

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CuNb_2O_6 ATRAVÉS DE REAÇÃO SÓLIDO-SÓLIDO A BAIXA TEMPERATURA¹

Maria Veronilda Macedo Souto²
 Maria José Santos Lima³
 Cleonilson Mafra Barbosa⁴
 Uilame Umbelino Gomes⁴
 Carlson Pereira de Souza²

Resumo

Este trabalho teve como objetivo a síntese e a caracterização do precursor oxálico de Nióbio $(\text{NH}_4)_3\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e seu composto CuNb_2O_6 . Para obter, o precursor de nióbio, o óxido de nióbio (Nb_2O_6) é submetido à fusão com bissulfato de potássio e complexado com ácido oxálico e oxalato de amônio. O precursor produzido foi misturado com cobre 5% via sólido-sólido e submetido à calcinação a 1000°C para obter o CuNb_2O_6 . Os materiais obtidos foram caracterizados através DRX, MEV, IV, FRX, TG e DSC. Os resultados revelam a formação de duas fases distintas: CuNb_2O_6 e Nb_2O_5 , como também a formação do precursor. Percebeu-se ainda a presença de picos bem característicos e a ausência de grandes ruídos como também uma pequena variação no tamanho das partículas.

Palavras-chave: Precursor; Óxido de nióbio; Cobre; Metalurgia do pó.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CuNb_2O_6 THROUGH SOLID-SOLID REACTION AT LOW TEMPERATURE

Abstract

This study aimed to the synthesis and characterization of the precursor of oxalic Niobium $(\text{NH}_4)_3\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and its compound, the CuNb_2O_6 . For the precursor niobium, niobium oxide (Nb_2O_6) is subjected to the fusion with potassium bisulfate and complexed with oxalic acid and ammonium oxalate. The precursor produced was blended with 5% copper via solid-solid and submitted to calcination at 1000°C to obtain the CuNb_2O_6 . The obtained materials were characterized by XRD, SEM, IR, XRF, TG and DSC. Results show the formation of two separate phases: CuNb_2O_6 and Nb_2O_5 , and also the formation of the precursor. It was realized also the presence of very characteristic peaks and the lack of large noises as well as a small variation in particle size.

Keywords: Precursor; Niobium oxide; Copper; Powder metalogia.

¹ Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Químico. Mestrando do Departamento de Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brasil.

³ Físico. Professor. Departamento de Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brasil.

⁴ Engenheiro químico. Professor. Departamento de Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Os precursores mais utilizados e que fornecem melhores resultados na preparação de Carbetos e óxidos de nióbio são o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) e o óxido de nióbio hidratado $(\text{Nb}_2\text{O}_5)_n\text{H}_2\text{O}$. São conhecidos também como compostos em que o metal é di, tri e tetravalente quando o Nb_2O_5 é reduzido pelo hidrogênio ou carbono.⁽¹⁾

O precursor tris(oxato)oxiniobato de amônio monohidratado também é produzido a partir Nb_2O_5 , O qual faz parte do grupo de complexos oxalatos. Segundo Mathern e Rohmer⁽²⁾ o precursor tris(oxato)oxiniobato apresenta três grupos oxalatos coordenados ao nióbio e a um oxigênio ($\text{Nb}=\text{O}$). O nióbio é um pentacoordenado formando um poliedro de estrutura bipirâmide pentagonal, e apresenta a seguinte estrutura: $[(\text{NH}_4)_3\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$. Este precursor vem se mostrando viável para a produção de óxidos e carbetos de Nióbio a baixa temperatura.

Os produtos obtidos a partir dos compostos binários de nióbio vem ganhando largas aplicações industriais e recentemente, tem se mostrado candidatos promissores para aplicações em dispositivos de microondas, ferroelétricos e eletrocromicos. Entre esses compostos, CuNb_2O_6 apresenta excelentes propriedades dielétricas, $\epsilon_r=16.1$, $\tau_f=-45.1 \times 10^{-6}$ e $Q \times f=7100\text{GHz}$, além de baixa temperatura de sinterização.⁽¹⁾

A dopagem com Cu aumenta a atividade catalítica em processos de oxidação de hidrogênio. Os íons de Cu^{2+} modificam as propriedades magnéticas exibidas pelos compostos, assim como o mecanismo de transporte elétrico, o efeito de magnetorresistência colossal e o efeito magnetocalórico.⁽³⁾

Para este composto CuNb_2O_6 foram encontradas duas fases polimórficas, uma ortorrômbica (O) e uma monoclinica (M).⁽⁴⁾ O qual possui cadeia em ziguezague com extremidades compartilhando octaedros CuO_6 . Os átomos de Cu possuem valência +2 e formam um sistema de spin quântico quase-unidimensional com o spin $S = 1 / 2$.⁽⁵⁾ Assim, este trabalho teve por objetivo a síntese precursor oxalato $[(\text{NH}_4)_3\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ e de CuNb_2O_6 através de reação sólido-sólido a baixa temperatura.

2 METODOLOGIA

Neste trabalho é produzido Óxidos de metais refratários a baixa temperatura e com curto tempo de reação através de reação sólido-sólido em forno mufla, utilizando precursor de granulometria fina (tris(oxalato)oxiniobato de amônio hidratado $(\text{NH}_4)_3\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, sendo utilizada a metodologia de Medeiros,⁽¹⁾ onde o óxido de nióbio é submetido a fusão com bissulfato de potássio em cadinho de platina, em seguida o pó é dissolvido em água, lavado e complexado com ácido oxálico e oxalato de amônio. O material é então evaporado a baixa temperatura 65° para melhor aglomeração das partículas e posteriormente seco em estufa.

Para a preparação do óxido de Nióbio/Cobre utilizou-se a metodologia de Vasconcelos.⁽³⁾ O CuNb_2O_6 foi produzido em um forno mufla em cadinho de platina. O forno foi aquecido a uma taxa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ até 1000°C , com isoterma de três horas no patamar de 1000°C . Para isso o precursor oxálico produzido foi então misturado com nitrato de cobre 5%, via sólido-sólido com auxílio de almofariz e pistilo e em seguida, submetido à calcinação. Os principais parâmetros tecnológicos são temperatura, taxa de aquecimento e tempo de calcinação. O tempo de calcinação de

três horas deve ser determinado de forma que seja suficiente para formação do CuNb_2O_6 .

3 RESULTADO E DISCUSSÕES

O precursor tris(oxalato)oxiniobato de amônio hidratado sintetizado foi investigado através de análises de análise termogravimétrica (TG) calorimetria exploratória diferencial (DSC), Infravermelho(IV) e Microscopia Eletrônica de Varredura(MEV). O estudo da decomposição térmica do precursor de Nióbio foi feito em uma termobalança sob atmosfera de argônio, com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{mim}$, a uma temperatura de $25\text{-}1000^\circ\text{C}$.

A Figura 1 refere-se ao espectro de infravermelho do precursor oxalato. As bandas na região do 3539cm^{-1} ocorre devido a presença da amônia na molécula. Na região de 3442cm^{-1} e 3212cm^{-1} as bandas estão relacionadas com a água de cristalização. As bandas entre 1714cm^{-1} a 1241cm^{-1} referem-se aos grupos oxalatos coordenados ao nióbio, como também na região entre 793cm^{-1} . Observa-se também que as bandas entre 889cm^{-1} refere-se a ligação $\text{Nb}=\text{O}$, sendo que estes resultados estão de acordo com a literatura de Marta, Zaharescu e Macarovici.⁽⁶⁾

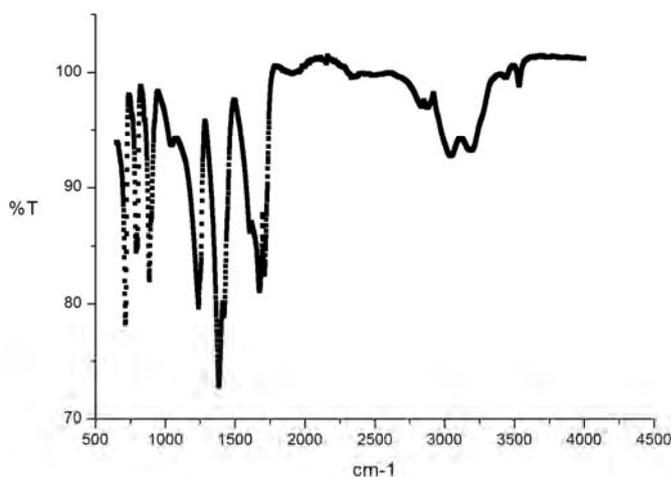


Figura 1: Espectro de Infravermelho do precursor oxalato de nióbio $(\text{NH}_4)_3\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

A Figura 2 refere-se as curvas de TG e DSC do precursor tris(oxalato)oxiniobato de amônio hidratado. Cada pico da TG corresponde a perda de massa do composto, as quais são reveladas nas curvas do DSC. A primeira perda de massa, correspondente ao processo de desidratação da temperatura ambiente até 98°C . Desta temperatura até 500°C houve mais três perdas principais. Na curva DSC pode ser observado um evento endotérmico, entre 25 e 98°C , que corresponde à libertação de água de umidade e em seguida mais dois eventos endotérmicos em 210°C e 275°C referentes à volatilização do CO_2 e do NH_3 . Em 500°C observa-se um pico exotérmico que estar associado à evolução do CO_2 , porém esta evolução não é resultado da decomposição do complexo de Nióbio. Segundo Marta, Zaharescu e Macarovici,⁽⁶⁾ este evento pode ser atribuído á dessorção deste gás produzido em baixa temperatura e adsorvido na superfície do material. Mas eventos de dessorção são endotérmicas. Outras possibilidades para esta liberação de CO_2

são: (1) a oxidação do carbono piroliticamente formado por traços de oxigênio na atmosfera e (2) um evento relacionado com a decomposição complexo de nióbio.

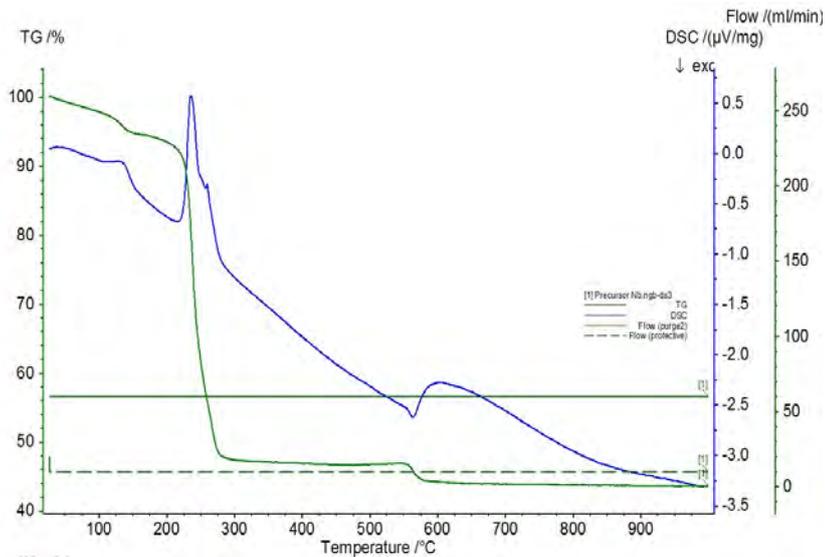


Figura 2: Curvas de TG e DSC do complexo oxalato de nióbio

As Figuras 3a 3b referem-se ao Difratoograma de Raios X do precursor oxalato de Nióbio e do óxido de nióbio comercial respectivamente. A difração de raios-X para o complexo oxálico de nióbio mostra que o mesmo é amorfo. Fazendo uma comparação entre o difratograma de raios-X do complexo oxálico $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ e do óxido comercial Nb_2O_5 que foi o material de partida para obter o complexo, é visível uma maior quantidade de ruídos para o $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$, confirmando a característica amorfa do material. Pode-se observar também que a intensidade dos picos do complexo é bem menor em relação à do óxido comercial. Desta forma o método de precursor oxálico utilizado se mostrou bastante adequado a obtenção desse precursor, pois há uma diminuição das partículas melhorando assim processos posteriores de síntese.

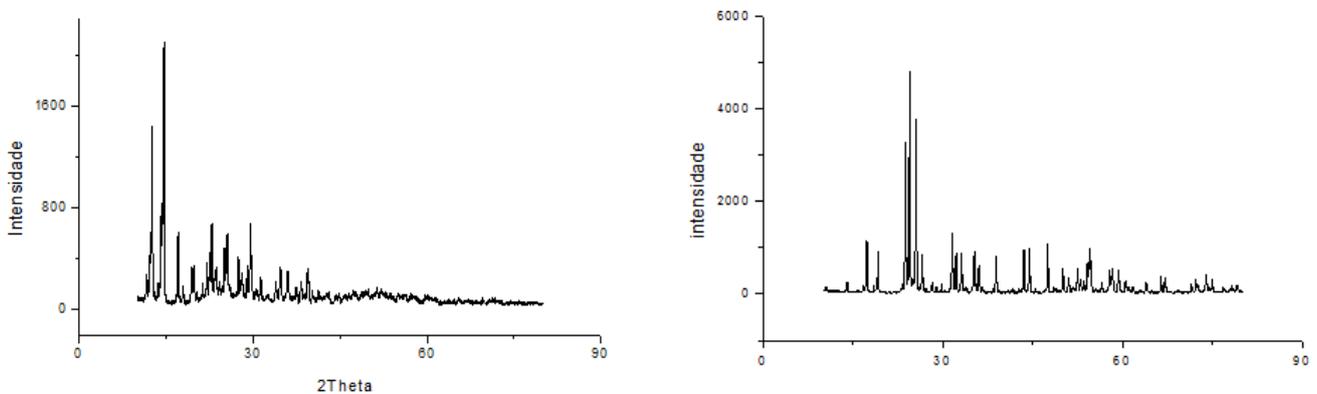
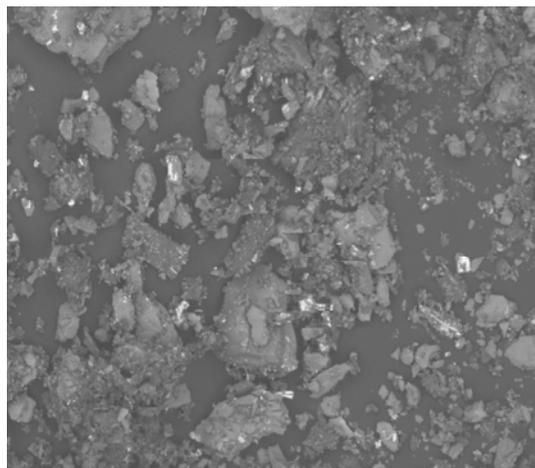


Figura 3: a - DRX do complexo oxalato $(\text{NH}_4)_3\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$; b- DRX do óxido CuNb_2O_6 .

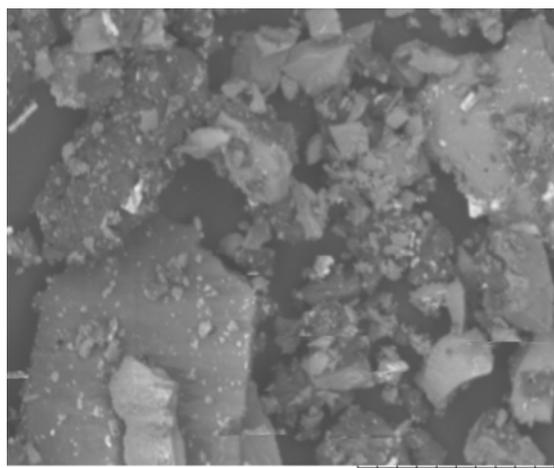
As Figuras 4a e 4b referem-se a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do complexo oxalato de nióbio com um aumento 600x e 2000X respectivamente, a qual apresenta partículas grandes formadas de aglomerados porosos. A fase escura é atribuída aos elementos de número atômico menores presentes no precursor de nióbio e a fase clara é referente ao nióbio elemento de maior número atômico no composto. Segundo Medeiros¹ o aspecto físico deste precursor depende do método no qual o produto sólido, proveniente da solução aquosa contendo os íons oxálicos é cristalizado, sendo possível obter um material de tamanho porosidade e forma diferente, porém suas características físicas, são as mesmas, independente do método de síntese.

(a)

(b)



DEMat-UFRN 2013/03/15 14:43 F D8.2 x600 100 um



DEMat-UFRN 2013/03/15 14:46 F D8.3 x2.0k 30 um

Figura 4 (a) e (b): Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do complexo oxalato de nióbio $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

O óxido de nióbio com cobre a 5% em mol foi caracterizado por MEV, EDS, FRX e DRX.

As figuras 5a e 5b são referentes à Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Composto CuNb_2O_6 com um aumento 600x e 3000X respectivamente. Nestas micrografias é perceptível a formação de partículas menores aglomeradas e porosas pouco definidas, devido a análise ter uma aumento limitado, sendo possível perceber a formação de fases distintas no aumento de 3000x as quais são atribuídas ao CuNb_2O_6 e ao Nb_2O_5 , fases identificadas na análise de DRX.

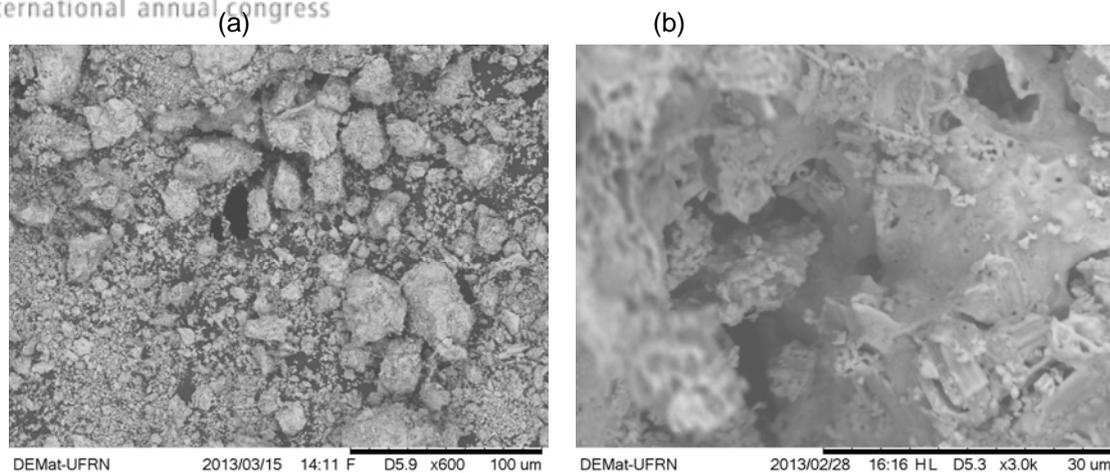


Figura 5a e 5b: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Composto CuNb_2O_6 aumento 600x e 3000X.

O MEV foi realizado acoplado ao EDS, o qual revelou a presença do Cobre, Nióbio e Oxigênio como elementos presentes na estrutura do composto, confirmando assim o resultado obtido pelo DRX, como também a formação do CuNb_2O_6 . A Figura 6 e a Tabela 1 se referem à análise de EDS, as quais, confirmam o que foi citado acima.

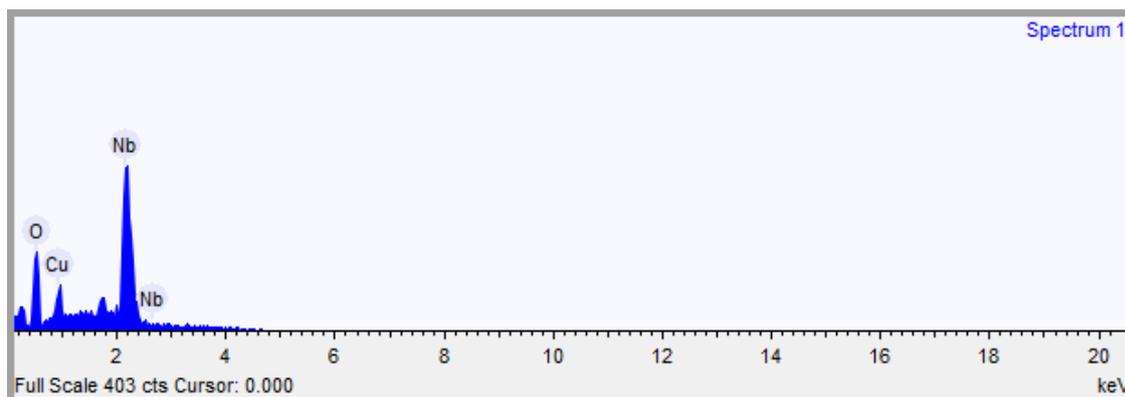


Figura 6- Espectro de EDS do óxido de Nióbio com cobre.

Tabela 1- Percentual dos elementos constituintes no composto de Nióbio com cobre por EDS

Element	Weight %	Weight % σ	Atomic %
Oxygen	12.095	0.850	43.729
Copper	5.352	0.748	4.872
Niobium	82.553	1.162	51.399

A Figura 7 mostra o Difratoograma de Raios X do composto de nióbio. Nesta análise foi quantificada duas fases, obtendo o composto de interesse, CuNb_2O_6 e também a formação de Nb_2O_5 . Os picos marcados com asterístico(*) referem-se ao composto CuNb_2O_6 , os demais pertencem ao Nb_2O_5 . Nas análises realizadas, percebeu-se ainda a presença de picos bem característicos, ausência de grandes

ruidos que indicam a boa cristalização das amostras e a formação da fase desejada. As cartas que identificam os compostos são 083-039 e 020-0804 respectivamente, as quais identificam uma estrutura monocíclica para ambos. Vasconcelos, 2010³ obteve as mesmas fases, porém com estrutura ortorrômbica, através do refinamento Rietveld.

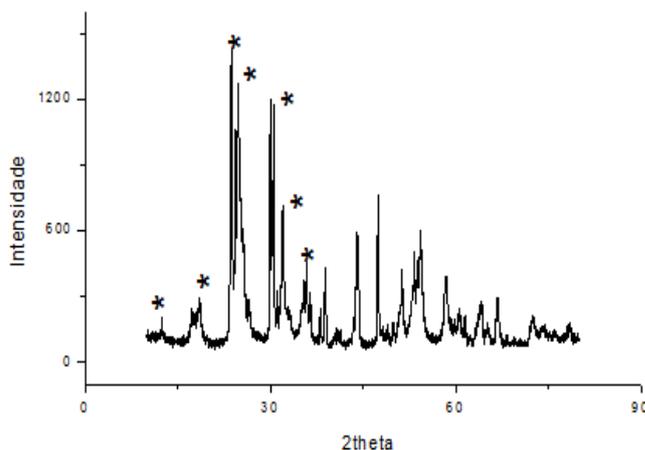


Figura 7: DRX do óxido CuNb_2O_6 .

A difração de raios-X aliada a análise de fluorescência de raios-X fornecem como resultados as fases presentes na amostra. A Tabela 2 referente ao FRX mostra os percentuais dos elementos presentes no complexo de Nióbio com cobre, os quais se apresentam em forma de óxidos. A análise apresentou uma quantidade significativa de óxido de Nióbio e de cobre. Revelou ainda a presença de uma pequena quantidade de outros óxidos, as quais são atribuídas a contaminações durante a realização da análise. A presença do CuO comprova que o cobre está na estrutura do complexo, e que ocorreu a formação do CuNb_2O_6 . Portanto, a combinação da análise química, qualitativa e quantitativa, forneceu informações suficientes para determinar a composição das fases presentes nas amostras.

Tabela 2 - Percentual dos elementos constituintes no composto de Nióbio com cobre por FRX.

Analito	Resultado(%)	Std.dev.	Proc.-calc.	Linha	Int.(cps/ua)
NbO	92.251	(0.085)	Quan-FP	NbKa	2810.7903
CuO	5.300	(0.024)	Quan-FP	CuKa	162.6886
PbO	0.096	(0.007)	Quan-FP	PbLb1	1.9130
Ta ₂ Nb ₅	0.516	(0.071)	Quan-FP	TaLa	4.4109
SiO ₂	0.712	(0.088)	Quan-FP	SiKa	0.0145

4 CONCLUSÕES

Os estudos realizados neste trabalho revelaram a formação do precursor de nióbio o tris(oxalato)oxitanalato de amônio hidratado, o qual se decompõe em NH_4^+ e C_2O_4^- e que os íon oxalato se decompõe em CO e CO_2 . A Microscopia Eletrônica de Varredura mostrou que o precursor possui partículas grande e aglomerados porosos e que o seu composto CuNb_2O_6 apresenta um aspecto físico com partículas menores. A análise de DRX, assim como o EDS e o FRX confirmaram a formação da fase desejada, sendo possível afirmar que o método de síntese do precursor é viável para a produção do composto binário de nióbio.

Assim, a reação sólido-sólido mostrou-se promissora para a produção do CuNb_2O_6 , apesar de se formar uma segunda fase N_2O_5 , pois esta apresentou-se em pequena quantidade, indicando que não houve a incorporação total do cobre na estrutura do composto. Para isso novos métodos de impregnação do cobre já estão sendo testados.

Agradecimentos

Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais- PPGCEM;
 Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal
 Universidade Federal do Rio Grande do Norte- UFRN;
 Laboratório de Materiais Cerâmicos e Metais Especiais – LMCME;
 Laboratório de Materiais Nanoestruturados e Reatores Catalíticos – LAMNRC;

REFERÊNCIAS

- 1 MEDEIROS, F.F.P. Síntese de carbetos de tungstênio e nióbio a baixa temperatura, através de reação gás-sólido em reator de leito fixo. 2002. 145p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.2002
- 2 MARTHERN, R.W.;ROHMER R.The crystal structure of ammonium oxotrioxalaoniobatem monohydtate and ammonium diperoxodioxalatonibate monohydtate. Chemical communications:70-71,1969.
- 3 VASCONCELOS. B. R.; MORAIS, A.M. V.; LOPES, F.W.B.; SOUZA, C.P. Estudo da variação da concentração de Cu na/no CuNb_2O_6 sintetizado a partir de reação sólido-sólido.In: XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química COBEG.Paraná.2010.Anais..Paraná: COBEG, 2010. 1 CD.
- 4 DREW, M. G. B.; HOBSON, R. J.; PADAYATCHY, V. T.; Synthesis, single-crystal structure and magnetic properties of Orthorhombic CuNb_2O_6 ”; *J. MATER. CHEM.*, 1993,3(8), 889-892.
- 5 KOO, H. J.; WHANGBO, M. H.; “Examination of the Anisotropic Spin Exchange Interactions of CuM_2O_6 (M 5Sb, V, Nb) by Spin Dimer Analysis”; *Journal of Solid State Chemistry* 156, 110}116 (2001).
- 6 MARTA L.; ZAHARESCU M.; MACAROVICI C. Thermal and structural investigation of some oxalato-niobium complexes I potassium tris(oxalato)oxiniobate. *Revue Roumaine de chimie*, 24, 1115-1122, 1979.