

INSTRUMENTAÇÃO DE NANOTECNOLOGIAS APLICADAS À MATERIAIS AVANÇADOS

Aluna: Maria Helena Sother C. Ribeiro
Orientador: Guillermo Solórzano

Introdução

Dispositivos produzidos a partir de materiais nanoestruturados, especialmente aqueles contendo nanopartículas de materiais cerâmicos, têm despertado o interesse de diversos setores da indústria. Tal fato tem estimulado investigações de cunho acadêmico no sentido de se entender a relação entre as propriedades de sistemas de partículas nanométricas e as variáveis relevantes ao processo de síntese. O objetivo final é o controle do tamanho e morfologia das partículas produzidas, tendo em vista a otimização das propriedades de interesse para o dispositivo.

Compostos da família das ferritas têm sido estudados ao longo de muitos anos em função de suas propriedades magnéticas. Deste grupo de materiais faz parte o espinélio Fe_2ZnO_4 , cujas propriedades magnéticas dependem significativamente do tamanho de suas partículas [1]. Neste caso, partículas nanométricas apresentam propriedades bem distintas das observadas em amostras “bulk”.

Existem atualmente diversas rotas para a produção de materiais nanoestruturados. Uma delas parte da dissociação térmica de soluções de nitratos. Semelhante método tem sido empregado com sucesso na produção de compósitos contendo partículas nanométricas metálicas e cerâmicas, como é o caso de ligas do sistema Co – Ni [2], e compósitos Cu – Al_2O_3 e Ni – Al_2O_3 [3]. Até a presente data, não existem evidências na literatura de trabalhos, onde a mencionada rota de síntese foi aplicada para a produção do espinélio Fe_2ZnO_4 , constituindo esta o cerne do presente trabalho, a ser descrito a seguir.

Objetivos

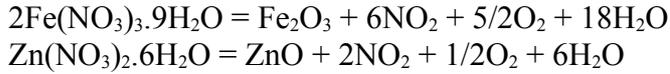
- Realizar a síntese de óxidos nanoestruturados a partir da dissociação térmica de soluções de nitratos de ferro e zinco;
- Estudar a variação do tamanho médio dos grãos e as quantidades relativas das fases presentes em função do tempo de tratamento térmico;
- Avaliar quantitativamente a correlação entre efeito as variáveis relevantes do processo (temperatura e tempo), a cinética da reação de síntese, e as características microestruturais (tamanho e morfologia) dos pós cerâmicos produzidos

Metodologia

Misturas de óxidos nanoestruturados podem ser produzidas a partir da decomposição de nitratos [2,3]. Para tanto, nitratos contendo os cátions de interesse são dissolvidos em água destilada, e a solução resultante aquecida a 350°C. O aquecimento é mantido até que toda a água evapore e todo o nitrogênio deixe o sistema na forma de óxidos voláteis, como, por exemplo, o NO_2 , de coloração avermelhada intensa. O pó resultante pode ser ou não conformado e compactado, para então ser tratado termicamente de maneira a se obter os compostos oxidados de interesse.

Dentro do contexto da síntese da ferrita de zinco, quantidades pré estabelecidas dos nitratos $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ambos com pureza de 98%, são pesadas e dissolvidas em água destilada de maneira a gerar soluções com concentrações respectivamente iguais a 0.08 M e 0.04 M. Volumes das soluções são coletados em buretas graduadas de

maneira que a relação estequiométrica característica da ferrita (2:1) seja alcançada. Após a secagem da solução, os nitratos precipitam e se decompõem de acordo com a reação abaixo:



O pó resultante é constituído por ZnO e Fe₂O₃ intimamente misturados. Amostras deste material são coletadas e tratadas termicamente em temperaturas iguais ou superiores a 1100°C. Parte das amostras é compactada e conformada na forma de pastilhas antes de submetida ao tratamento térmico. A evolução da síntese, bem como a distribuição de tamanhos de grão do produto final é estudada ao longo do tempo mediante o emprego das técnicas de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As variáveis de processo serão então otimizadas, tendo-se como objetivo a produção de óxidos nanoestruturados.

Resultados e discussões

O primeiro difratograma (Fig.1) foi obtido a partir de uma amostra retirada imediatamente após a dissociação dos nitratos. Esta amostra não passou pela etapa do tratamento térmico para que fosse feita a confirmação de que a composição inicial era a mesma da pré-estabelecida. No difratograma em questão podem-se observar unicamente picos característicos dos óxidos de ferro (Fe₂O₃, também chamado Hematita - Fig.2) e de zinco (ZnO, também chamado Zincita – Fig.3). No difratograma não foi observado nenhum pico relacionado à presença da fase ferrita de zinco.

Além de identificar as fases presentes na amostra, o ajuste da intensidade difratada permite o cálculo do tamanho médio dos grãos de cada fase. Ao analisar o diagrama da Fig.(2) e o diagrama da Fig.(3) observa-se que os picos que representam a fase Hematita (Fig.2) são mais alargados do que os picos da fase Zincita (Fig.3). Isso sugere que as partículas do óxido Fe₂O₃ possuem tamanho médio inferior quando comparado ao óxido ZnO. Tal fato é comprovado pelos dados gerados pela aplicação do método de Rietveld ao difratograma (Fe₂O₃ - 24nm; ZnO - 96nm).

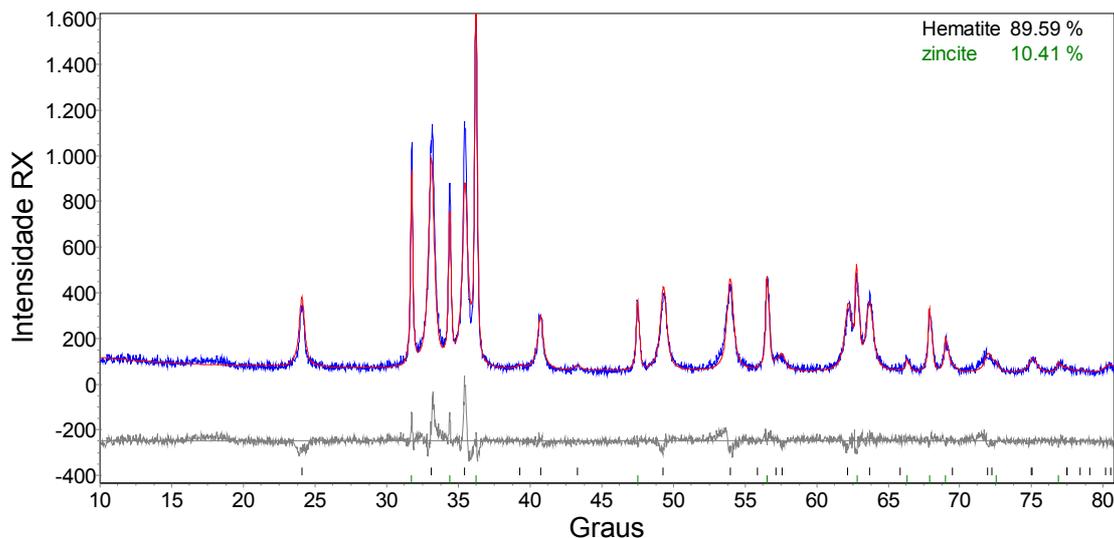


Fig.1 – Mistura composta pelo óxido Fe₂O₃ e pelo óxido ZnO recém formados.

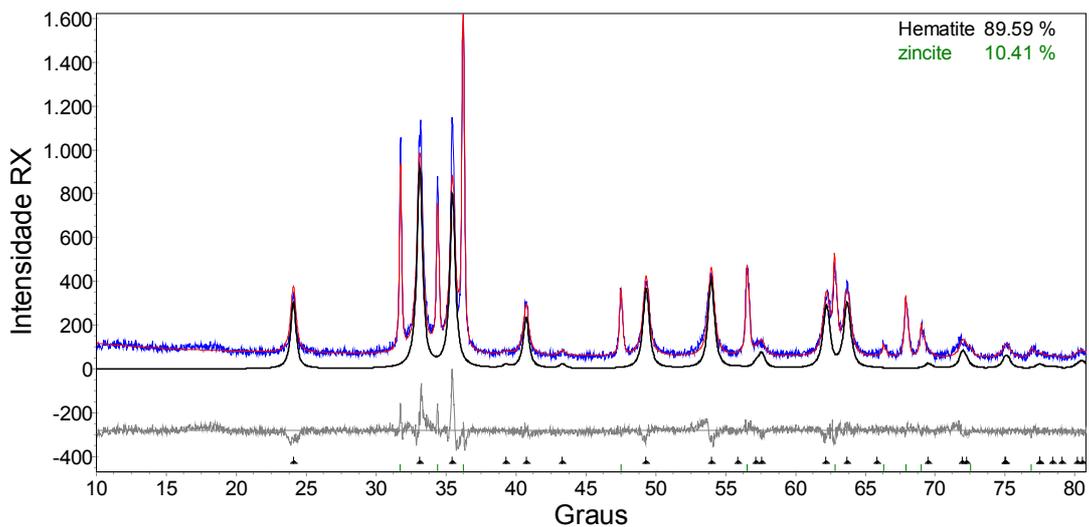


Fig.2 - Mistura composta pelo oxido Fe_2O_3 e pelo oxido ZnO recém formados – picos formados pela fase Hematita.

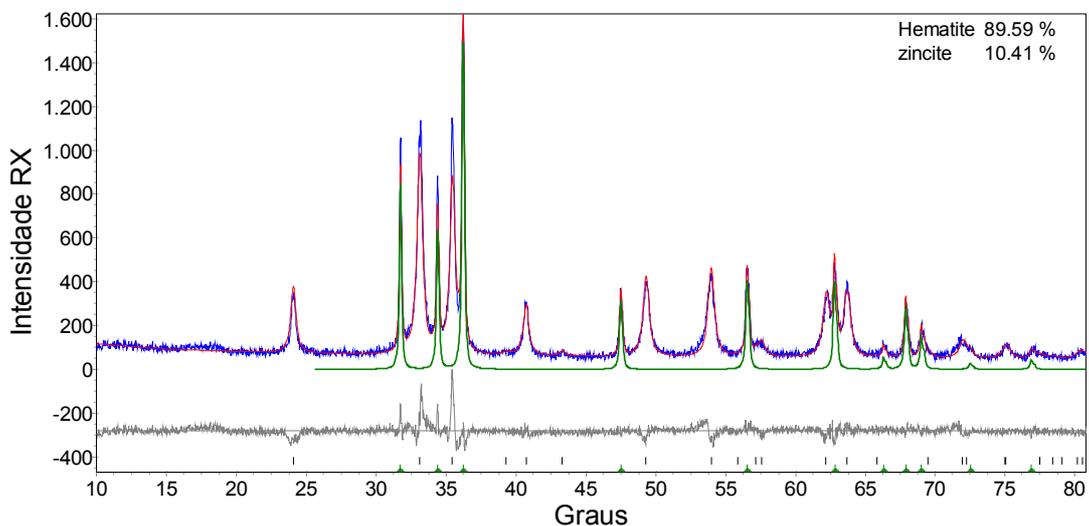


Fig.3 - Mistura composta pelo oxido Fe_2O_3 e pelo oxido ZnO recém formados – picos formados pela fase Zincita.

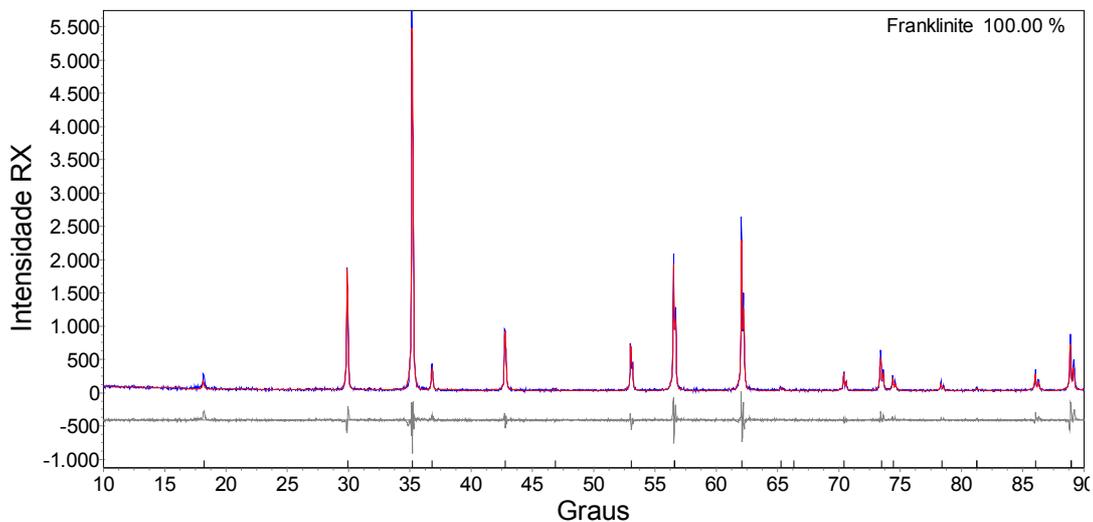


Fig.4 – Amostra de Ferrita de Zinco (Fe_2ZnO_4) tratada termicamente a 1100°C durante 12 dias.

Conclusões

Os resultados encontrados até o presente momento indicam que a dissociação térmica de soluções de nitratos de ferro e zinco consiste em uma rota segura para a obtenção do composto Fe_2ZnO_4 . Após doze dias a 1100°C , partículas do referido óxido foram produzidas com um tamanho médio igual a 323 nm. O tamanho médio das partículas pode ser reduzido mediante a otimização da temperatura e tempo reacional. Em uma etapa a ser desenvolvida em curto prazo, a composição da amostra, bem como também o tamanho médio de cristalito serão monitorados ao longo do tempo para diferentes temperaturas, de maneira a se detectar uma janela experimental vinculada a um valor mínimo do referido parâmetro.

Referências

- 1 - V. Blanco-Gutiérrez, María J. Torralvo-Fernández, and R. Sáez-Puche. **Magnetic Behavior of ZnFe_2O_4 Nanoparticles: Effects of a Solid Matrix and the Particle Size.** J. Phys. Chem. C, v. 114, p.1789–1795, 2010.
- 2 - MACEDO, Daniela Werneck de. **Obtenção por redução pelo hidrogênio e caracterização da liga Ni-Co.** Dissertação de Mestrado, PUC-Rio, Rio de Janeiro 2005. 78p.
- 2 - MOTTA, Marcelo Senna. **Síntese por redução in-situ e caracterização microestrutural dos nano-compósitos Cu- Al_2O_3 e Ni- Al_2O_3 .** Dissertação de Doutorado, PUC-Rio, Rio de Janeiro 2003. 102p.