ ^[62], em concentrações que variam de 0,5 a 5% em mol. O papel exato do aditivo na densificação do SnO₂ raramente é estabelecido, exceto para o caso da adição de CuO (0,5 a 1 % em mol) e para o MnO₂.

No caso de adição de CuO, o papel do aditivo geralmente é atribuído ao aparecimento de uma fase líquida que surge em temperaturas ligeiramente inferiores a 1100°C ao ar ^[58].

No caso do MnO₂, mostrou-se 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 disso, mostrou-se que não há relação entre a quantidade de aditivo utilizada e uma solubilização na rede cristalina ^[9]. Assim, a hipótese de segregação na superfície para os aditivos que não solubilizam na rede cristalina deve ser especialmente considerada, principalmente quando pequenas quantidades de aditivos são adicionadas e acarretam fortes modificações na morfologia das partículas ^[17]. O início da densificação do SnO₂ contendo íons Mn ocorre somente quando uma concentração superficial crítica de íons aditivos é alcançada, independentemente da temperatura e a concentração total de manganês ^[63]. Esta evidência induz a suposição de que a sinterização é determinada pelas características superficiais do material, e não apenas por processos difusionais.

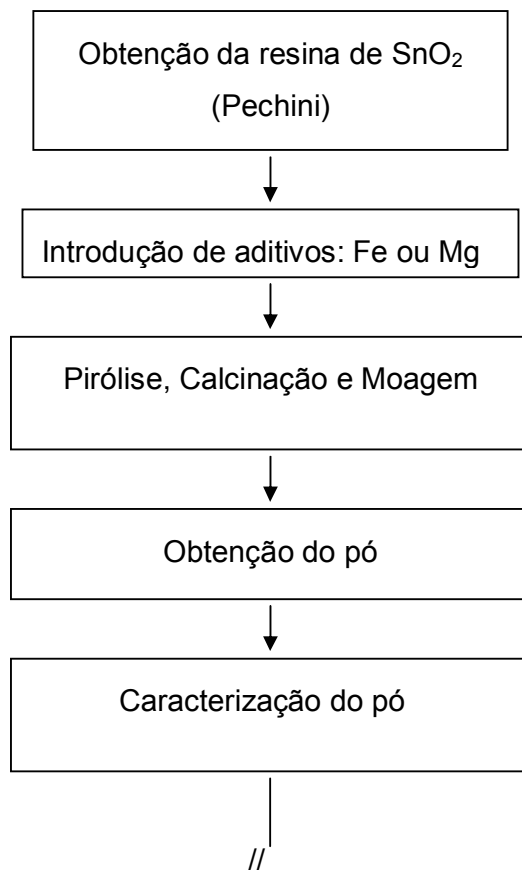
Para os outros aditivos, os trabalhos indicam que a difusão no estado sólido é ativada pela formação de defeitos em função da dissolução destes aditivos na rede cristalina. Contudo, as informações *quantitativas* referentes à solubilização destes cátions não são disponíveis e não há informações suficientes a respeito da segregação dos da maioria dos aditivos na superfície ^[9].

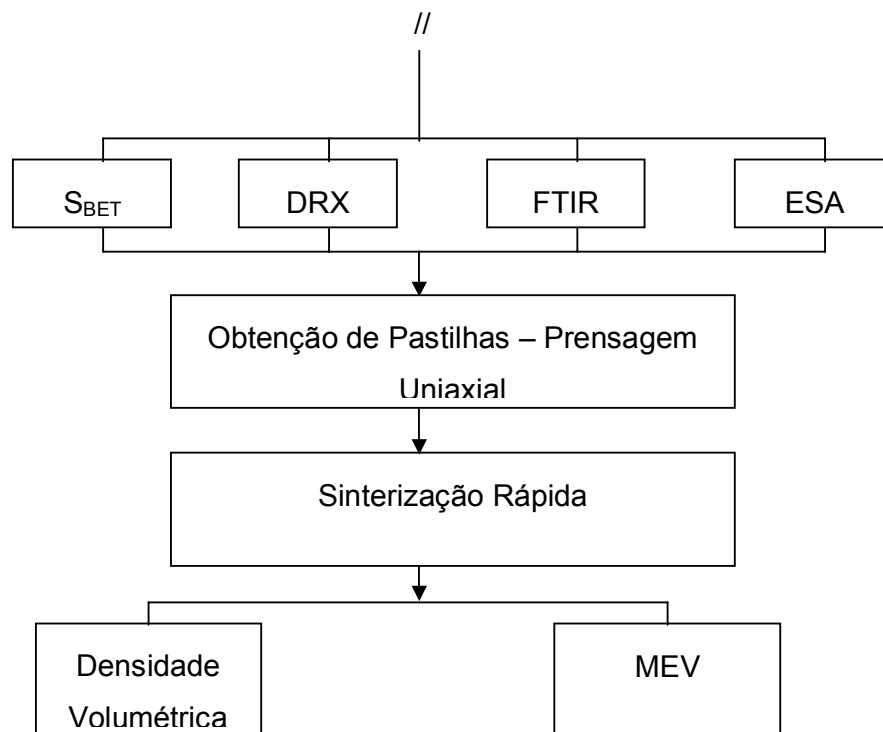
Este trabalho propõe demonstrar que os efeitos de segregação no SnO₂ controlam tanto a superfície específica do material como a sinterização para outros aditivos que o Mn²⁺.

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^[16]. 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). O material obtido foi então prensado a 392 MPa e submetido à sinterização rápida. A caracterização do corpo sinterizado foi realizada por medidas de densidade, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X.

O diagrama de blocos abaixo descreve brevemente a seqüência de experimentos realizados.





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, que é o meio escolhido para a obtenção dos pós neste trabalho e será abordado a seguir.

O material base utilizado neste trabalho foi o dióxido de estanho. A rota química de obtenção dos pós de SnO₂ puro e contendo aditivos em diferentes concentrações molares foi o método derivado da patente proposta por Pechini^[10]. Este método é conhecido por ser especialmente adaptado para síntese de mistura de óxidos com grande homogeneidade química^[64] e sua transposição para a síntese de dióxido de estanho puro e contendo aditivos foi realizada anteriormente^[16]. O alvo deste trabalho é o estudo da influência da introdução dos íons Fe e Mg nas características morfológicas e de sinterização do SnO₂ e por esta razão

utilizaremos o método Pechini para o desenvolvimento dos estudos aqui propostos.

3.1.1 Matérias primas

Os materiais utilizados durante a síntese química dos pós de SnO₂ neste trabalho foram: etileno Glicol HOCH₂CH₂OH (Synth), Ácido cítrico HOC(CH₂CO₂H)₂CO₂H (Synth), Cloreto de Estanho SnCl₂.H₂O (Synth), solução de amônia 2N (Synth P.A.) e ácido Nítrico HNO₃ (Synth P.A.), além de Nitrato de Ferro III - Fe(NO₃)₃.9H₂O (Reagen) e MgO (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^[65].

A preparação do citrato de estanho é feita a partir de uma solução contendo ácido cítrico (0,25 mol/L) e cloreto de estanho (0,5 mol/L). A precipitação ocorre quando o pH da solução atinge o valor de 3, resultando em um pó branco.

O precipitado de citrato de estanho é então filtrado e lavado abundantemente (3 L de água para cada 100g de sólido), sendo seco em estufa a 60°C durante 24h. Gouvêa^[16] et al. mostraram que este sólido possui a mesma fórmula química da patente proposta por Besso^[66], ou seja, Sn₂(C₆O₇H₄).H₂O. Além disso, indícios de ligações N-H provenientes da solução de amônia não são observados^[16].

3.1.3 Precursor líquido

A preparação do precursor líquido seguiu a seqüência mostrada no diagrama exposto na Figura 13:

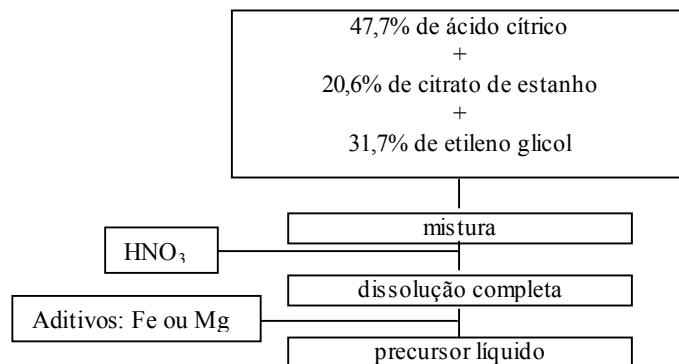


Figura 13 Diagrama de preparação do precursor líquido (porcentagens em massa).

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) [16]. 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 dos aditivos

Para a dopagem com ferro, foi utilizada uma solução aquosa de nitrato de ferro III Fe(NO₃)₃.9H₂O. Esta solução é introduzida diretamente na resina levemente aquecida a para se garantir a homogeneidade da distribuição do aditivo na resina. As concentrações escolhidas para dopagem foram 2%, 5% e 10% em mol.

A adição de magnésio foi realizada através de uma solução de MgO em meio ácido obtido a partir da solução aquosa de ácido cítrico. A introdução desta

solução foi realizada sob as mesmas condições que a dopagem com ferro, e as concentrações escolhidas foram 2%, 5% e 7 % em mol.

3.2 Ciclos de calcinação

O tratamento térmico da transformação do precursor líquido em pó é descrito na Figura 14:

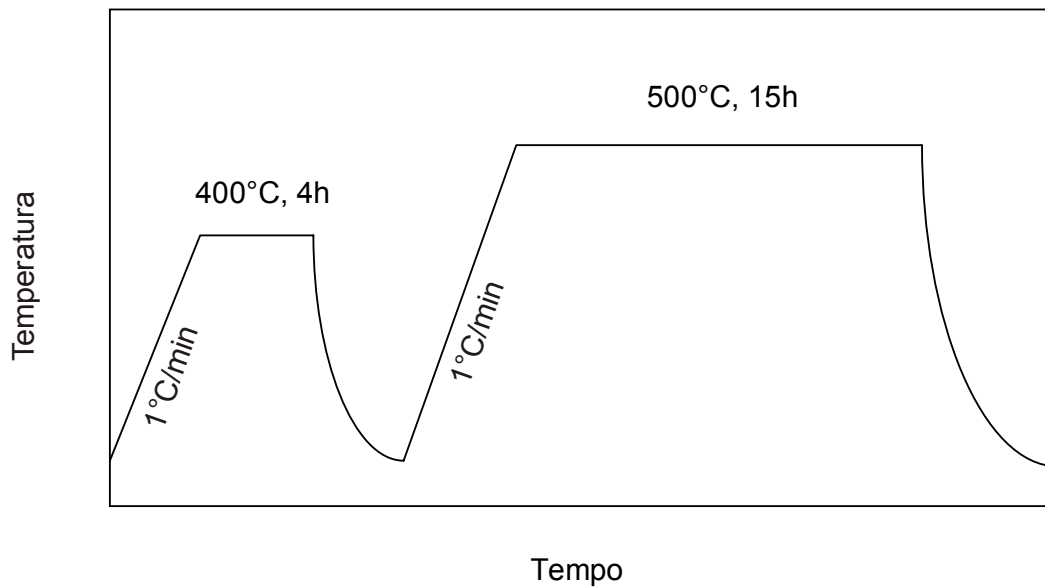


Figura 14 - Ciclos de tratamento térmico utilizados para a preparação dos pós de SnO₂.^[9]

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 Caracterização dos pós

3.3.1 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 $K\alpha$ do cobre ($\lambda=1,5404 \text{ \AA}$). As medidas foram feitas com passo de $0,02^\circ$ por segundo, no intervalo de $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$.

3.3.2 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 ($\sim 60 \text{ mTorr}$) 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 ^[67]. 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.

3.3.3 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 9.

$$D_{BET} = \frac{6}{\rho \cdot S_{BET}} \quad (10)$$

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 seguinte equação^[9]:

$$\rho_{TEO} = \frac{(1 - X_{aditivo}) \cdot M_{SnO_2} + \left(\frac{X_{aditivo}}{n} \right) \cdot M_{aditivo}}{V_m} \quad (11)$$

onde 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 e V_m é o volume molar, que sempre é considerado como igual ao do SnO_2 puro ($V_m = 21,67 \text{ cm}^3/\text{g}$). Isto será justificado mais tarde no texto.

3.3.4 Análise Química da superfície dos pós

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho é particularmente utilizada na identificação de grupos químicos orgânicos^[68]. Recentemente, esta tem sido utilizada no estudo de superfícies de pós^[69] e as 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 refletância 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 16 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)

3.4 Preparação das pastilhas

A conformação das pastilhas consistiu em prensagem uniaxial com pressão de 392 MPa de pressão (4 toneladas/cm²) sem qualquer ligante, porém com um pequeno volume de água aplicado diretamente no pó utilizando-se uma seringa. O molde metálico de prensagem foi lubrificado com uma solução de acetona em ácido esteárico (1 g/L). As dimensões médias dos discos utilizados para os estudos de sinterização foram de 6mm de diâmetro e de 2mm de espessura a verde.

3.5 Ciclos de queima (Fast Firing)

A técnica de sinterização a elevadas taxas de aquecimento e curtos espaços de tempo de tratamento térmico ou queima rápida como é comumente chamada, tem sido empregada com sucesso na obtenção de materiais altamente densos e com tamanhos reduzidos de grão, partindo-se de corpos conformados com pós submicrométricos ^[61].

O princípio desta técnica está no fato de que alguns materiais nanocristalinos^[70] apresentam o fenômeno de eliminação dos poros, e, conseqüente densificação em um curto espaço de tempo. Uma característica importante a ser observada no material a ser utilizado em sinterização rápida é sua resistência ao choque térmico. O SnO_2 comporta-se como um material condutor eletrônico a elevadas temperaturas o que garante uma rápida difusão

de calor no corpo de prova e possibilita o aquecimento e resfriamento em taxas muito elevadas^{[8], [61]}. Como o início da densificação do SnO₂ foi descrita como dependente da saturação da superfície por aditivos^[16], e a força motriz para a sinterização é a eliminação de superfície, uma amostra com área de superfície específica elevada e com a superfície saturada por um aditivo de sinterização pode apresentar densificação muito rapidamente.

Assim, a sinterabilidade das amostras à base de SnO₂ contendo aditivos foi avaliada realizando-se os ciclos de tratamento térmico em um forno tubular que permite o aquecimento rápido da amostra. A representação esquemática do sistema utilizado para as sinterizações é dada na Figura 15.

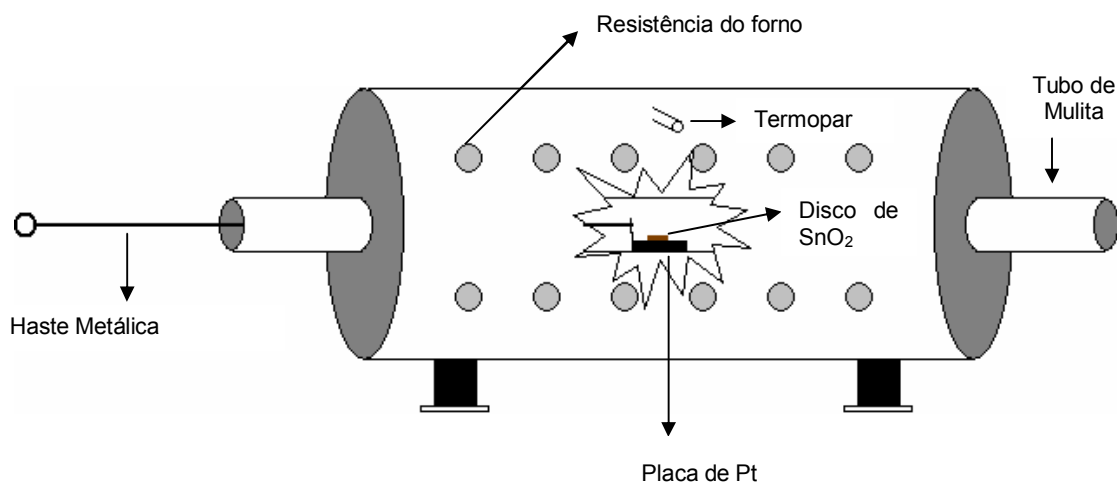


Figura 15 - Representação esquemática do sistema de sinterização

As amostras são colocadas sobre uma placa de platina para amenizar os efeitos de inércia térmica. Utilizando-se uma haste metálica, o conjunto é introduzido no forno previamente aquecido na temperatura de sinterização. Como o esquema do forno inclui um tubo cerâmico com as extremidades continuamente abertas, a introdução da amostra não causa variações de temperatura significativas. As amostras foram introduzidas lentamente na região de 500°C do forno, objetivando a eliminação de toda a água adsorvida no material. A cronometragem é iniciada quando a amostra atinge a região com temperatura estável, ou seja, na zona isotérmica do forno que é realizada em menos de três

segndos. Após a sinterização, a placa de platina contendo a amostra foi retirada imediatamente do forno e resfriados rapidamente. Todo o processo foi realizado ao ar.

3.6 Caracterização das amostras

3.6.1 Densidade volumétrica

O volume das amostras foi determinado através de medidas da altura, H , e diâmetro, ϕ , nos discos. Em cada amostra foram realizadas três medidas em diferentes posições a fim de minimizar o erro. O diâmetro médio e a espessura média foram utilizados para calcular a densidade ρ das pastilhas. Assumindo o formato cilíndrico das amostras, a densidade é calculada por:

$$\rho = \frac{4 \cdot m}{\pi \cdot \phi^2 \cdot H} \quad (12)$$

onde m é a massa da pastilha. Considerando a precisão das medidas de massa (realizadas em balança analítica) e dimensões (realizadas com micrômetro digital), o erro relativo, $\Delta\rho$ pode ser estimado como $\leq \pm 1,0\%$.

3.6.2 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura

As observações microestruturais das amostras de SnO_2 puro e contendo aditivos foram realizadas com um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Leica Cambridge, modelo Stereoscan 440, com tensão de aceleração de 10 ou 20 kV dependendo das condições técnicas da amostra, com distância de trabalho de 25mm. As amostras foram montadas diretamente em um porta-amostra metálico específico, e as imagens foram feitas na face previamente fraturada das pastilhas sem qualquer ataque térmico ou químico. A preparação das amostras consistiu em recobrimento de uma camada fina de uma mistura Pt-Au.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esta seção dedica-se à apresentação dos resultados obtidos para os pós de dióxido de estanho preparados pela rota química derivada de Pechini. Os aditivos utilizados foram o ferro e o magnésio.

A escolha do ferro enquanto aditivo ocorreu porque ele já foi utilizado anteriormente como agente densificante do SnO_2 [60], além disso, o Fe_2O_3 possui um grande intervalo de limite de solubilidade no óxido de estanho, chegando a 30% molar [71]. Este grande intervalo de limite de solubilidade pode estar relacionado em primeira instância à superfície, ou à formação de segunda fase. Assim espera-se que, se o comportamento do ferro for semelhante ao do manganês, ou seja, apresentando-se segregado na superfície dos grãos como uma monocamada, este fenômeno poderá ser detectado já com pequenas quantidades de ferro.

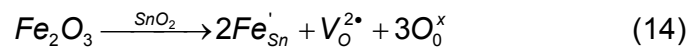
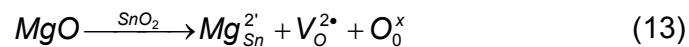
Para o magnésio, podemos justificar a escolha deste elemento enquanto aditivo em primeiro lugar devido às discrepâncias das características ácido-básicas de superfície em relação ao SnO_2 , o que viabiliza a identificação dos efeitos da segregação na superfície. Em segundo lugar, já se tentou utilizar o Mg como aditivo de sinterização, porém, com pouco sucesso [60]. Além disso, não há dúvidas quanto à valência do magnésio (2+), e uma vez que este aditivo pode aumentar o coeficiente de difusão do sistema, espera-se que o crescimento de partículas seja acentuado durante a preparação do pó e também durante a densificação do material.

A Tabela 2 mostra um resumo das características dos aditivos escolhidos e do SnO_2 . É 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 2 - Características dos íons envolvidos nos materiais utilizados

| Íon | Raio Iônico (Å) | Razão Cátion/Cátion | Razão Cátion/Anion | Eletronegatividade de Pauling | Massa atômica |
|------------------------|-----------------|---------------------|--------------------|-------------------------------|---------------|
| Mg²⁺ | 0,72 | 1,01 | 0,51 | 1,31 | 24,31 |
| Fe³⁺ | 0,64 | 0,93 | 0,54 | 1,83 | 55,85 |
| Sn⁴⁺ | 0,71 | 1,00 | 0,51 | 1,96 | 118,71 |
| O²⁻ | 1,4 | - | - | 3,44 | 16,00 |

É importante observar na Tabela 2 que embora os raios dos aditivos sejam próximos aos raios do estanho, as valências são diferentes. Em solução sólida, estes aditivos podem apresentar as seguintes reações de formação de defeitos:



Comparando-se os aditivos em termos das equações de formação de vacâncias, o Mg²⁺ forma o dobro de vacâncias de oxigênio em relação ao Fe³⁺. Assim, espera-se que em um sistema, cujo processo é controlado por difusão, a adição de magnésio seja mais efetiva no crescimento de partículas. É importante ressaltar que não há informações disponíveis na literatura quanto ao limite de solubilidade do Mg no estanho.

A Tabela 3 mostra alguns dados dos óxidos referentes aos íons citados na Tabela 2.

Tabela 3 - Características dos óxidos envolvidos^[30,72]

| Óxido | pH _{IEP} | ρ _t (g/cm ³) | Massa Molar (g) |
|------------------------------------|-------------------|-------------------------------------|-----------------|
| Fe₂O₃ | 8,3 | 5,25 | 215,55 |
| MgO | 12,5 | 3,60 | 40,30 |
| SnO₂ | 3,5 | 6,95 | 150,60 |

4.1 Caracterização dos Precursores

A caracterização das matérias-primas principais da fabricação do SnO_2 é necessária para se confirmar a ausência de possíveis contaminantes. A espectroscopia de infravermelho é uma excelente ferramenta para a identificação destes elementos, e 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. Para as análises do precursor líquido, a pastilha de KBr foi mergulhada e retirada rapidamente, obtendo-se um filme de resina na superfície da pastilha. Ambos foram levados à estufa antes de se proceder à análise.

4.1.1 Citrato de estanho

Abaixo é mostrado o espectro infravermelho típico do precipitado de citrato de estanho.

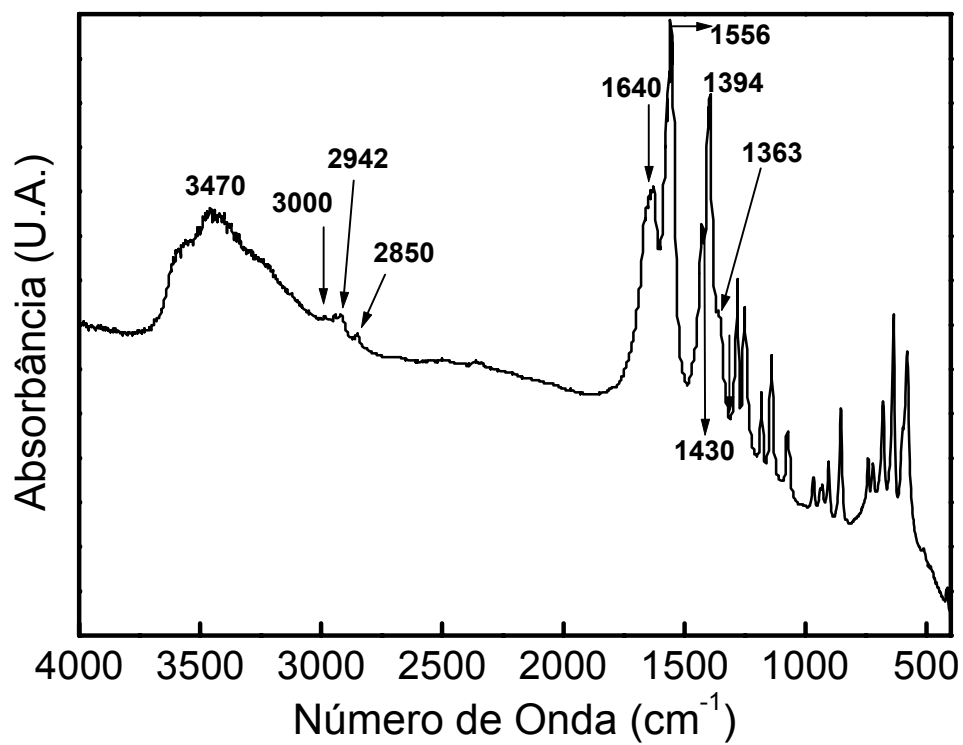


Figura 16 - Espectro FTIR do citrato de estanho precipitado a partir de uma solução aquosa de SnCl₄

Foi mostrado anteriormente que os carboxilatos de estanho apresentam estrutura polimérica ^[9]. Assim, são observadas bandas referentes às vibrações carbono-oxigênio no espectro acima apresentado. A Tabela 4 mostra as principais bandas encontradas neste espectro, e suas respectivas ligações ^[9].

Tabela 4 – Principais bandas encontradas no espectro FTIR do citrato de estanho.

| <i>Número de Onda (cm⁻¹)</i> | <i>Ligação correspondente</i> |
|---|--------------------------------|
| 3470 | O-H |
| 3000 2942 2850 | C-H _n |
| 1640 1556 | COO ⁻ (assimétrico) |
| 1430 1394 1363 | COO ⁻ (simétrico) |

É importante observar que as bandas referentes às ligações NH₄ ou cloretos nunca foram observadas (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 amônia em uma solução à base de SnCl₄, resíduos destes grupos poderiam estar presentes após a lavagem, o que fatalmente prejudicaria o óxido de estanho a ser obtido posteriormente.

4.1.2 Resina

Na Figura 17 é exibido o espectro do precursor líquido. As vibrações C-H apresentam-se intensificadas apresentando-se como uma banda na região de 2900 cm⁻¹. A banda em 1630 cm⁻¹, referente à vibração da ligação C=O, sugere a formação de um éster durante a preparação do precursor líquido.

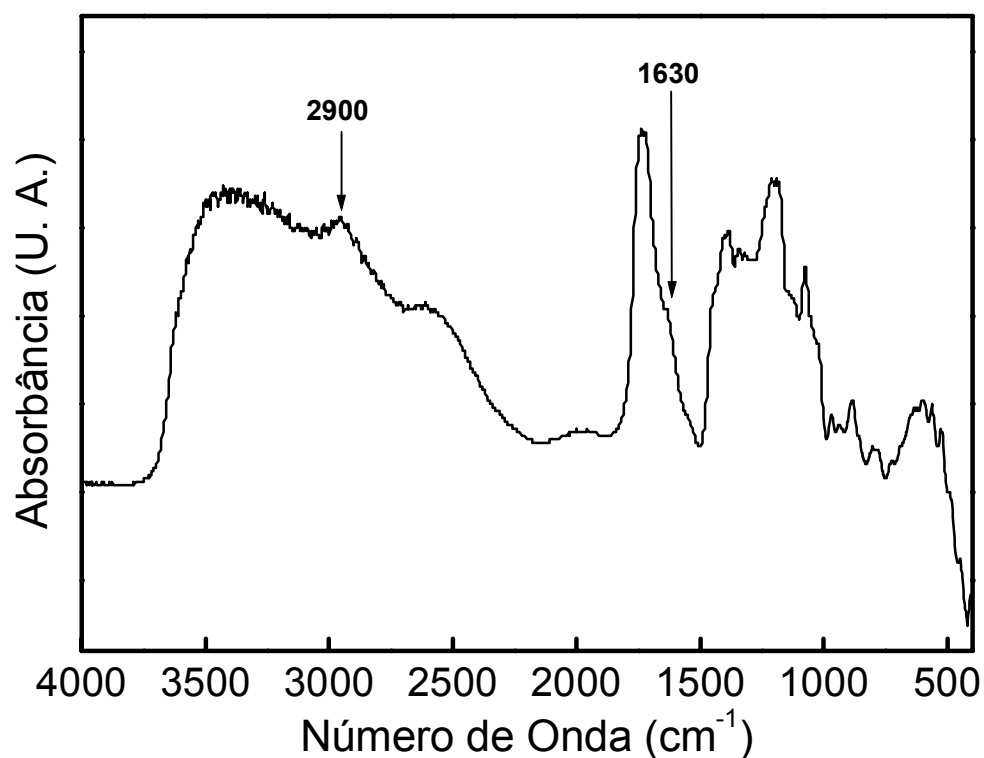


Figura 17 - Espectro FTIR do precursor líquido

Os resultados obtidos estão de acordo com a literatura ^[9, 16], confirmando inclusive, a reprodutibilidade do método de Pechini para a síntese de dióxido de estanho.

4.2 Caracterização dos pós

4.2.1 Área de superfície específica

As Tabelas 5 e 6 mostram os efeitos dos aditivos na área de superfície específica, e no tamanho de partículas do SnO₂ preparados através do método Pechini e calcinados a 500°C por 15 horas.

Tabela 5 - Área de superfície específica para SnO₂ contendo diferentes porcentagens molares de Fe. Todos os pós foram calcinados a 500°C durante 15 horas.

| Concentração de Aditivos (Fe) | Área de superfície específica (m²/g) | d_{BET} (nm) |
|--------------------------------------|--|-----------------------------|
| 0 | 32,1 | 26,9 |
| 2 | 38,1 | 23,0 |
| 5 | 47,0 | 19,2 |
| 10 | 62,0 | 15,2 |

Tabela 6- Área de superfície específica para SnO₂ contendo diferentes porcentagens molares de Mg. Todos os pós foram calcinados a 500°C durante 15 horas

| Concentração de Aditivos (Mg) | Área de superfície específica (m²/g) | d_{BET} (nm) |
|--------------------------------------|--|-----------------------------|
| 0 | 32,1 | 26,8 |
| 2 | 42,5 | 20,6 |
| 5 | 61,5 | 14,6 |
| 7 | 73,3 | 12,8 |

As medidas de BET mostram que os valores obtidos de área de superfície específica aumentam com a concentração de ambos os aditivos. Este efeito pode ser estudado considerando as possibilidades de incorporação dos aditivos no sistema, ou seja, a formação de uma segunda fase, solubilização dos aditivos na rede ou segregação na superfície. Estas hipóteses podem ser exploradas com medidas de difração de raios-X, sendo identificadas através de deslocamento ou surgimento de picos nos difratogramas obtidos.

A elevação mais acentuada da área de superfície específica para os pós contendo magnésio em relação ao ferro provavelmente pode estar relacionado com o fato de que, embora os raios iônicos do estanho (IV) e do magnésio (II) e do ferro (III) sejam bastante parecidos (com o magnésio apresentando-se 1% maior), o magnésio apresenta uma eletronegatividade 33 % menor que a do

estanho, enquanto o ferro (III) apresenta eletronegatividade um pouco mais próxima a do estanho, sendo apenas 6,6% menor. Então, a baixas temperaturas, as diferenças quanto ao caráter covalente da ligação devem ter alguma influência na segregação dos íons e no crescimento das partículas.

A forte influência do magnésio no acréscimo dos valores de área de superfície específica levou à escolha de uma concentração máxima de 7 % em mol de Mg. Testes preliminares utilizando-se SnO₂ contendo 7% em mol de Mg mostraram que a diferença nos valores de área de superfície específica era pouco significativa em relação aos pós contendo 10% em mol de Mg, indicando que os resultados obtidos para os pós a partir desta concentração tendem a ser constantes.

4.2.2 Composição química e análise de química de superfície

A avaliação experimental da presença dos aditivos também pode ser feita com medidas de difração de raios-X, espectroscopia de infravermelho (utilizando-se a técnica de refletância difusa), e através de medidas da mobilidade eletroforética.

4.2.2.1 Difração de Raios X

Os difratogramas dos pós sem e contendo aditivos são mostrados nas figuras 18 e 19.

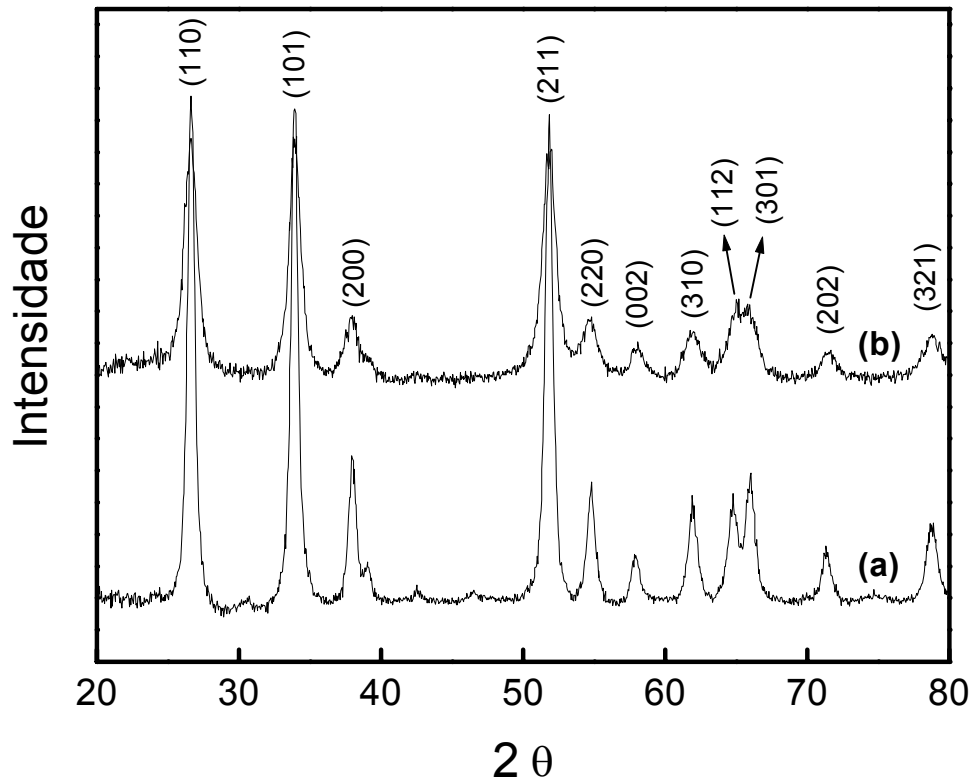


Figura 18 - DRX de (a) SnO_2 e (b) SnO_2 +10% mol Fe.

A Figura 18 mostra que somente a fase tetragonal do SnO_2 esta formada, mesmo na concentração de 10% em mol de Fe. Além disso, não há indícios da formação de uma fase secundária de ferro.

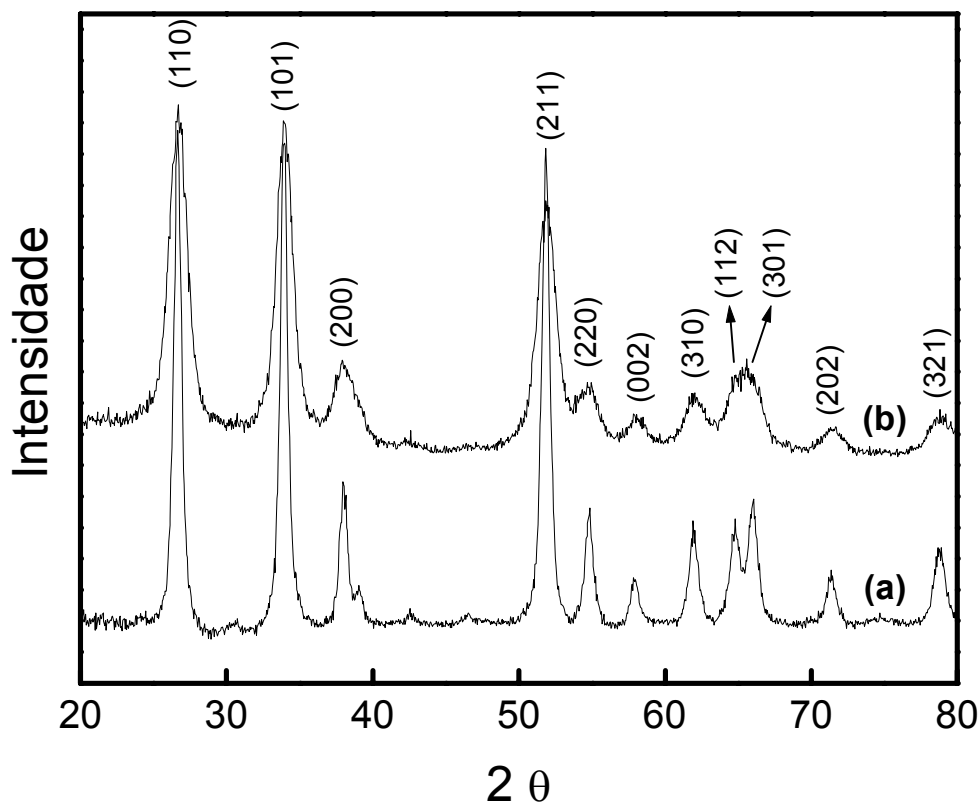


Figura 19 - DRX de (a) SnO_2 e (b) SnO_2 +7% mol Mg.

O mesmo comportamento observado para a utilização de Fe enquanto aditivo é exibido pelo Mg na Figura 19, ou seja, não há formação de segunda fase mesmo para a adição de 7% em mol de Mg.

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^[20]. Além disso, não são observados deslocamentos significativos nos picos dos difratogramas dos pós contendo aditivos. 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,

adotaremos 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, a hipótese de que os aditivos apresentam-se segregados na superfície é adequada. Assim, é plausível proceder com análises do comportamento da química de superfície destes pós.

4.2.2.2 Espectroscopia de Infravermelho

A segregação de íons na superfície sugere que estas podem mudar a distribuição eletrônica dos grupos químicos superficiais. Estas modificações superficiais 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 nas Figuras 20, 21, 22 e 23.

Para efeito comparativo, os espectros DRIFT foram feitos em ambos: nos pós logo após a calcinação, e nos pós processados em moinho de bolas por 16 horas. Os espectros não apresentaram mudanças nos grupos químicos adsorvidos na superfície, mostrando que a moagem não implica no surgimento de novos planos superficiais devido à quebra dos aglomerados.

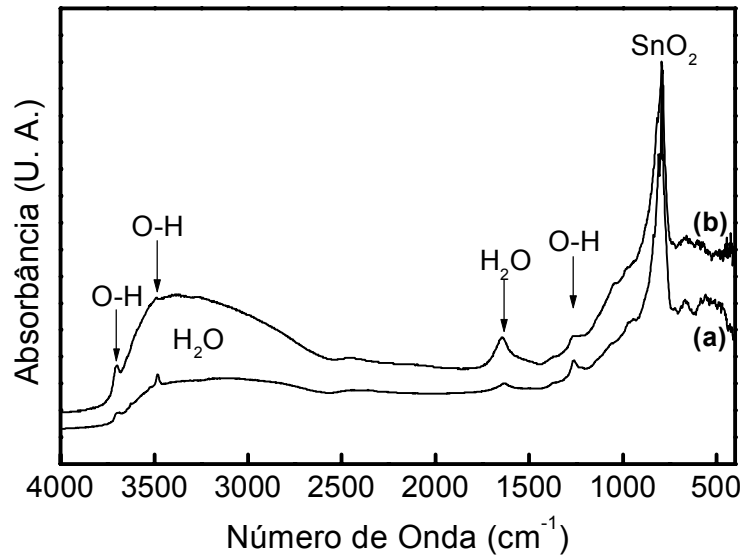


Figura 20 - Espectro DRIFT de (a) SnO₂ puro, e (b) SnO₂+10% mol Fe

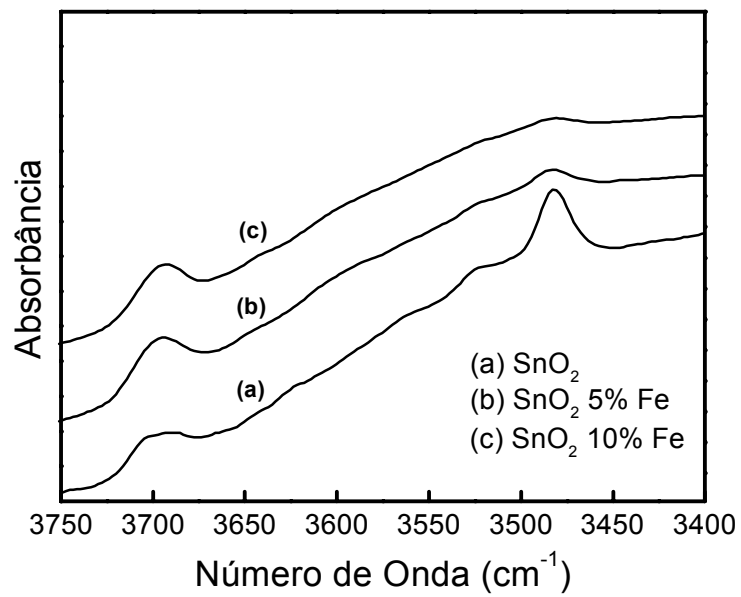


Figura 21 - Região das hidroxilas referente ao espectro DRIFT de (a) SnO₂ puro, (b) SnO₂+5%mol de Fe e (c) SnO₂+10% mol Fe

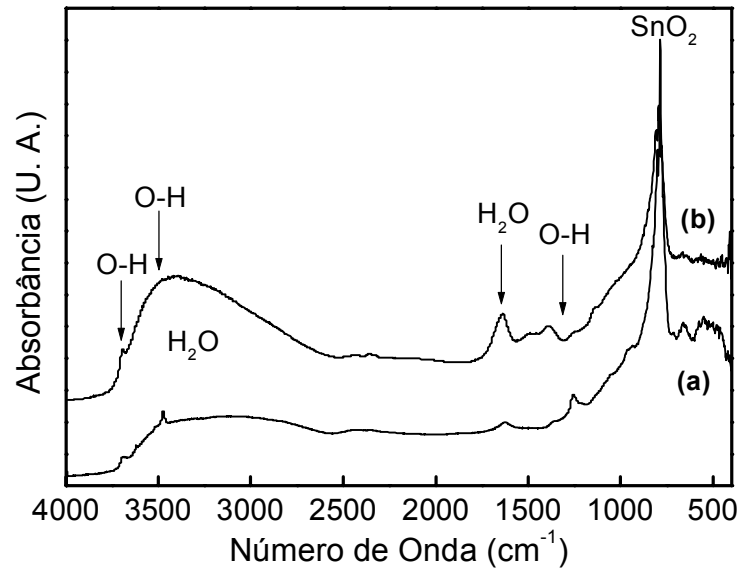


Figura 22- Espectro DRIFT de (a) SnO₂ puro, e (b) SnO₂+7% mol Mg

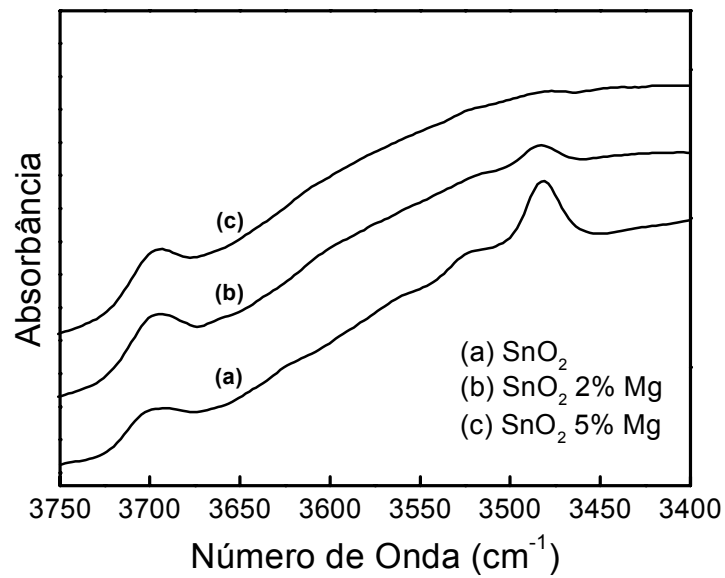


Figura 23 - Região das hidroxilas referente ao espectro DRIFT de (a) SnO₂ puro, (b) SnO₂+2% mol de Mg e (c) SnO₂+5% mol Mg.

Com o aumento da concentração de aditivos, podemos 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 figuras 20 e 22. 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 em 1630 cm^{-1} . Esta área foi representada em função dos valores de área de superfície específicas referentes aos teores de cada aditivo (Tabela 6 e Tabela 5), para ambos, Fe e Mg, exibindo a proporcionalidade do efeito.

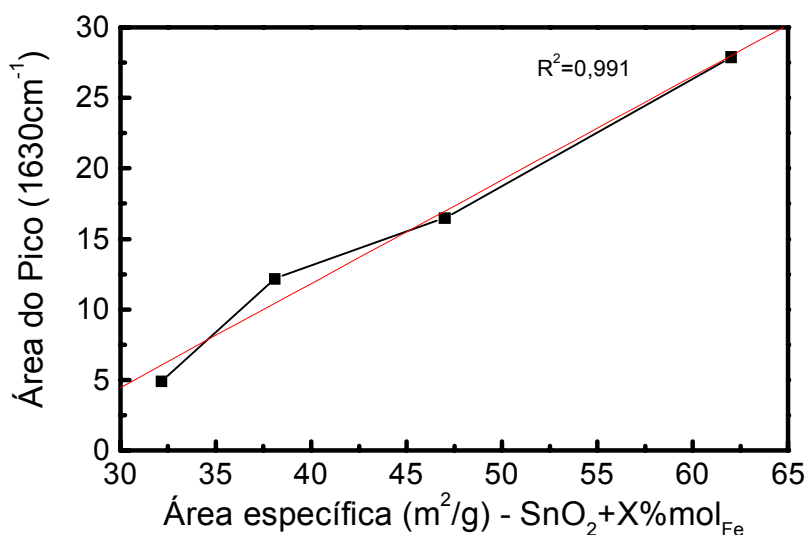


Figura 24 - Área da banda de H₂O a 1630 cm^{-1} em função da área específica dos pós contendo diferentes concentrações de Fe, calcinados a 500°C durante 15 horas

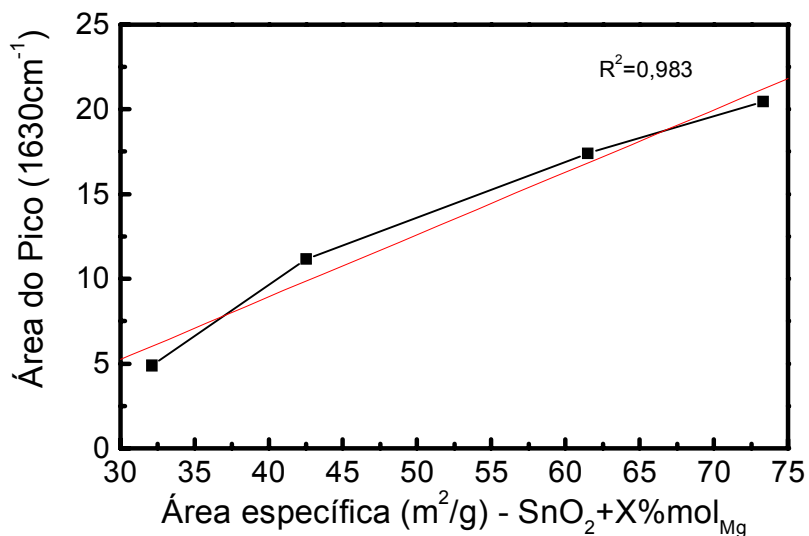


Figura 25 - Área da banda de H₂O a 1630 cm⁻¹ em função da área de superfície específica dos pós contendo diferentes concentrações de Mg, calcinados a 500°C durante 15 horas

Paralelo a este efeito, com o aumento do teor de aditivos, podemos 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^{[73], [25]}, e indica que os íons ferro ou o magnésio alteram o caráter químico da superfície dos pós analisados. O espectro DRIFT dos óxidos MgO e Fe₂O₃ são mostrados na Figura 26. Um pico de alta intensidade em 3700 cm⁻¹ pode ser observado para ambos os pós, no entanto, ele é muito mais intenso para o MgO. Ao mesmo tempo, a banda em 3480 cm⁻¹ não é observada. Estes espectros concordam com a evolução das hidroxilas observadas nas figuras 21 e 23, indicando que podemos assumir uma mudança na composição química da superfície dos pós de SnO₂ contendo aditivos que tendem a se comportar como a superfície dos óxidos referentes aos cátions adicionados.

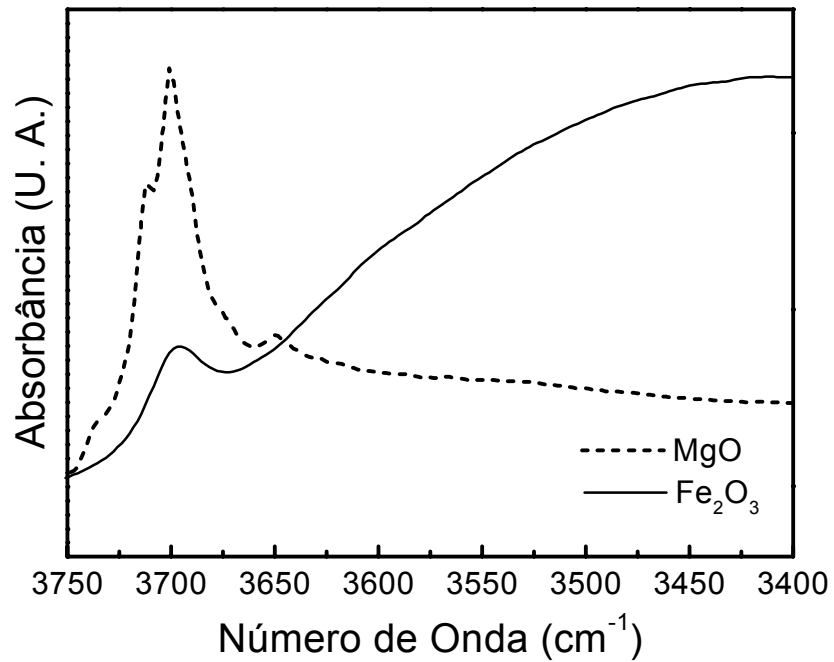


Figura 26 - Espectro DRIFT de MgO e Fe₂O₃ preparados por Pechini e calcinados por 15 h a 500°C

4.2.2.3 Mobilidade eletrocinética

A modificação superficial da superfície devido à segregação dos íons pode ser observada também nas propriedades macroscópicas dos pós, como é mostrada nas figuras 27 e 28.

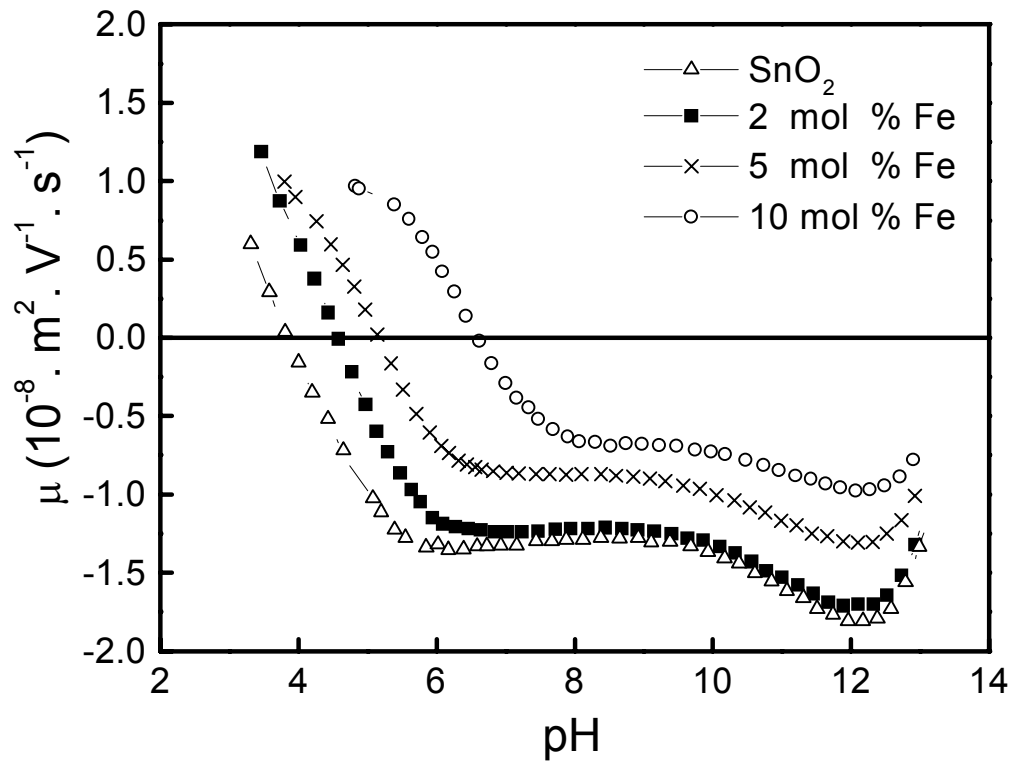


Figura 27 - Mobilidade eletrocinética vs. pH para pós contendo diferentes concentrações de Fe.

Tabela 7 - Pontos isoeletricos dos pós à base de SnO_2 contendo diferentes concentrações de Fe.

| Concentração de Fe | Ponto Isoelétrico (IEP) |
|--------------------|-------------------------|
| 0% | 3,8 |
| 2% | 4,6 |
| 5% | 5,2 |
| 10% | 6,6 |

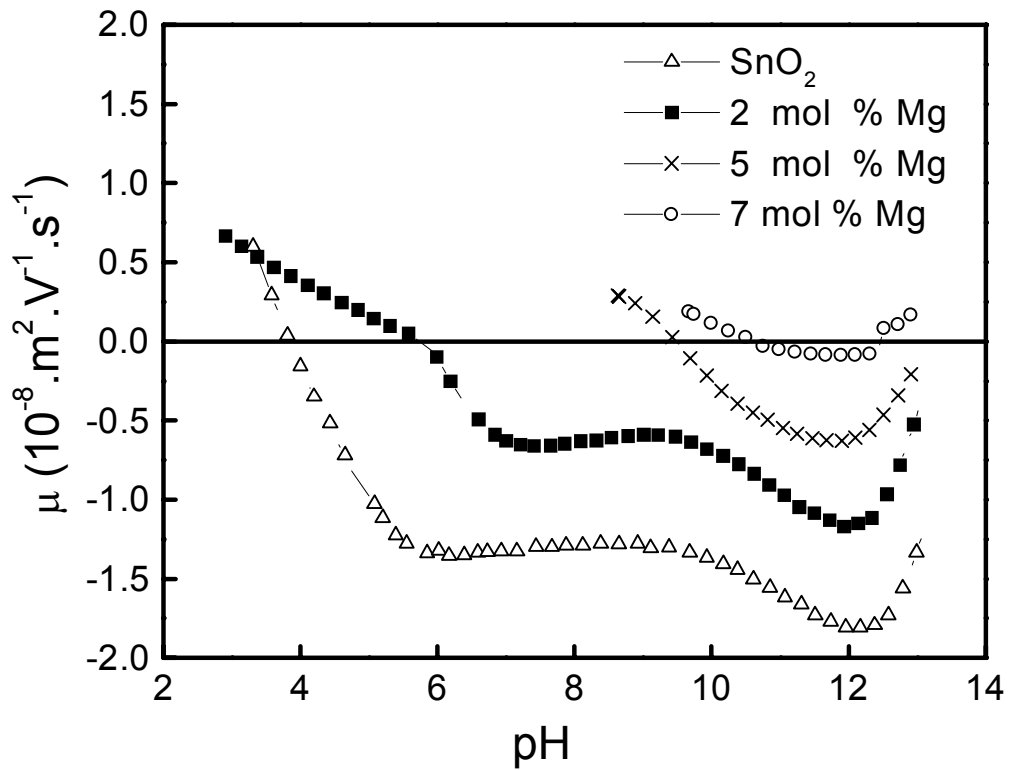


Figura 28 - Mobilidade eletrocinética versus pH para pós contendo diferentes concentrações de Mg.

Tabela 8 - 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. Este comportamento é apresentado por ambos os aditivos e os valores de pH dos pontos isoelétricos estão compilados na Tabela 7 e na Tabela 8.

O ponto isoelétrico do Mg foi reportado em torno de 12,5^[30], 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)^[33],^[36] 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. Quando Mg ou Fe 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.

A presença de ambos, Fe e Mg na superfície do SnO₂ aumenta a intensidade da banda em 3700 cm⁻¹ como observado no espectro DRIFT, e, portanto, espera-se que a superfície apresente uma elevação em sua alcalinidade. A superfície do óxido de ferro também possui uma característica básica, no entanto, não tão forte quanto a do MgO, que é mostrada pelo valor ponto isoelétrico – 8,3^[72].

É interessante observar também que nas figuras 27 e 28, 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 (figuras 20, 21, 22 e 23). Esta hipótese é

reforçada quando a titulação é feita para pós com maiores concentrações de Fe ou Mg, onde a inflexão é suavizada e até eliminada, como é o caso da adição de 10 % de Fe ou de 7% de Mg. Além disso, a banda do espectro DRIFT em 3480 cm^{-1} pode ser negligenciada e assim, podemos concluir que apenas um tipo de grupo hidroxilas está agindo no sistema.

4.3 O papel da segregação na superfície no crescimento de partículas

A segregação na superfície pode alterar as relações entre alguns fatores que interferem no tamanho de partícula durante o tratamento térmico. O tamanho de partícula durante a cristalização com temperatura constante, pode ser descrito^[19] em termos da equação 15:

$$d^n - d_o^n = \frac{D \cdot \gamma}{T} k \cdot t, \text{ onde } k = \frac{3c_o M}{4\rho R} \quad (14)$$

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).

Esta dependência do 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, e a razão em que este equilíbrio será atingido, dependerá do fator n .

Para se estudar a influência de qualquer variável no tamanho de partícula da equação 15, 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^[8] e corresponde a 15 h.

A introdução de aditivos neste sistema de crescimento de partículas pode influenciar basicamente 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 e vice-versa. No entanto, era esperado que o magnésio favorecesse a difusão do sistema mais que o ferro, uma vez que um aditivo com valência 2+ gera duas vezes mais vacâncias de oxigênio que outro com valência 3+, então, a adição de Fe ou Mg não deve estar provocando a diminuição do coeficiente de difusão, sendo razoável supor que de acordo com a equação 15, 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 localizados na região da superfície dos nanocristais^[21]. 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 ^[19]. Então, pode-se sugerir que a diminuição da energia de superfície pode ser resultado da segregação dos íons na superfície.

Como a energia de superfície pode ser controlada e se a energia de superfície estava sendo reduzida enquanto a energia da rede cristalina permanecia constante, o tamanho de partícula de equilíbrio tende a ser menor, objetivando diminuir a razão entre a energia em “excesso” do interior dos grãos e a energia de superfície.

Portanto, variando-se a concentração de aditivos, a migração deve promover uma redução da energia de superfície em diferentes níveis e, por consequência, 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.

4.3.1 Influência da temperatura de calcinação na área de superfície específica.

Os pós foram calcinados a temperaturas de 500, 600 e 700 °C durante 15h. As áreas de superfície específicas foram medidas gerando as isotermas exibidas na figura 29.

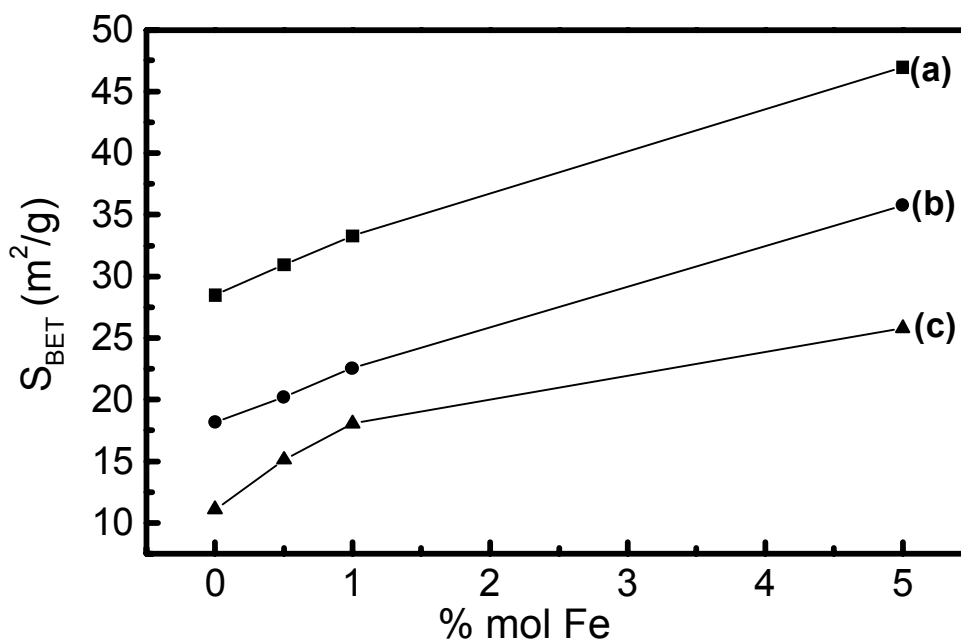


Figura 29 - Evolução da área de superfície específica dos pós de SnO₂ contendo diferentes concentrações de Fe em calcinados a (a) 500°C, (b) 600°C e (c) 700°C.

O aumento da área de superfície específica é observado com o aumento da porcentagem molar de Fe para todas as temperaturas de calcinação estudadas. Estas observações concordam com a suposição de que a presença de cátions na superfície dos pós pode minimizar a energia superficial, com a elevação da área de superfície específica ocorrendo de modo proporcional mesmo a 700 °C, o que ainda indica baixa solubilidade destes cátions na rede cristalina a baixas temperaturas.

Comportamento similar já foi observado para pós contendo manganês ^[17], onde este efeito foi relacionado à mudança da concentração de vacâncias de

oxigênio. Entretanto, já foi reportado através de medidas de EPR que a valência do Mn é igual a $2+^{[74]}$ enquanto para o Fe é $3+^{[75]}$. O cátion magnésio não apresenta número de oxidação variável, então, este aditivo irá segregar com valência +2 na superfície. Então, pode-se assumir que a estabilização da superfície é em virtude da presença do cátion na superfície e não da variação da concentração de vacâncias de oxigênio.

Gouvêa^[9] demonstrou que o início da densificação do SnO_2 é unicamente dependente da saturação da superfície por Mn^{2+} . Através das análises anteriores foi possível mostrar que a superfície do SnO_2 contendo 10% em mol de Fe ou 7 % em mol de Mg apresentam-se próximas à saturação, visto os valores de pH correspondentes aos pontos isoelétricos obtidos. Desta forma, a sinterização do material com alta área de superfície específica, e com a superfície saturada pelo aditivo, deve ocorrer na mesma proporção em que a amostra é aquecida, apresentando densificação.

Tendo analisado e confirmado a presença dos cátions na superfície, podemos avaliar o comportamento destes materiais durante a sinterização. O objetivo é se conseguir materiais com densidade relativa >95% em curtos espaços de tempo, considerando que a superfície pode desempenhar um papel determinante na densificação das amostras contendo aditivos.

4.4 Sinterização

Pastilhas com pequeno diâmetro e altura foram prensadas uniaxialmente e submetidas a tratamentos térmicos em diferentes ciclos de temperaturas para se avaliar o comportamento dos pós durante a sinterização.

O objetivo do primeiro ciclo é analisar as condições normalmente utilizadas quando se obtém cerâmicas densas à base de SnO_2 , ou seja, aquecimento a 1200°C durante 4 horas com taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

O segundo ciclo baseia-se na idéia de que a saturação da superfície pelo aditivo é que determina a densificação do material ^[9], podendo ocorrer no logo no início do tratamento térmico. As sinterizações foram realizadas com altas taxas de aquecimento (fast firing), observando-se a cinética de densificação das amostras.

4.4.1 Caracterização

4.4.1.1 Densidade volumétrica

A Tabela 9 compila os valores das densidades normalizadas (ρ/ρ_t) obtidas para pastilhas de óxido de estanho com e sem aditivos, a verde e sinterizadas durante 4 horas a 1200°C .

Tabela 9 - Densidades obtidas para pastilhas à base de SnO_2 contendo diferentes concentrações de Fe e Mg.

| Amostra SnO_2 | Verde (ρ/ρ_t) % | 4 horas (ρ/ρ_t) % |
|------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| puro | 46,1 | 51,7 |
| 2% Fe | 47,0 | 91,7 |
| 5% Fe | 46,2 | 91,6 |
| 10% Fe | 47,5 | 95,6 |
| 2% Mg | 45,6 | 93,3 |
| 5% Mg | 46,3 | 95,2 |
| 7% Mg | 45,0 | 96,4 |

Conforme já foi dito, o SnO₂ apresenta como característica principal a ausência de densificação, que durante o processo de sinterização, corresponderia predominantemente a mecanismos de evaporação-condensação ou difusão superficial, como descrito por Kingery e Berg ^[54]. Atendendo a esta característica, nossas amostras de SnO₂ puro apresentaram uma retração volumétrica muito pouco significativa. Esta retração pode ser associada com um rearranjo das partículas estabelecendo contatos interparticulares nas regiões mais energéticas da superfície, como descrito pelos modelos de estágio inicial da sinterização.

Podemos observar que para as amostras de SnO₂ contendo aditivos, ocorre densificação após 4 horas de tratamento térmico. As amostras contendo 10% em mol de Fe ou 7 % de Mg chegaram a apresentar mais de 95% da densidade teórica estimada, com leves discrepâncias em relação às amostras com menor concentração de aditivos.

Este comportamento densificante corresponderia a mecanismos de difusão na rede cristalina ou difusão no contorno de grão. No entanto, conforme já justificamos anteriormente, a localização mais provável dos aditivos é segregado na superfície dos grãos, e assim, não se espera que eles alterem a configuração estrutural dos cristais do material, a ponto de favorecer a difusão das vacâncias. Portanto, a densificação do SnO₂ contendo aditivos não pode ser explicada baseando-se apenas nas considerações difusionais.

4.4.1.2 Microestrutura

As micrografias destes materiais são mostradas nas Figuras 30 e 31. É notável a porosidade remanescente nas amostras contendo Mg como aditivo, o que não é surpreendente, uma vez que a densidade teórica foi estimada. No entanto, observamos também grãos maiores tanto quanto maiores são as concentrações de aditivos. No caso do Fe, tanto a porosidade remanescente quanto o tamanho de grãos não pôde ser visualizado apenas com análises de fratura sem qualquer polimento ou ataque térmico.

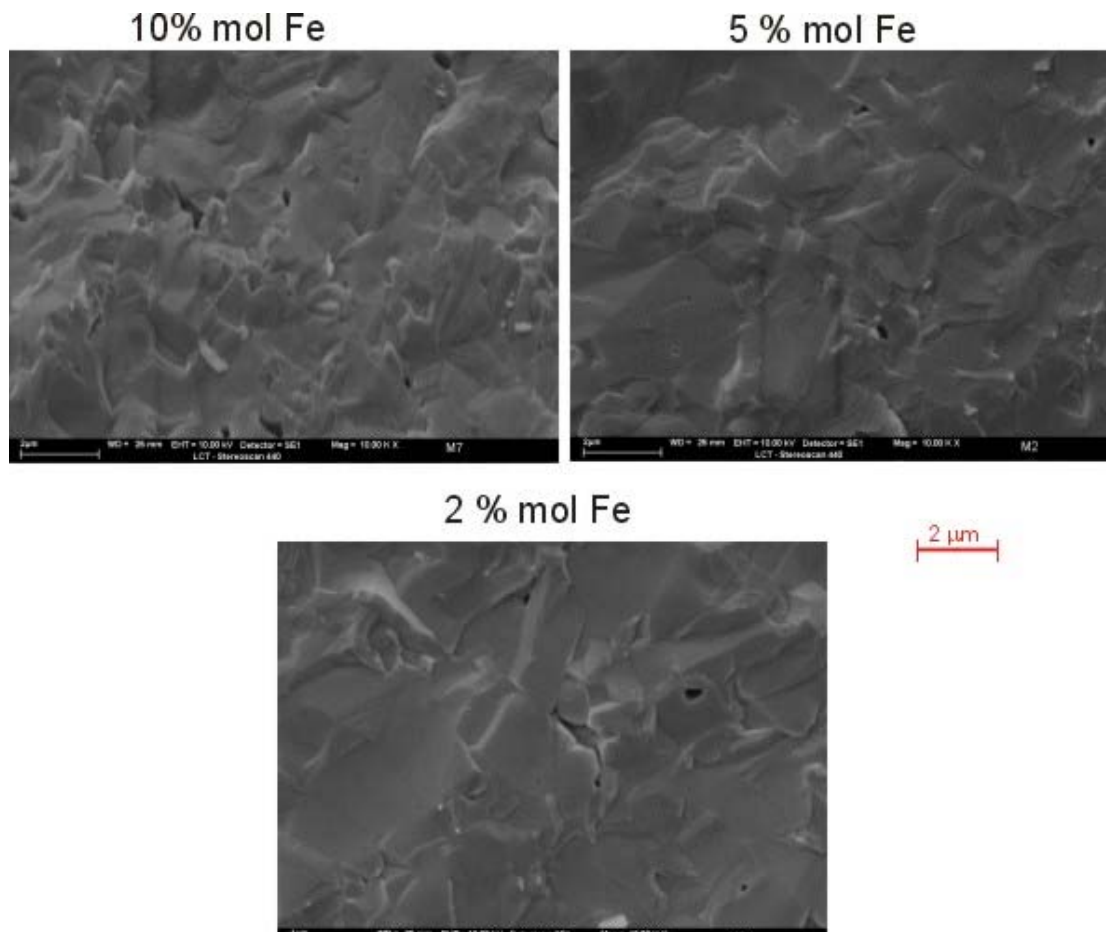


Figura 30 - Observações microestruturais feitas por MEV das pastilhas sinterizadas à base de SnO₂ contendo diferentes teores de Fe. A sinterização foi feita 1200°C durante 4 horas.

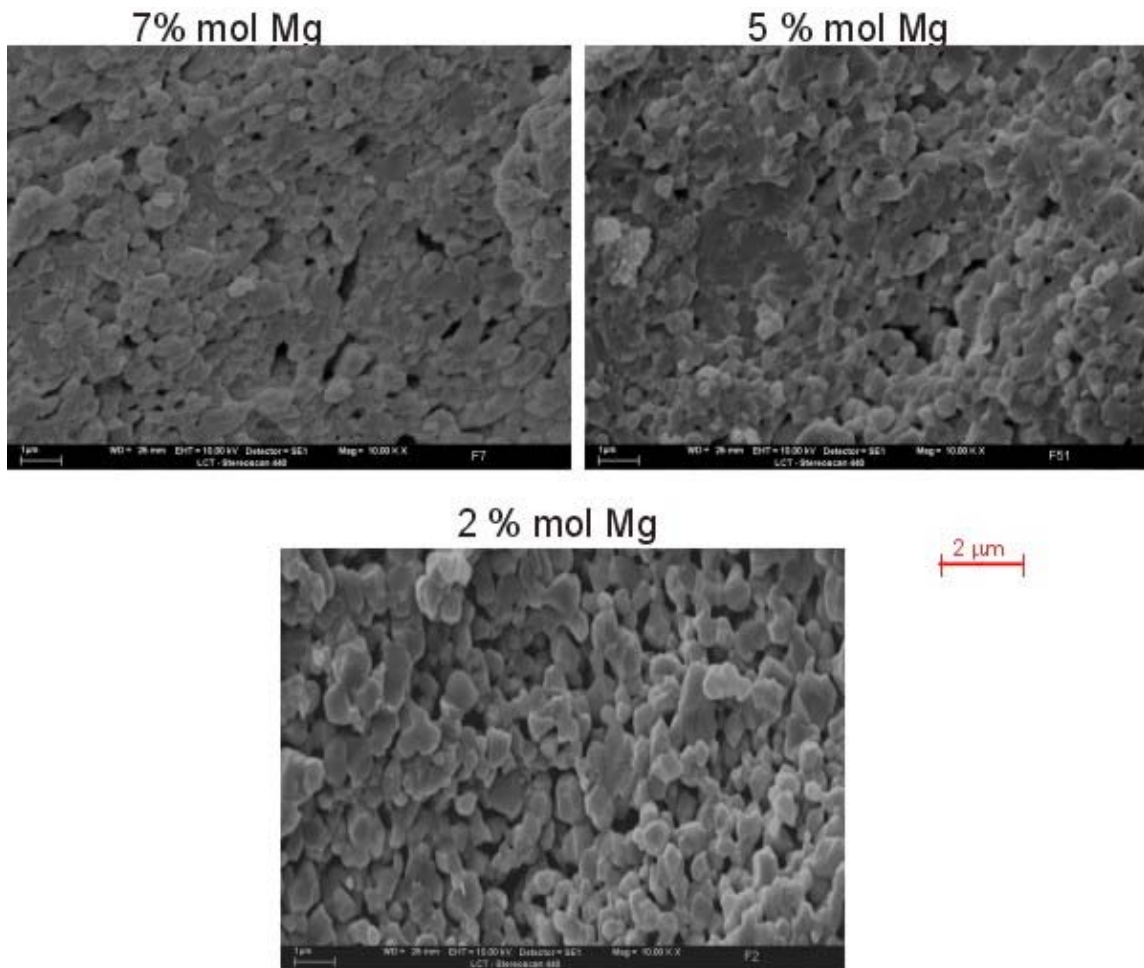


Figura 31 - Observações microestruturais feitas por MEV das pastilhas sinterizadas à base de SnO₂ contendo diferentes porcentagens molares de Mg. A sinterização foi feita 1200°C durante 4 horas.

4.4.2 Sinterização Rápida de SnO₂ + Fe.

Para avaliar-se a sinterabilidade dos compactados pós à uma mesma temperatura, é construído um gráfico da densidade relativa, ρ/ρ_t em função do tempo em segundos. ρ_t é obtido através da equação 10, com V_m igual ao do SnO₂ puro (21,67cm³/g).

A isoterma na Figura 32 mostra a sinterização do SnO₂ contendo 2, 5 e 10% em mol de Fe sinterizadas com aquecimento rápido ($dT/dt > 100^\circ\text{C} / \text{s}$).

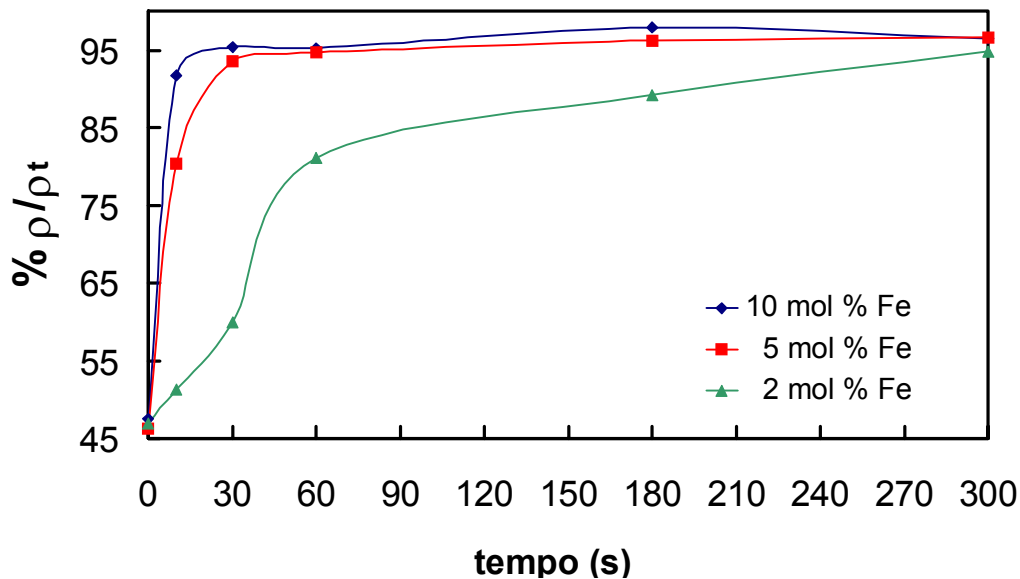


Figura 32 - Isotermas de sinterização de pastilhas à base de SnO₂ contendo diferentes concentrações de Fe e sinterizadas a 1200°C em altas taxas de aquecimento.

Semelhante ao sistema SnO₂+Mn, a densificação do SnO₂ contendo aditivos é um processo que ocorre de forma muito rápida, e para o nosso caso, acontece logo nos primeiros segundos do tratamento térmico. No caso da adição de 10% em mol de Fe, apenas 10 s são suficientes para a eliminação de quase 45% do volume de poros, chegando a 50% em 30 s de tratamento térmico. Para a adição de 5% em mol de Fe, o processo ocorre em uma taxa um pouco menor, no entanto, em 30 segundos de tratamento térmico, restam aproximadamente 8 % de porosidade.

Um comportamento interessante é observado para o caso da adição de 2 % em mol de Fe. A sinterização desta amostra parece apresentar uma taxa de densificação diferenciada nos 30 primeiros segundos em relação às outras amostras com maiores concentrações de aditivo. Esta apresenta densificação mais pronunciada a partir do primeiro minuto da sinterização, tendendo a uma continuada eliminação de poros, apresentando após 300 segundos de sinterização uma porosidade semelhante às outras amostras.

Para as amostras contendo 5 e 10% em mol de Fe, a superfície apresenta-se muito próxima da condição de saturação^[9]. Contudo as amostras contendo 2%

em mol de Fe, para alcançar a condição de saturação deve haver um crescimento inicial das partículas. Considerando que todo o aditivo permanece segregado na superfície do pó, a concentração crítica deve ser alcançada após alguns segundos e a partir deste ponto a densificação passa a ser cada vez mais intensa se aproximando das amostras contendo 5 e 10% de aditivo.

4.4.2.1 Microestrutura

Após serem submetidas ao processo de queima rápida, as pastilhas foram caracterizadas quanto à sua microestrutura através da microscopia eletrônica de varredura. Para efeito comparativo, a disposição das micrografias envolve a evolução da microestrutura em função do tempo de tratamento térmico nas amostras contendo a mesma concentração e tipo de aditivo.

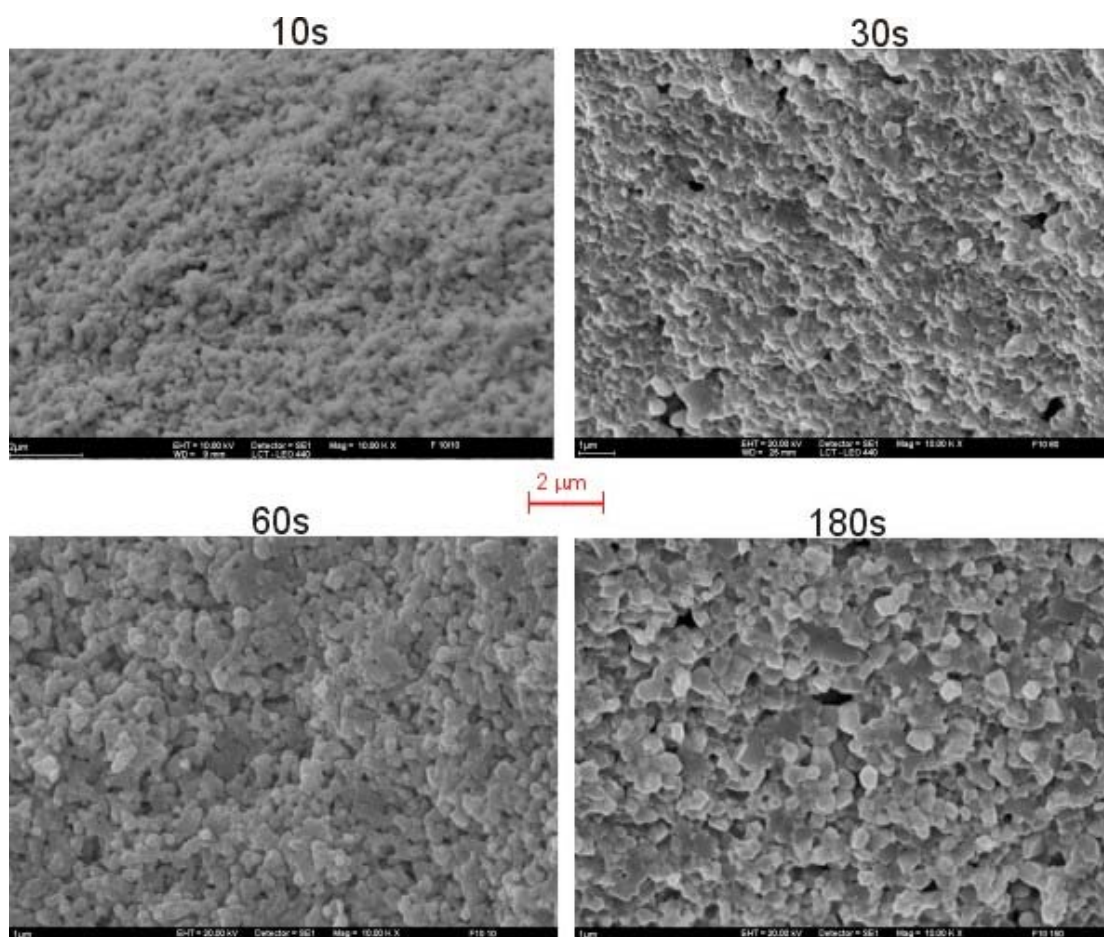


Figura 33 - Observações microestruturais feitas por MEV das pastilhas sinterizadas à base de SnO₂, contendo 10% em mol de Fe durante 10, 30, 60 e 180 s a 1200 °C.

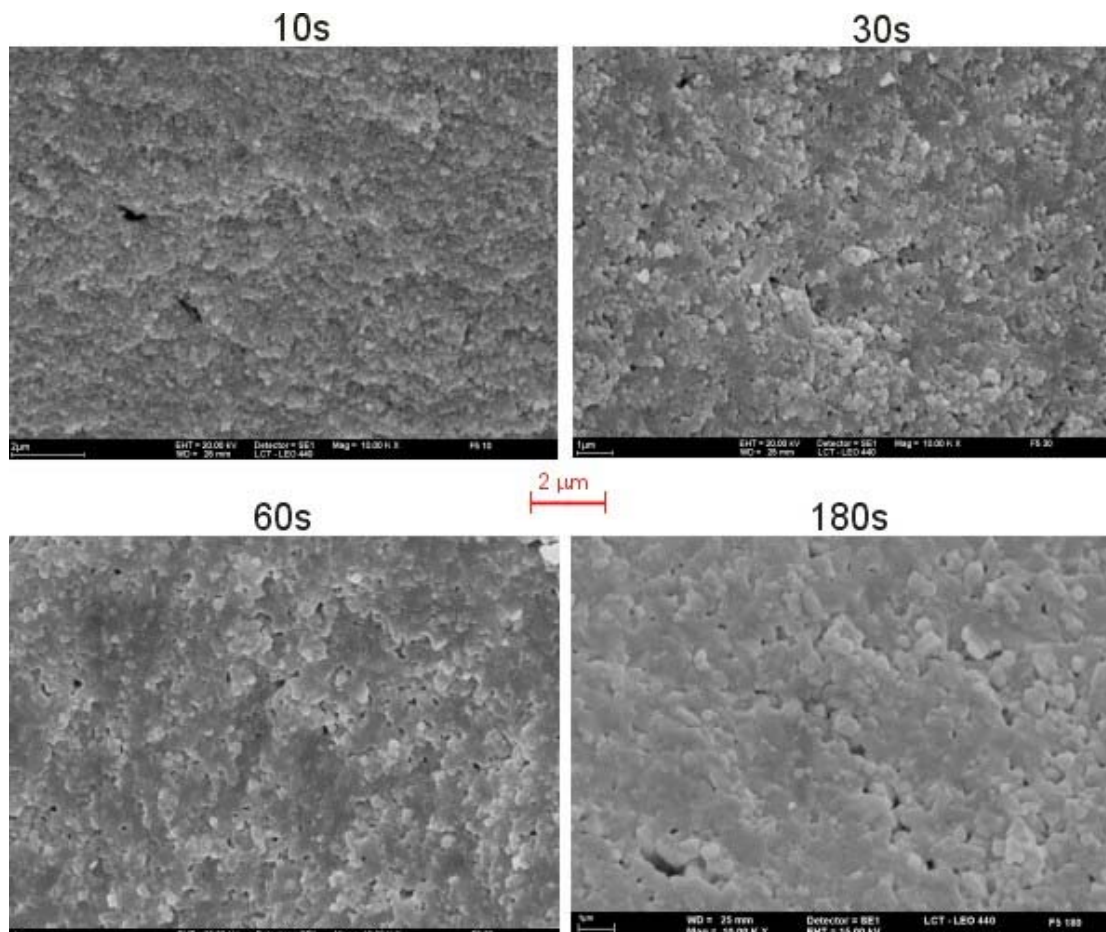


Figura 34 - Observações microestruturais feitas por MEV das pastilhas sinterizadas à base de SnO_2 , contendo 5% em mol de Fe durante 10, 30, 60 e 180 s a 1200 °C.

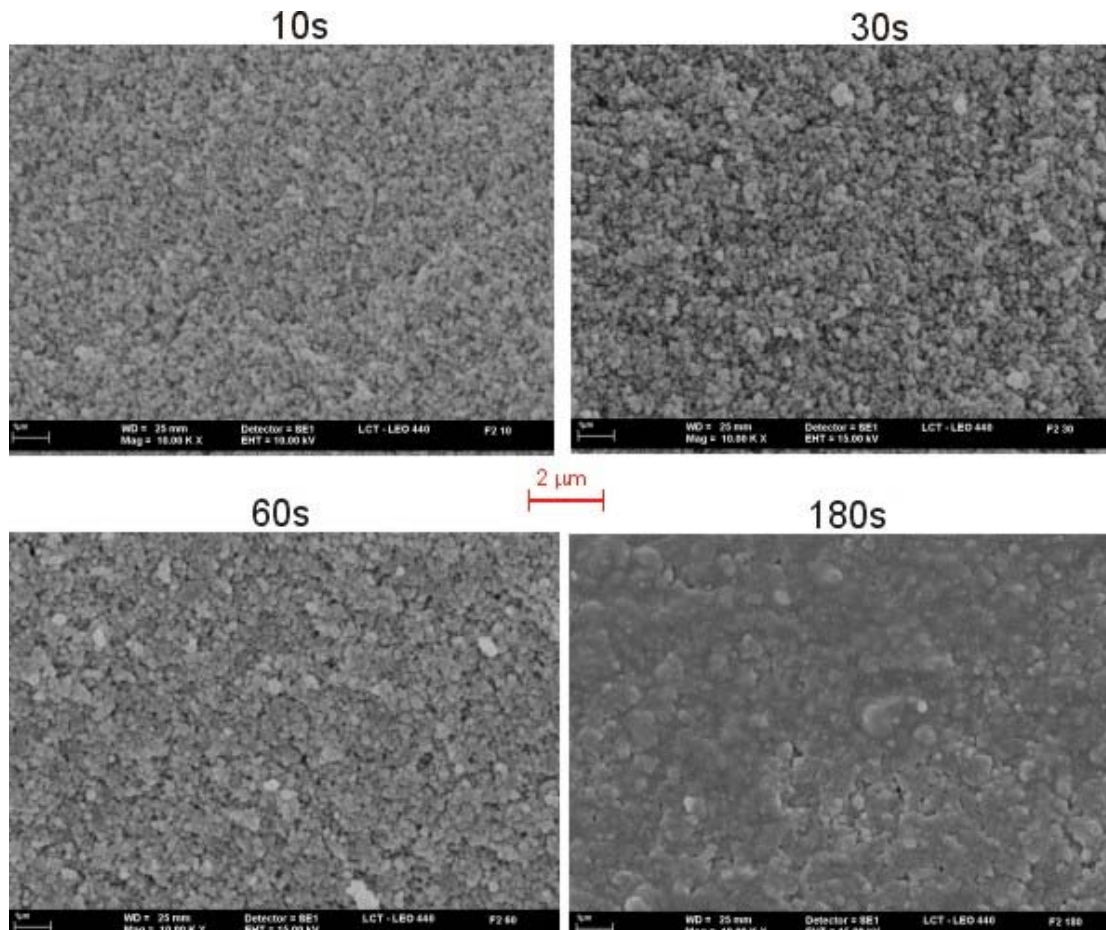


Figura 35 - Observações microestruturais feitas por MEV das pastilhas sinterizadas à base de SnO_2 , contendo 2% em mol de Fe durante 10, 30, 60 e 180 segundos a 1200°C .

É possível acompanhar a eliminação de porosidade pelas micrografias na isoterma de sinterização. Na isoterma das amostras que contém 10% em mol de Fe, é notável que com 10 segundos de sinterização, as amostras apresentem em torno de 91% da densidade teórica, tendo sofrido um acréscimo de, aparentemente, 90 vezes do seu tamanho original calculado por D_{BET} , mostrando que crescimento de grãos e densificação neste sistema ocorre de forma congruente, diferentemente dos modelos tradicionais de sinterização, que sugerem que o crescimento de grãos no estágio inicial da sinterização evita a densificação.

A adição de Fe nesta concentração promove densificação com *crescimento de grãos*, comparando-se com as amostras com 5 e 2 % em mol com o mesmo

tempo de tratamento térmico, onde a densificação parece ser acompanhada por *coalescência dos grãos*.

A diferente taxa de densificação observada nas amostras contendo 2% em mol de Fe é acompanhado também pela microestrutura, onde a coalescência dos grãos ocorre mais acentuadamente após 180 segundos de tratamento térmico.

4.4.3 Sinterização Rápida de $\text{SnO}_2 + \text{Mg}$

As isoterma na Figura 36 mostra a sinterização do SnO_2 contendo 2, 5 e 7% em mol de Mg e sinterizadas com aquecimento rápido ($dT/dt > 100^\circ\text{C/s}$).

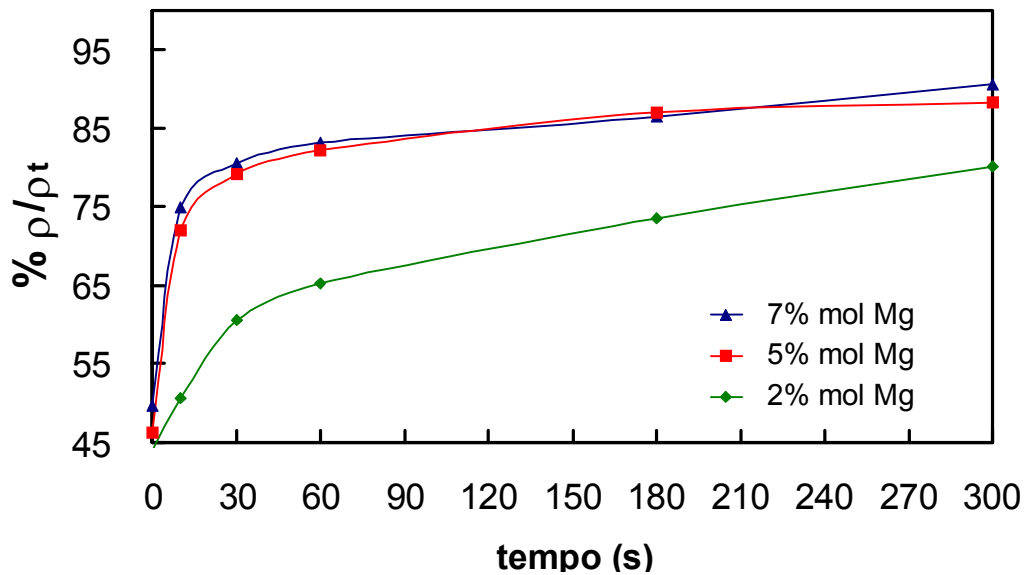


Figura 36 - Isotermas de sinterização de pastilhas à base de SnO_2 contendo diferentes concentrações de Mg e sinterizadas a 1200°C com altas taxas de aquecimento.

Semelhantes às amostras contendo Fe como aditivo, a isoterma de sinterização para o sistema $\text{SnO}_2 + \text{Mg}$ também aponta para uma densificação rápida, porém em uma taxa mais reduzida. Mesmo com 300 s de tratamento térmico, o sistema tende a uma eliminação gradual da porosidade, no entanto, conforme visto nas medidas feitas para as amostras sinterizadas durante 4 horas, a porosidade remanescente deve se manter em torno de 4%.

Com estes dados podemos observar que em comparação ao ferro, a adição de magnésio é bastante efetiva na estabilização da superfície a baixas temperaturas. Em contrapartida, a adição do ferro confirma sua efetividade como aditivo de sinterização, promovendo a densificação do óxido de estanho em tempos muito curtos.

O magnésio também pode ser considerado um aditivo de sinterização, apresentando uma possibilidade de controle maior do processo.

Estes resultados sugerem que a sinterização do SnO_2 pode ser governada por fenômenos superficiais, já que o Mg^{2+} deveria promover a difusão de modo mais efetivo que o Fe^{3+} .

5. CONCLUSÕES

Pós à base de dióxido de estanho contendo diferentes concentrações de Ferro ou Magnésio foram preparados através do método derivado da patente de Pechini. Estes pós foram caracterizados por FTIR, difração de raios-X, mobilidade eletrocinética e área de superfície específica. 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.

O ponto isoelétrico dos pós tornou-se mais básico conforme a concentração de aditivos foi aumentada. A área de superfície específica dos pós também aumenta à medida que a concentração dos aditivos é elevada. Este fato é atribuído à redução de energia de superfície devido à segregação dos cátions na superfície.

A densificação de pastilhas à base de SnO₂ foi estudada através de medidas volumétricas e análise das imagens das microestruturas. Densidade de 90% foi obtida com a adição de 10 % em mol de Fe em 10 s de sinterização. A intensa densificação foi acompanhada de um forte crescimento de grãos. O papel da saturação da superfície durante a sinterização do SnO₂ deve ser levado em consideração, uma vez que estes fenômenos de sinterização não podem ser explicados pelos modelos convencionais que avaliam principalmente as considerações difusionais.

LISTA DE REFERÊNCIAS

- [1] FREEMAN C.M, CATLOW C.R.A. A Computer Modeling study of defect and dopant states in SnO₂ , Journal of Solid State chemistry 85, p.65 (1990)
- [2] MORRISON S.R., Semiconductor gas sensors, Sensors and Actuators 2 (4), p. 239 (1982)
- [3] JARZEBSKI, Z., M., MARTON, J., P., Physical properties of SnO₂ Materials, Journal of the electrochemical society, Reviews and News I. Preparation and defect structure (1976)
- [4] JARZEBSKI, Z., M., MARTON, J., P., Physical properties of SnO₂ Materials, Journal of the electrochemical society, Reviews and News II. Electrical Properties (1976)
- [5] JONES, F.H., DIXON,R., FOORD, J.S., EGDELL, R.G. e PETHICA, J.B., The surface structure of SnO₂ (110) (4X1) revealed by scanning tunneling microscopy Surf.Sci., 376 p. 367 (1997).
- [6] HORRILLO, M.C. et al Influence of tin oxide microstructure on the sensitivity to reductor gases, Sensors and Actuators B 58 p. 474 (1999)
- [7] COX, D.F., FRYBERGER T.,B., SEMANCIK, S., Oxygen vacancies and defect electronic states on the SnO₂ (110)-1x1 surface, Physical Rev B 38, p. 2072 (1988)
- [8] GOUVEA, D. SMITH, A., SMITH, D.S., BONNET, J.P., Journal of American Ceramic Society, 80, p. 2375 (1997)
- [9] GOUVEA, D. Efeito da segregação do manganês na morfologia dos pós e na sinterização do SnO₂ – Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, (1995)
- [10] PECHINI, M. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same form a capacitor US Pat. no 3.330.697 (1967).

-
- [11] LESSING, P.A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. *Ceram. Bull.*, 68 (5), p. 1002 (1989)
- [12] 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)
- [13] PEREIRA, G.J., CASTRO R.H.R., HIDALGO, P., GOUVEA, D., Surface segregation of additives on SnO₂ based powders and their relationship with macroscopic proprieties, *Applied Surface Science* 195, p.277 (2002)
- [14] GOUVEA, D., SMITH, A., BONNET, J. P., Manganese Segregation on the Surface of SnO₂ Based Powders, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem* 33 p.1015 (1996).
- [15] LEITE, E.,R., CERRI, J. A., LONGO, E., VARELA, J.,A., PASKOCIMA, C., A., Sintering of ultrafine undoped SnO₂ Powder, *J. Eur. Cer. Soc* 21, p. 669 (2001)
- [16] 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)
- [17] GOUVEA, D., VARELA, J.A., SMITH, A., BONNET, J.P., Morphological characteristics of SnO₂ based powders containing manganese. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem*, t.33. p. 343 (1996)
- [18] MEHROTRA, R. C., *Metal carboxilates*, Academic Press, London, (1983)
- [19] CHIANG, Y-M., BIRNIE, D., KINGERY, W. D. *Physical Ceramics – Principles for Ceramic Science and Engineering*, John Wiley & Sons, Inc. (1997), p.392.
- [20] SZCZUKO, D., WERNER, J., OSWALD, S., BEHR, G., K. WERZIG, XPS Investigations of Surface Segregation of Doping Elements in SnO₂, *Applied Surface Science* 179, p.301 (2001)
- [21] 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).

[22] DAVIS, S. R., CHADWICK, A. V., Wright, J. D., J. Phys. Chem. B 101, p. 9901 (1997).

[23] RAGONE, D. V.; Thermodynamics of materials – Volume II; John Wiley & Sons Inc., New York – USA; p. 97 (1995).

[24] GOUVEA, D., - Comunicação Privada - São Paulo, 2000

[25] 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).

[26] LINDAN, P. J. D., Water Chemistry at the SnO₂ (110) surface: the role of intermolecular interactions and surface geometry, Chem. Phys. Lett. 328 p. 325 (2000).

[27] 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).

[28] 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)

[29] LLOYD, T. B. Experimental procedures to characterize acid-base and dispersion force contributions to solid wettability – review; Coll. and Surf. A (93); p.25-37; (1994).

[30] PUGH, R. J. e BERGSTRÖM, L. Surface and colloid chemistry in advanced ceramics processing; Marcel Dekker Inc; New York - USA; (1994).

[31] ORTEGA, F. S., PANDOLFELLI, V. C., RODRIGUES, J. A., SOUZA, P. F. Artigo Revisão: Aspectos da Reologia e da Estabilidade de Suspensões

Cerâmicas. Parte II: Mecanismos de Estabilidade Eletrostática e Estérica. *Cerâmica* 43 (280) p.77. (1997)

[32] ZUYI, T., WENMING, D. Comparison between the One pK and Two pK models of the Metal Oxide-Water Interface. *J. Colloid Interf. Sci.* 208 p.248 (1998)

[33] HAIR, M., HERTL, W., Acidity of Surface Hydroxyl Groups, *J. Phys. Chem.* 74 p. 91 (1970)

[34] 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).

[35] 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)

[36] 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)

[37] PARFITT, G. D., ROCHESTER, C. H. Adsorption from solution at the Solid/Liquid Interface; Academic Press Inc.; New York – USA p.163 (1983).

[38] Matec Applied Sciences; ESA-8000 System Operating Manual; Matec Applied Sciences Inc.; Massachussets – USA; p.1-5; (1998).

[39] GOMES, U. U. Notas sobre Metalurgia do Pó e Sinterização; Centro de Ciências Exatas – Universidade Federal do Rio Grande do Norte (Brasil); p.41-59, (1985).

[40] RICHERSON, D. W. Modern Ceramic Engineering – properties, processing, and use in design – 2.nd Edition; Marcel Dekker Inc.; New York – USA; p.519 (1992).

-
- [41] COBLE, R. L. Sintering Crystalline Solids. I-Intermediate and Final Stage Diffusion Models. J. Appl. Phys 32 (5) p. 787, (1961)
- [42] COBLE, R. L., Effects of Particle-Size Distribution in Initial-Stage Sintering. J. Am. Cer. Soc. 56(9) p.461 (1973)
- [43] LANGE, F.F., Influence of particle arrangement on sintering: A thermodynamic viewpoint, Journal de physique 2(47) pp.c1(205)-c1(217) (1986)
- [44] GOUVEA, D., CASTRO, R.H.R., Sintering: The role of interface energies (submetido ao Journal of Applied Surface Science)
- [45] PEREIRA, G.J., CASTRO, R.H.R., GOUVEA, D., Superfast densification of SnO₂ using Mg or Fe as additives (submetido ao Applied Surface Science)
- [46] 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)
- [47] ASHBY M., F., A first report on Sintering Diagrams. Act Met. 22 p. 275 (1974)
- [48] SWINKELS F., B. ASHBY M., F., A second report on Sintering Diagrams. Act Met. 29 p. 259 (1981)
- [49] ROSOLOWSKI, J.H., GRESKOVICH, C. Analysis of pore shrinkage by volume diffusion during final stage sintering, J. Appl. Phys., Vol. 44 (4), p.1441 (1973)
- [50] SHI J.L. Solid State sintering of ceramics: Pore microstructure models, densification equations and applications – J. Mat. Sci. 34 p 3801 (1999)
- [51] SHAW, N.J., Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: A review of the models – II.Grain Growth; Powder metallurgy international, 21 (5) p. 31 (1989)

-
- [52] HSUEH, C. H., EVANS, A. G. e COBLE, R. L. Microstructural development during final/intermediate stage sintering – I: pore/grain boundary separation; Acta Metall., 30 p.1269 (1982)
- [53] SHAW, N.J., Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: A review of the models – III.Coarsening, Powder metallurgy international, 21 (6), p. 25 (1989)
- [54] KINGERY, W.D., BERG, M., Study of initial stages of sintering solids by viscous flow, evaporation-condensation, and self-diffusion. J. Appl. Phys., 26 (10) p.1205 (1955)
- [55] YAN, M., F., Microstructural control of processing of electronic ceramics. Mat. Sci & Eng. 48 p. 53 (1981)
- [56] SANTILI, C. V., PULCINELLI, S.H., CRAIEVICH, A. F. Porosity evolution in SnO₂ xerogel during sintering under isothermal condition. Phys. Rev. B 51 p.8801 (1995)
- [57] BRITO, G.E.S., PULCINELLI, S.H. SANTILLI, C.V., Anisotropy of crystallite growth during sintering of SnO₂ xerogel. J. Mater. Sci. 31, p. 4087 (1996)
- [58] VARELA, J.A., WHITTEMORE, O.J., LONGO, E. Pore size evolution during sintering of ceramics oxides. Cer. Intern. 16 p.177 (1990)
- [59] AHN, J.P., PARK, J.K. HUH, M.Y., Effect of greendensity on the subsequent densification and grain growth of ultrafine SnO₂ powder during isochronal sintering. J.Am. Ceram. Soc., 80 (8) p. 2165 (1997)
- [60] PENNISI, L. The effect of certain oxides on the sntering and semiconducting nature of Sb₂O₃ doped SnO₂. Master Thesis, Alfred University (1978)
- [61] KIM, B-C., LEE, J-H., KIM, J-J., IKEGAMI, T., Rapid rate sintering of nanocrystalline indium tin oxide ceramic: particle size effect, Materials Letters 52 p.114 (2002)

[62] LAS, W.C., DOLET, N., DORDOR, P., BONNET, J., P., Influence of additives on the electrical properties of dense SnO₂-based ceramics – J. Appl. Phys. 74 p.6191 (1993)

[63] GOUVEA D., SMITH A., BONNET J.P. AND VARELA J.A., "Densification and coarsening of SnO₂ based materials containing manganese oxide" J. Eur. Ceram. Soc., 18(4), p 345 (1998).

[64] N.G. EROR and H.U. ANDERSON 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)

[65] FLYNN, C.M., Hydrolysis of inorganic iron (III) salts. Chem. Rev. 84, p.31 (1984)

[66] BESSO, M.M., Tin Salts of citric acid and method of preparation. US Pat., n° 3.213.120, (1965)

[67] WEBB, P. A., ORR, C. Analytical Methods in Fine Particle Technology; Micromeritics Instrument Corporation; Norcross - USA; p.53 (1997).

[68] 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).

[69] M. J. D. Low e M. Hasegawa; An Infrared Method for Studying Adsorption in Situ at the Liquid-Solid Interface; J. Coll. Int. Sci., 26; p.95-101; (1968).

[70] ZHU, H., AVERBACK, R., S., Molecular dynamics simulations of densification processes in nanocrystalline materials. Mat Sci. & Eng. A 204, p.96 (1995)

[71] TAKANO, M. Characterization of the particles on the α -Fe₂O₃-SnO₂ system with residual SO₄⁻² ions on the surface. J. solid State Chem., 68, p. 153 (1987)

[72] HOOGENDAM, C. W., KEIZER, A., COHEN, M. A., BIJSTERBOSCH, B. H., Adsorption Mechanism of Carboxymethyl Cellulose on Mineral Surfaces, Langmuir 14 3285 (1998)

[73] 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)

[74] LAS, W.C., GOUVEA, D. and SANO, W., EPR of Mn as densifying agent in SnO₂ powders, Solid State Sciences, 1, p. 331 (1999)

[75] GOUVÊA, D.; SANO, W. ESR de Íons Alojados na Superfície do SnO₂ Policristalino. 9^a REUNIÃO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE PESQUISADORES NIKKEIS, 2001 , SBPN - Scientific Journal , 5 (1) , p. 155, (2001).