

SÍNTESE DE In_2O_3 ATRAVÉS DO MÉTODO HIDROTÉRMICO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS

GABRIELA GHELLER DAL PUPO¹; MATHEUS ZORZOLI KROLOW²; NEFTALI LENINI VILLARREAL CARREÑO³

¹Universidade Federal de Pelotas – gadalpupo@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – krolow.matheus@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – nlv.carreno@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

A crescente industrialização mundial está cada vez mais produzindo poluente esféricos e provocando constantes desequilíbrios ambientais, desde o efeito estufa às chuvas ácidas. As causas que levam a isso estão intimamente ligadas à emissão de gases poluidores, que são liberados tanto por indústrias, quanto por veículos automotores, em número cada vez maior. A partir disso, cada vez mais estudos vêm sendo feitos na área de detecção de gases, campo em que a aplicação do óxido de índio (In_2O_3) tem grande destaque.

O óxido de índio, com um band-gap largo em torno de 3,6 V, tem sido amplamente aplicado em dispositivos optoeletrônicos e, células solares. Além disso, também é um material promissor para aplicação como detector de gás, mostrando resposta rápida, bem como uma ótima recuperação, devido ao seu excelente desempenho em condutividade elétrica e às vacâncias de oxigênio (WANG, 2016).

As sínteses de In_2O_3 , diretas e rápidas, têm sido relatadas na literatura pelos métodos sintéticos organometálicos, onde requerem o uso de solventes e outros modificadores químicos. Afim de se ter menores gastos energéticos, a preparação das amostras pelo processo hidrotérmico vem ganhando destaque, onde são feitos na mufla e permanecem com temperaturas em torno de 400° C por aproximadamente 24h. Pesquisas mais atuais estão usando o micro-ondas para as síntese, com o intuito de se obter os mesmos resultados com tempo extremamente menor e temperaturas mais baixas. Levando em conta isso, essa pesquisa foi desenvolvida utilizando esse sistema (ELOUALI, 2011).

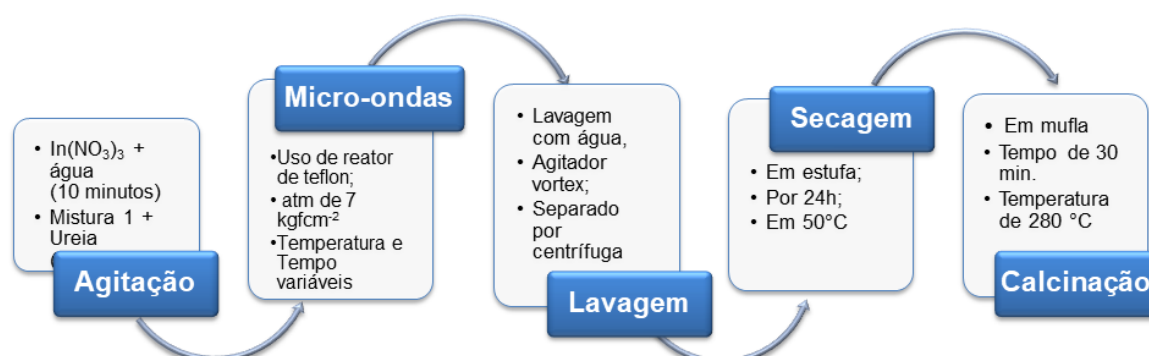
Seguindo as recentes pesquisas, o presente trabalho tem como objetivo o estudo dos melhores parâmetros para a síntese de In_2O_3 através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Os parâmetros a serem analisados foram o tempo e a temperatura da reação e a quantidade de reagente.

2. METODOLOGIA

A obtenção de resultados comparativos foi feito a partir da síntese de seis amostras, variando-se os parâmetros de síntese, a fim de se obter a maior quantidade de produto com menores tempo de reação, gasto energético (temperatura) e consumo de matéria prima. Levando isso em conta, foi definido um valor arbitrário de 1,5 mmol (0,4512 g) do precursor de índio, $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, para compor todas as sínteses, permitindo a variação dos outros parâmetros, um por vez.

A reação de formação de In_2O_3 se deu utilizando-se como reagentes nitrato de íntio III e ureia, em meio aquoso, através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Os reagentes são colocados em reator de PTFE completamente

vedao, permitindo alcançar pressões da ordem de 7 kgf cm^{-2} . O procedimento completo está mostrado no fluxograma do Esquema 1.



Esquema Sequência experimental da síntese de In_2O_3 .

Na Tabela 1 estão mostrados todos os parâmetros de síntese utilizados para cada uma das seis amostras sintetizadas.

Tabela 1. Parâmetros de síntese das amostras preparadas.

Amostra	$\text{In}(\text{NO}_3)_3$ (g)	Ureia (g)	Tempo (min)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
A1	0,4516	1,0	20	160
A2	0,4513	1,0	10	160
A3	0,4526	1,0	40	160
A4	0,4513	1,0	20	140
A5	0,4509	1,0	20	120
A6	0,4512	2,0	20	160

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram avaliados os rendimentos em massa da síntese após as etapas de micro-ondas e calcinação, além da identificação qualitativa dos produtos formados através da técnica de Difração de Raios X (DRX), após as mesmas etapas.

Os dados de rendimento mássico das etapas de síntese estão mostrados na Tabela 2. Como pode ser observada, a relação de rendimento de cada amostra nos mostra quais as amostras tiveram os parâmetros mais apropriados para a obtenção do material final.

Analisando os dados da Tabela 2, pode-se notar que a A1 teve uma grande discrepância de resultados, sugerindo algum erro experimental, e por isso será refeita. Considerando o resultado de rendimento, a amostra A4 obteve o melhor desempenho, apresentando tempo de micro-ondas e temperatura médios, de 20 min e 140°C , respectivamente.

Tabela 3: Rendimento das etapas de reação, em percentagem mássica.

Amostras	Mf Micro-ondas (g)	Rendimento Micro-ondas	Rendimento Calcinação
A1	0,1724	38,2%	42,2%
A2	0,1502	33,3%	80,3%
A3	0,1220	26,9%	75,5%
A4	0,1848	40,9%	86,6%
A5	0,1537	34,1%	78,7%
A6	0,1639	36,3%	86,4%

Para confirmar se essa sequência experimental é, de fato, a melhor dentre as executadas, foram realizadas análises de difração de raios X (DRX), a fim de verificar possíveis variações no produto final obtido. Para se identificar as amostras qualitativamente, foram realizadas análises antes e após a etapa de calcinação. Com isso, foi possível determinar a cristalina dos produtos, que apresentaram picos de difração relativos a dois compostos: InOOH e In_2O_3 .

A Figura 1 apresenta os difratogramas das amostras antes da calcinação. Como já observado na análise de rendimento, a amostra A1 apresenta grande diferenciação das demais e necessita ser refeita e passar por nova caracterização. Já entre as demais amostras, todas apresentam os mesmos picos de difração, sendo os principais de InOOH , um intermediário da formação do In_2O_3 , formado na etapa de micro-ondas. A amostra A4, que se mostrou com ótimo desempenho na análise de rendimento da reação, apresentou os picos nos mesmos ângulos das demais amostras, entretanto com menor cristalinidade.

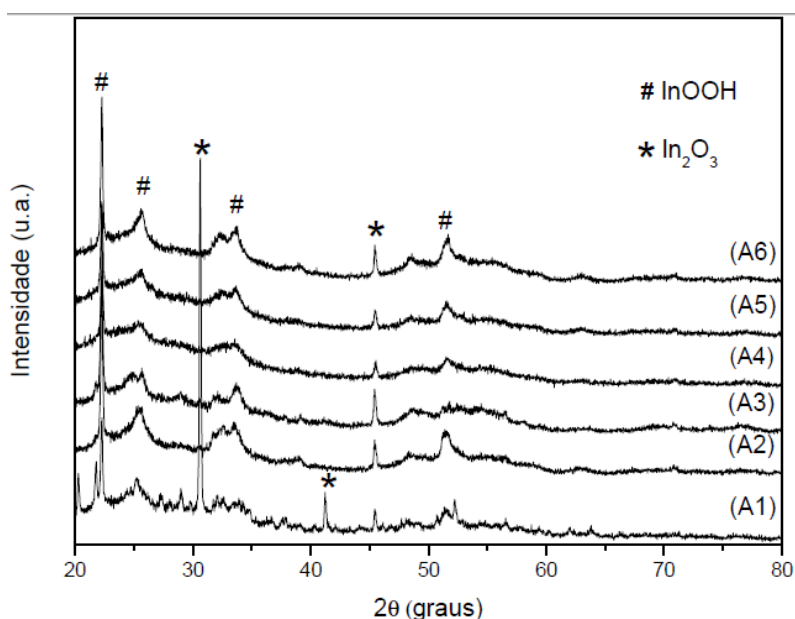


Figura 1. Difratogramas das amostras antes da etapa de calcinação.

A Figura 2 mostra os resultados de DRX para as amostras após a etapa de calcinação. Pode-se notar novamente que a amostra 1 apresenta diferença em

relação às demais, em função da acentuada cristalinidade. Já dentre as demais amostras, os difratogramas são muito similares, mostrando os picos principais para o In_2O_3 , $30,58^\circ$, $35,47^\circ$, $51,04^\circ$ e $60,68^\circ$, que era o produto desejado.

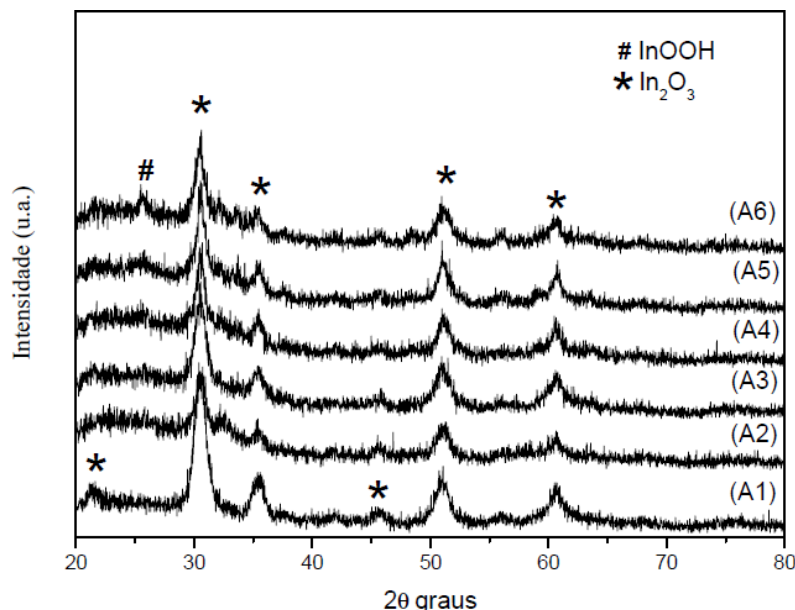


Figura 2. Difratogramas das amostras após a etapa de calcinação.

Nota-se, ainda, que nas amostras A5 e A6, principalmente, há presença de picos do intermediário InOOH , como o pico em $25,88^\circ$, o que não se deseja mais após a etapa de calcinação. Enquanto isso, nas demais amostras esse pico não se destaca.

4. CONCLUSÕES

Após análise de todos os resultados, conclui-se que as melhores condições de síntese utilizada são as da amostra A4, com 140°C e 20 min na etapa de micro-ondas, e 1 g de ureia na síntese. Com esses parâmetros e a calcinação de 30 min a 280°C obteve-se o produto desejado. Sendo assim, recomenda-se esses parâmetros para a síntese de In_2O_3 pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Trabalhos posteriores poderão ser desenvolvidos estudando a etapa de calcinação, também de extrema importância na síntese desse óxido semicondutor.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

WANG, J.X.G. Microstructure and gas sensing property of porous spherical In_2O_3 particles prepared by hydrothermal method, SCIENCE DIRECT, China, 01 – 09, 2016.

ELOUALI, S. Gas Sensing with Nano-Indium Oxides (In_2O_3) Prepared via Continuous Hydrothermal Flow Synthesis, LANGMUIR, Inglaterra, 01 – 07, 2011.

BERKI, P. Preparation and characterization of multiwalled carbono nanotube/ In_2O_3 composites, CARBON, Hungria, 01 – 22, 2013.