

# CINÉTICA DE CRESCIMENTO DE ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS<sup>1</sup>

Roberto Ribeiro de Avillez<sup>2</sup>  
Alexandre R. Bueno<sup>3</sup>  
Renata Fortini Mustafa Oman<sup>4</sup>

## Resumo

MgO nanoestruturado foi obtido pelo método de combustão de um gel utilizando álcool polivinílico (PVA) e nitrato metálico como precursores. Os pós foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), BET (Brunauer-Emmett-Teller), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET). A influência do tempo e da temperatura de queima do gel precursor sobre a morfologia e microestrutura foi investigada. Foi observado que a morfologia é influenciada pelo ajuste dos parâmetros da queima do gel. O tamanho do cristalito aumenta com o aumento da temperatura, enquanto que a área superficial se reduz. Através do controle dos parâmetros de processamento é possível obter o MgO nanocristalino com tamanhos de cristalito entre 13,6 nm e 98,7 nm e área superficial de até 180 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>.

**Palavras-chave:** Síntese; Óxido de magnésio; Caracterização; Nanomateriais.

## NANOSTRUCTURE OXIDES GROWTH KINETICS

### Abstract

Nanostructured MgO was synthesized by sol-gel combustion method using polyvinyl alcohol (PVA) and metal nitrate as precursors. The powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), BET (Brunauer-Emmett-Teller), transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM). The effect of time and temperature on the morphology and microstructure has been investigated. It is observed that morphology is influenced by the adjustment of the thermal treatment parameters. Crystallite size of MgO increases with increasing temperature, while the specific surface area decreases. The crystallite size range from 13.6 nm to 98.7 nm and a specific surface area up to 180 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> can be produced by the control of process parameters.

**Key words:** Synthesis; Magnesium oxide; Characterization; Nanomaterials.

- 1 *Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.*
- 2 *Engenheiro Metalúrgico, Membro da ABM, PhD, Professor Associado, Pontifícia Universidade Católica, Rua Marquês de São Vicente, 225, DCMM – 22453-900, Rio de Janeiro, RJ; avillez@puc-rio.br*
- 3 *Engenheiro Químico, DSc., Pesquisador, Pontifícia Universidade Católica, Rua Marquês de São Vicente, 225, DCMM – 22453-900, Rio de Janeiro, RJ, arbueno@esp.puc-rio.br*
- 4 *Aluna de Graduação, Pontifícia Universidade Católica, Rua Marquês de São Vicente, 225, DCMM – 22453-900, Rio de Janeiro, RJ*

## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o avanço tecnológico em diferentes áreas tem estimulado a busca por novos materiais com propriedades otimizadas. Entre estes novos materiais, o MgO nanométrico representa uma classe de materiais que tem encontrado diversas aplicações, tais como dispositivos óptico-eletrônicos, suporte para catalisadores, materiais refratários, remediação ambiental, pigmentos e sensores de gás, devido à versatilidade de suas propriedades. As propriedades físicas e químicas de nanomateriais dependem do tamanho e da forma final da partícula, que por sua vez, dependem diretamente do método de síntese empregado.

Existem vários métodos de síntese de nanomateriais, desde processos mecânicos como moagem ultrafina até métodos por rotas químicas. É bem reconhecido que a síntese hidrotérmica,<sup>(1)</sup> o processamento sol-gel,<sup>(2)</sup> a coprecipitação química,<sup>(3)</sup> pirólise<sup>(4)</sup> e a síntese por surfactantes<sup>(5)</sup> apresentam bons resultados na produção de pós em escala nanométrica. Entretanto, estas rotas necessitam de equipamentos complexos e não são indicadas para produção em larga escala. O método de combustão de gel precursor pode ser uma alternativa relativamente simples, de baixo custo e eficaz na produção de pós nanométricos com qualidade superior.

Na síntese por combustão ocorre uma reação exotérmica entre os nitratos metálicos que são utilizados como oxidantes e um agente quelante/complexante que atua como um redutor que é utilizado como combustível. A utilização de um agente quelante/complexante promove uma mistura mais íntima entre os constituintes e melhora a dispersão em solução evitando a segregação dos cátions metálicos. Entre os vários agentes complexantes, o álcool polivinílico apresenta como vantagens ser um reagente de baixo custo, não ser tóxico e ser completamente biodegradável.

Este trabalho descreve a obtenção do MgO nanométrico através da síntese de combustão de precursor químico utilizando o PVA como agente quelante/combustível e apresenta um estudo da influência dos parâmetros de tratamento térmico do gel precursor sobre a morfologia e a microestrutura do MgO. Uma discussão sobre a cinética de crescimento de grão do MgO nanocristalino é também apresentada.

## 2 METODOLOGIA

Uma quantidade estequiométrica de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e PVA foram inicialmente dissolvidos em água deionizada. A razão molar do cátion metálico para o monômero do PVA foi mantida 1:1. Todos os reagentes apresentam grau analítico. A solução de PVA (10% em massa) é aquecida a  $(60 \pm 5)^\circ\text{C}$  e mantida nesta temperatura por 30 min. Então, a solução de nitrato é lentamente adicionada sob vigorosa agitação. Inicialmente, ocorre a formação de duas fases que desaparecem com o avanço da reação. Esta solução foi concentrada a  $(80 \pm 5)^\circ\text{C}$  até a formação de um gel com coloração levemente amarela. A obtenção dos pós de MgO em escala nanométrica ocorre após a combustão do gel.

Para estudar o efeito dos parâmetros do tratamento térmico sobre a formação do MgO nanométrico, foram realizados dois experimentos diferentes. No primeiro, parte do gel obtido na etapa anterior foi tratado termicamente à temperatura constante de  $600^\circ\text{C}$  por 15 minutos, 30 minutos, 60 minutos, 120 minutos e

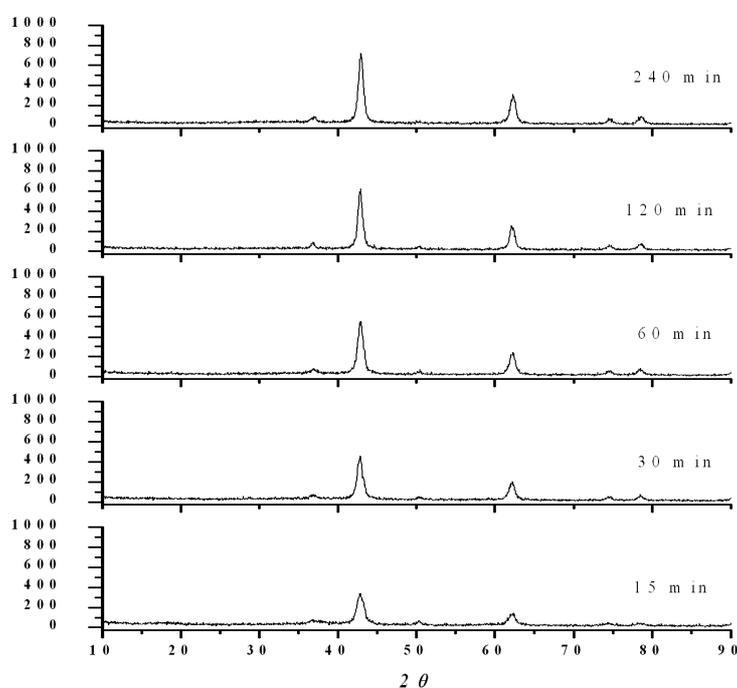
240 minutos. No segundo, o gel precursor foi tratado termicamente a 500°C, 600°C, 700°C, 800°C e 900 °C por 1 hora.

Os pós obtidos foram caracterizados por difração de raios-X, empregando um difratômetro D-5000 da Siemens e radiação de cobre. O tamanho do grão foi estimado empregando o Método de Rietveld com parâmetros fundamentais<sup>(6)</sup> e o software TOPAS 3.<sup>(7)</sup> A morfologia e a microestrutura foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com um microscópio DSM960 da Zeis e por microscopia eletrônica de transmissão (MET) com um microscópio de 200kV, 2010FX da Jeol. As áreas específicas de superfície de algumas amostras foram medidas por BET (Brunauer-Emmett-Teller) com um Micrometrics ASAP 2010.

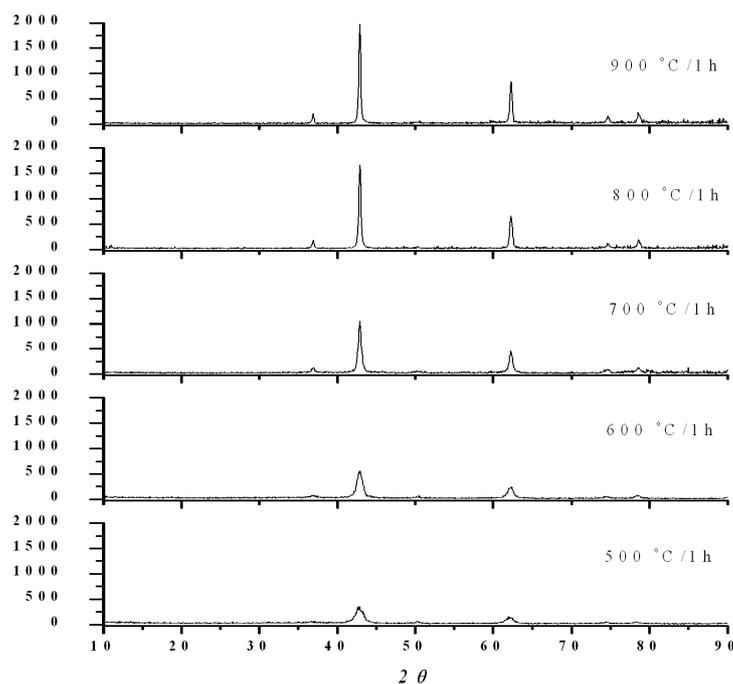
### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As Figuras 1 e 2 apresentam os difratogramas do MgO nanométrico obtido pela síntese de combustão. Os difratogramas obtidos do tratamento térmico a temperatura constante e tempos variáveis estão na Figura 1 e os difratogramas obtidos do tratamento térmico em diferentes temperaturas e tempo constante na Figura 2. Todas as amostras apresentam como uma única fase cristalina o MgO essencialmente cúbico (grupo espacial Fm-3m). A ausência de qualquer outra fase confirma que o MgO pode ser produzido através deste método.

Nas condições experimentais adotadas, o efeito do tempo de duração do tratamento térmico a temperatura de 600°C afeta pouco a cristalinidade do material. Foi observado que o tamanho do cristalito varia de 13,6 nm (15 min) até 29,6 nm (240 min). Entretanto, o efeito da temperatura aparenta ser mais significativo sobre a cristalinidade do material e o tamanho do cristalito. Foi observado que o tamanho do cristalito variou de 17,8 nm (500°C) até 98,7 nm (900°C).



**Figura 1** - DRX do MgO nanocristalino obtido após a combustão e tratamento térmico do gel precursor à temperatura constante de 600°C por 15 min, 30 min, 60 min, 120 min e 240 min.



**Figura 2** - DRX de MgO nanocristalino obtido pela combustão e tratamento térmico do gel precursor em diferentes temperaturas por uma hora.

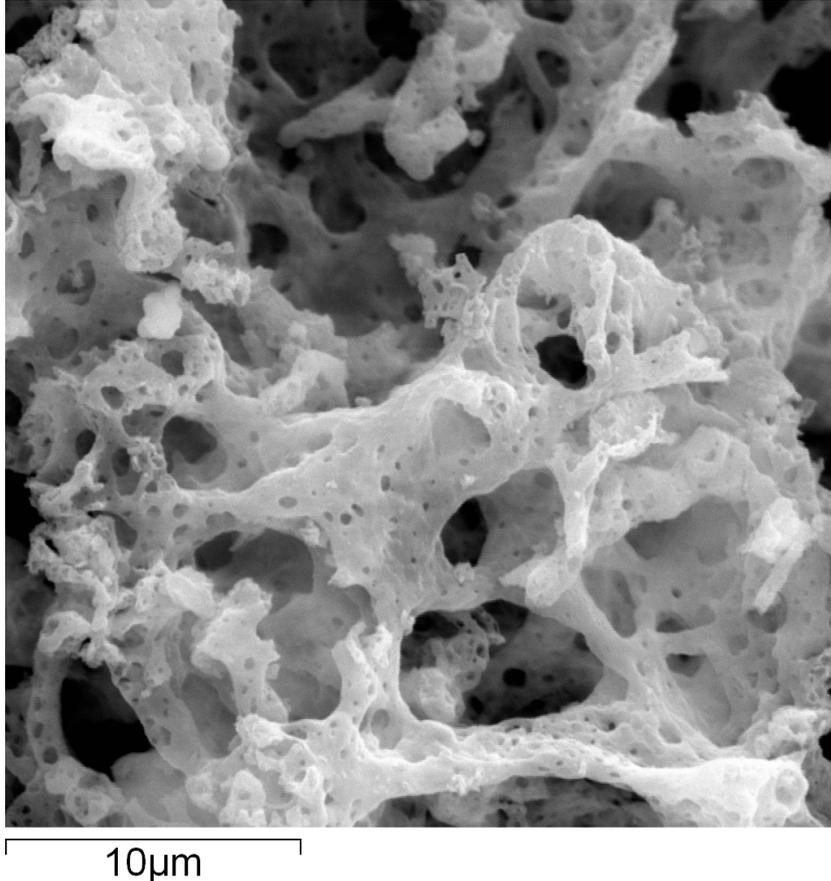
Os parâmetros de rede e os tamanhos de cristalitas do MgO nanométrico obtidos nos dois experimentos foram determinados pelo ajuste dos difratogramas empregando o método de Rietveld (TOPAS) e são apresentados na Tabela 1. O resíduo quadrático ponderado foi inferior a 21,9 e a qualidade do ajuste inferior a 1,3, dentro da faixa ótima de 1 a 1,5.

**Tabela 1** – Parâmetros estruturais dos pós de MgO obtidos pela combustão de precursores químicos utilizando o PVA como agente quelante/combustível

Experimento 1			Experimento 2		
tempo	Temperatura – 600 °C		Temperatura	Tempo – 60 min	
(min)	Tam. do cristalito (nm)	Parâmetro de rede (Å)	(°C)	Tam. do cristalito (nm)	Parâmetro de rede (Å)
15	13,6	4,2258	500	17,8	4,2316
30	18,4	4,2223	600	21,3	4,2228
60	21,3	4,2228	700	46,9	4,2162
120	28,2	4,2178	800	71,0	4,2133
240	29,6	4,2195	900	98,7	4,2122

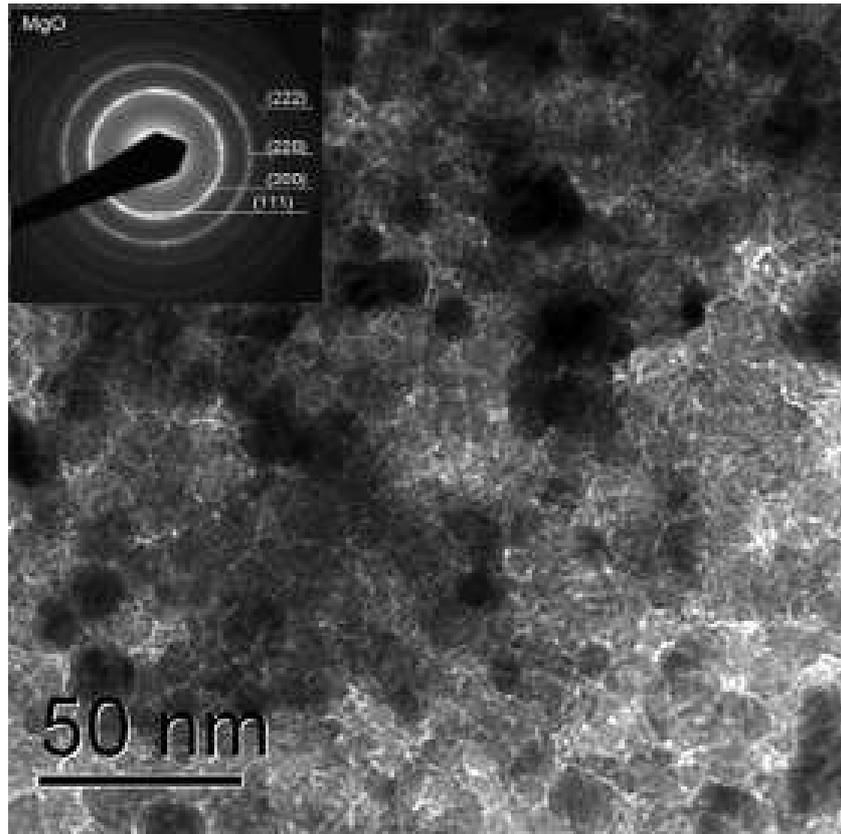
A Figura 3 apresenta a imagem por MEV do MgO nanocristalino obtido pela combustão e tratamento térmico do gel precursor. A micrografia demonstra que o material é bastante poroso e apresenta partículas aglomeradas. A formação deste tipo de estrutura pode ser explicada pela rápida liberação de gases durante o processo de combustão do PVA, resultando na formação de um número grande de poros de variados tamanhos. Em particular, este tipo de estrutura é bastante interessante em aplicações que exigem grande área superficial como é o caso de catálise e sensores de gás. Teoricamente, o aumento da porosidade no material resulta numa maior área superficial.<sup>(8)</sup> A análise por BET revelou uma área

superficial de  $180 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Este valor é comparável com outros citados na literatura.<sup>(4;9)</sup> Entretanto, a área de superfície tende a diminuir com o aumento da temperatura de tratamento térmico do gel precursor. Este comportamento já era esperado. O aumento da temperatura tende a favorecer o mecanismo de crescimento de grão e isto resulta na redução da área superficial.



**Figura 3** – Imagem de MEV do MgO obtido após combustão do gel precursor.

A imagem de MET dos pós obtidos por combustão e tratamento térmico do gel precursor a  $500^\circ\text{C}$  por 1 h é apresentada na Figura 4. Aparentemente as partículas são formadas por nanocristais aglomerados e apresentam tamanhos da ordem de 5 nm a 25 nm. A figura de difração apresenta anéis de difração dos planos (111), (200), (220) e (222) indexados ao MgO nanocristalino. A variação na intensidade e seqüência dos anéis de difração são características de materiais com estrutura cúbica e indicam a formação de material policristalino.



**Figura 4** - Imagem por MET dos pós obtidos pela combustão do gel precursor.

A cinética do crescimento de grão pode ser estudada usando uma simplificada equação empírica do crescimento de grão (1):

$$G^n - G_0^n = k_0 t \exp(-E/RT) \quad (1)$$

onde  $G$  é o tamanho médio de grão num tempo  $t$ ,  $G_0$  é o tamanho médio de grão inicial,  $k_0$  é uma constante,  $n$  é um inteiro que depende do mecanismo de crescimento de grão,  $E$  é a energia de ativação,  $R$  é a constante dos gases ( $8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura absoluta.

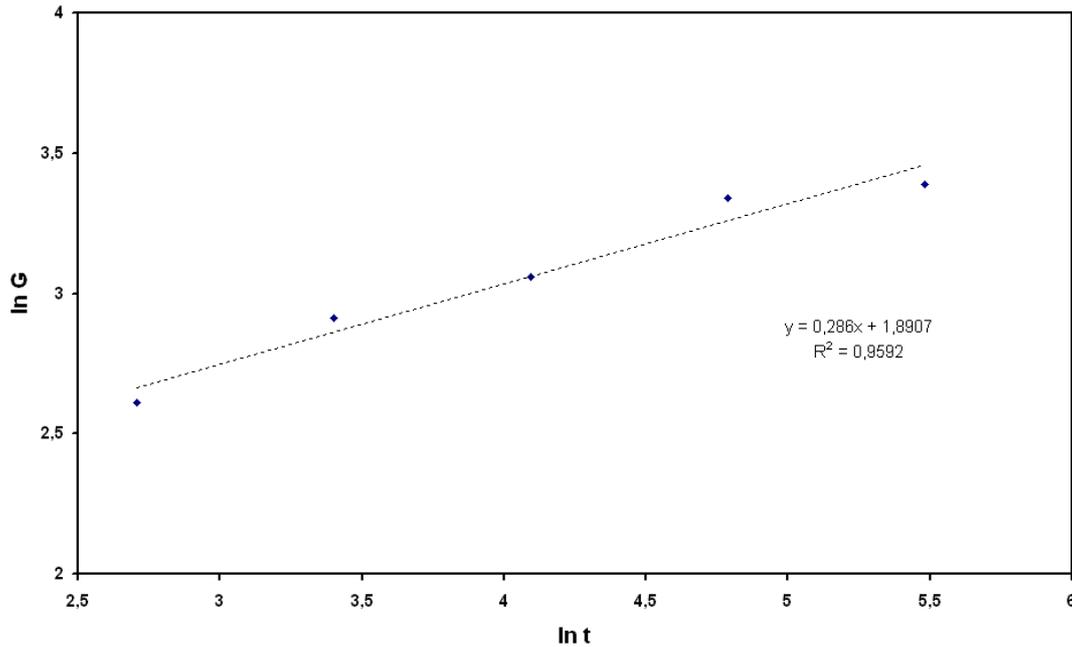
Aplicando logaritmo natural em ambos os lados da equação (1) e assumindo que o valor de  $G_0$  é pequeno o suficiente para ser desprezado, e após uma modificação algébrica, a equação (1) pode ser reescrita como equação (2):

$$\ln G = \ln(k_0 t) / n - E / nRT \quad (2)$$

Utilizando esta equação é possível construir o gráfico de  $\ln(G)$  vs.  $1/T$ . Neste gráfico, a inclinação da reta (coeficiente angular) é igual a  $-E/nR$ .

O valor de  $n$  depende do mecanismo de crescimento de grão. Quanto menor for o valor de  $n$  maior será a taxa de crescimento de grão. Em condições isotérmicas, o valor de  $n$  pode ser obtido do gráfico de  $\ln(G)$  vs.  $\ln(t)$ , onde o coeficiente angular da reta é igual a  $1/n$ .

Usando os dados do primeiro experimento foi construído o gráfico  $\ln(G)$  vs.  $\ln(t)$  (Figura 5). A inclinação da reta, calculada por regressão linear, revela um valor de  $n \sim 3.49$ .

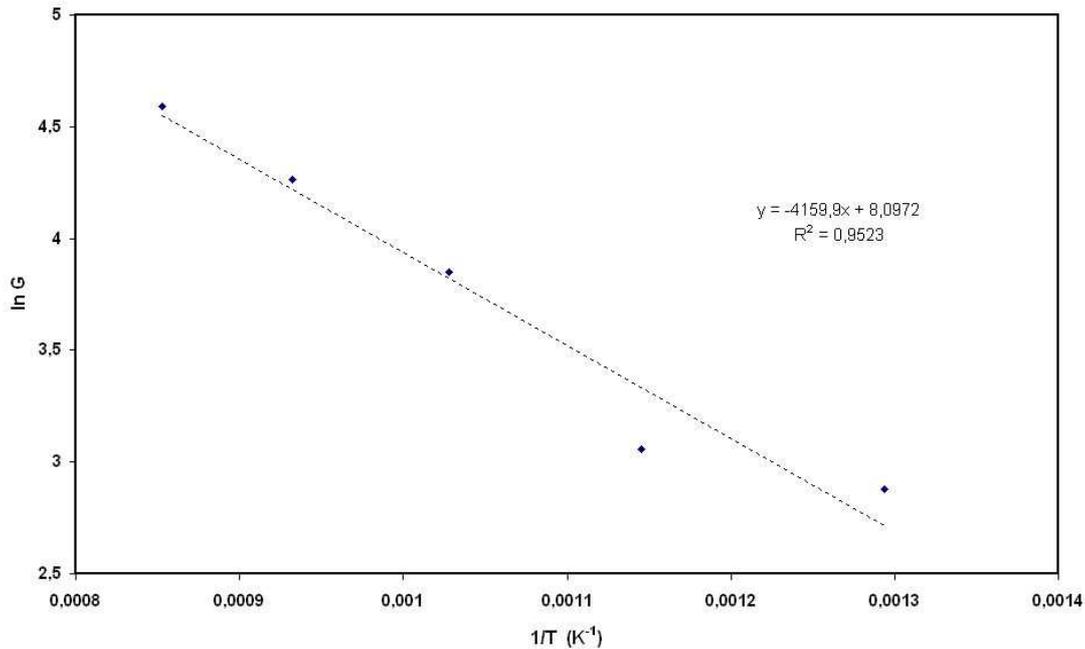


**Figura 5** – Gráfico de ln G vs. ln t.

A partir dos dados do segundo experimento foi construído o gráfico de  $\ln(G)$  vs.  $1/T$  (Figura 6). Por regressão linear, a inclinação da reta é dada por  $-E/nR = -4159,9$ . Assumindo que o crescimento de grão se dá preferencialmente por difusão superficial,  $n = 4$ , a energia de ativação de crescimento de grão foi estimada ser  $\sim 138,34 \text{ kJmol}^{-1}$ .

Tanto a energia de crescimento de grão quanto o valor de  $n$  podem variar dependendo da faixa de temperatura, do tipo de processamento do material e da presença de impurezas. Kotera<sup>(10)</sup> relatou  $71,16 \text{ kJmol}^{-1}$  e  $133,98 \text{ kJ/mol}$  para o MgO obtido da decomposição térmica do  $\text{Mg(OH)}_2$  e da brucite, respectivamente. Chaim<sup>(11)</sup> encontrou  $161 \text{ kJmol}^{-1}$  para o MgO nanométrico compactado. Nicholson<sup>(12)</sup> relatou uma energia de  $259,58 \text{ kJmol}^{-1}$  para o MgO nanométrico dopado com vanádio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ). Nicholson indica que a formação de fase líquida durante a sinterização pode ter afetado a cinética de crescimento de grão.

Além disso, dependendo da faixa de temperatura de sinterização, pode existir uma dificuldade em se determinar qual o mecanismo de coalescência/crescimento de grão que está atuando ou se existe uma sobreposição de diferentes mecanismos.



**Figura 6** – Gráfico de ln G vs. 1/T.

Em nosso trabalho, o MgO nanocristalino é produzido através da combustão e tratamento térmico de um gel precursor, o tratamento térmico é realizado livre de dopantes e o pó não foi prensado.

#### 4 CONCLUSÕES

Nossos resultados nos levam a concluir que o método de combustão do precursor químico utilizando PVA como quelante/combustível é adequado para a formação do MgO nanocristalino. Este método apresenta como vantagens o fato de ser relativamente simples, não precisar de equipamentos elaborados, utilizar matéria prima de baixo custo e produzir pós nanométricos de boa qualidade. Os resultados indicam que os parâmetros de tratamento térmico influenciam a estrutura e a morfologia final dos pós. O tamanho do cristalito aumenta com o aumento da temperatura, enquanto a área superficial se reduz. Através do apropriado controle dos parâmetros de processamento é possível obter o MgO nanocristalino com tamanho médio de grão variando de ~ 13,6 nm até 97 nm e uma área superficial de até 180 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Foi determinado um valor de 138,34 kJmol<sup>-1</sup> para a energia de crescimento de grão.

#### Agradecimentos

Os autores expressam seu agradecimento a FAPERJ pelo suporte financeiro a este trabalho. RFMO e RRA agradecem o apoio financeiro do CNPq.

#### REFERÊNCIAS

- 1 SUBRAMANIAN, V., ZHU, H., WEI, B., Journal of Power Sources 159, 2006, 361-364.
- 2 YAN, S., GENG, J., YIN, L., ZHOU, E., Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 277, 2004, 84-89.

- 3 WANG, W., QIAO, X., CHEN, J. and LI, H.; Facile synthesis of magnesium oxide nanoplates via chemical precipitation, *Materials Letters* 61, issues 14-15, 3388-3390, 2007.
- 4 NIU, H., YANG, Q., TANG, H., XIE, Y., A simple solution calcinations route to porous MgO nanoplates; *Microporous and Mesoporous Materials* 96, 428-433, 2006.
- 5 DING, P. and QU, B., Template-induced morphological preservation and self-assembly of nonporous MgO nanostructures during the decomposition of nanoscale Mg(OH)<sub>2</sub> precursors, *Materials Letters* 60, 1233-1237, 2006.
- 6 CHEARY, R. W. e COELHO A., A fundamental parameters approach to x-ray line profile fitting. *J. Appl. Cryst.*, 25, 1992, 109-121.
- 7 TOPAS, version 3, User's Manual, Bruker AXS, GMBH, 2005.
- 8 KOTNALA, R.K., SHAH, J., SINGH, B. and KISHAN, H.; Microstructure-dependent humidity sensitivity of porous MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> ceramic, *Sensors and Actuators B* 128, 306-311, 2007.
- 9 HUANG, L., DIAN-QING, L. and YAN-JUN, L.; Controllable preparation of nano-MgO and investigation of its bactericidal properties, *Journal of Inorganic Biochemistry* 99, 986-993, 2005.
- 10 KOTERA, Y., SAITO, S. and TERADA, M.; Crystal Growth of Magnesium oxide prepared by the thermal decomposition of magnesium hydroxide, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 36, n<sup>o</sup>. 2, 195-199, 1963.
- 11 KLEIMAN, S and CHAIN, R., Thermal stability of MgO nanoparticles, *Materials Letters* 61, 4489-4491, 2007.
- 12 NICHOLSON, G.C.; Grain growth in Magnesium Oxide containing a Liquid Phase, *Journal of American Ceramic Society* 48, issue 10, 525-528, 1965.