SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE BISMUTO (Bi_2O_3) NANOESTRUTURADO OBTIDO PELO MÉTODO DE COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO

BRUNO ARRUDA CALDAS; DIEGO ARMANDO MUNHOZ BARBOSA[2]; TIAGO MORENO VOLKMER[3]

[1]Universidade Federal de Pelotas 1 – brunoar.caldas@gmail.com 1
[2]Universidade Federal de Pelotas – diegoarmando.1199@gmail.com
[3]Tiago Moreno Volkmer – tiagovolkmer@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

A preparação de nanoestruturas com controle de fase e morfologia representa um dos grandes desafios para a nanotecnologia. Por se tratar de materiais com dimensões muito reduzidas, os métodos de obtenção de materiais convencionais não se aplicam na obtenção de nanomateriais. Com isso, uma vasta gama de estudos têm sido relatados na literatura, visando o desenvolvimento de rotas de síntese padronizadas e direcionadas à obtenção de materiais nanoestruturados e que sejam de fácil reprodutibilidade (SAHM; MADLER; GURLO, 2004).

O interesse na produção de óxidos nanométricos é crescente no meio científico e industrial. De acordo com o crescente número de artigos publicados em relação a este tema em bancos de dados acadêmicos, consequentemente, existem diversos métodos para a síntese de óxidos cerâmicos, cada qual com suas vantagens e desvantagens (GOUVÊA, 2003).

Dentre as diversas técnicas existentes para a síntese de nanomateriais(,) destaca-se a síntese por combustão, também chamada de síntese de auto propagração à temperaturas elevadas (*Self-propagating High-temperature Synthesis – SHS*). É um método efetivo para a produção de materiais para diversos setores da indústria, por possuir etapas simples e um custo relativamente baixo (ARUNA e MUKUSAYAM, 2008).

O método de combustão possui duas características principais: a primeira são as altas taxas de aquecimento, que chegam rapidamente à elevadas temperaturas. A segunda é o tempo de síntese que é considerado curto, se comparado à outras rotas de obtenção de materiais. Isso ocorre devido às elevadas taxas de aquecimento, que garantem a sinterização e cristalização do material em uma estreita faixa de tempo (PATIL *et. al.,* 2002). Os produtos resultantes das reações de combustão são, comumente, particulados finos e homogêneos com características e propriedades únicas, como a elevada área superficial (TONIOLO, 2004).

O óxido de bismuto (Bi_2O_3) é um dos óxidos mais simples, e muitos estudos acerca de suas propriedades físico-químicas têm sido realizados. Atualmente, os compostos de Bi_2O_3 possuem grande aplicação em produtos relacionados à odontologia e procedimentos radiológicos, visando a obtenção de imagens mais claras, pois o óxido de bismuto possui a propriedade de radiopacidade, permitindo um melhor detalhamento acerca da evolução das regiões submetidas a tratamento (TAGGER *et.al.,* 2011). Este óxido apresenta densidade alta, sendo formado por átomos com volumosa nuvem eletrônica, o que lhe confere uma elevada área de seção de choque para a radiação. Por este motivo torna-se uma alternativa interessante como material de blindagem para diferentes tipos de radiações ionizantes (PROCLEMER; PADOVANI, 2005). De maneira análoga ao chumbo, o átomo de bismuto possui uma grande tendência a frear uma boa parte

da radiação incidente por meio de colisões inelásticas entre a radiação e os elétrons que o cercam. A literatura relata possibilidade de seis fases polimorfas conhecidas do óxido de bismuto α, β, γ, δ, ω- Bi_2O_3 assim como a fase ε-Bi_2O_3, sendo que cada fase apresenta propriedades ópticas, elétricas e mecânicas diferentes (GUALTIERI et. al., 1997).

2. METODOLOGIA

Os procedimentos de síntese dos pós de óxido de bismuto foram realizados no laboratório de pesquisa em materiais do curso de Engenharia de materiais, da Universidade Federal de Pelotas.

Primeiramente foi feito um cálculo estequiométrico da SCS do óxido de bismuto. Foram investigadas quatro reações de combustão com diferentes quantidades de combustível a partir da equação estequiométrica para a síntese do Bi_2O_3 por combustão em solução, são elas: 1,5g (0,02M), 2g (0.03M), 2,5g (0.04M) e 3g (0.05M) respectivamente. A quantidade de nitrato de bismuto foi fixada em 4,85g (0,01M), e mantida fixa para todas as reações. O ácido nítrico é empregue apenas para a estabilização de pH da solução, portanto, desconsiderado no cálculo das reações. O intuito da variação nos teores de combustível foi avaliar a correlação entre o aumento do combustível e as características dos pós, como fases formadas e morfologia de partícula. Os cálculos das reações foram realizados baseado no modelamento termodinâmico aplicado à química dos propelentes explosivos relatada por Jain (1981). Para o cálculo, são consideradas as valências dos elementos envolvidos na reação. O número de valência do elemento permite estimar a relação correta das forças envolvidas na reação redox, para que ocorra a formação do Bi_2O_3 estável, juntamente com volume de gases liberados durante as reações de combustão.

Logo, a razão molar para a reação estequiométrica é 2 mols de $Bi(NO_3)_3$ para 5 mols de CH_4N_2O, conforme mostrado na equação abaixo.

$$2\ Bi(NO_3)_3.5H_2O + 5\ CH_4N_2O \rightarrow Bi_2O_3 + 8N_2 + 5CO_2 + 20H_2O.$$

Com base na equação estequiométrica ajustou-se as demais reações de forma a manter a proporcionalidade entre os reagentes e seus produtos de reação.

Os reagentes utilizados na síntese do Bi_2O_3 foram o Nitrato de Bismuto Pentahidratado ($Bi(NO_3)_3.5\ H_2O$), ureia (CH_4N_2O) e ácido nítrico (HNO_3).

A solução contendo o nitrato de bismuto pentahidratado, ureia e ácido nítrico foi preparada em um béquer utilizando as quantidades dos percursores químicos escolhidas, e 30 mL de água deionizada para a dissolução dos reagentes. Inicialmente, a solução foi submetida a um pré-aquecimento sob agitação magnética constante em um agitador magnético (marca Flanston) com sistema de aquecimento elétrico integrado. A solução foi aquecida até a temperatura de ~70ºC. Após transcorrido 10 minutos nesse patamar, o combustível foi adicionado, mantendo-se a solução sob agitação por mais 10 minutos, no intuito de garantir a homogeneização da mistura. Em seguida, a agitação magnética foi cessada e aumentou-se gradativamente a temperatura do equipamento até que atingisse aproximadamente 300ºC, mantendo essa temperatura constante por 20 minutos. Os procedimentos reacionais foram realizados em uma capela de exaustão de gases, devido a volatilidade dos reagentes durante as reações. Os produtos da reação da síntese foram macerados com almofariz por 10 minutos e separados para a etapa de calcinação.

A calcinação dos produtos de reação da SCS, ocorreram em um forno tipo mufla (marca Pechini FL-1300) ao patamar de 600ºC por 3 horas a uma taxa de aquecimento de 10ºC/min.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para que fosse analisada a natureza química presentes nos pós sintetizados, empregou-se a técnica de Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). O equipamento permite verificar os grupos funcionais presentes nas amostras sintetizadas. A figura 1 apresenta os espectros de infravermelho dos pós sintetizados com diferentes teores de combustível não calcinados, os quais apresentaram bandas similares, características da formação de carbonato de bismuto ($Bi_2O_2CO_3$) coerente com os resultados reportados por Loisangela; Blanca *et. al.,* (2019). Os pico localizado no comprimento de onda (cm^{-1}) 3226 está relacionado ao tipo de vibração molecular de estiramento de H_2O, o 1622 é o estiramento de OH, 1285 ocorreu a vibração anti-simética de CO_3, em 1046 o estiramento simétrico de CO_3, em 645 ocorreu a deformação no plano de CO_3 e em 536, a vibração de estiramento de Bi.

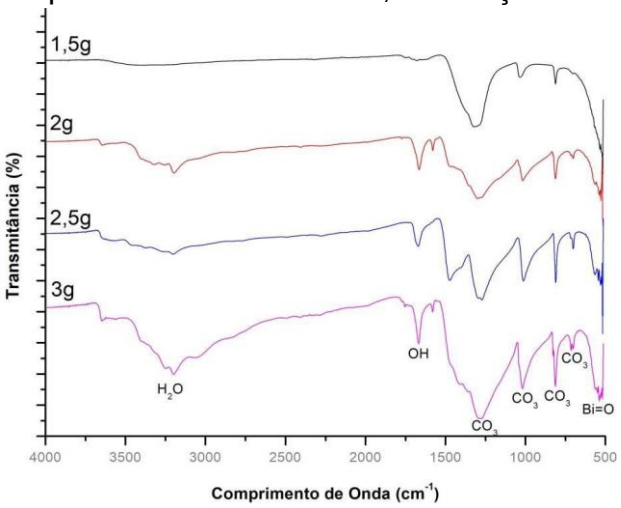

Figura 1 – Espectros de FTIR dos pós sintetizados com diferentes teores de combustível e não calcinados.

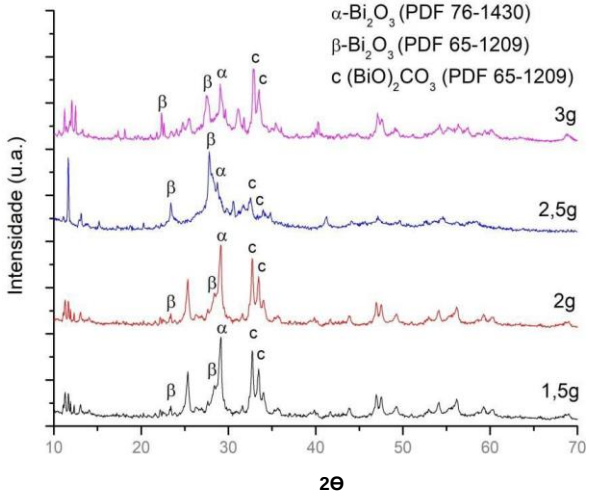

Figura 2 – Difratogramas das amostras não calcinadas de Bi_2O_3 como-sintetizadas com diferentes teores de combustível.

Para confirmar a obtenção das estruturas cristalinas do óxido de bismuto, foram realizadas análises de difração de raios X (DRX).

A figura 2 mostra os padrões de difração das amostras sintetizadas com os diferentes teores de combustível e não calcinadas. Com a análise dos difratogramas, foi possível identificar a formação de duas fases cristalográficas conhecidas do óxido de bismuto: Uma tetragonal (β-Bi_2O_3), e uma fase monoclínica (α- Bi_2O_3). Observa-se também a formação do carbonato de bismuto $(BiO)_2CO_3$, onde os picos estão em concordância com os valores encontrados na literatura. Os picos da fase β-Bi_2O_3 em 23,2º e 27,9º são coerentes com os picos da fase β-Bi_2O_3 comercial estudados por Liu; Jing *et. al.,* (2010).

A fase α-Bi_2O_3, que aparece em menor quantidade em 29,6º, é formada por átomos de oxigênio integrados paralelamente aos eixos Y e Z e estão separados por camadas de bismuto. (PREKASKI *et. al.,* 2010). As intensidades relativas aos picos que aparecem em todas as amostras estudadas indicam um grau de cristalinidade dos pós com uma influência maior do teor de combustível para a reação que utilizou 2,5g de ureia.

Com base no alargamento, característicos de cada fase, calculou-se o tamanho de cristalito a partir da Equação de Scherrer:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta\cos(\theta)}$$

Onde: D= diâmetro médio das partículas; Θ= ângulo de difração; K= adimensional que depende da forma da partícula; λ= comprimento de onda da radiação eletromagnética; β= largura da meio altura do pico de difração.

4. CONCLUSÕES

O método de síntese por combustão em solução mostrou-se um método apropriado, simples e de baixo custo para a produção de óxido de bismuto nanoestruturado.

Com base na análise de DRX, das quatro amostras como-sintetizadas, estas apresentaram picos característicos relacionados a dados disponíveis na literatura.

Em relação a fase β-Bi_2O_3, após a etapa de calcinação, se utilizou o pico mais intenso da fase beta, localizado em 28º e após a aplicação da equação de Scherrer, se obteve o resultado de 44,6 nanometros para o tamanho de cristalito, indicando que o material obtido é nanoestruturado.

Os pós de óxido de bismuto produtizos possuem características promissoras para a aplicação como material de atenuação à radiações ionizantes, entretanto, estudos mais detalhados acerca do comportamento do material sintetizado, quando sujeito a ação de radiações ionizantes devem ser investigadas para que, possivelmente, esse material possa servir como base para a elaboração de equipamento radio-protetivos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

SAHM, Thorsten et al. Flame spray synthesis of tin dioxide nanoparticles for gas sensing. **Sensors and actuators B: Chemical**, v. 98, n. 2-3, p. 148-153, 2004.

GOUVÊA, D. Influência da segregação/solubilização de íons durante a síntese e a sinterização de pós cerâmicos. **Livre Docência–Escola Politécnica da USP, São Paulo**, 2003.

ARUNA, Singanahally T.; MUKASYAN, Alexander S. Combustion synthesis and nanomaterials. **Current opinion in solid state and materials science**, v. 12, n. 3-4, p. 44-50, 2008.

PATIL, Kashinath C.; ARUNA, Singanahally T.; MIMANI, Tanu. Combustion synthesis: an update. **Current opinion in solid state and materials science**, v. 6, n. 6, p. 507-512, 2002.

TONIOLO, Juliano Cantarelli. Síntese de pós de alumina nanocristalina por combustão em solução. 2004.

TAGGER, Michael; KATZ, Alexander. Radiopacity of endodontic sealers: development of a new method for direct measurement. **Journal of Endodontics**, v. 29, n. 11, p. 751-755, 2003.

TRIANNI, A. et al. Patient skin dosimetry in haemodynamic and electrophysiology interventional cardiology. **Radiation protection dosimetry**, v. 117, n. 1-3, p. 241-246, 2005.

GUALTIERI, A. F.; IMMOVILLI, S.; PRUDENZIATI, Maria. Powder X-ray diffraction data for the new polymorphic compound ω-Bi 2 O 3. **Powder Diffraction**, v. 12, n. 2, p. 90-92, 1997.

LIU, Li et al. Hydrothermal synthesis of β-bismuth oxide nanowires from particles. **CrystEngComm**, v. 13, n. 7, p. 2529-2532, 2011.

PREKAJSKI, Marija et al. Room-temperature synthesis of nanometric α-Bi2O3. **Materials Letters**, v. 64, n. 20, p. 2247-2250, 2010.