



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS METÁLICOS OBTIDOS POR DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE SOLUÇÕES CONTENDO NITRATOS¹

Eduardo de Albuquerque Brocchi² Rogério Navarro Correia de Siqueira² Marina Doneda³ Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza⁴ Ana Cristina Souza Wimmer⁵ José Brant de Campos⁶

Resumo

Dentre os materiais com aplicações tecnológicas, os óxidos metálicos apresentam especial importância, principalmente no que diz respeito às suas propriedades eletrônicas e magnéticas, que, por sua vez, podem ser modificadas mediante o controle do tamanho das partículas constituintes. De uma maneira geral, materiais constituídos por partículas de tamanho reduzido, se possível na escala nanométrica, apresentam propriedades ainda mais atrativas guando comparados com os mesmos produzidos na forma convencional. Tal fato tem motivado o desenvolvimento de pesquisas voltadas para o estudo de processos onde o crescimento dos cristais deve ser impedido, como nos casos das rotas de síntese fundamentadas na decomposição térmica de precursores inorgânicos, tais como carbonatos, nitratos e hidróxidos metálicos. O presente trabalho tem como objetivo a síntese de óxidos a partir da decomposição térmica de soluções de nitratos de Zn. Fe. Ni e Mg. Os óxidos produzidos são então caracterizados via difração de raios x e microscopia eletrônica de varredura. O método utilizado pode resultar em cristais de óxidos nanoestruturados. Tal fato depende fundamentalmente das condições operacionais da pirólise e da natureza guímica do nitrato dissociado.

Palavras-chave: Nitrato; Decomposição térmica; Óxidos nanoestruturados.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METALLIC OXIDES PRODUCED BY THERMAL DECOMPOSITION NITRATE CONTAINING SOLUTIONS

Abstract

Based on their outstanding electronic and magnetic properties, materials known as oxides are associated with a significant technological value. These properties can be modified through a careful control of the size and shape of the oxide particles. In general terms, materials containing small particles, if possible with sizes in the nanometric range, have more attractive properties in comparison with the same materials as produced by the conventional methods. This fact has motivated the development of studies in relation to the optimization of synthesis processes, where the growing of the oxide crystals can be hindered, as the wet chemical methods based on the thermal decomposition of solutions containing metallic carbonates, nitrates and hydroxides. In the present work, oxides of Zn, Fe, Ni and Mg are produced by the thermal decomposition of solutions of their respective nitrates. The materials obtained are then characterized through x ray diffraction and scanning electron microscopy. The proposed experimental methodology can result in oxide nanocrystals. This fact, however, depends on the fundamental operational pyrolysis conditions and the chemical nature of the thermal treated nitrate.

Key words: Nitrate; Thermal decomposition; Oxide nanocrystals.

- ¹ Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ² PhD, Departamento de Engenharia de Materiais, PUC-Rio
- ³ Aluno de graduação em Engenharia Metalúrgica, PUC-Rio
- ⁴ Estudante de pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, PUC-Rio
- ⁵ Pesquisador vinculado ao Departamento de Engenharia de Materiais, PUC-Rio
- ⁶ PhD, Departamento de Engenharia Mecânica, UERJ





1 INTRODUÇÃO

Os óxidos consistem em materiais de extrema importância tecnológica, pois além das suas diversas aplicações, podem atuar como precursores na produção de metais e ligas, ou ainda na construção de dispositivos cujo funcionamento depende de propriedades elétricas e magnéticas especiais.

A produção de óxidos em escala industrial pode ocorrer a partir do tratamento químico em altas temperaturas de concentrados minerais sulfetados, como nos casos dos óxidos de zinco e molibdênio, ou oxidados, como no caso do óxido de titânio.⁽¹⁾ A utilização de rotas incluindo precipitação também é viável, como no caso do óxido de nióbio. Por outro lado, materiais constituídos por partículas de tamanho reduzido, se possível na escala nanométrica, apresentam propriedades ainda mais atrativas quando comparados com os mesmos produzidos na forma convencional. Neste sentido, reações de síntese do tipo gás-gás são promissoras, particularmente, para obtenção de nitretos e carbetos.^(2,3) Algumas alternativas envolvem as precipitações e as decomposições térmicas, por exemplo, a partir de soluções aquosas de precursores metálicos (métodos de síntese em fase líquida). Nestes casos, o tamanho da partícula depende da temperatura implementada, a gual é, em geral, inferior a 773 K. A princípio, guanto mais baixa for esta temperatura menor seria a taxa de crescimento dos cristais formados. Todavia, em certos casos, o tempo para a dissociação plena do nitrato se alonga e as partículas crescem. Portanto, o tamanho dos cristais vai depender, fundamentalmente, das condições operacionais da pirólise e da natureza química do nitrato dissociado. Visando à maximização do conteúdo nano-estruturado, algumas rotas de síntese permitem a adição à solução precursora de substâncias capazes de captar cátions metálicos. Esta modificação aumenta a dispersão dos núcleos de cristalização formados. reduzindo-se em última instância o tamanho dos cristais obtidos ao final do processo. A substância que capta os cátions deve, no entanto, ser termicamente instável, decompondo-se de forma irreversível na temperatura reacional de interesse.

Neste contexto, a rota sol-gel^(4,5) apresenta considerável relevância. Nesta, um polímero (formador do gel) é produzido no seio da solução, e que capta cátions metálicos em sítios específicos da molécula.

Uma vertente associada aos métodos de síntese em fase líquida consiste no controle das condições termodinâmicas impostas de forma a estimular a precipitação de um composto precursor, que, uma vez separado da solução pode ser decomposto termicamente em temperaturas relativamente baixas. Em alguns casos o composto precursor é formado mediante o tratamento químico do precipitado, como, por exemplo, durante a obtenção de cristais de TiO₂ nano-estruturados via síntese hidrotérmica a partir de concentrados rutílicos.⁽⁶⁾ Nesta rota, o TiO₂ presente na amostra inicial é tratado com uma solução de hidróxido de sódio. O processo é conduzido em um reator fechado, sendo a temperatura fixada em 393 K. A reação do concentrado com a solução de NaOH permite a precipitação do titanato de sódio (Na_xH_{2-x}Ti₃O₇) sendo o mesmo então filtrado e tratado com solução de HCl diluído, produzindo-se finalmente o precursor H₂Ti₃O₇, que, mediante o tratamento térmico em temperaturas iguais ou superiores a 673 K, dá origem a cristais de TiO₂ com dimensões nanométricas.⁽⁶⁾



Um método similar à síntese hidrotérmica, porém mais simples, consiste em se empregar diretamente o precursor metálico obtido mediante algum processo independente. Neste contexto, o método que se fundamenta na decomposição térmica de soluções de nitratos se apresenta como uma alternativa bastante atraente. Tal processo já tem sido aplicado com sucesso para a síntese de metais e ligas nano-estruturadas, como as dos sistemas $Fe - Ni^{(7)} e Co - Ni^{(8)} e inclui alguns$ aspectos positivos. Em primeiro lugar, diversos metais de interesse tecnológico (ex. Co, Ni, Fe, Zn, Mg, Al, Bi, Li, Ce) podem ser obtidos na forma de nitratos. Outro ponto atrativo diz respeito ao fato do referido método incluir uma única etapa, durante a qual a reação de interesse (decomposição térmica do nitrato metálico) se processa de forma irreversível. Desta forma, conversões próximas de 100% podem ser facilmente alcançadas. Adicionalmente, o método em questão envolve baixas temperaturas (573 K - 773 K), o que é bastante favorável para a produção de cristais nano-estruturados e permite ainda um controle quantitativo da composição da mistura de óxidos produzida. Além disso, como os óxidos são formados mediante coprecipitação em fase líquida, ao final do processo, os cristais se encontram intimamente misturados, o que é extremamente benéfico quando se tem o interesse de se utilizar a mistura de óxidos na produção de ligas.

O presente trabalho tem por objetivo a síntese de óxidos a partir da decomposição térmica de nitratos dos metais Zn, Fe, Mg e Ni. No que diz respeito à composição química e ao tamanho médio dos cristalitos presentes, os óxidos produzidos serão caracterizados mediante experimentos de difração de raios x. Adicionalmente, morfologia e tamanho dos cristais serão investigados mediante análises com um microscópio eletrônico de varredura (MEV).

2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE NITRATOS METÁLICOS

Diversos metais de interesse tecnológico podem ser produzidos na forma de nitratos anidros e ou hidratados. Tais compostos, embora quimicamente muito semelhantes, podem apresentar algumas propriedades físico-químicas consideravelmente distintas, como é ilustrado pelos valores de temperatura de fusão reportados na Tabela 1.

Observa-se que a maioria dos nitratos hidratados apresenta ponto de fusão inferior a 373 K. No entanto, ao se eliminar a água de hidratação, a temperatura de fusão muda consideravelmente.

Os dados disponíveis indicam que os nitratos na forma anidra apresentam pontos de fusão significativamente superiores aos mesmos compostos enquanto hidratados, constituindo o nitrato de cálcio um forte exemplo (Tabela 1).

Até o presente momento, não há um número significativo de estudos na literatura voltados para o entendimento do comportamento térmico dos nitratos hidratados. Sabe-se, no entanto, que em alguns sistemas as reações de decomposição podem atingir facilmente conversões da ordem de 100% para temperaturas da ordem de 623 K.^(7,8) No entanto, o caminho seguido até o advento da decomposição térmica ainda não foi elucidado de forma apropriada.





Nitrato	T _f (K)	Referência
Ag(NO ₃)	485,15	(10)
AI(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	346,15	(9)
Ba(NO ₃) ₂	865,15	(9)
Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	316,15	(9)
Ca(NO ₃) ₂	834,15	(9,10)
Cd(NO ₃) ₂	623,15	(9)
$Cd(NO_3)_2.4H_2O$	332,55	(9)
Cr(NO ₃) ₂ .9H ₂ O	309,65	(9)
Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	387,15	(9)
Cu(NO ₃) ₂	529,15	(10)
Fe(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	308,15	(9)
Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	329,85	(9)
Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	309,15	(10)

Tabela	1.	Tempe	raturas	de	fusão	de	nitratos	hidrat	ados	e não	hidratad	los
--------	----	-------	---------	----	-------	----	----------	--------	------	-------	----------	-----

A estabilidade dos nitratos no que diz respeito à sua reação de decomposição térmica pode ser estudada em uma primeira abordagem mediante a construção de curvas onde a energia de Gibbs molar da reação de decomposição é plotada como uma função da temperatura (Figura 1).



Figura 1. Energia de Gibbs molar reacional para a decomposição dos nitratos de Ag, Ba, Ca, Mg e Co.

Os dados sugerem uma correlação entre a magnitude da energia de Gibbs molar da reação de decomposição e a temperatura de fusão dos nitratos. Os nitratos de bário, cálcio e prata apresentam energias de Gibbs decrescentes nesta ordem, sendo as temperaturas de fusão dos mesmos respectivamente iguais a 865 K, 834 K e 485 K (Tabela 1). A temperatura de fusão significativamente inferior do nitrato de prata sugere uma menor estabilidade, a qual se reflete em valores inferiores de variação de energia livre de Gibbs para a reação de decomposição. O nitrato de cobalto é o menos estável, sendo o nitrato de magnésio de estabilidade similar ao nitrato de prata. A inversão de estabilidade observada em torno de 500 K se deve ao fato das entropias molares reacionais não serem as mesmas. Com exceção da



curva para o nitrato de prata, todas as demais apresentam inclinação idêntica e mais acentuada. A superior variação entrópica (maior coeficiente angular) para tais reações em comparação com a reação de decomposição do nitrato de prata se deve ao fato de nas primeiras o numero de moles de espécies gasosas produzidas por mol de nitrato dissociado ser o dobro que o esperado para a reação de decomposição do nitrato de prata.

Outro fato interessante passível de ser observado nos dados contidos na Figura (1) consiste na viabilidade termodinâmica esperada para as reações de decomposição dos nitratos estudados. Observa-se que na faixa de temperatura entre 573 K e 623 K alguns nitratos são ainda significativamente estáveis (energias de Gibbs significativamente positivas), como é o caso dos nitratos de cálcio e bário, outros são relativamente estáveis (nitrato de prata), enquanto alguns são significativamente instáveis, como é o caso dos nitratos de cobalto e magnésio. Tal fato é reforçado pelos valores de constante de equilíbrio calculados a 623 K para os referidos compostos (Tabela 2).

 Tabela 2. Constantes de equilíbrio a 623 K para as reações de decomposição dos nitratos de Ca, Ba,

 Ag, Mg e Co

Nitrato	К
$Co(NO_3)_2$	3,03.10 ⁵
$Mg(NO_3)_2$	2,47.10 ¹
$Ag(NO_3)$	1,37.10 ⁻³
$Ca(NO_3)_2$	1,01.10 ⁻⁹
$Ba(NO_3)_2$	6,39.10 ⁻²¹

Enquanto os valores de *K* para as reações de decomposição dos nitratos de magnésio e cobalto indicam processos altamente irreversíveis (K >> 1), o processo de decomposição do nitrato de prata na mesma temperatura somente seria viável em um sistema aberto, onde os gases resultantes do processo são continuamente removidos do sistema, deslocando-se com isso o equilíbrio no sentido de formação dos produtos gasosos. Nas mesmas condições, os processos de decomposição dos nitrato de cálcio e bário são termodinamicamente inviáveis. No caso do nitrato de cálcio, por exemplo, valores de *K* de ordem de grandeza similar à encontrada para o nitrato de prata a 623 K somente se tornam possíveis para temperaturas acima de 750 K.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Massas pré-determinadas de cada nitrato são pesadas em uma balança analítica de precisão (\pm 0,0003g). O nitrato então é transferido para um Becher, adicionando-se água destilada em quantidade suficiente para que todo o sólido não mais se encontre presente. A solução é mantida em contato com uma manta aquecedora a 673 \pm 5 K. A fusão dos nitratos enquanto hidratados ocorre em temperaturas relativamente baixas (Tabela 1). Após a fusão, a água de hidratação é eliminada na forma de vapor e o nitrato anidro precipita. O início da decomposição térmica pode ser percebido através da evolução de uma fumaça avermelhada, decorrente da produção de NO₂. Uma vez cessada a saída do NO₂, o pó é então coletado e a massa final de óxido mensurada. Esta é então comparada com as massas teóricas esperadas a partir do conhecimento de estequiometria de cada reação de decomposição.



O produto cerâmico obtido é finalmente caracterizado via difração de raios x e microscopia eletrônica de varredura.

No caso dos experimentos de difração de raios X, tem-se como objetivo a determinação das fases presentes, bem como do tamanho médio de cristalito. Nesses experimentos será empregado um difratômetro fabricado pela empresa Panalytical, modelo X-pert Pro, com detector multi-pontual X-Celerator e monocromador de grafite acoplado. O difratômetro opera na geometria Brag-Brentano e pode ser aplicado em análises de amostras pulverizadas, sendo desta forma ideal para materiais cerâmicos. No que diz respeito às análises micro-estruturais no MEV, será empregado um equipamento modelo TM - 1000 fabricado pela empresa Hitashi, que opera com médio vácuo, filamento de tungstênio, tensão de 15 kV e permite alcançar uma resolução nominal de 50 nm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos para cada um dos nitratos investigados no presente trabalho podem ser contemplados nos tópicos a seguir.

4.1 Nitrato de Ferro

Partindo-se de uma massa igual a 10,3951g de nitrato férrico hidratado (Fe(NO₃)₃.9H₂O), após a saída da água de hidratação a decomposição térmica deve ocorrer de acordo com a Eq. (2). Desta forma, imaginando-se que todo o nitrato é convertido em Fe₂O₃, espera-se uma massa final igual a 2,055g.

$$2 \operatorname{Fe}(\operatorname{NO}_3)_3 = \operatorname{Fe}_2 \operatorname{O}_3 + 6 \operatorname{NO}_2(g) + 1.5 \operatorname{O}_2$$
 (2)

Após a decomposição térmica conduzida a 673 \pm 5K, tem-se uma massa final igual a 2,058g, ou seja, apenas 0,2% superior à massa teórica, o que comprova a estequiometria da reação acima. De forma consistente com este resultado, o difratograma obtido a partir de uma amostra do material produzido apresentou exclusivamente picos da fase hematita (Fe₂O₃). O tamanho médio de cristalito determinado mediante análise quantitativa do difratograma apresentou um valor igual a 42 nm, indicando um acentuado conteúdo nano-estruturado.



Figura 2. Difratograma do material obtido após decomposição térmica do Fe(NO₃)₃ a 673 K.





Semelhante aspecto microestrutural presente no Fe_2O_3 produzido foi comprovado mediante análise com o microscópio eletrônico de varredura (Figura 3), onde é possível observar aglomerados de cristais de dimensões da ordem de 1 µm. No entanto, cada cluster é composto por uma infinidade de cristais, provavelmente de dimensões nanométricas, como fica evidente na micrografia da Figura (3).



Figura 3. Micrografia do material obtido via decomposição térmica do Fe(NO₃)₃ a 673 K.

4.2 Nitrato de Magnésio

Partindo-se de uma massa de 10,0131 g de nitrato de magnésio hidratado $(Mg(NO_3)_2.6H_2O)$, tem-se após o término da reação de decomposição térmica conduzida a 673 ± 5 K (Eq. 3) uma massa residual de magnitude igual a 1,608g, sendo esta 3,4% acima do valor teórico (1,574 g).

$$2Mg(NO_3)_2 = 2MgO + 4NO_2(g) + O_2(g)$$
(3)

Mediante o aquecimento do material obtido a 723 \pm 5 K em um forno tipo mufla durante uma hora e meia, a massa final apresentou um valor igual a 1,557g, ou seja, 1,08% inferior ao teórico. O reduzido desvio relativo pode ser explicado pelo fato do nitrato inicial apresentar água adsorvida mediante o contato com a umidade atmosférica.



Figura 4. Difratograma do material obtido após decomposição térmica do Mg(NO₃)₂ a 673 K.





A caracterização do material via difração de raios x acusou a presença exclusiva do óxido MgO, sendo o tamanho médio de cristalito encontrado após o refinamento do difratograma (Figura 4) de magnitude igual a 41 nm, indicando um significativo conteúdo nano-estruturado. Observa-se no mesmo difratograma picos do hidróxido Mg(OH)₂, composto este formado, muito provavelmente, durante o resfriamento do material em contato com a umidade atmosférica. O referido conteúdo nanoestruturado pôde ser comprovado mediante a análise via MEV (Figura 5), onde se podem identificar agregados com tamanhos da ordem de 1µm contendo cristais nano-estruturados.



Figura 5. Micrografia do material após decomposição térmica do Mg(NO₃)₂ a 723 K.

4.3 Nitrato de Zinco

Mediante o emprego de 7,185g de nitrato de zinco hidratado $(Zn(NO_3)_2.6H_2O)$, cuja decomposição térmica pode ser representada pela Eq. (4), obteve-se após a completa saída do NO₂ gasoso uma massa de produto final igual a 1,994 g.

$$Zn(NO_3)_2 = ZnO + 2NO_2 + 0.5O_2$$
 (4)

De acordo com a estequiometria característica da reação de decomposição do referido nitrato espera-se uma massa de ZnO de magnitude igual a 2,02g (1,3% superior à massa experimental). O pequeno desvio deve estar muito provavelmente relacionado à expressiva higroscopicidade característica do nitrato de zinco.⁽¹¹⁾Logo, a massa inicial corresponde em verdade a uma quantidade inferior de nitrato, o que resulta em uma massa de óxido final igualmente inferior ao valor esperado pelos cálculos estequiométricos. A análise do material obtido via difração de raios x acusou a presença exclusiva do óxido ZnO (Figura 6), sendo o tamanho médio de cristalito calculado igual a 198 nm.



ISSN 1516-392)



Figura 6. Difratograma do material obtido após decomposição térmica do Zn(NO₃)₂ a 673 K.

O superior tamanho médio de cristalitos (198 nm) é consistente com a observação de cristais de tamanhos da ordem de 20 µm com facetas bem definidas e simetria hexagonal, como pode ser perfeitamente observado na micrografia obtida via MEV (Figura 7).



Figura 7. Micrografia do material obtido via decomposição térmica do Zn(NO3)₂ a 673 K.

A elevada cristalinidade dos cristais de ZnO deve estar relacionada com a temperatura e o tempo de tratamento térmico empregados. Um estudo mais aprofundado se faz necessário no sentido de se otimizar as mencionadas variáveis visando à limitação do crescimento dos cristais de ZnO formados.

4.4 Nitrato de Níquel

Partindo-se de uma massa de Ni(NO₃)₂.6H₂O de magnitude igual a 7,7428g, espera-se após a decomposição térmica (Eq. 5) uma massa de NiO de magnitude igual a 1,989g.

$$2 \operatorname{Ni}(\operatorname{NO}_3)_2 = 2 \operatorname{NiO} + 4 \operatorname{NO}_2(g) + \operatorname{O}_2(g)$$
 (5)

Realizando-se a decomposição térmica a 673 ± 5 K, a massa do material obtido apresentou um valor igual a 1,976g, ou seja, 0,6% inferior ao esperado. O pequeno desvio relativo encontrado serve de indicativo de que apenas NiO se





encontra presente no material ao final do tratamento térmico, ou seja, a reação de decomposição foi conduzida até uma conversão de 100%.



Figura 8. Difratograma de amostra obtida após a decomposição do Ni(NO₃)₂ a 673 K.

O valor mássico inferior ao teórico pode ser explicado pela higroscopicidade natural do nitrato de níquel. De fato no difratograma obtido a partir do material produzido após a decomposição do referido nitrato (Figura 8) somente se encontram visíveis picos associados à presença do óxido NiO. De acordo com a análise quantitativa do difratograma obtido (Figura 8), o tamanho médio de cristalito característico do material apresentou um valor igual a 46 nm, ou seja, similar ao encontrado para o Fe₂O₃. De maneira análoga aos cristais de Fe₂O₃ produzidos, a análise ao MEV da amostra de NiO revelou a presença de agregados esféricos de dimensões da ordem de 0.5 μ m contendo cristais nano-estruturados (Figura 9). Tal informação é compatível com o tamanho de cristalito obtido mediante à análise quantitativa do difratograma da Figura (8).



Figura 9. Micrografia do material obtido via decomposição térmica do Ni(NO3)₂ a 673 K.

5 CONCLUSÕES

O método de obtenção de óxidos a partir da decomposição térmica de soluções de nitratos pode ser implementado com sucesso para metais de natureza química diversa, como foi demonstrado no presente trabalho para os metais Fe, Ni e Zn. Em todos os casos, a reação de decomposição (Eq. 1, 3, 4 e 5) ocorre de forma espontânea a 673 \pm 5 K. Os resultados dos balanços de massa indicam que as



reações envolvem em todos os casos a evolução de NO₂, gás facilmente identificável por sua coloração avermelhada bem intensa. Com exceção do nitrato de magnésio, todos os demais nitratos testados são totalmente decompostos na referida temperatura tão logo o NO₂ produzido não mais seja visível, resultando em materiais cujos difratogramas indicam a presença exclusiva de seus respectivos óxidos (Figuras 2, 6 e 8).

No caso do nitrato de magnésio, a cinética de decomposição (Eg. 2) se mostra mais lenta, exigindo um tratamento térmico posterior realizado em um forno tipo mufla a 723 \pm 5 K. Como resultado, tem-se a presença preponderante de MgO (95,67%) com reduzida quantidade de $Mq(OH)_2$ (4,33%) gerado, muito provavelmente, durante o resfriamento em contato com a umidade do ar atmosférico (Figura 4). A formação de hidróxidos parece ser uma característica específica do óxido de magnésio, não sendo observada em nenhum dos demais materiais sintetizados. No que diz respeito à morfologia dos cristais, os óxidos MgO. Fe₂O₃ e NiO apresentam fortes similaridades (Figuras 3, 5 e 9). Observam-se nesses casos aglomerados de partículas nano-estruturadas. O processo de aglomeração é especialmente evidente no caso do NiO, pois as micrografias obtidas ao MEV indicam a nítida presenca de aglomerados esféricos com tamanho inferior a um mícron (Figura 9). A mesma tendência pode ser observada no caso do MgO e em menor grau no caso do Fe₂O₃. As variáveis, temperatura, tempo de tratamento térmico e granulometria do material caracterizado devem influenciar a natureza da microestrutura observada. Experimentos futuros se fazem neste contexto necessários de maneira a se alcançar um controle quantitativo da microestrutura obtida.

Convém, no entanto, mencionar que a presença de acentuado conteúdo nano-estruturado nas amostras dos referidos óxidos se reflete nos valores similares encontrados para o tamanho médio de cristalito (46,nm – NiO, 42,nm – Fe₂O₃ e 41,nm - MgO) determinado mediante a análise quantitativa dos difratogramas respectivos.

Dependendo da natureza química do nitrato utilizado, o método empregado no presente trabalho pode resultar em cristais com facetas bem definidas e tamanhos acima da escala nanométrica (Figura 7). No presente trabalho, a decomposição térmica (Eq. realizada a 673 ± 5 K do nitrato de zinco resultou em cristais piramidais de base hexagonal – a simetria hexagonal é característica do mineral ZnO. O tamanho expressivamente superior dos cristais de ZnO explica o valor encontrado para o tamanho médio de cristalito obtido a partir da na análise quantitativa de seu difratograma – 198nm. Estudos visando a possível redução da temperatura e tempo de decomposição poderiam ter como efeito a redução do tamanho dos cristais de ZnO produzidos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e FAPERJ pelo apoio financeiro e bolsas.

REFERÊNCIAS

- 1 Fahti, H. Handbook of Phyrometallurgy, 2° ed. Quebec: Metallurgie Extractive Quebec, 2002.
- 2 Qiaomu L. et al. Morphologies and growth mechanisms of zirconium carbide films by chemical vapor deposition. Journal of coating technology research, v. 6, m. 2, p. 269–273, 2009.



- 3 Cai, X. M., Djurišić A. B., Xie M. B. GaN nanowires: CVD synthesis and properties. Thin Solid Films, v. 515, p. 984 989, 2006.
- 4 Linggen K. Synthesis and Characterization of Rutile Nanocrystals Prepared in Aqueous Media at Low Temperature. Journal of the American Ceramic Society, v. 95, n. 2, p. 816 – 822, 2012.
- 5 Periyat P. et al. A facile aqueous sol–gel method for high surface area nanocrystalline CeO₂. RSC Advances, v. 1, p. 1794–1798, 2011.
- 6 Morgado, E. Characterization of Nanostructured Titanates Obtained by Alkali Treatment of TiO₂-Anatases with Distinct Crystal Sizes. Chemical of Materials, v. 19, p. 665 – 676, 2007.
- 7 Orfelinda A. Síntese e caracterização de ligas Fe Ni nano-estruturadas. Tese de doutorado, Departamento de Engenharia de Materiais, PUC-Rio, agosto, 2008.
- 8 Jena, P. K. et al. Identification of a third phase in Cu Al₂O₃ nanocomposites prepared by chemical routes. Materials Science and Engineering, v. A 371, p. 72–78, 2003.
- 9 Perry R. H., Green, D. W. Perry's Chemical Engineering Handbook. Columbus: McGraw Hill, 2009.
- 10 HSC (version 6.0) Software data base.
- 11 Kingery, W. D. Introduction, Introduction to ceramics. New York: J. Wiley & Sons, 1960.