

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DE COMPOSTOS QUÍMICOS PARA PRODUÇÃO VÍTREA

Antonio Paulo Pereira Lima¹ – Unifesspa

antonio.lim@unifesspa.edu.br

Andréa de Lima Ferreira Novais² - Unifesspa

andreanovais@unifesspa.edu.br

Agência Financiadora: FAPESPA

Eixo Temático/Área de Conhecimento: Física/Áreas Clássicas de Fenomenologia e suas Aplicações/Ótica

1. INTRODUÇÃO

Segundo Alves et al. (2001) e Novais et al. (2015), os vidros têm sido responsáveis por grandes avanços científicos por apresentarem estrutura amorfa permitindo que sejam adicionados em sua composição concentrações variáveis de diferentes elementos da tabela periódica. A simplicidade de síntese destes materiais, a durabilidade de suas propriedades térmicas, mecânicas e químicas, a capacidade de fabricação de dispositivos óticos de qualquer formato e tamanho, seu custo relativamente baixo, a possibilidade de incorporar impurezas e sua alta homogeneidade ótica os torna ideais para aplicação em dispositivos como, lâmpadas de fósforo, hospedeiros de laser ativos e dosímetros (Jafari et al., 2013; Sontakke et al., 2015; Tripathi et al., 2016).

A adição de óxido de alumínio (Al_2O_3) nas estruturas vítreas afeta diferentes propriedades físicas, como temperatura de transição vítrea (T_g), densidade e índice de refração (Yue et al., 2018). Venkateswara & Shashikal (2014), mostraram que a inserção do óxido de cálcio (CaO) leva a um aumento significativo da densidade. Mendes et al. (2018), relataram que ao incorporar nitrato de prata ($AgNO_3$) em sistemas vítreos, esses podem ser utilizados como antimicrobactericida. Com o avanço da ciência e a profunda compreensão das propriedades físicas e químicas dos vidros acoplados a modernas tecnologias analíticas e de controle, fizeram com que os estudos sobre este material se intensificasse e com isso novos avanços tecnológicos pudessem ser realizados, estes voltados para resolver problemas mais urgentes do mundo, como na área da saúde, energia e águas (Morse & Evenson, 2018; Pitaluga et al., 2018).

Deste modo, foram utilizadas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por Energia Dispersiva (EED) e Difração de Raios X (DRX) para caracterizar os compostos químicos investigados.

2. MATERIAS E MÉTODOS

As análises dos compostos químicos estudados foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural do Instituto de Geociências e Engenharias da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, IGE/UNIFESSPA. As estruturas cristalográficas dos compostos investigados foram estudadas a partir das análises realizadas em um difratômetro de raios X composto por um sistema Miniflex 600 da marca Rigaku Miniflex 600 (with incident & receiving 2.5 soller slits & D/tex Ultra), com um gerador de raios X de 600 W (20-40 kV e 2-15 mA variáveis). O tubo de raios X utilizado foi de Cobre (Cu) com foco fino de 1 kW e um goniômetro de tela de 2θ . A fenda utilizada foi soller incidente e recepção de 2.5° , fenda DS 1.25 e 0.625° , fenda DHL 10 mm, fenda SS 1.25° , fenda de 0.3 mm. Foi utilizado um filtro de Ni para K-beta detector e

¹Graduando do curso de Engenharia Mecânica (FEMEC/IGE/Unifesspa). Bolsista do projeto de pesquisa: Sintetização e Caracterização de Vidros Boratos Contendo Nanopartículas Metálicas e/ou Puros e Dopados com Íons Terras Raras.

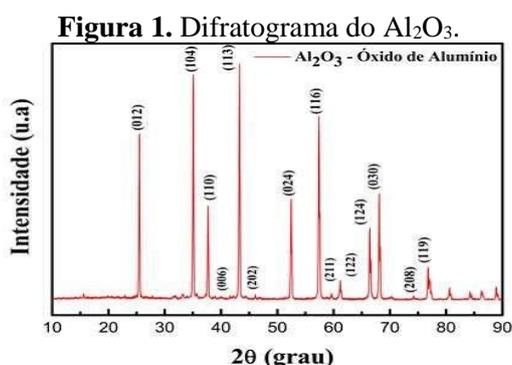
²Doutora em Física da Matéria Condensada pela UFAL. Professora Titular Adjunta da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará (FEMEC/IGE/Unifesspa). Orietadora do projeto de pesquisa: Sintetização e Caracterização de Vidros Boratos Contendo Nanopartículas Metálicas e/ou Puros e Dopados com Íons Terras Raras.

controlador de raio X Beam stopper e fenda de espalhamento de 8mm. Para o processamento e análise dos dados, foram utilizados os softwares: PDXL Qualitative (busca automática de fichas difratométricas) e PDXL Rietveld acadêmico e um Banco de Dados COD (Crystallography Open Database). Os absorvedores utilizados foram de Cu e Al e um detector D/teX ultra de alta velocidade e sensibilidade acoplado à fonte de raio X.

Para o estudo da morfologia, foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Hitachi Tabletop Microscope (TM-3000) com Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS) swifted3000 acoplado. As variações causadas nas morfologias dos compostos foram investigadas utilizando uma tensão de aceleração de 15kV, tempo de aquisição da imagem de 59,9 s, o tempo de processamento 5 s, fonte de filamento de tungstênio, detector de elétrons retroespalhados com câmara de vácuo e magnificação máxima de 4000x. O EDS utilizado possui detector de silício tipo sdd de 30 mm² e resolução 161 ev (cu- α) com analisador multicanal 2048 canais (10 ev/canal). Todas as amostras foram dispostas em disco de alumínio (stub), sem fita condutora em baixo vácuo. Os componentes principais analisados foram: Al, O, Ca, C, Ag, N, cujos resultados foram gerados em imagens de pontos (dot mapping) e histogramas quantitativos (sum spectrum).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

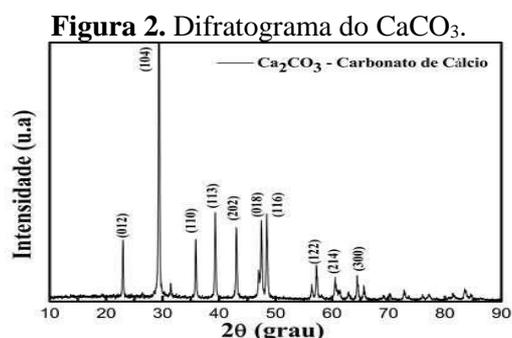
Os difratogramas do Al₂O₃, CaCO₃ e AgNO₃ foram obtidos na faixa de (2 θ) 10° e 90° e apresentaram picos fortes característicos de suas estruturas cristalinas e ausência de fases amorfas. A Figura 1 mostra o padrão de difração de raios X do óxido de alumínio (Al₂O₃) e os picos em 2 θ com seus respectivos planos cristalinos 25,670° [012], 35,424° [104], 37,813° [110], 41,482° [006], 43,615° [113], 46,317° [202], 52,118° [024], 57,323° [116], 59,626° [211], 61,162° [122], 66,395° [124], 68,130° [030], 74,102° [208], 76,605° [119].



Fonte: Autores, 2019.

A Figura 1 revela a fase α -Al₂O₃, ou corindo, que é a fase mais estável da alumina. O corindo tem uma estrutura romboédrica na qual os íons de oxigênio formam uma sub-rede hexagonal compacta com os íons de alumínio ocupando 2/3 dos sítios intersticiais octaédricos.

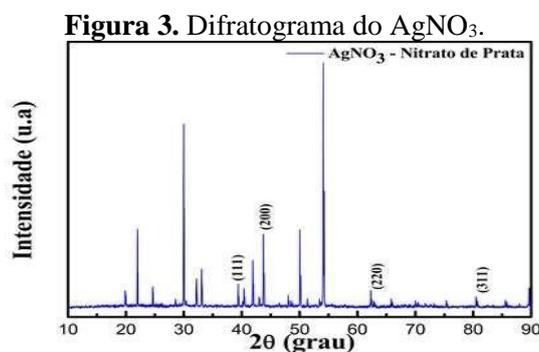
A Figura 2 mostra o padrão de difração de raios X do carbonato de cálcio (CaCO₃) que é um biomaterial inorgânico. O carbonato de cálcio pode formar polimorfos cristalinos estáveis à temperaturas e pressões ambientes (calcita, aragonita) e instável termodinamicamente (veterita). A Figura 2 mostra ainda, os picos em 2 θ com seus respectivos planos cristalinos 22,939° [012], 29,395° [104], 35,939° [110], 39,093° [113], 42,932° [202], 47,568° [018], 48,364° [116], 57,465° [122], 60,678° [214], 64,319° [300].



Fonte: Autores, 2019.

A partir da Figura 2 é possível observar a fase mais estável termodinamicamente do carbonato de cálcio que é a calcita, essa fase é confirmada pelo valor de 2θ em $29,395^\circ$ onde mostra que a calcita está bem caracterizada na forma de CaCO_3 . A pureza do carbonato de cálcio analisado neste trabalho foi confirmada a partir da comparação com o espectro de DRX do Sitepu.

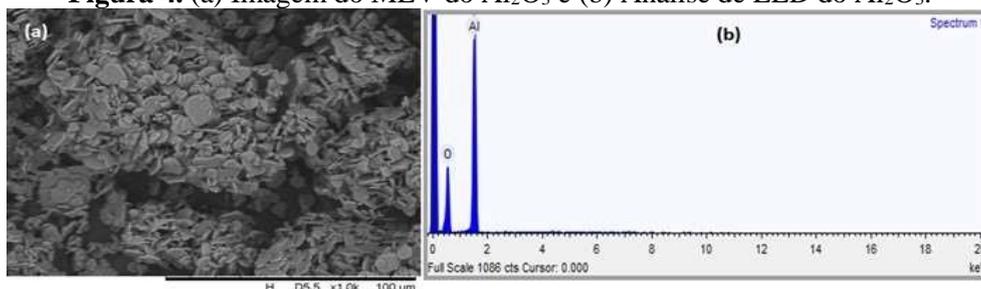
A Figura 3 mostra o padrão de difração de raios X do nitrato de prata (AgNO_3) e os picos em 2θ com seus respectivos planos cristalinos $39,178^\circ$ [111], $43,615^\circ$ [200], $62,328^\circ$ [220], $80,472^\circ$ [311]. Os picos encontrados possuem uma relação com a fase Ag presente no AgNO_3 .



Fonte: Autores, 2019.

A Figura 4a mostra a imagem obtida por MEV da estrutura do óxido de alumínio (Al_2O_3), também conhecido como alumina. Na Figura 4b pode ser observado o espectro de energia da alumina obtido por EED.

Figura 4. (a) Imagem do MEV do Al_2O_3 e (b) Análise de EED do Al_2O_3 .

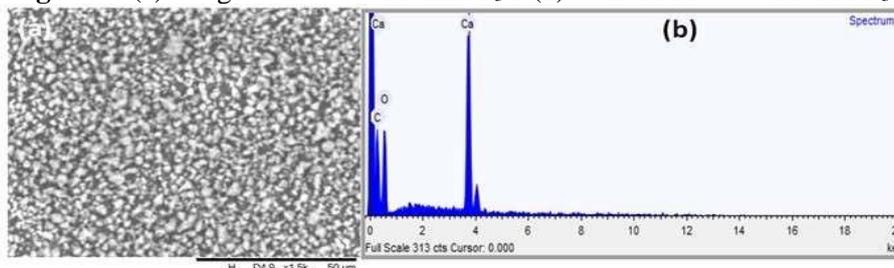


Fonte: Autores, 2019.

A imagem da amostra de Al_2O_3 observada na Figura 4a indica a presença de aglomerados e uma morfologia formada por plaquetas hexagonais. A Figura 4b mostra os resultados da análise EED para alumina sem tratamento eletro-térmico. Como pode ser observado nos picos de energia nesta figura, os elementos encontrados na amostra de alumina correspondem apenas ao alumínio e ao oxigênio o que podemos inferir que a amostra investigada não apresenta impurezas.

A Figura 5a mostra a imagem obtida por MEV da estrutura do carbonato de cálcio (CaCO_3). Na Figura 5b pode ser observado o espectro de energia do (CaCO_3) obtido por EED.

Figura 5. (a) Imagem de MEV do CaCO_3 e (b) Análise de EED do CaCO_3 .



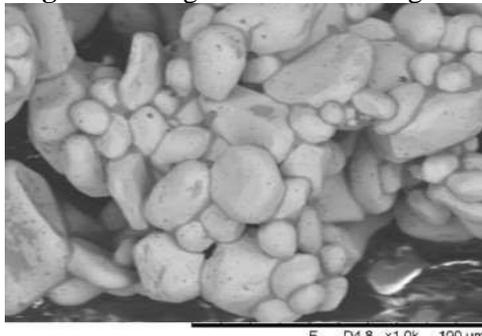
Fonte: Autores, 2019.

A imagem da amostra de CaCO_3 observada na Figura 5a indica uma estrutura com morfologia romboédrica-hexagonal, em que o comprimento e o diâmetro dos cristais são aproximadamente iguais e os cristais podem estar agregados ou não. A Figura 5b mostra os resultados da análise de EED para o CaCO_3 .

Como pode ser observado nos picos de energia nesta figura, o cálcio, o carbono e o oxigênio constituem os únicos elementos químicos presentes no composto, o que nos leva a inferir que a amostra de CaCO_3 analisada não apresenta impurezas.

A Figura 6 mostra a imagem obtida por MEV da estrutura do nitrato de prata (AgNO_3).

Figura 6. Imagem de MEV do AgNO_3 .



Fonte: Autores, 2019.

A imagem da amostra de AgNO_3 observada na Figura 6 mostra uma morfologia elipsoidal, essa é uma das diversas formas em que as nanopartículas de prata podem ser obtidas a partir do AgNO_3 . Além da forma elipsoidal, as nanopartículas também podem ser produzidas nas seguintes formas: esférica, bastão, estrela, triângulo e tubo.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos a partir dos difratogramas de raios X revelaram: a fase mais estável (α) do Al_2O_3 , a fase mais estável termodinamicamente do CaCO_3 , que é a calcita e a fase Ag presente no AgNO_3 . Todos os difratogramas estudados apresentaram picos fortes e ausência de fases amorfas, confirmando, a natureza cristalina dos compostos investigados. As observações realizadas nas imagens obtidas por MEV do Al_2O_3 mostraram aglomerados e uma morfologia formada por plaquetas hexagonais, na imagem de CaCO_3 foi observada uma morfologia romboédrica-hexagonal e na imagem do AgNO_3 uma morfologia elipsoidal. As análises dos elementos realizadas por EED revelaram que o espectro de energia do Al_2O_3 era composto apenas por alumínio e oxigênio, no CaCO_3 pelo cálcio, carbono e oxigênio, não foi realizada análise de EED no AgNO_3 . A partir da EED foi possível inferir que os compostos investigados estavam livres de impurezas.

Por fim, os resultados mostraram a importância de conhecer previamente a estrutura e a morfologia dos compostos químicos que serão utilizados na produção de espécimes vítreas e assim, auxiliar no controle de propriedade físicas como, pressão, temperatura e volume.

REFERÊNCIAS

- ALVES, O. L. et al. Vidros. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, 2001.
- JAFARI, M. et al. Low-cost commercial glass beads as dosimeters in radiotherapy. Rad Phys Chem, 2014.
- MENDES, E. et al. High performance bactericidal glass: evaluation of the particle size and silver nitrate concentration effect in ionic exchange process. Cerâmica, 2018.
- MORSE, D.L.; EVENSON, J.W. Welcome to the Glass Age. Int J Applied Glass Science, 2016.
- NOVAIS, A. L. F. et al. Spectroscopic properties of highly Nd-doped lead phosphate glass. J Alloys Compounds, 2015.
- PITALUGA, L.H. et al. Electrospun F18 Bioactive Glass/PCL – Poly (ϵ -caprolactone) – Membrane for Guided Tissue Regeneration. Materials, 2018.
- SONTAKKE, A. D. et al. Effect of synthesis conditions on Ce^{3+} luminescence in borate glasses. J Non-Crystal Sol, 2015.
- TRIPATHI H. et al. Preparation and characterization of $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ glasses as bioactive material. Bull Mater Sci, 2016.
- VENKATESWARA, G.R.; SHASHIKAL, H. D. Optical and mechanical properties of calcium phosphate glasses. Glass Physics and Chemistry, 2014.
- YUE, Y. et al. Effect of Al_2O_3 on structure and properties of $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ glasses. Opt Mat Exp, 2018.