

Eclética Química

Print version ISSN 0100-4670 *On-line version* ISSN 1678-4618

Eclet. Quím. vol.27 no.special São Paulo 2002

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702002000200005>

Estudo da corrosão de cadinhos de SnO₂-ZnO, na fusão de vidros contendo metais pesados

Corrosion study of the SnO₂-ZnO crucibles, in the melting of glasses contends heavy metals

Erlandson Thiago Oliveira Nascimento^I; Ana Paula Kawabe de Lima^I; José Arana Varela^I; Élon Longo^{II}; Antonio Carlos Hernandez^{III}; Maria Aparecida Zaghete Bertochi^I; Leinig Perazolli^I

^IDepartamento de Biotecnologia - CMDMC - Instituto de Química - UNESP - 14801-970 - Araraquara - SP - Brasil

^{II}Departamento de Química - CMDMC - UFSCar - 13565-905 - São Carlos - SP - Brasil

^{III}Departamento de Física e Ciência dos Materiais - Instituto de Física - USP - 13560-900 - São Carlos - SP - Brasil

RESUMO

Neste trabalho foi estudada resistência de cadinhos de SnO₂ dopados com 1%mol de ZnO frente a corrosão na fusão de vidro contendo metais pesados. Os cadinhos foram obtidos através do processo de colagem de barbotina, e a sinterização foi realizada até a temperatura de 1400°C por 4 horas. Os vidros foram fundidos uma única vez por 1 hora, sendo que o vidro de composição 50B₂O₃-50PbO à 700 °C, o de composição 60B₂O₃-40BaO à 1150 °C e o de composição 66,67B₂O₃-33,33PbO à 700 °C, sendo resfriados no interior dos cadinhos. Estes cadinhos foram então preparados e analisados por MEV-EDS.

Palavras-chave: Sinterização, Óxido de Estanho, Óxido de Zinco, Vidros, Cadinhos

ABSTRACT

In this work it was studied resistance of crucibles of SnO₂ doped with 1%mol of ZnO when they are submitted to thermal treatment for melting glass with heavy metals. The crucibles were obtained through the slip casting process, and the sintering temperature was 1400°C by 4 hours. The glass composition of 50B₂O₃-50PbO, 60B₂O₃-40BaO and 66,67B₂O₃-33,33PbO was melted at 700°C, 1150°C and 700°C respectively. All these glasses compositions were melted only one time for 1h and chilled inside the crucibles. These crucibles were analyzed by SEM-EDS.

Keywords: Tin Oxide, Crucible, Corrosion

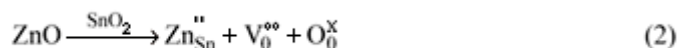
Introdução

O óxido de estanho tem grandes aplicações científicas e tecnológicas na área de sensores de gases[1] na sua forma porosa e na sua forma densa nas áreas de varistores cerâmicos e dispositivos com alta resistência[2] química dentre outras.

Este óxido é caracterizado por exibir uma pequena densificação durante a sinterização quando puro[3]. A sua baixa densificação pode ser explicada pela equação:



A diferença na carga iônica e a semelhança nas dimensões atômicas do Sn⁴⁺ e Zn²⁺, elegem o ZnO como agente densificante do SnO₂ pela geração de vacâncias extrínsecas de O₂ por:



Estudos mostraram que o sistema SnO₂-ZnO densifica em torno de 98%[4]. Associado a este fato, a baixa corrosão sofrida por eletrodos de óxido de estanho, em contato com vidros fundidos[2] de metais pesados tornam este material bastante promissor.

Vidros ópticos de óxidos de metais pesados são caracterizados por elevada densidade, alto índice de refração, baixa temperatura de transição e excelente transmissão no infravermelho[5] mas podem ser erroneamente definidos como aqueles que contenham mais de 50% de cátions de metais pesados, participando na estrutura do vidro.

Neste estudo de corrosão dos cadinhos perante a fusão de vidros, foram escolhidos vidros do tipo boratos por possuírem um baixo custo e uma grande facilidade de manufatura. O óxido de boro é um formador vítreo típico[6] e é utilizado como um dos componentes de vidros comerciais e especiais, apesar de poder ser atacado quimicamente pela atmosfera[7].

Materiais e Métodos

Para realização deste estudo utilizou-se SnO₂ (Merck), ZnO (Royalox Unimauá), B₂O₃ (Merck),

PbO (Merck) e BaCO₃ (Merck), todos de pureza analítica.

Os cadinhos de SnO₂ dopados com 1mol% de ZnO foram obtidos através do processo de colagem de barbotina. A barbotina foi preparada por moagem em atritor e adição de agente defloculante para a formação de uma suspensão estável do pó; após a obtenção da suspensão do pó obteve-se os cadinhos através do processo de colagem utilizando-se molde em gesso poroso. Para a preparação da barbotina utilizou-se uma proporção de 70% de sólido e 30% de água juntamente com o defloculante polimérico Dispersal. As peças obtidas foram então sinterizadas até 1400°C com taxa de aquecimento de 5°C/min em atmosfera de ar sintético seco por 4 horas.

Medidas de densidade foram feitas pelo método de Arquimedes que consiste na medida da massa da amostra seca, da amostra úmida e da submersa através do seguinte procedimento:

- 1) Deixar a amostra por 2 horas, em estufa, à 110°C e medir a massa seca(*ms*)
- 2) Deixar a amostra submersa em água destilada por, no mínimo 12 horas. Retirar o excesso de água com uma gaze úmida e medir a massa úmida (*mu*).
- 3) Colocar o porta amostra de Arquimedes na balança, eliminar todas as bolhas de ar retidas no porta amostra, colocar a amostra e medir a massa imersa (*mi*).

A densidade da amostra, para amostras densas, será dada por:

$$\rho = \frac{ms \cdot \rho_{H_2O}}{mu - mi} \quad (3)$$

sendo *ms* a massa seca, *mu* a massa úmida, *mi* a massa imersa.

Os cadinhos foram então utilizados na fusão de vidros. Para a realização deste estudo foram fundidos vidros de 3 composições diferentes. Os vidros foram fundidos uma única vez por 1 hora, o de composição 50B₂O₃-50PbO à 700 °C, o de composição 60B₂O₃-40BaO à 1150 °C e o de composição 66,67B₂O₃-33,33PbO à 700 °C, sendo resfriados no interior dos cadinhos. Posteriormente os cadinhos com o vidro dentro cadinhos foram cortados em serra de diamante. Após o corte as amostras foram preparadas para análise em MEV-EDS. Este preparo consistiu em lixar a superfície cortada e recobri-la com diamante. O aparelho de MEV-EDS utilizado foi para estes ensaios foi SEM-TOPCOM SM300 - PGT System.

Resultados

Nas análises de densidade dos cadinhos realizadas pelo método de Arquimedes os resultados obtidos foram de aproximadamente 96% de densidade em relação à densidade teórica do óxido de estanho puro(6,94 g/cm³)[8].

Em uma análise visual dos cadinhos notou-se que todos apresentaram uma interface no interior da fase cerâmica, como mostra a [figura 1](#). Estas interfaces ocorreram em decorrência da difusão de átomos do vidro para a fase cerâmica ou pela migração de átomos da própria fase cerâmica para uma outra região. Estas difusões serão melhores explicadas pelos resultados obtidos nas análises de

EDS.

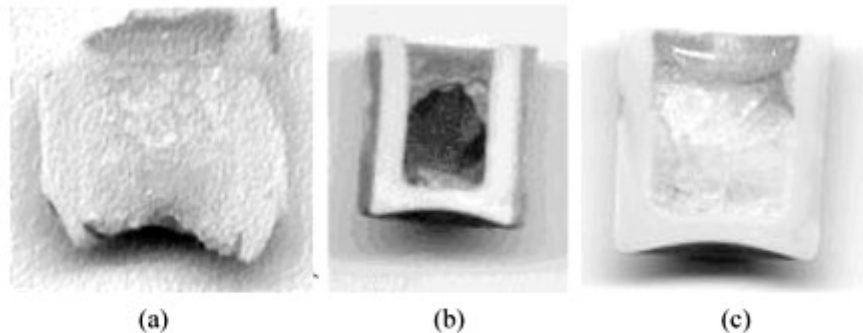


FIGURA 1 – Fotos dos cadinhos cortados com os vidros dentro, a) cadinho com o vidro $50\text{B}_2\text{O}_3\text{-}50\text{PbO}$; b) cadinho com o vidro $66,67\text{B}_2\text{O}_3\text{-}33,33\text{PbO}$; c) cadinho com o vidro $60\text{B}_2\text{O}_3\text{-}40\text{BaO}$.

Nas três amostras foram realizadas análises por MEV-EDS onde ocorreu a interface no interior da fase cerâmica e na interface entre a fase vítrea e a fase cerâmica.

Na micrografia b) da [figura 2](#) nota-se que a superfície da cerâmica foi atacada pelo vidro. Analisando os espectros de EDS ([figura 3](#)) e a respectiva análise quantitativa ([tabela 1](#)) do cadinho com o vidro $50\text{B}_2\text{O}_3\text{-}50\text{PbO}$, realizados nos pontos indicados na [figura 2](#), verifica-se que no ponto A ocorreu uma concentração de Sn e Zn próximas as iniciais da fase cerâmica. No ponto B, somente foi encontrado Sn, isso nos mostra que nesta região não ocorreu a migração do Pb, nota-se também que o Zn migrou-se desta região. No ponto C também foi encontrado somente Sn, mostrando novamente que não ocorreu migração de Pb na interface vidro - cerâmica, também nota-se outra vez a ausência de Zn. No ponto D, próximo a interface com a cerâmica, notou-se que a fase vítrea encontrava-se contaminada com a presença de Sn e Zn provenientes da cerâmica.

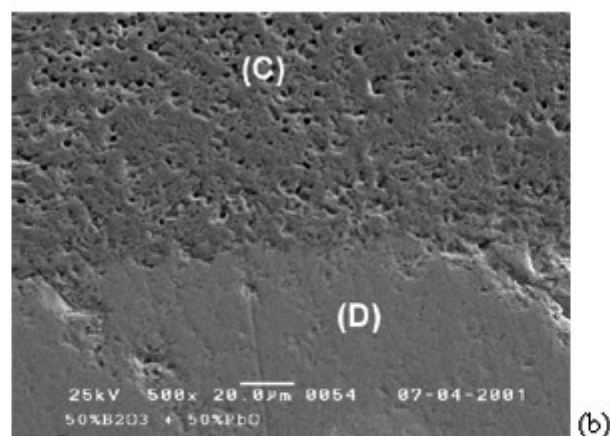
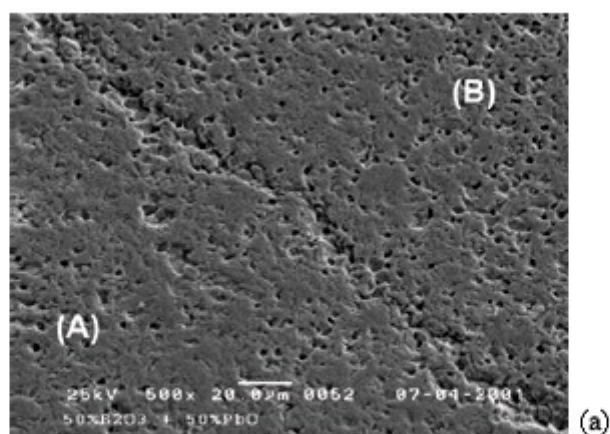
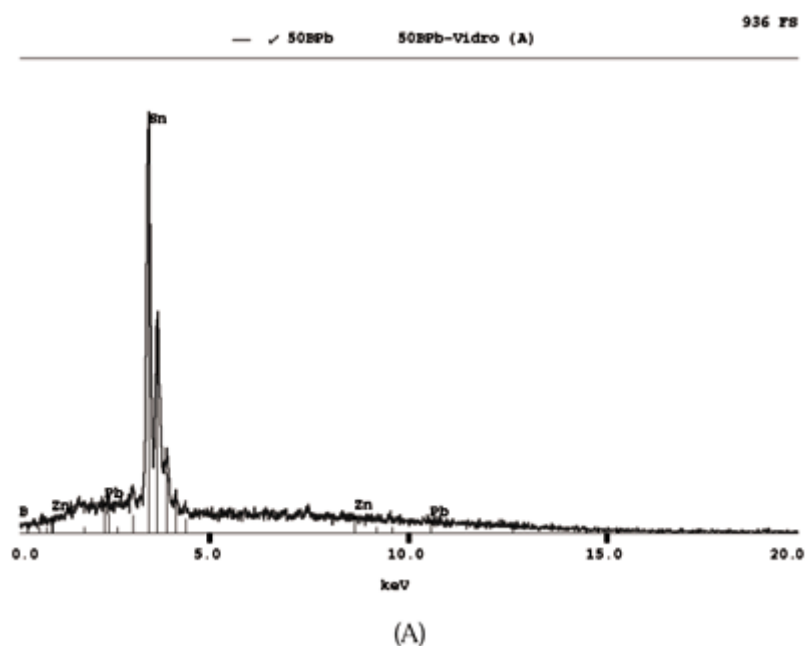
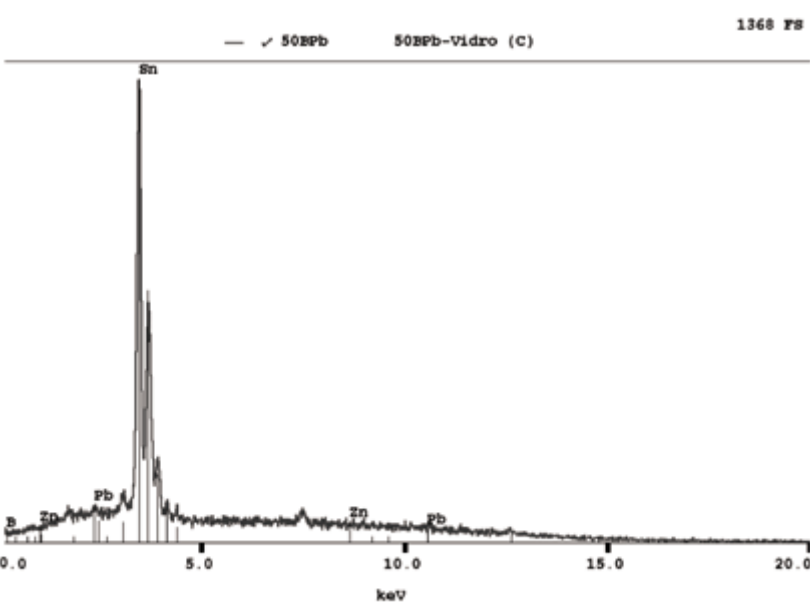
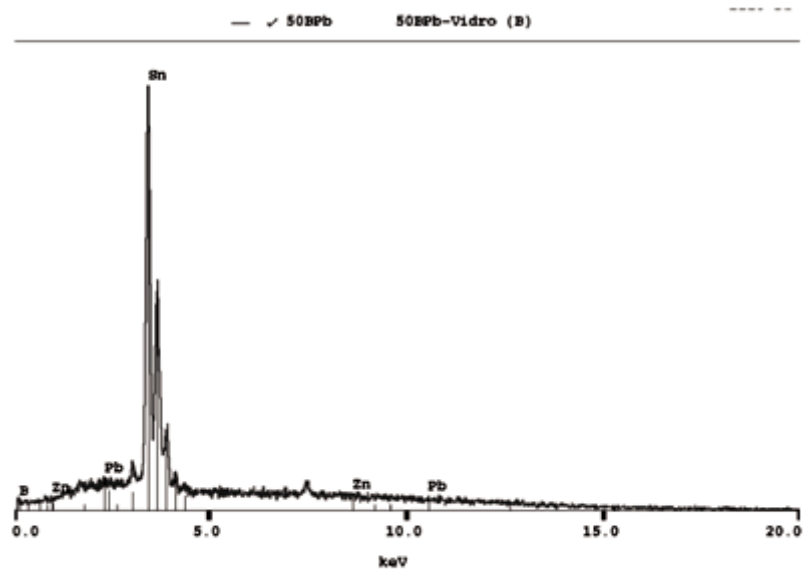


FIGURA 2 – Micrografias (500X) das interfaces do cadinho com o vidro 50B2O3-50PbO: a) interna da fase cerâmica; b) interface entre a fase vítrea e a fase cerâmica; as letras indicam os pontos onde foram realizadas as análises por EDS





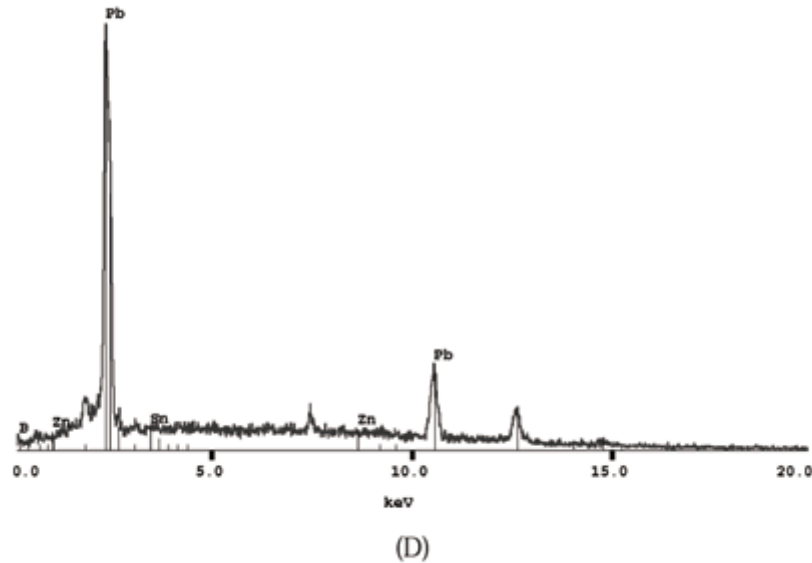
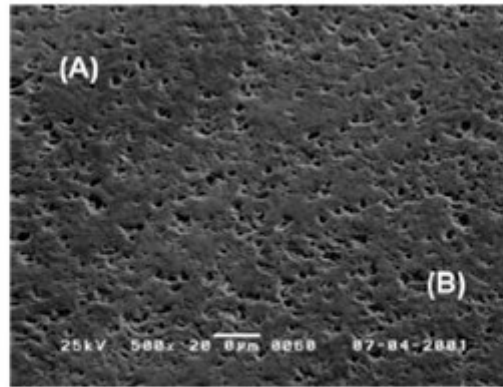


Figura 3– Espectros de EDS do cadinho com o vidro $50B_2O_3-50PbO$, relativos aos pontos A, B, C e D da [Figura 2](#).

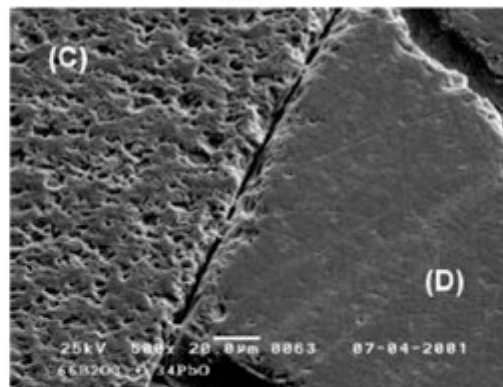
Tabela 1 – Análise quantitativa por EDS dos pontos seleccionados para o cadinho com o vidro $50B_2O_3-50PbO$.

Elemento	(a) – mol%	(b) – mol%	(c) – mol%	(d) – mol%
Chumbo	0.00	0.00	0.00	7.46
Zinco	0.52	0.00	0.00	0.01
Estanho	99.48	100.00	100.00	0.04
Boro	0.00	0.00	0.00	92.49

Com a micrografia b) da [figura 4](#) verifica-se que a superfície da interface vidro - cerâmica não foi atacada pelo vidro. Analisando os espectros de EDS ([figura 5](#)) e a respectiva análise quantitativa ([tabela 2](#)) do cadinho com o vidro $66,67B_2O_3-33,33PbO$, verifica-se que no ponto A ocorreu uma maior concentração de Pb e Zn, e nota-se também que o Sn migrou-se para outros pontos. No ponto (B), somente foi encontrado Sn, isso nos mostra que a difusão do Pb, não ocorreu na interface Vidro-Cerâmica e sim na parede externa do cadinho. Nota-se também que o Zn que estava em grande concentração no ponto (A), migrou-se desta região. No ponto (C), encontrou-se a fase cerâmica com as composições próximas das iniciais do Cadinho. E no ponto (D), este já no interior do Vidro, porém próximo a interface com a cerâmica, encontrou-se uma grande concentração de Pb, e também uma pequena difusão de Zn, proveniente da cerâmica. Neste ponto também notou-se a presença de B.

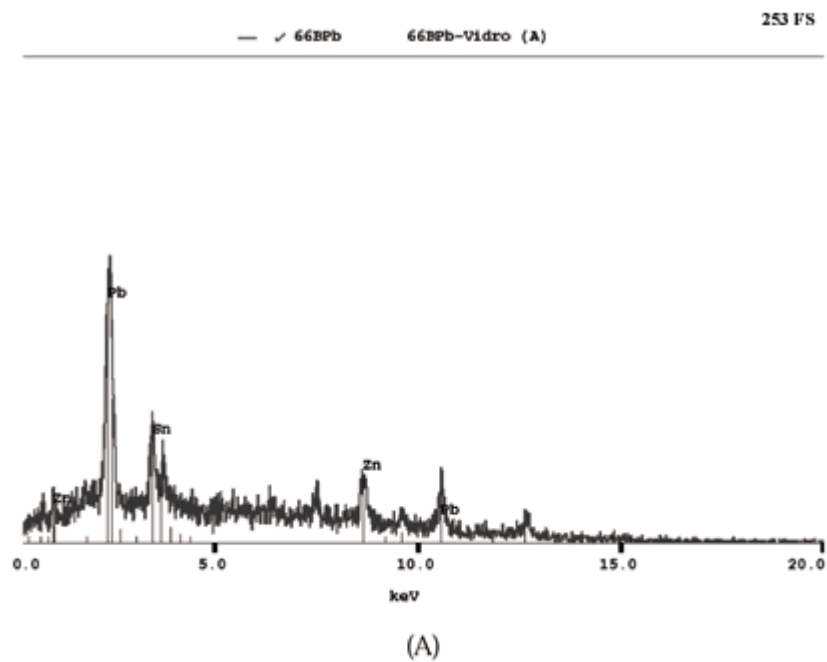


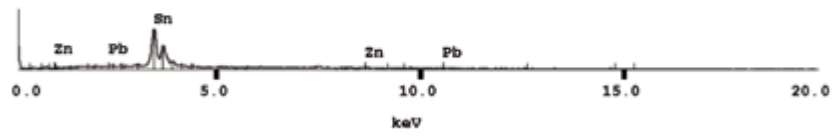
(a)



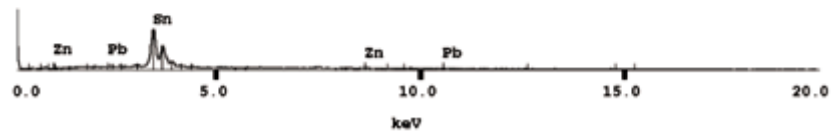
(b)

Figura 4—Microscopia obtida por MEV das interfaces no cadinho com o vidro 66,67B₂O₃-33,33PbO: a) no interior da fase cerâmica (500x); b) entre o vidro e fase cerâmica (500x);

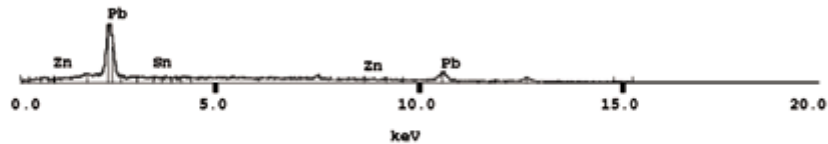




(B)



(C)



(D)

Figura 5 – Espectros de EDS do cadinho com o vidro $66,67\text{B}_2\text{O}_3\text{-}33,33\text{PbO}$, relativos aos pontos A, B, C e D da Figura 4.

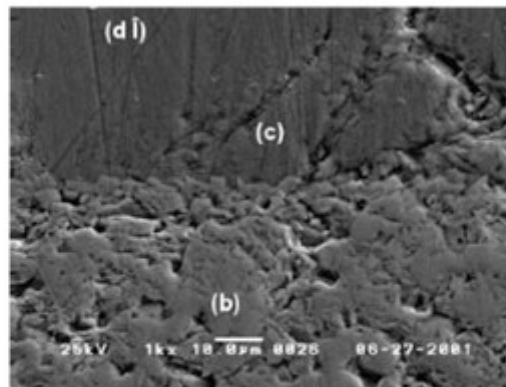
Tabela 2 – Análise quantitativa por EDS dos pontos selecionados no cadinho com o vidro $66,67\text{B}_2\text{O}_3\text{-}33,33\text{PbO}$.

Elemento	(a) – mol%	(b) – mol%	(c) – mol%	(d) – mol%
Estanho	16.56	100.00	97.39	0.39
Zinco	19.51	0	2.61	1.98
Chumbo	63.93	0	0	97.63
Boro	observado	0	0	observado

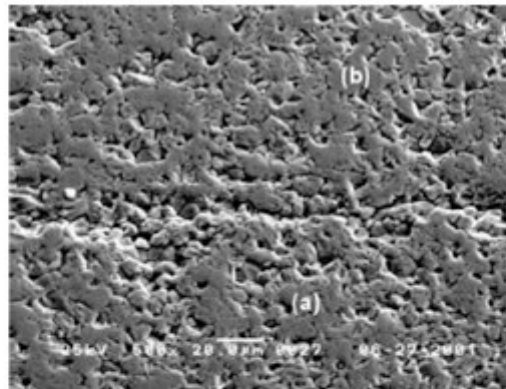
Na [tabela 2](#) tem-se um resumo da análise quantitativa por EDS dos pontos selecionados. Os resultados para os pontos (A) e (D) não puderam ser realizados considerando a presença do Boro por limitações de peso molecular. Desta forma as análises foram realizadas sem considerar a presença do Boro e os resultados são uma representação qualitativa para as concentrações de Estanho, Zinco e Chumbo.

Com a micrografia a) da [figura 6](#) verifica-se que a superfície da interface vidro - cerâmica foi atacada pelo vidro. Analisando os espectros de EDS ([figura 7](#)) e a respectiva análise quantitativa ([tabela 3](#)) do cadinho com o vidro $60\text{B}_2\text{O}_3\text{-}40\text{BaO}$, verifica-se que o Bário difundiu por toda a fase cerâmica tendo maior concentração na região próxima a interface vidro - cerâmica, ponto (b), que o Boro apresenta-se difundido na fase cerâmica somente na região do ponto (b), isto é, na região entre a interface vidro - cerâmica e a interface interna na parede do cadinho, que o

estanho encontra-se difundido em toda a fase vítrea, porém com maior concentração na região do ponto (c).

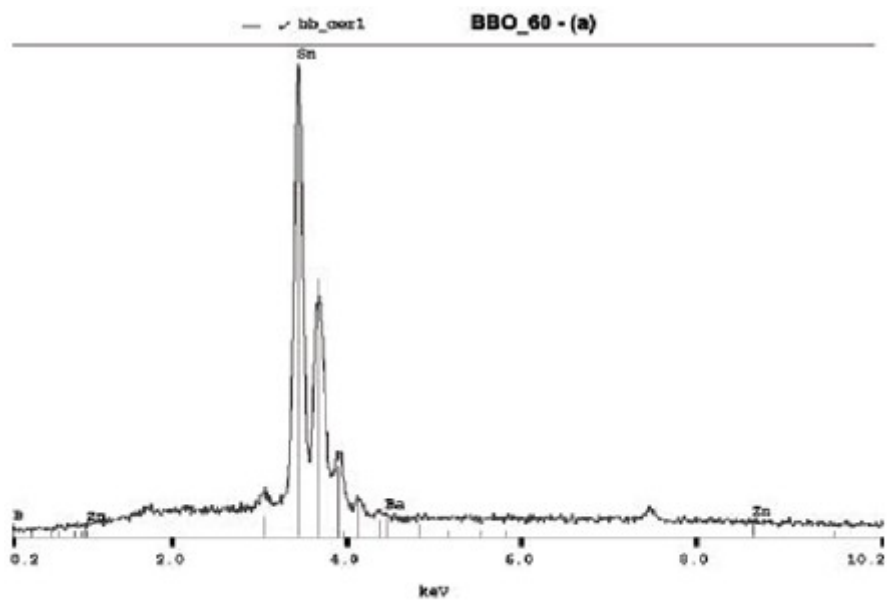


(a)

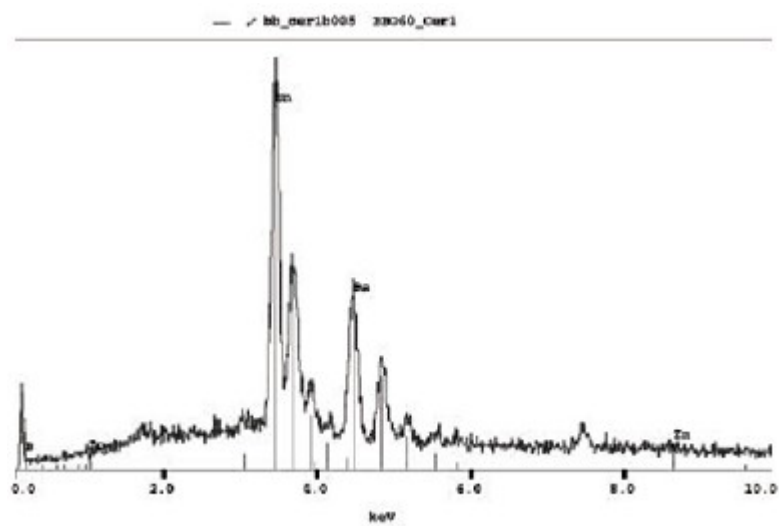


(b)

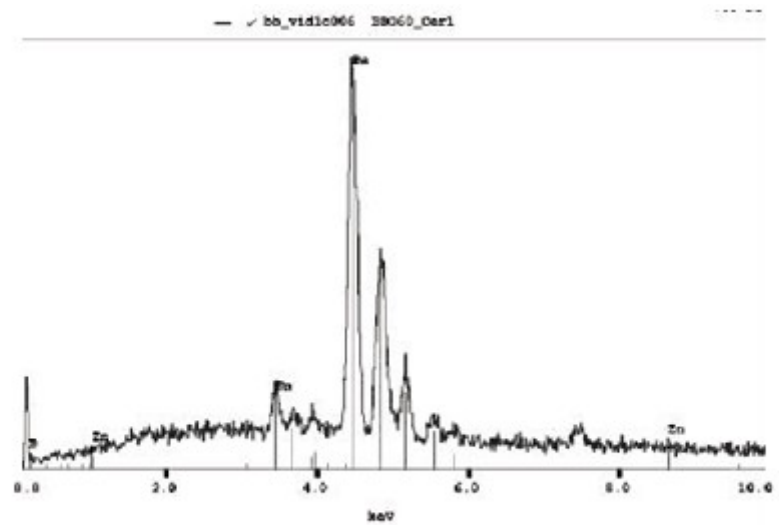
Figura 6 – Micrografias obtidas por MEV das interfaces no cadinho com o vidro $60\text{B}_2\text{O}_3\text{-}40\text{BaO}$: a) Interface vidro-fase cerâmica(1000x); b) interface interna na parede do cadinho (500x); as letras indicam os pontos onde foram realizadas as análises por EDS.



(A)



(B)



(C)

Figura 7: Espectros de EDS do cadinho com o vidro $60\text{B}_2\text{O}_3\text{-}40\text{BaO}$, relativos aos pontos da Figura 6.

Tabela 3 – Análise quantitativa por EDS dos pontos selecionados para o cadinho com o vidro $60\text{B}_2\text{O}_3\text{-}40\text{BaO}$.

Elemento	(a) mol%	(b) mol%	(c) mol%
Estanho	96,45	85,85	5,01
Zinco	1,05	0,05	0,28
Bário	2,50	2,65	94,71
Boro	0,00	Observado	Observado

Na [tabela 3](#) tem-se um resumo da análise quantitativa por EDS dos pontos selecionados. Os resultados para os pontos b e c não puderam ser realizados considerando a presença do Boro por limitações de peso molecular. Desta forma as análises foram realizadas sem considerar a presença do Boro e os resultados apresentados são uma representação qualitativa para as concentrações de Estanho, Zinco e Bário.

Apesar de terem ocorrido difusões tanto do material cerâmico no vidro como do material vítreo na cerâmica, por se tratar de um ensaio realizado apenas uma vez, isso nos mostra a possibilidade de se realizar uma primeira fusão que servira como cobertura nos cadinhos, para que em fusões posteriores não ocorram mais estas difusões.

Conclusão

Concluiu-se que os cadinho de $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ podem ser utilizados na produção de vidro dopados por metais pesados.

Ocorreu uma pequena difusão tanto dos vidros na cerâmica como da cerâmica nos vidros. Espera-se que após uma primeira fusão, que funcionará como uma cobertura, não ocorra mais esta difusão.

A pequena difusão que ocorreu entre as fases é decorrente da porosidade encontrada na superfície do cadinho à 96% de densidade, e isto mostra que um aumento na densidade dos cadinhos os tornam bastante promissores para o uso na produção de vidro especiais.

Agradecimentos

Os autores agradecem s FAPESP, CNPq, CAPES e FINEP pelo apoio financeiro.

Referências bibliográficas

1 BANSAL, N.P.; DOREMUS, R.H. Handbook of Glass Properties. "Academic Press Inc" (1986),

p.32. [[Links](#)]

2 DUMBAUGH W.H.; LAPP J.C. Heavy-metal oxide glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.75, p.2315-2326, 1992. [[Links](#)]

3 FAGAN J.G.; AMARAKOON, V.R.W. Reliability and reproducibility of ceramic sensors .3. humidity sensors. *Am. Ceram. Soc. Bul.*, v.72, p.119, 1993. [[Links](#)]

4 PERAZOLLI, L.A.; BISCARO, R.S.; GIRALDI, T.R.; LONGO, E.; VARELA, J.A.; FOSCHINI, C.R. Improved densification of SnO₂ by doping with ZnO. *Sint. Sci. Technol.* p.117-122, 2000. [[Links](#)]

5 KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R. *Introduction to ceramics*. 2.ed. New York: Wiley, 1973. [[Links](#)]

6 PARIA, M.K.; BASU, S.; PAUL, A. Enhanced sintering of tin dioxide with Additives under isothermal condition. *Trans. Indian Ceram. Soc.*, v.42, p.90-95, 1983. [[Links](#)]

7 SHAW G.B. Properties of tin oxide electrodes for the glass industry. *Glass Int.*, p.39-42, 1987. [[Links](#)]

Recebido em 30.11.2001

Aceito em 12.12.2001