

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO PRECURSOR OXÁLICO DE TA E SEU COMPOSTO CuTa_2O_6 ATRAVÉS DE REAÇÃO SÓLIDO-SÓLIDO A BAIXA TEMPERATURA¹

Maria José Santos Lima²
Uilame Umbelino Gomes³
Carlson Pereira de Souza³
Maria Veronilda Macedo Souto⁴
Cleonilson Mafra Barbosa⁴

Resumo

O presente trabalho tem como objetivo a síntese e a caracterização do precursor oxálico de tântalo e seu composto CuTa_2O_6 o qual foi produzido, através do método sólido-sólido a 1000°C a partir do precursor oxálico de tântalo. Os materiais obtidos foram caracterizados através de DRX, MEV,EDS, FRX,espectroscopia IV, TG e DSC.Nas análises realizadas, observou-se a presença de picos bem característicos e a ausência de grandes ruídos que indicam a boa cristalização das amostras e a formação da fase desejada, CuTa_2O_6 e de uma fase em pequena quantidade de Ta_2O_5 . Os resultados obtidos revelam que o método utilizado mostra-se viável para a produção do precursor e do composto CuTa_2O_6 .

Palavras-chave: Oxido de Tântalo; precursores oxálicos; reação gás-sólido; Metalurgia do pó.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PRECURSOR OXALIC TA AND HIS COMPOUND CuTa_2O_6 THROUGH SOLID-SOLID REACTION AT LOW TEMPERATURA

Abstract

This work aims the synthesis and characterization of oxalic precursor tantalum and its compound CuTa_2O_6 which was produced by solid-solid method at 1000 °C from the precursor oxalic tantalum. The materials were characterized by XRD, SEM, EDS, XRF, IR spectroscopy, TG and DSC. In the tests, it was found the presence of peaks characteristic well and the absence of large noises which indicate the good crystallization of the samples and the formation of the desired phase, CuTa_2O_6 phase and a small amount of Ta_2O_5 . The results indicate that the method used shows up feasible for production of the precursor and the compound CuTa_2O_6 .

Key words: Tantalum oxide; Oxalic precursors; Gas-solid reactions; Powder Metallurgy.

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

² Química. Mestranda. 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. Mestrando do departamento de Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brasil.

⁵ Químico. Mestrando do departamento de Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A inovação no campo da ciência dos materiais é fruto da busca por materiais avançados com propriedades e desempenhos superiores aos existentes. Para isto investe-se no desenvolvimento de novas tecnologias de processamento de materiais para alcançar materiais com desempenho superiores. Assim a pesquisa e desenvolvimento de materiais com propriedades adequadas para sua aplicação vêm crescendo significativamente nos últimos anos. O uso de processos químicos úmidos para preparar óxidos simples ou complexos tem crescido cada vez mais durante as últimas décadas. Preparativos, tais como técnicas de sol-gel, decomposição térmica de precursores oxálicos e co-precipitação, oferecem vantagens potenciais sobre as técnicas convencionais de alta temperatura.

Langbein, Bremer e G-Abbes⁽¹⁾ abordam que no campo dos materiais cerâmicos, a preparação química dos pós oferece possibilidades na adaptação de materiais que resultam em elevado grau de pureza, elevada homogeneidade e temperaturas mais baixas de processamento. A pesquisa científica é também dirigida para a preparação de novos materiais, os quais normalmente não podem ser obtidos utilizando métodos de síntese clássicos. Em muitos casos, as fases metaestáveis são obtidas.

O tântalo é um metal que pode ser obtido por meio da redução do minério Tantalita-Columbita. Andrade e Cunha⁽²⁾ afirmam em seus relatos que o tântalo possui um elevado valor devido suas propriedades intrínsecas como excelente ductilidade, resistência à corrosão, elevado ponto de fusão e ebulição e boas condutividades térmicas e elétricas. Segundo Balaji et al.,⁽³⁾ Kim e Cha,⁽⁴⁾ Torrea et al.,⁽⁵⁾ o tântalo é um material muito importante na produção de carbetos (TaC) que são utilizados na produção de ferramentas de corte e na indústria química para a produção de catalisadores.

Recentemente os compostos binários de Tântalo tem se mostrado candidatos promissores para aplicações em dispositivos de microndas, ferroelétricos e eletrocromicos. Entre esses compostos, CuTa_2O_6 apresenta excelentes propriedades dielétricas, além de baixa temperatura de sinterização, $T=1000^\circ\text{C}$.

Ao inserir o Cu na matriz do tântalo sua atividade catalítica é aumentada quando o mesmo é usado nos 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.

Dentre as rotas disponíveis para síntese do CuTa_2O_6 , o método sólido-sólido se destaca na síntese de pós nanoestruturados por ser de fácil síntese e utilizar baixas temperaturas. O CuTa_2O_6 não é acessível via padrão de vias de preparação de CuO e Ta_2O_5 . Porém este material tem sido preparado com êxito através de uma decomposição cuidadosa de precursores oxálicos em baixas temperaturas.

Desta forma este trabalho tem como objetivo a síntese do precursor tris(oxalato)oxitantalato de amônio hidratado e do CuTa_2O_6 , e suas caracterizações.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho são produzidos o precursor tris(oxalato)oxitantalato de amônio hidratado e o CuTa_2O_6 . Para a preparação desses materiais, Ta_2O_5 (99.9%, Aldrich), KHSO_4 (99%, Aldrich), $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99.5%, Aldrich), $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99.5%, Aldrich), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (98%, Synth) foram utilizados como materiais de partida.

Com base na metodologia de Medeiros,⁽⁶⁾ o precursor tris(oxalato)oxitantalato de amônio hidratado foi produzido a partir de 4 g de óxido de tântalo e 40 g de bissulfato de potássio pesados numa balança analítica, misturando Nb₂O₅ e KHSO₄ numa razão de 1:10 através de almofariz e pistilo. Posteriormente, fez-se a fusão num cadinho de platina, resistente a altas temperaturas, com auxílio do bico de Bunsen. Durante a fusão o KHSO₄ decompõe-se em pirossulfato de potássio como intermediário e em trióxido de enxofre. Após a finalização da fusão foi obtido um líquido homogêneo de coloração rubra. O líquido foi despejado em um recipiente de porcelana para resfriamento e cristalização. O material solidificado foi triturado com auxílio de almofariz e pistilo até a obtenção de um pó homogêneo de baixa granulometria.

Em seguida adicionou-se 80 mL de ácido sulfúrico concentrado e quente (80°C), o que resultou na formação das seguintes espécies: K⁺, SO₄²⁻, e Ta₂O₅.nH₂O. Para que o Ta₂O₅.nH₂O precipitasse foi adicionado 325mL de hidróxido de amônio com auxílio de uma bureta até o pH atingir uma faixa entre 8 e 9. Posteriormente, houve lavagem com uma solução de ácido acético a 1%, para eliminar os íons: K⁺, SO₄²⁻ e NH₄⁺. Em seguida, foi feita a complexação com uma solução a 65°C de ácido oxálico e oxalato de amônio com razão de 1:3 entre o tântalo e os íons oxalato, após a complexação a solução resultante ficou em repouso por 18 horas. A água da solução foi evaporada a uma temperatura de 80°C, dando origem ao precursor, um sólido cristalino que foi triturado com auxílio de almofariz e pistilo até a obtenção de um pó homogêneo de baixa granulometria.

Para a preparação do CuTa₂O₆ foi utilizada a metodologia de Vasconcelos et al.⁽⁷⁾ em que 5g de precursor oxálico foi então misturado com 0,2g de nitrato de cobre via sólido-sólido com auxílio de almofariz e pistilo e em seguida, submetido à calcinação a uma temperatura de 1000°C e taxa de aquecimento (5°C/min) controlada de forma que o grão não tenha crescimento elevado com tempo de calcinação (t=180 min). Os materiais obtidos foram caracterizados através de DRX, MEV, EDS, FRX, espectroscopia IV, TG e DSC.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O precursor tris(oxalato)oxitantalato de amônio hidratado sintetizado neste trabalho foi investigado através de análises de análise termogravimétrica (TG) calorimetria exploratória diferencial (DSC). O estudo da decomposição térmica do precursor de tântalo foi feito em uma termobalança sob atmosfera de argônio, com taxa de aquecimento de 5°C/min, a uma temperatura de 25-1000°C.

A Figura 1 mostra as curvas DSC e TG do precursor tris(oxalato)oxitantalato de amônio hidratado. As curvas DSC mostram que cada evento de perda de massa na TG corresponde a um pico. Há perda de massa em quatro etapas principais. A primeira, correspondente ao processo de desidratação (5,8 % em massa) da temperatura ambiente até 110°C. Desta temperatura até 500 °C houve mais três perdas principais equivalente a 65,2% em massa que vai de 180 a 500 °C e é correspondente a decomposição oxalato com a liberação de CO, CO₂, NH₃, HCOOH e HCN. A partir de 500°C não se observa nenhuma perda de massa significativa.

Na curva DSC pode ser observado um evento endotérmico, entre 25 e 110 °C, que corresponde à liberação de água de umidade e em seguida mais dois eventos endotérmicos em 210 e 275°C referentes à volatilização do CO₂ e do NH₃. Em 500°C observa-se um pico exotérmico que estar associado a evolução do CO₂, porem esta evolução não é resultado do decomposição do complexo de tântalo.

Segundo Marta, Zaharescu e Macarovic,⁽⁸⁾ desta forma este evento pode ser atribuído á dessorção deste gás produzido em baixa temperatura e adsorvido na superfície do material.

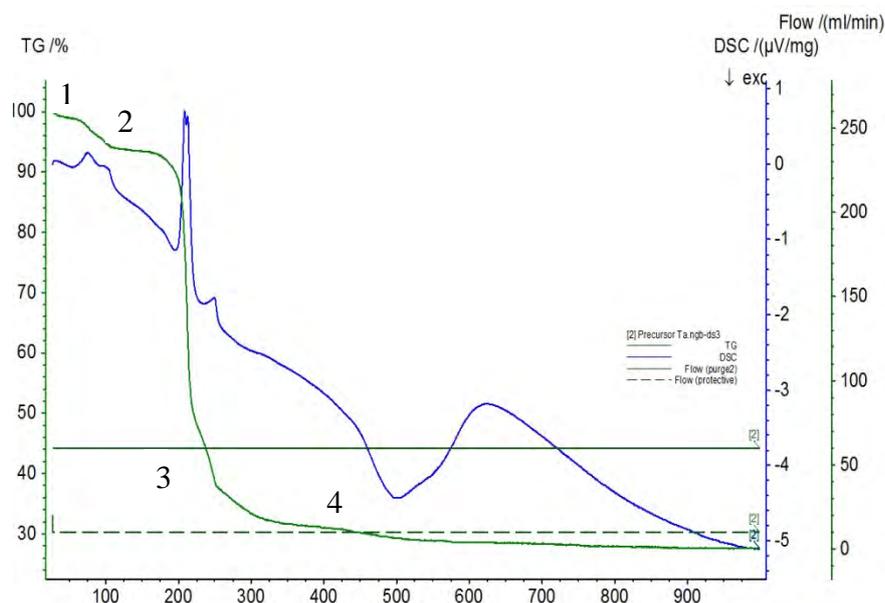


Figura 1- TG/DSC do precursor tris(oxalato)oxitanalato de amônio hidratado.

A Figura 2 mostra o espectro de absorção na região do infravermelho do precursor oxálico de Ta. O espectro apresenta uma banda de absorção larga e de intensidade media na região de 3400cm^{-1} a 2950cm^{-1} que corresponde as vibrações de estiramento ($\nu\text{H-O-H}$) da água de hidratação. As bandas apresentadas na região de 1800cm^{-1} a 1550cm^{-1} referem-se aos grupos oxalatos coordenados ao tântalo. A banda em torno de 1400cm^{-1} são características do estiramento simétrico do grupo carboxílico. Na região de 1282cm^{-1} a banda refere-se aos grupos iônicos C-CO_2^- fato que acentua as coordenações dos grupos carboxílicos ao tântalo. Observa-se também na região entre 875cm^{-1} e 675cm^{-1} bandas referentes a ligação Nb=O .

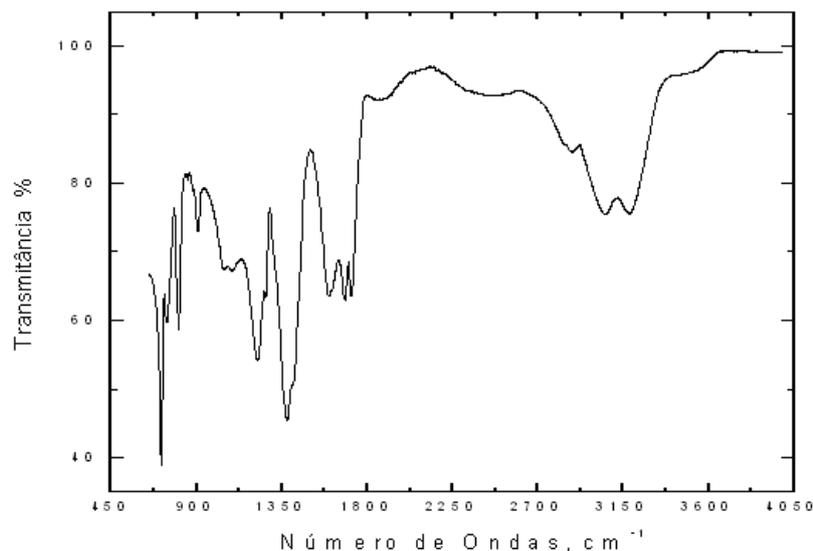


Figura 2- Espectro de absorção na região do infravermelho do precursor oxálico de Ta.

A Figura 3 mostra os difratograma de raio-X do complexo oxálico de tântalo e a Figura 4 do óxido de tântalo comercial usado como material de partida. O método de difração de raio-X para o complexo oxálico de tântalo mostra que o mesmo é amorfo. Comparando o difratograma de raio-X do pó de partida Ta₂O₅ com o complexo oxálico (NH₄)₃TaO(C₂O₄)₃nH₂O pode-se perceber que há um aumento significativo na quantidade de ruídos para o (NH₄)₃TaO(C₂O₄)₃nH₂O, fato que confirma 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 é satisfatório, pois há uma diminuição das partículas melhorando assim processos posteriores de síntese.

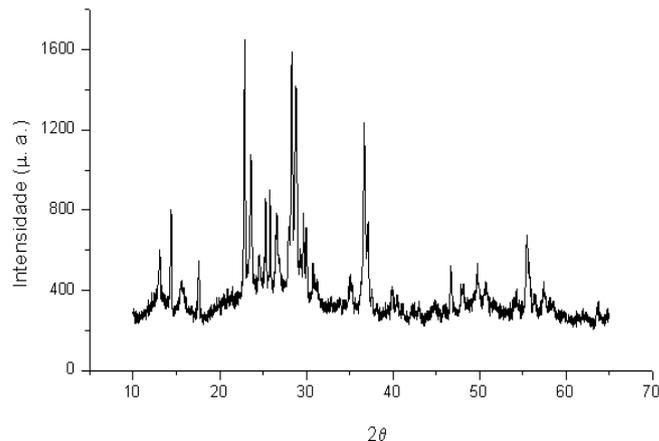


Figura 3- Difratograma de raio-X do complexo oxálico de tântalo.

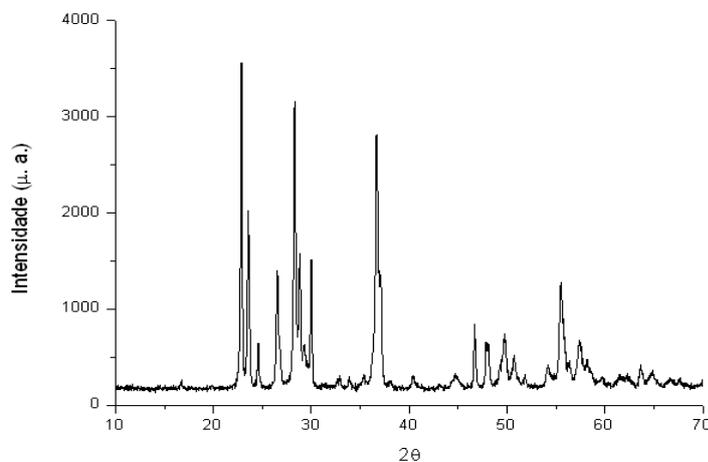


Figura 4- Difratograma de raio-X do óxido de tântalo comercial.

Os aspectos físicos do precursor de tântalo foi observado através da Microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o aumento de imagens de 1000K e 2000K mostrados nas Figuras 5(a) e 5(b) respectivamente. Pode-se observar nas imagens que o pó do precursor obtido neste trabalho apresenta partículas grandes formadas de aglomerados, constituídos de pequenos cristalitos.

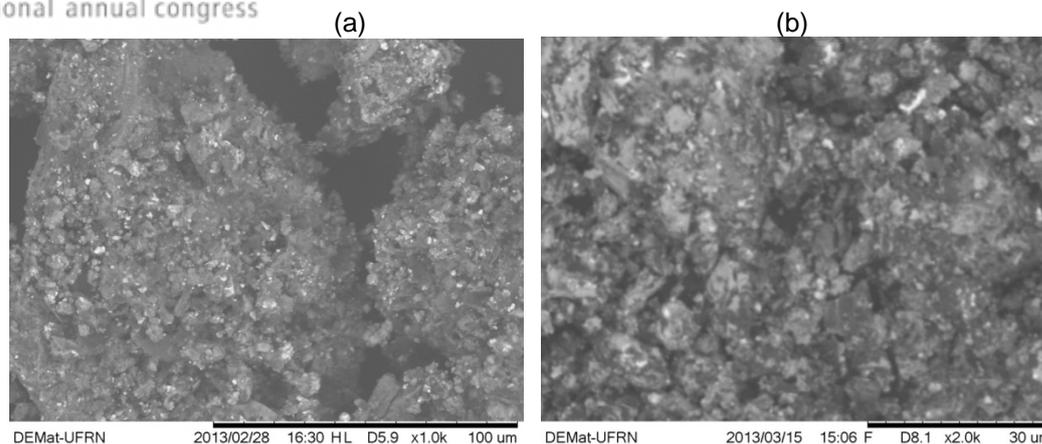


Figura 5 (a) e (b)- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do complexo oxálico de tântalo (1000x e 2000x).

O óxido de tântalo com cobre foi sintetizado com uma porcentagem de Cu de 3,5% em mol. O óxido produzido foi caracterizado por DRX, MEV, EDS, FRX.

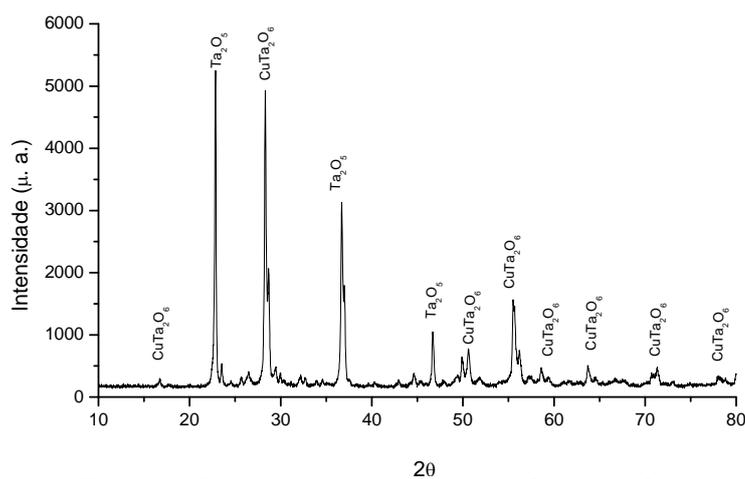


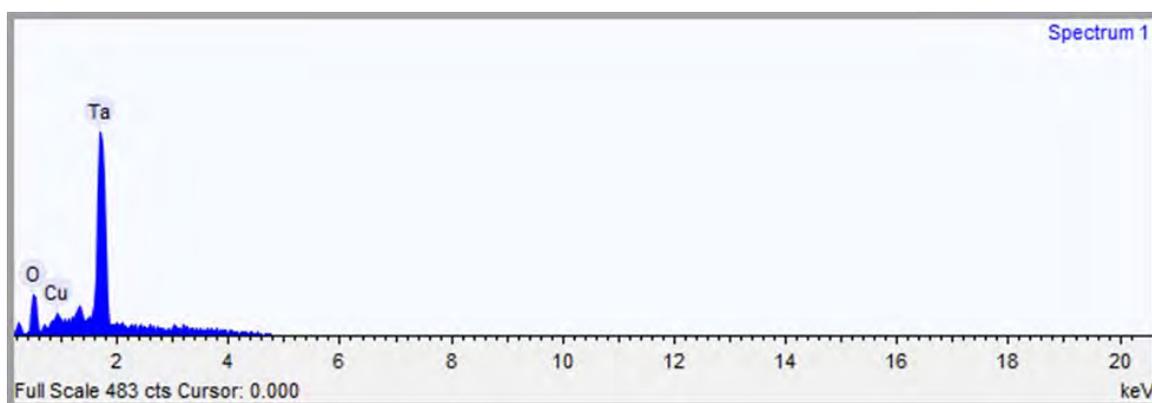
Figura 6- Difratoograma de raios-X do óxido de tântalo com cobre.

Com base no difratograma de raios-X referente a Figura 6, pode-se observar que houve a formação de duas fases distintas: CuTa_2O_6 e Ta_2O_5 , porém a fase Ta_2O_5 formou-se em pequenas quantidades. Também através desta análise, percebeu-se ainda a presença de picos bem característicos e a ausência de grandes ruídos que indicam que houve uma boa cristalização das amostras e a formação da fase desejada, CuTa_2O_6 . Acredita-se que com um excesso de nitrato de cobre possa se chegar à formação da fase desejada pura.

Tabela 1 - Percentual dos elementos constituintes no composto de tântalo com cobre por FRX

Analito	Resultado(%)	Std.dev.	Proc.-calc.	Linha	Int.(cps/ua)
Ta2O5	94,897	(0.145)	Quan-FP	TaLa	393.9943
CuO	3,593	(0.037)	Quan-FP	CuKa	56.1093
PbO	0,538	(0.015)	Quan-FP	PbLb1	1.8537
SO3	0,466	(0.040)	Quan-FP	S Ka	0.0338
As2O3	0,408	(0.009)	Quan-FP	AsKa	3.7074
Cr2O3	0,098	(0.007)	Quan-FP	CrKa	0.4620

A Tabela 1 demonstra valores em percentagem em forma de óxidos presentes no complexo de tântalo com cobre, com uma quantidade expressiva de óxido de tântalo e de cobre. Há também uma pequena e inexpressiva quantidade de outros óxidos, espera-se que esses óxidos sejam referentes a impurezas ou erros experimentais durante análise. As análises de fluorescência de raios-X aliada à difração de raios-X fornecem como resultados as fases presentes na amostra e a relação dos elementos constituintes da mesma com a sua proporção na forma de óxidos. Através da combinação da análise química, qualitativa e quantitativa, têm-se informações suficientes para determinar a composição das fases presentes nas amostras, o que foi observado durante a realização dessa análise. A presença do CuO comprova a formação do CuTa_2O_6 , fato que leva a confirmação de que o Cu encontra-se na estrutura do complexo na porcentagem indicada na Tabela 1.

**Figura 7**-Espectro de EDS do óxido de tântalo com cobre.**Tabela 2** - Percentual dos elementos constituintes no composto de tântalo com cobre por EDS

Element	Weight %	Weight % σ	Atomic %
Oxygen	6.478	0.555	43.007
Copper	1.928	0.700	3.224
Tantalum	91.594	0.866	53.769

Os resultados do EDS na Tabela 2 e na Figura 7 mostram também que o cobre encontra-se presente na estrutura do composto CuTa_2O_6 . Os aspectos físicos do composto de tântalo com cobre foram analisados por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV). As Figuras 8a e 8b mostram à Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Composto CuTa_2O_6 com um aumento 800x e 2000X, respectivamente. A partir desta análise pode-se perceber aglomerados de partículas pequenas formados por pequenos cristalitos, também é possível perceber que a amostra apresenta porosidade não muito definida devido as condições de análises, mais perceptível, pois esta é umas das características deste composto. Através desta análise pode-se também confirmar a presença das duas fases formadas referentes à CuTa_2O_6 e ao Ta_2O_5 , as quais foram identificadas no difratograma de raios-X.

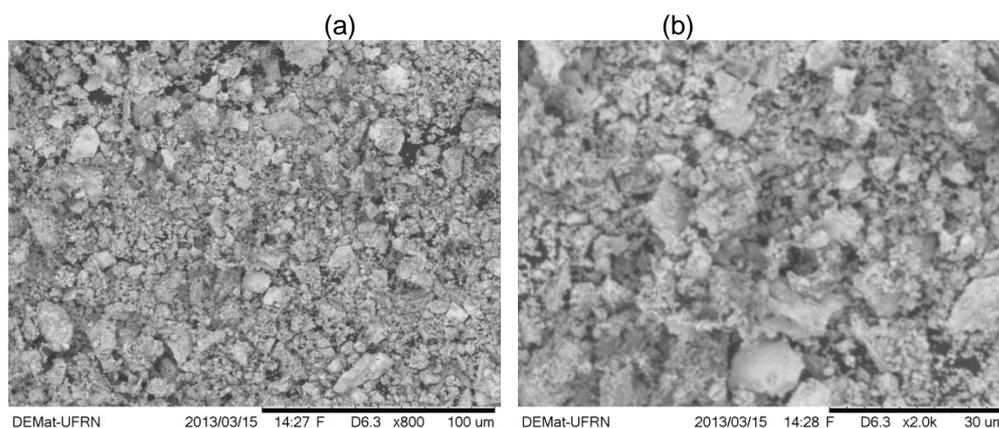


Figura 8 (a) e (b)- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do composto de tântalo com cobre (800x e 2000x).

4CONCLUSÃO

O estudo Termogravimétrico do precursor de tântalo obtido neste trabalho denominado de tris(oxalato)oxitantalato de amônio hidratado mostra sua decomposição produz os compostos NH_4^- e C_2O_4^- e vapor de água. Os íons de amônia se volatilizam na forma de NH_3 e água e o íon oxalato se decompõe em CO e CO_2 . Com o espectro de difração de raio-X pôde-se confirmar a característica amorfa do precursor. O aspecto físico do precursor de tântalo observado através da Microscopia eletrônica de varredura (MEV), mostrou que o pó do precursor apresenta partículas grandes formadas de aglomerados, constituídos de pequenos cristalitos. Desta forma o método de síntese do precursor oxálico de tântalo mostra-se adequado para os fins que o mesmo se destina..

A viabilidade do método sólido-sólido utilizado para a produção do CuTa_2O_6 é revelada através dos dados obtidos, devido a rapidez do procedimento e a obtenção em boa quantidade da fase desejada, CuTa_2O_6 . Apesar da formação da fase de interesse, houve ainda a presença do Ta_2O_5 indicando que a incorporação deste com cobre não foi completa. O precursor tris(oxalato)oxitantalato de amônio hidratado de decomposição relativamente a baixa temperatura permite a cristalização da fase tantalato de cobre e de Ta_2O_5 . Portanto pode ser necessário o uso de concentrações maiores de cobre para que se chegue à fase desejada, porém favorável influência de um excesso de Cu sobre a fase de formação é até agora não esclarecidas.

Agradecimentos

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

REFERÊNCIAS

- 1 LANGBEIN, H.; BREMERB, M.; G-ABBES, I.; "CuX,O, and Ba,CuX,O, (X = Nb, Ta): influence of the preparation conditions on phase formation and phase composition"; *Journal of Solid State Ionics* v.101-103, p579-584, 1997.
- 2 ANDRADE, M. L. A.; CUNHA, L. M. S.; Tântalo: A relevância da Produção Brasileira. *Boletim Mineração e Metalurgia da parceria entre BNDES, FINAME e BNDESPAR, Nº 04, Agosto/2002.*
- 3 BALAJI, T.; GOVIDAIAH, R.; SHARMA, M. K.; PURUSHOTHAM, Y.; KUMAR, A.; PRAKASH, T. L. Sintering and electrical properties of tantalum anodes for capacitor applications. *Materials Letters*, v.56, p560-563, 2002.
- 4 KIM, S. K.; CHA, B. C. Deposition of tantalum nitride thin films by D.C. magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, v.475, p.202-207, 2005.
- 5 TORREA, L. L.; WINKLERB, B.; SCHREUERB, J.; KNORRC, K.; BORJAD, M. A. Elastic properties of tantalum carbide (TaC). *Solid State Communications*, v.134, p.245-250, 2005.
- 6 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.
- 7 VASCONCELOS, B. R.; MORAIS, A. M. V.; LOPES, F. W. B.; SOUZA C. P. Estudo da variação da concentração de Cu na/no CuNb₂O₆ sintetizado a partir de reação sólido-sólido. *In: XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química COBEQ*. Paraná. 2010. Anais... Paraná: COBEQ, 2010. 1 CD
- 8 MARTA, L.; ZAHARESCU M.; MACAROVIC C. Thermal and structural investigation of some oxalato-niobium complexes 3. strossium tris(oxalato)oxiniobate. *Journal of Thermal Analysis*, 24, 87-94, 1983.