

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MgO NANOMÉTRICO¹

*Alexandre Rocha Bueno²
Renata Fortini Mustafa Osman³
Paula Mendes Jardim⁴
Bojan A. Marinkovic⁵
Roberto Ribeiro de Avillez⁶*

Resumo

O óxido de magnésio nanométrico apresenta crescente importância tecnológica, encontrando aplicações diversificadas como material óptico-eletrônico, refratário, sensores, bactericida e catalisador, devido à versatilidade de suas propriedades. Entretanto, cada uma destas aplicações requer uma morfologia e uma microestrutura adequada. Este artigo apresenta a síntese do MgO nanométrico por diferentes métodos e seus efeitos sobre a morfologia e a microestrutura formada. O método de co-precipitação apresentou cristais alongados, a pirólise de nitratos formou cristais aproximadamente equiaxiais e o emprego de PVA como precursor orgânico gerou um material que parece conter grande quantidade de fase amorfa.

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

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NANOMETRIC MgO

Abstract

Nanometric MgO has presented growing technological significance, finding widespread applications as optical electronic material, refractory, sensors, bactericidal and catalytic, due to its versatile properties. However, each one of these applications requests a morphology and suitable microstructure. This article presents the synthesis of the nanometric MgO using different methods and their effects on the morphology and the final microstructure. The co-precipitation method presented tube-like shape crystals, the pyrolysis of nitrates formed crystals approximately equiaxials and by the use of PVA as organic precursor produced a material that seems to contain great amount of amorphous phase.

Key words: Synthesis; Magnesium oxide; Characterization; Nanomaterials

¹Contribuição apresentada no 630 Congresso Anual da ABM-Internacional de 28 de julho a 1o de agosto de 2008, Santos, SP – Brasil.

²Engenheiro Químico, D.Sc., Pesquisador, Pontifícia Universidade Católica, Rua Marques de São Vicente, 225-DCMM, 22453-900 Rio de Janeiro, RJ; arbuono@esp.puc-rio.br

³Aluna de graduação, Pontifícia Universidade Católica, Rua Marques de São Vicente, 225-DCMM, 22453-900 Rio de Janeiro, RJ

⁴Engenheira Metalúrgica, D.Sc., Pesquisadora, Pontifícia Universidade Católica, Rua Marques de São Vicente, 225-DCMM, 22453-900 Rio de Janeiro, RJ; paula@puc-rio.br

⁵Engenheiro, D.Sc, Pesquisador, Pontifícia Universidade Católica, Rua Marques de São Vicente, 225-DCMM, 22453-900 Rio de Janeiro, RJ

⁶Engenheiro Metalúrgico, Membro da ABM, PhD, Professor Associado; Pontifícia Universidade Católica, Rua Marques de São Vicente, 225-DCMM, 22453-900 Rio de Janeiro, RJ; avillez@puc-rio.br.

1 INTRODUÇÃO

A expansão da nanotecnologia em diferentes áreas tem gerado a demanda pela pesquisa de novos materiais com propriedades otimizadas para cada tipo de aplicação. Entre estes novos materiais, o MgO nanométrico tem recebido especial atenção nestes últimos anos devido à versatilidade de suas propriedades ópticas, mecânicas, eletrônicas e térmicas e, mais recentemente, catalisadoras.

O MgO nanométrico tem sido aplicado na forma de nanofibras, nanocubos e como materiais nanoparticulados em dispositivos óptico-eletrônicos, catalisadores, refratários, remediação ambiental, pigmentos e sensores de gás, entre outros. Em cada uma destas aplicações a forma final e o tamanho da partícula desempenham papéis cruciais.

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. Entre as rotas químicas, as mais utilizadas são a síntese hidrotérmica,^[1] o processamento sol-gel,^[2] a co-precipitação química,^[3] a decomposição térmica de nitratos^[4] e combustão de precursores químicos.^[5] Estas rotas apresentam vantagens e desvantagens com relação à técnica e facilidade de manuseio, qualidade do produto final, homogeneidade química, disponibilidade de equipamentos e custo de produção.

Este trabalho descreve a obtenção do MgO nanométrico por três diferentes métodos de síntese e apresenta um estudo preliminar da influência de cada método sobre a morfologia e a microestrutura do material. As rotas empregadas para a obtenção do MgO nanométrico são decomposição de nitratos (DN) seguida de pirólise; co-precipitação (CP); e combustão de precursores orgânicos (PO).

2 METODOLOGIA

A decomposição de nitratos começa com a dissolução de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ numa pequena quantidade de água destilada que, então, é evaporada até resultar em um resíduo de nitratos e possivelmente hidróxidos. Este resíduo é transferido para um cadinho de porcelana e tratado termicamente em forno por 3 h a temperatura de $500^\circ C$ para completa eliminação do solvente e sua decomposição com a formação do óxido.

Na co-precipitação, a solução de nitrato foi adicionada lentamente sob agitação a uma solução de NH_4OH (M). O pH final da solução foi ajustado entre 9-10 para garantir a completa precipitação do cátion metálico sob a forma de hidróxido. A suspensão foi aquecida até $60^\circ C$ e mantida nesta temperatura por 3 horas. Após 24 horas de repouso, o precipitado foi lavado com água destilada. O pó obtido foi seco em estufa a $80^\circ C$ durante 12 horas, sendo posteriormente tratado termicamente a $500^\circ C$ por 3 horas em forno.

Na combustão de precursores orgânicos, foi utilizado como agente quelante e combustível uma solução diluída de PVA (álcool polivinílico). A solução de PVA é aquecida a $60 \pm 5^\circ C$ 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 $80 \pm 5^\circ C$ até a formação de gel com coloração alaranjada. Para

produzir o MgO nanométrico, o gel precursor foi tratado termicamente a 500°C por 3 horas em forno.

Os pós obtidos pelas diferentes rotas foram caracterizados por difração de raios-X, empregando um difratômetro D-5000 da Siemens e radiação de cobre, 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. Algumas amostras foram analisadas por termo-gravimetria para compreender melhor o efeito inicial dos tratamentos térmicos.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A análise térmica baseada na rota de decomposição térmica de nitratos indicou que não ocorre perda de massa significativa acima de 500°C, sendo considerado que o óxido estaria formado nesta temperatura, o que foi confirmado pela difração de raios-X. O resultado da análise térmica é apresentado na Figura 1.

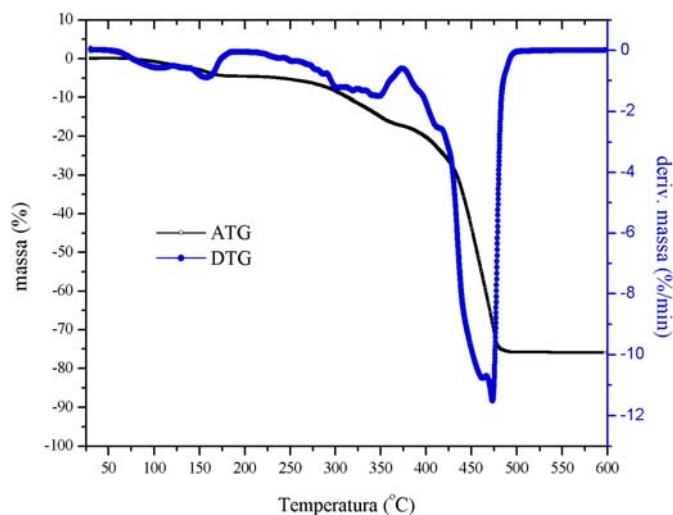


Figura 1 – Resultado de análise termogravimétrica.

Para efeito de comparação, foi escolhida esta temperatura para o tratamento térmico dos pós recém-obtidos pelas demais rotas.

A Figura 2 apresenta os difratogramas do MgO nanométrico obtido por diferentes métodos de síntese. Todas as amostras apresentam como uma única fase cristalina o MgO, essencialmente cúbico. Entretanto, os resultados indicam que os diferentes métodos de síntese afetam os parâmetros microestruturais. Nas condições experimentais adotadas, os pós obtidos por co-precipitação apresentam maior grau de cristalinidade. Os parâmetros de rede e os tamanhos de cristalitos do MgO nanométrico obtido pelos diferentes métodos de síntese foram determinados pelo ajuste dos difratogramas empregando o método de Rietveld e são apresentados na Tabela 1. O resíduo quadrático ponderado foi inferior a 21,2 e a qualidade do ajuste inferior a 1,2.

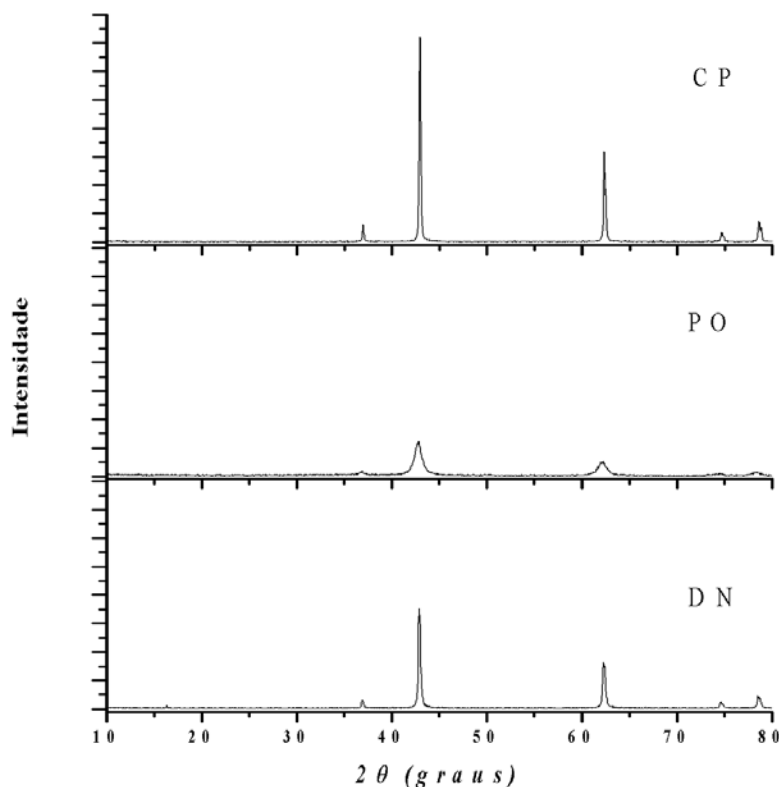


Figura 2 - Resultados de difração de raios-X dos pós obtidos por co-precipitação (CP), combustão de precursores orgânicos (PO) e decomposição térmica (DN).

Tabela 1– Parâmetros microestruturais dos pós de MgO obtidos por diferentes métodos de síntese.

| Métodos de Síntese | Tamanho do Cristalito (nm) | Parâmetro de Rede (nm) |
|--------------------|----------------------------|------------------------|
| CP | 185 | 4,2144634 |
| PO | 17,5 | 4,2192748 |

Na Figura 3 são apresentadas imagens por MET dos pós obtidos por co-precipitação. Esta rota apresentou formação de pós finos e aglomerados. A nanoestrutura apresentada revela a formação de bastões com alguns nanômetros de espessura e diferentes comprimentos. Alguns com mais de 100 nm de comprimento. Este tipo de estrutura foi encontrado somente em pós produzidos por esta rota.

Na Figura 4 são apresentadas imagens de MET dos pós obtidos por decomposição térmica. Esta rota apresentou formação de pós finos e aglomerados com microestrutura regular. A imagem da Figura 4b apresenta nanocristais da ordem de 200-400 nm com morfologia equiaxial.

As imagens de MET dos pós obtidos por combustão de precursores orgânicos são apresentadas na Figura 5. Aparentemente os nanocristais apresentam tamanhos da ordem de 10 nm a 25 nm. Para temperaturas inferiores, esta rota produziu um material amorfo que se cristalizava com a energia do feixe de elétrons.

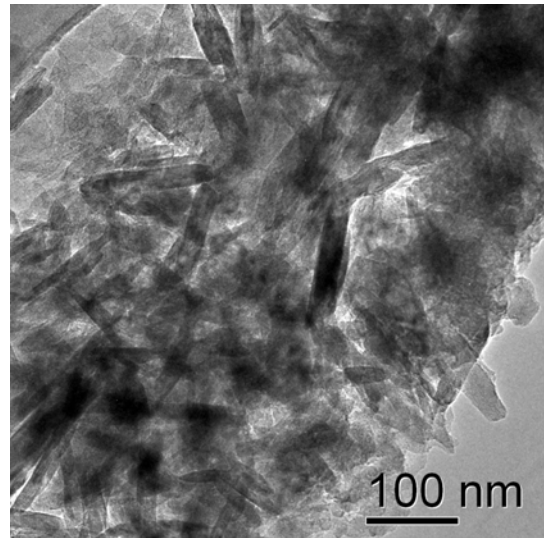
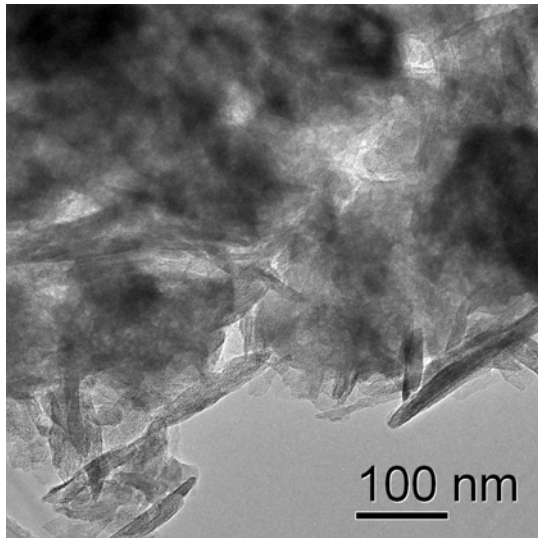


Figura 3 –MET dos pós obtidos por co-precipitação.

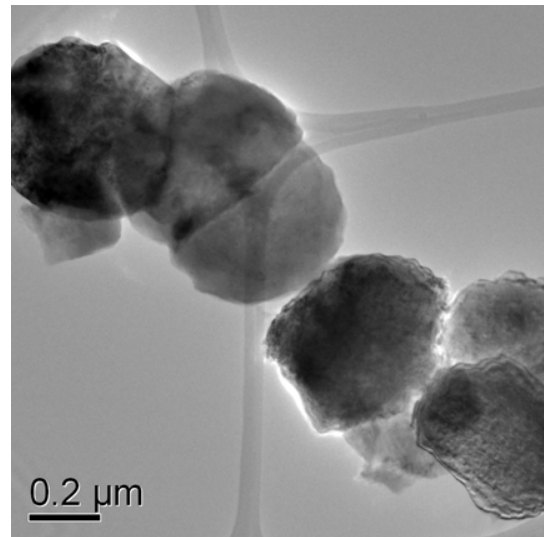
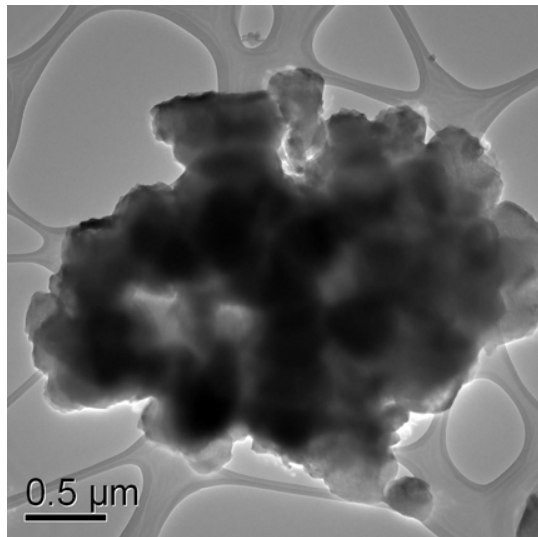


Figura 4 – MET dos pós obtidos por decomposição térmica de nitratos.

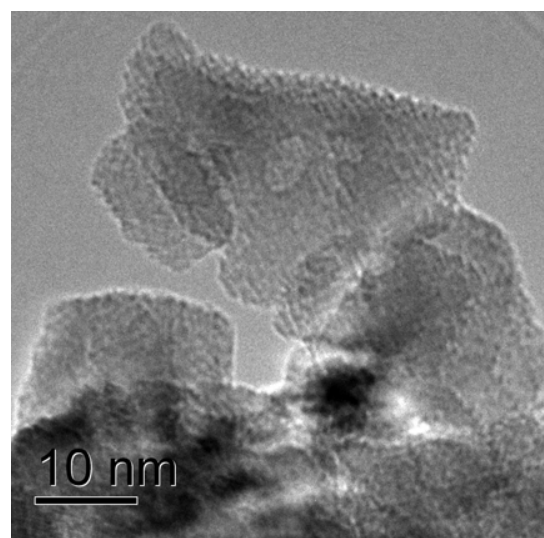
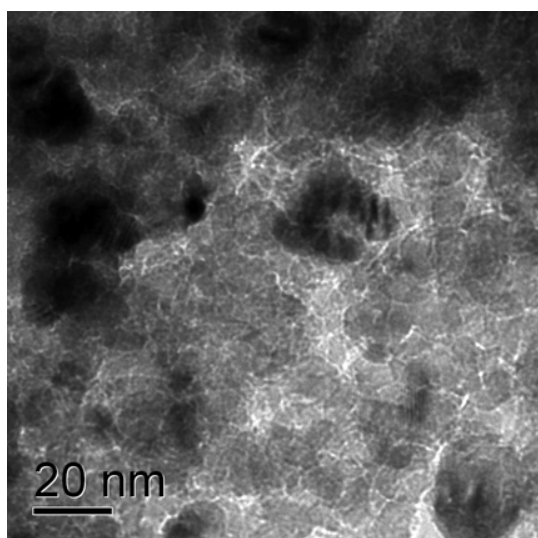


Figura 5 – MET dos pós obtidos por combustão de precursores orgânicos.

Um problema encontrado em algumas rotas de síntese foi a formação de aglomerados. Algumas medidas podem ser utilizadas para tentar amenizar este problema. A utilização de solução de etanol pode reduzir a interação de pontes de hidrogênio possibilitando menor aglomeração de pós na síntese por co-precipitação. Utilizar rampas de aquecimento lento durante o tratamento térmico pode ser outra alternativa para reduzir a formação de aglomerados.

4 CONCLUSÕES

Nossos resultados nos levam a concluir que as três rotas de síntese propostas são adequadas para formação de MgO nanométrico e afetam de maneira significativa a morfologia final do material. Nas condições experimentais, os pós obtidos por co-precipitação apresentaram maior grau de cristalinidade. Os pós obtidos por combustão de precursores orgânicos apresentaram nanocristais com o menor tamanho.

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**, 361-364, 2006.
- 2 YAN, S.; GENG, J.; YIN, L.; ZHOU, E. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **277**, 84-89, 2004.
- 3 RAHMAN, I.Z.; AHMED, T.T. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **290-291**, 1576-1579, 2005.
- 4 NIU, H.; YANG, Q.; TANG, K.; XIE, Y. *Microporous and Mesoporous Materials* **96**, 428-433, 2006.
- 5 XUE, H.; LI, Z.; WANG, X.; FU, X. *Materials Letters* **61**, 347-350, 2007.