



Eclética Química

ISSN: 0100-4670

atadorno@iq.unesp.br

Universidade Estadual Paulista Júlio de

Mesquita Filho

Brasil

Nascimento Oliveira, Erlandson Thiago; de Limal Kawabe, Ana Paula; Varela Arana, José; Longo, Élson; Hernandez, Antonio Carlos; Bertochil Zaghete, Maria Aparecida; Perazolli, Leinig  
Estudo da corrosão de cadiños de SnO<sub>2</sub>-ZnO, na fusão de vidros contendo metais pesados  
Eclética Química, vol. 27, núm. 1es, 2002, p. 0  
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho  
Araraquara, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=42927105>

- ▶ Como citar este artigo
- ▶ Número completo
- ▶ Mais artigos
- ▶ Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal  
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

# **Estudo da corrosão de cadiinhos de SnO<sub>2</sub>-ZnO, na fusão de vidros contendo metais pesados**

## **Corrosion study of the SnO<sub>2</sub>-ZnO crucibles, in the melting of glasses contends heavy metals**

**Erlandson Thiago Oliveira Nascimento<sup>I</sup>; Ana Paula Kawabe de Lima<sup>I</sup>; José Arana Varela<sup>I</sup>; Elson Longo<sup>II</sup>; Antonio Carlos Hernandez<sup>III</sup>; Maria Aparecida Zaghete Bertochi<sup>I</sup>; Leinig Perazolli<sup>I</sup>**

<sup>I</sup>Departamento de Biotecnologia - CMDMC - Instituto de Química - UNESP - 14801-970 - Araraquara - SP - Brasil

<sup>II</sup>Departamento de Química - CMDMC - UFSCar - 13565-905 - São Carlos - SP - Brasil

<sup>III</sup>Departamento de Física e Ciência dos Materiais - Instituto de Física - USP - 13560-900 - São Carlos - SP - Brasil

---

### **RESUMO**

Neste trabalho foi estudada resistência de cadiinhos de SnO<sub>2</sub> dopados com 1%mol de ZnO frente a corrosão na fusão de vidro contendo metais pesados. Os cadiinhos 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 50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50PbO à 700 °C, o de composição 60B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-40BaO à 1150 °C e o de composição 66,67B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-33,33PbO à 700 °C, sendo resfriados no interior dos cadiinhos. Estes cadiinhos foram então preparados e analisados por MEV-EDS.

**Palavras-chave:** Sinterização, Óxido de Estanho, Óxido de Zinco, Vidros, Cadiinhos

---

### **ABSTRACT**

In this work it was studied resistance of crucibles of SnO<sub>2</sub> 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 50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50PbO, 60B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-40BaO and 66,67B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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  $\text{Sn}^{4+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , elegem o ZnO como agente densificante do  $\text{SnO}_2$  pela geração de vacâncias extrínsecas de  $\text{O}_2$  por:



Estudos mostraram que o sistema  $\text{SnO}_2$ -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 contêm 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  $\text{SnO}_2$  (Merck),  $\text{ZnO}$  (Royalox Unimauá),  $\text{B}_2\text{O}_3$  (Merck),  $\text{PbO}$  (Merck) e  $\text{BaCO}_3$  (Merck), todos de pureza analítica.

Os cadinhos de  $\text{SnO}_2$  dopados com 1mol% de  $\text{ZnO}$  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  $1400^{\circ}\text{C}$  com taxa de aquecimento de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  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  $110^{\circ}\text{C}$  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:

$$\rho = \frac{ms \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{mu - mi}$$

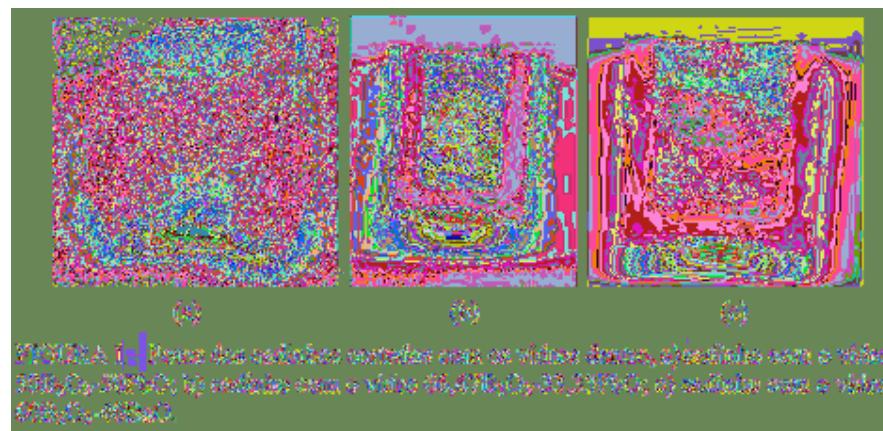
sendo  $ms$  a massa seca,  $mu$  a massa úmida,  $mi$  a massa imersa.

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  $50\text{B}_2\text{O}_3\text{-}50\text{PbO}$  à  $700^{\circ}\text{C}$ , o de composição  $60\text{B}_2\text{O}_3\text{-}40\text{BaO}$  à  $1150^{\circ}\text{C}$  e o de composição  $66,67\text{B}_2\text{O}_3\text{-}33,33\text{PbO}$  à  $700^{\circ}\text{C}$ , 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( $6,94 \text{ g/cm}^3$ )[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** - Ponto das amostras verificadas para os vidros destrata, ajetadas para a vidra 50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50PbO; a) verificada para o vidro 48,47%O<sub>2</sub>-51,53%O; b) verificada para o vidro 49,4%O<sub>2</sub>-50,5%O.

Nas três amostras foram realizadas análises por MEV-EDS onde ocorreu a interface no interior da fase cerâmica e na interface entre a fase vítreo 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 50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50PbO, 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 vítreo encontrava-se contaminada com a presença de Sn e Zn provenientes da cerâmica.

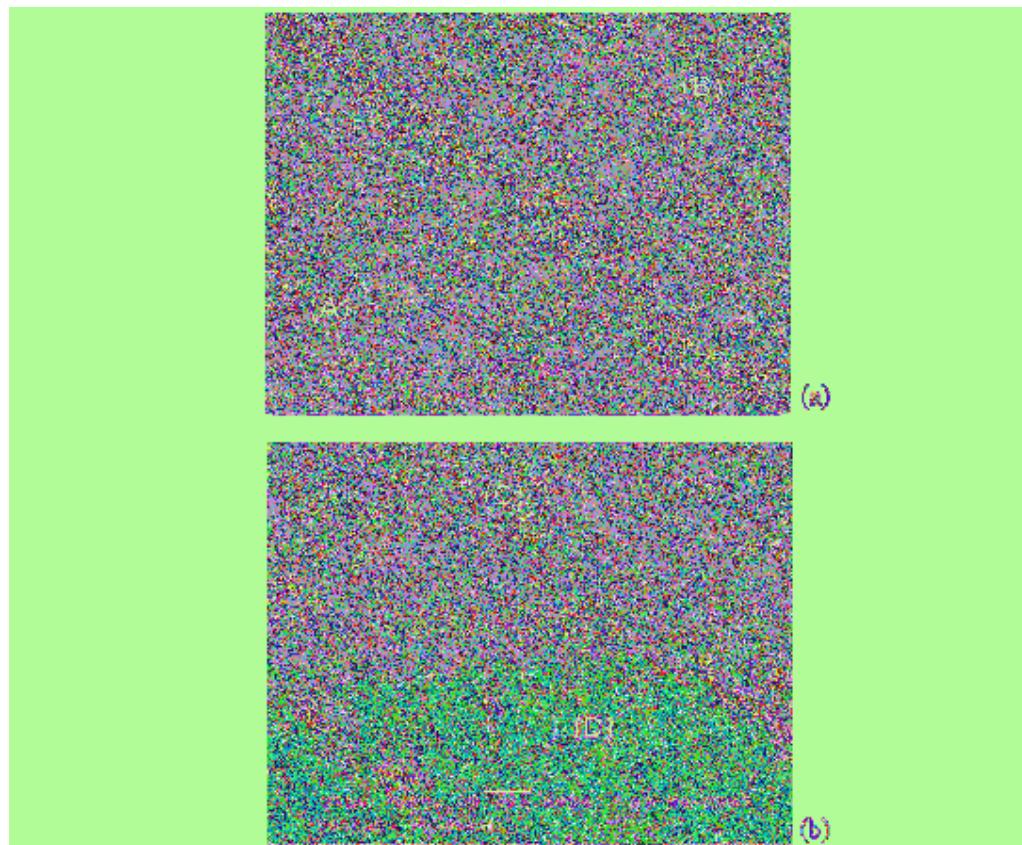
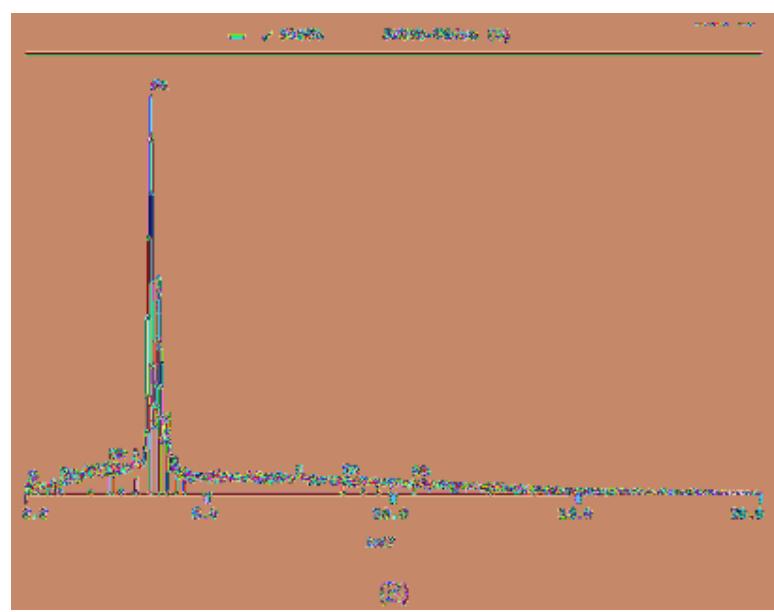
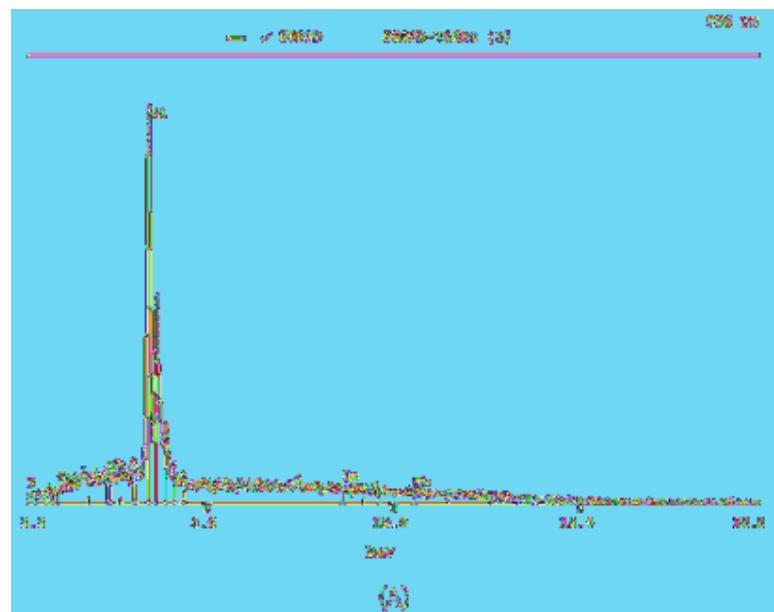
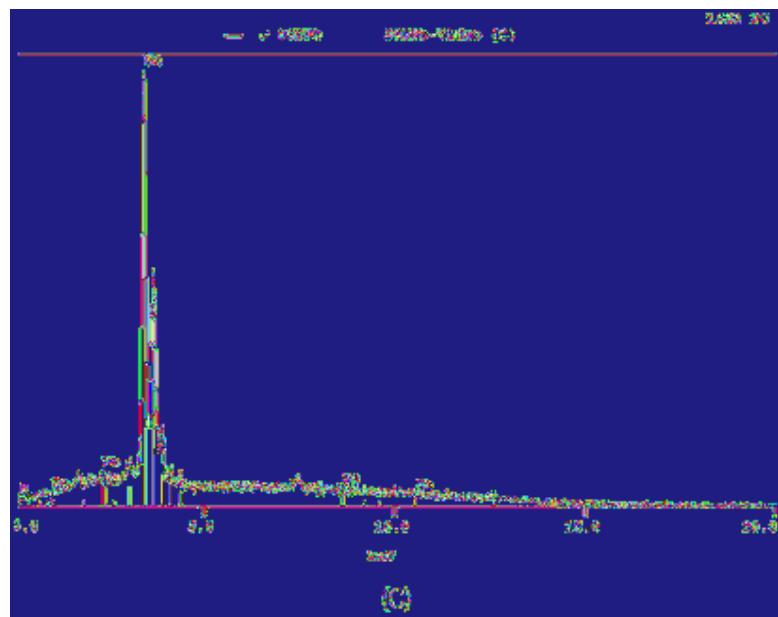
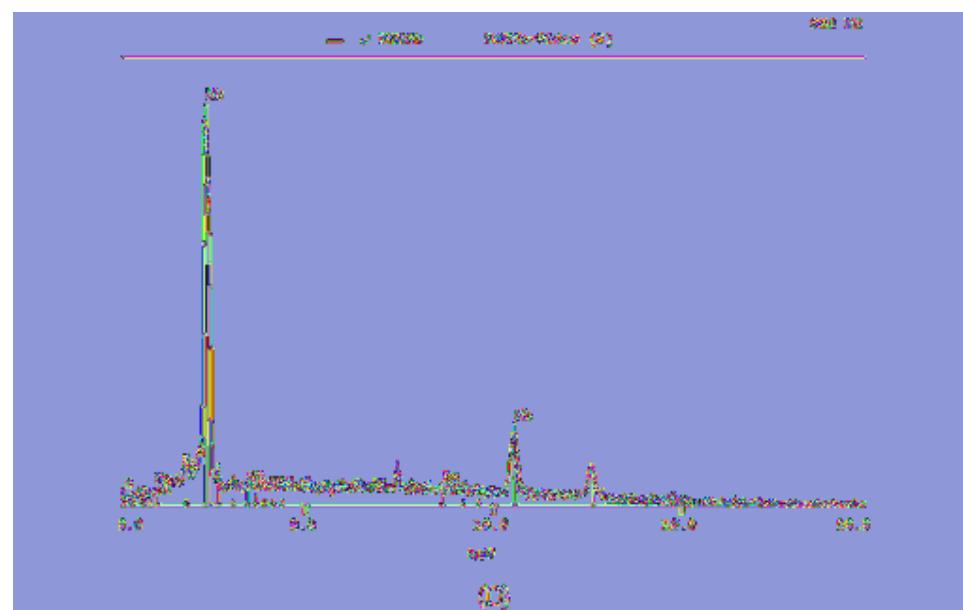


FIGURA 2 – Micrografias (500X) das interfaces do cadinho com o vidro 50B2O3-50PbO: a) interna da fase cerâmica; b) interface entre a fase vitrea e a fase cerâmica; as letras indicam os pontos onde foram realizadas as análises por EDS





(C)



(D)

Figure 3 – Espectros de NMR da caudata com a vitamina  $\text{D}_3\text{H}_2\text{O}_2\text{D}_2\text{O}_2$ , relativos aos pontos A, B, C e D da Figura 2.

Tabela 1 – Análise quantitativa por EDS dos pontos analisados para o cadinho com o vidro 66,67B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-33,33PbO.

| Elemento | (A) - cerâmica | (B) - vidro | (C) - vidro | (D) - vidro |
|----------|----------------|-------------|-------------|-------------|
| Chumbo   | 0,70           | 0,35        | 0,37        | 7,42        |
| Zinco    | 0,93           | 0,61        | 0,69        | 0,61        |
| Snata    | 23,45          | 100,00      | 100,00      | 0,01        |
| Prata    | 0,50           | 0,39        | 0,49        | 0,42        |

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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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.

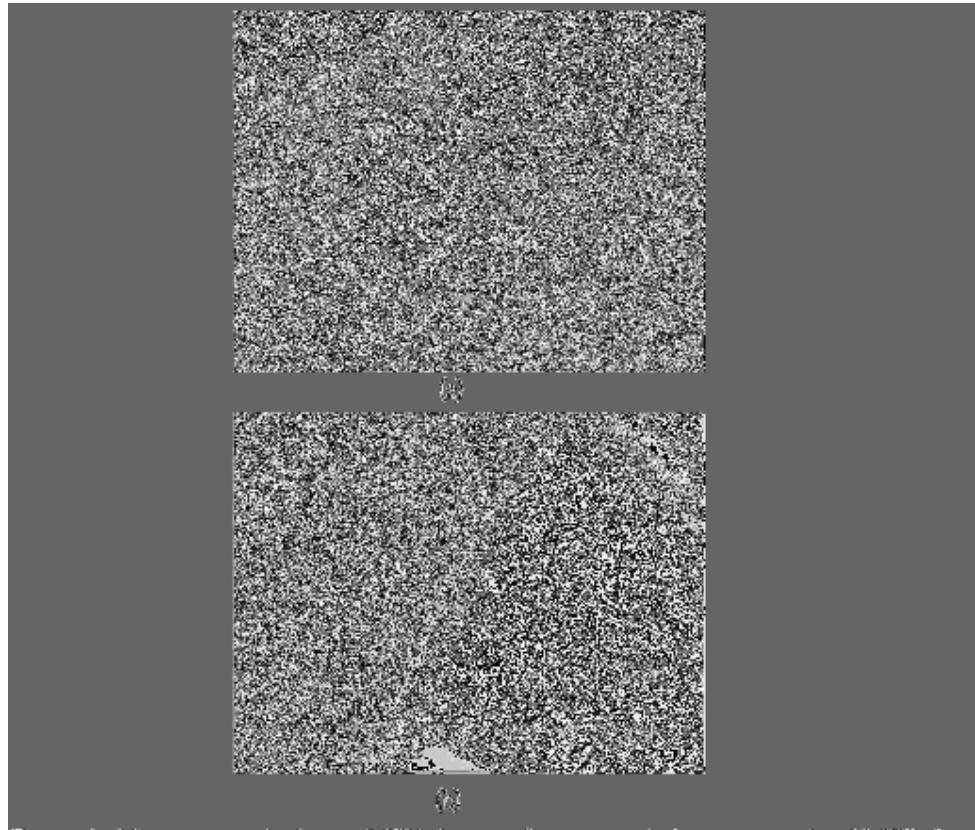
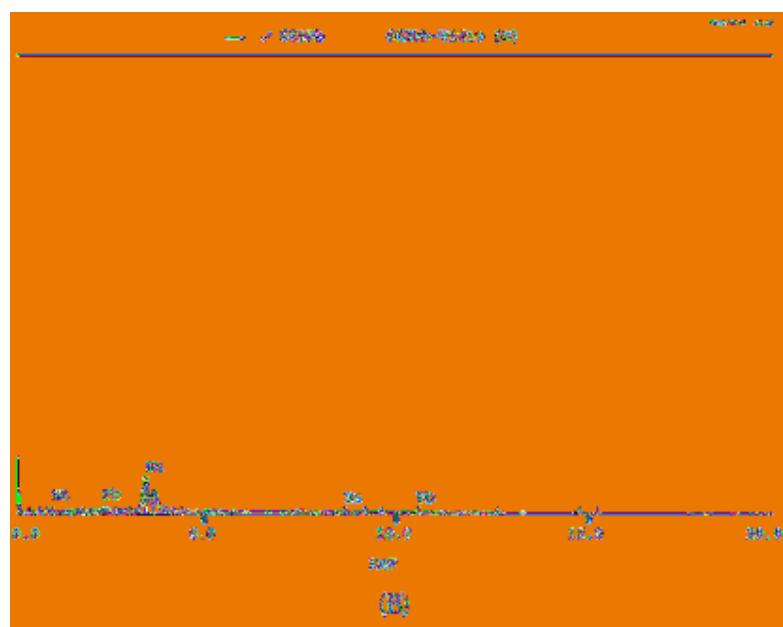
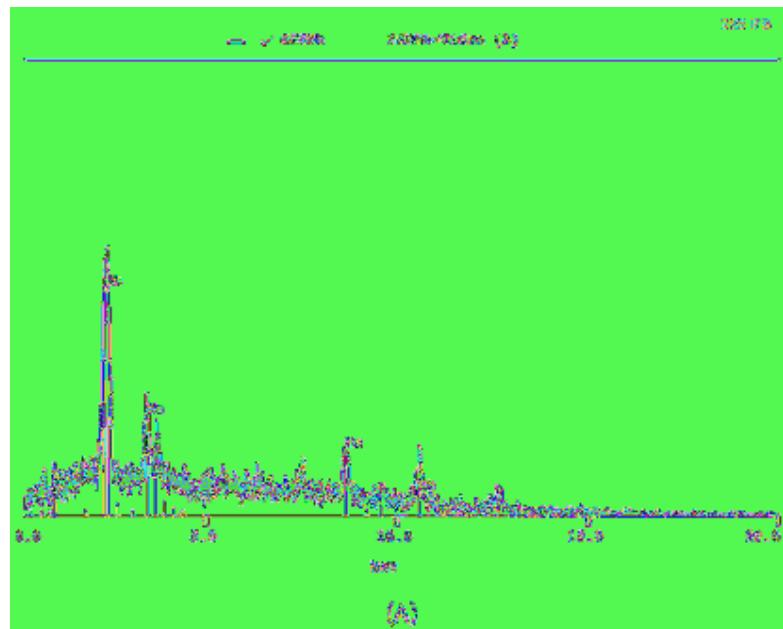


Figura 4 - Imagens capturadas por RGB das tradições ao encontro com o mato. Observa-se que a no topo da foto esquerda (10) há excesso de ruído e falta de detalhe.



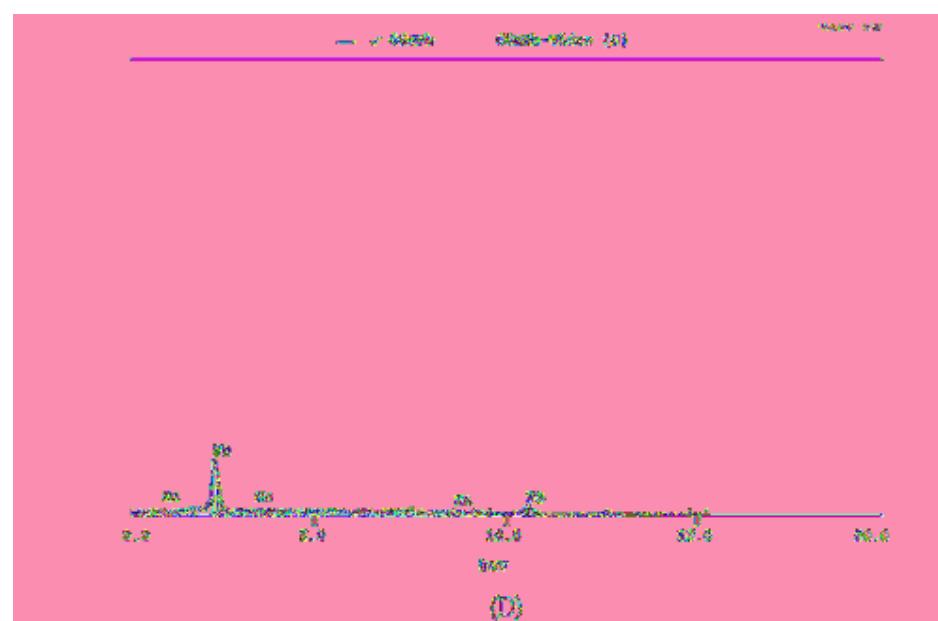
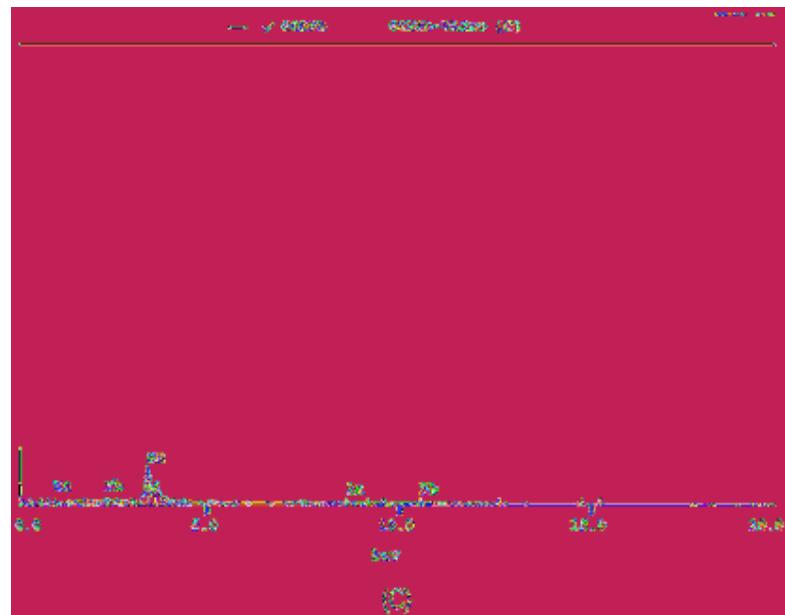


Figura 5- Espectros de EDS do cerâmico com o vínculo 66,57Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-33,33PbO, relativos aos postos A, B, C e D da Figura 4.

Tabela 3 - Análise quantitativa por EDS dos pontos selecionados no cadinho com o óxido  $60\text{B}_2\text{O}_3\text{-}40\text{BaO}$ .

| Elementos | Sn - massa | Si - massa | Ba - massa | Zn - massa   |
|-----------|------------|------------|------------|--------------|
| Sneste    | 10,73      | 100,00     | 0,39       | 0,39         |
| Zinco     | 17,21      | 0          | 3,61       | 1,35         |
| Chumbo    | 23,65      | 0          | 0          | 27,05        |
| Outros    | observar   | 0          | 0          | desconhecido |

Na [tabela 2](#) tem-se um resumo da analise 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 analises 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 vítreia, porém com maior concentração na região do ponto (c).

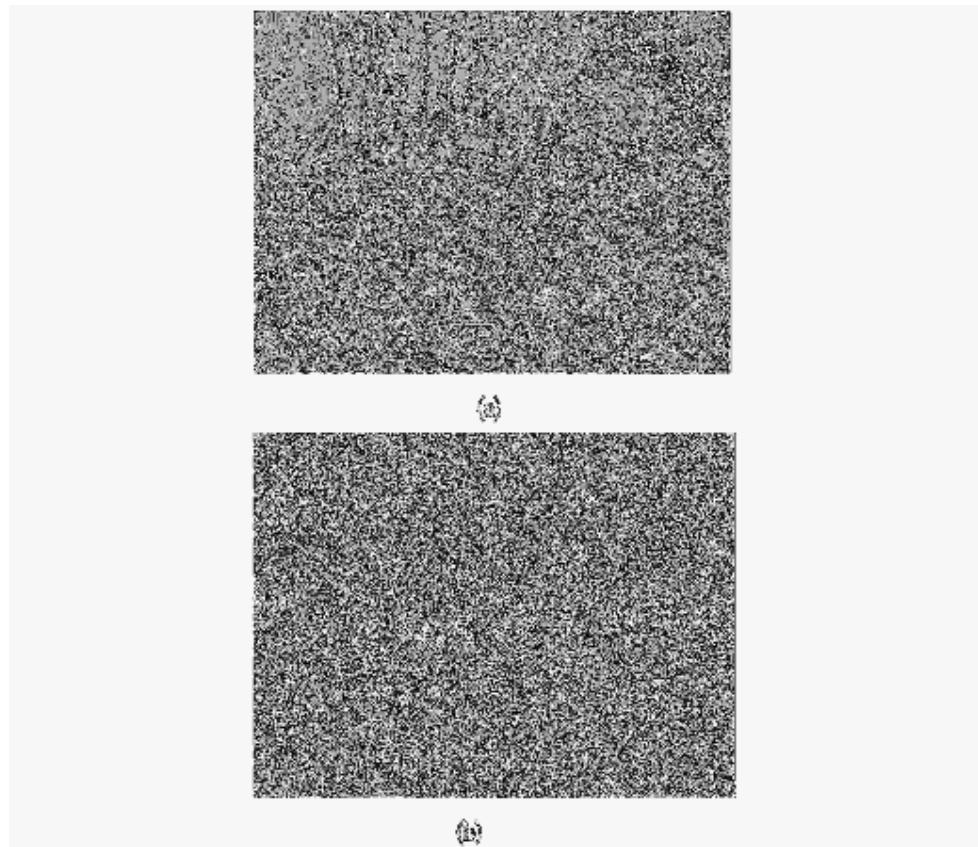
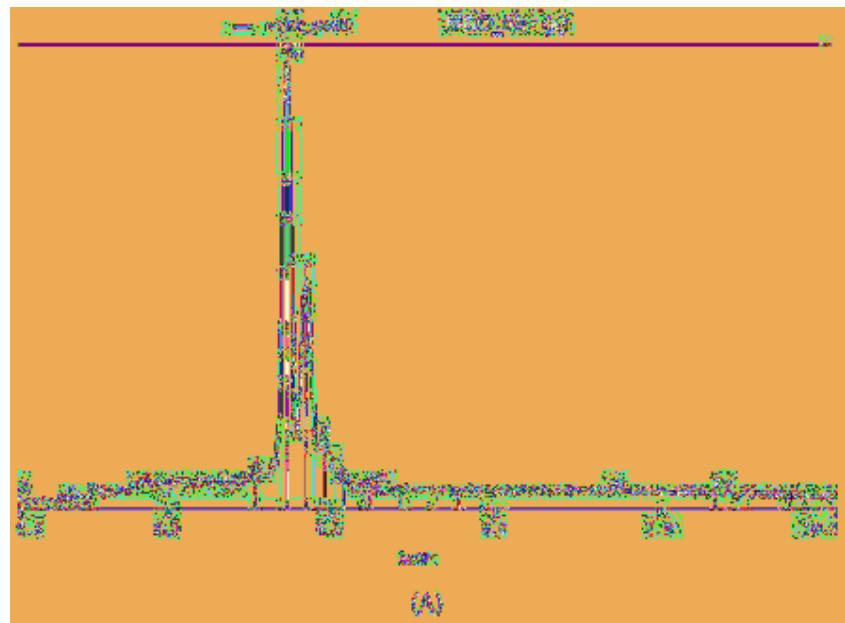
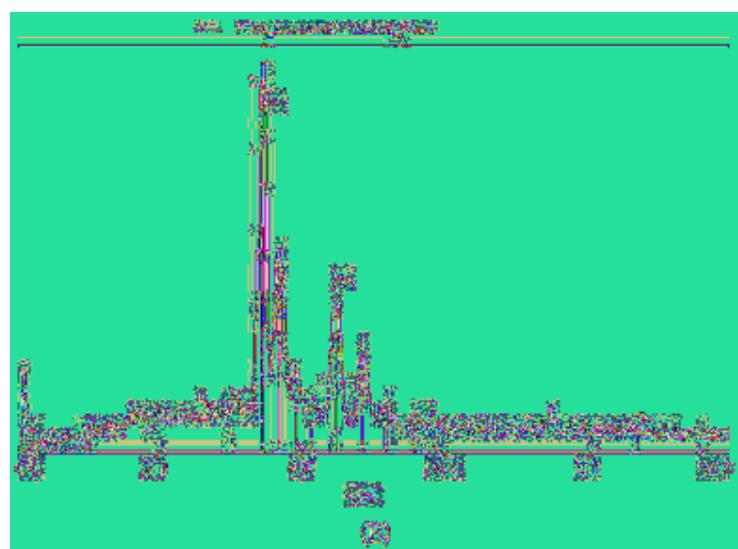


Figura 6 – Micrografias obtidas por SEM das interfaces no caixinho com o vidro 20Rb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-40CaO-30SiO<sub>2</sub>: a) Interface vidro-forno cerâmica(1000x); b) interface interna na parede do caixinho (300x); as setas indicam os pontos onde foram realizadas as análises por EDS.



(A)



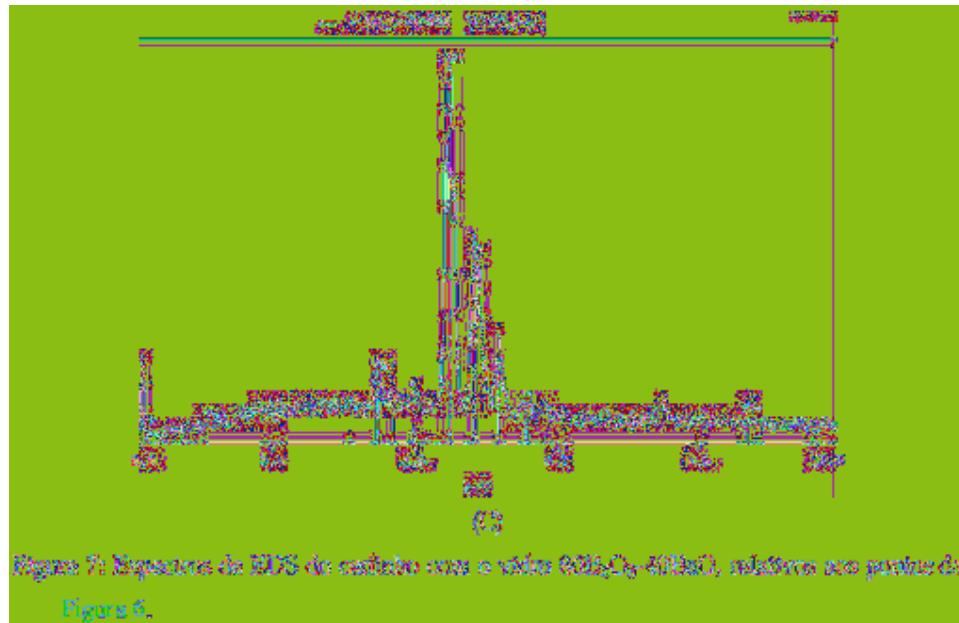


Figura 7: Espectros de EDS da cerâmica com o vidro 60BeO-40B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, relativos aos pontos da Figura 6.

Tabela 3 – Análise quantitativa por EDS dos pontos selecionados para o cerâlico com o vidro 60BeO-40B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

| Elemento | (a) mol% | (b) mol%  | (c) mol%  |
|----------|----------|-----------|-----------|
| Estanho  | 98,45    | 85,85     | 5,01      |
| Zinco    | 1,05     | 0,05      | 0,28      |
| Bártio   | 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.
- 2 DUMBAUGH W.H.; LAPP J.C. *Heavy-metal oxide glasses*. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.75, p.2315-2326, 1992.
- 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.
- 4 PERAZOLLI, L.A.; BISCARO, R.S.; GIRALDI, T.R.; LONGO, E.; VARELA, J.A.; FOSCHINI, C.R. *Improved densification of  $\text{SnO}_2$  by doping with  $\text{ZnO}$* . *Sint. Sci. Technol.* p.117-122, 2000.
- 5 KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R. *Introduction to ceramics*. 2.ed. New York: Wiley, 1973.
- 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.
- 7 SHAW G.B. *Properties of tin oxide electrodes for the glass industry*. *Glass Int.*, p.39-42, 1987.

Recebido em 30.11.2001  
Aceito em 12.12.2001