

# **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS**

**Aluna: Mariana Heringer Bouças**

**Orientador: Prof. Roberto Ribeiro de Avillez**

## **Introdução**

Este projeto procura sintetizar diferentes óxidos simples e compostos com dimensões nanométricas, empregando a rota sol-gel a partir da experiência do grupo em produzir óxido de magnésio com uma solução de nitrato de magnésio em álcool polivinílico (PVA). Foram escolhidas três sistemas: o espinélio  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$ , o óxido de magnésio dopado com alumínio  $(\text{Mg},\text{Al})\text{O}$  e,  $\text{V}_2\text{O}_3$  ou  $\text{VO}_2$ .

## **Objetivo**

O objetivo desse projeto de iniciação científica é estudar um pouco mais a fundo e mais detalhadamente a síntese e caracterização de óxidos nanoestruturados utilizando os três sistemas citados acima: o espinélio, o óxido de magnésio dopado com alumínio e trióxido de vanádio.

## **Metodologia**

A preparação do Espinélio foi a primeira experiência realizada utilizando o nitrato de alumínio misturado ao nitrato de magnésio, ao PVA e a uma quantidade razoável de água. Ficou estabelecida uma relação entre o PVA e o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 4:1 e assim para todas as demais reações essa relação foi mantida. A massa empregada de nitratos foi calculada a partir da estequiometria molar dos óxidos pretendidos, para a formação do espinélio empregou-se  $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3$  1:1 e para a formação do óxido de magnésio com alumínio dissolvido empregou-se  $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3$  1:0,25.

A preparação do espinélio seguiu o padrão típico de sol-gel, com a formação de uma solução aquosa de PVA e a adição da solução dos nitratos na relação estequiométrica apropriada. O líquido inicialmente transparente foi aquecido a  $100^\circ\text{C}$  com emprego de banho-maria e, com a evaporação da água, começou a ficar pastoso e com coloração amarelada. O resultado final foi um gel pastoso (uma gosma amarelada) que foi queimada a  $600^\circ\text{C}$  por 2 horas em um forno. Procedimento similar foi repetido para a amostra de  $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3$  1:0,25, que ficou bem sólida com uma cor amarelada (clara). Após ser também

queimada no forno a 600°C, esta amostra terminou com uma coloração branca e cresceu tanto que praticamente “transbordou” do cadinho de cerâmica. Parecia uma nuvem branca, um material bem leve, mas bastante volumoso (diferente daquele antes do forno), com aparência de um algodão. Algumas amostras foram retratadas termicamente em temperaturas mais elevadas, 700°C, 800°C, 900 °C ou 1000 °C, e períodos de 2 horas.

## Resultados e Discussões

Não foi possível identificar a presença do espinélio nas amostras queimadas nas menores temperaturas. No entanto, o espinélio está claramente sintetizado com grãos muito pequenos quando a amostra é queimada a 1000°C. A Tabela I mostra os resultados obtidos por difração de raios X.

	Parâmetro da rede cristalina, Å (experimental)	Parâmetro da rede cristalina Å (literatura)	Tamanho do cristalito (nm)	Fração de Al na sub-rede de Mg	Fração de Mg na sub-rede de Al
MgO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,0904	8,0887 [1]	6,3	0,65	0,33
MgO	4,0427	4,2198 [2]	27,1	0,08	(não existe)

Tabela I – Resultados da caracterização por difração de raios X de uma amostra tratada termicamente a 1000°C por duas horas.

Observa-se que o parâmetro da rede cristalina do MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é maior que o relatado na literatura. Particularmente importante é o tamanho do cristalito muito pequeno apesar da elevada temperatura de tratamento e a desordem catiônica nas duas sub-redes metálicas do composto. As Figuras 1 e 2 mostram as difrações de uma amostra de MgO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1:1 produzida pela queima a 600° e 1000°C, respectivamente. Observa-se que a menor temperatura de queima não existem picos de difração e o padrão é característico de um material quase totalmente amorfo. Na maior temperatura, os picos de difração são bem visíveis e largos, indicando um material nanocristalino.

### Resultado da difração de MgO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1:1)

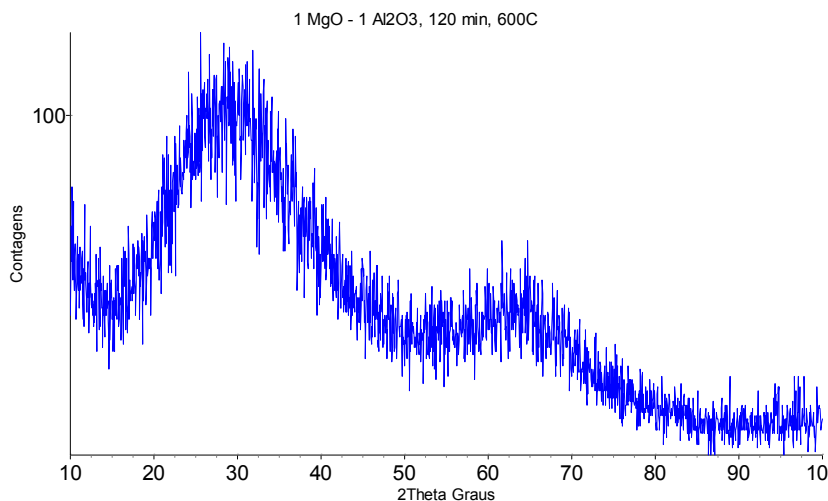


Figura 1. Amostra 1 MgO : 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, queimada a 600°C, por duas horas. Padrão típico de material quase amorfo.

♦ Estrutura MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Fase	Tamanho do Cristalito LVol-IB (nm)	Parâmetros Cristalinos (Å)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
Espinélio	6.263	8.0904	3.569

Posições atômicas assimétricas

Mg<sup>+1</sup> : contendo Mg<sup>+2</sup> 0.3487 e Al<sup>+3</sup> 0.6513

Al<sup>+1</sup> : contendo Al<sup>+3</sup> 0.6743 3 Mg<sup>+2</sup> 0.3257

A ocupação teórica deveria ser Mg<sup>+1</sup> só com Mg<sup>+2</sup>(occ=1) e Al<sup>+3</sup>(occ=0), Al<sup>+1</sup> só com Al<sup>+3</sup>(occ=1) e Mg<sup>+2</sup>(occ=0). O resultado acima mostra que alumínio e magnésio trocaram de posição no interior do espinélio. A composição total ainda é MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (existem 8 moléculas dentro do cubo com aresta 8,0904 Angstrom).

♦ Estrutura MgO

Phase name	Parâmetros Cristalinos (Å)
Óxido de Magnésio	4.0427

Posições atômicas assimétricas

Mg<sup>+1</sup> : contendo Mg<sup>+2</sup> 0.9226 e Al<sup>+3</sup> 0.07736

Existe um resíduo de (Mg,Al)O misturado com o MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Este MgO não é puro mas contém 0,08 de Mg (fração atômica)

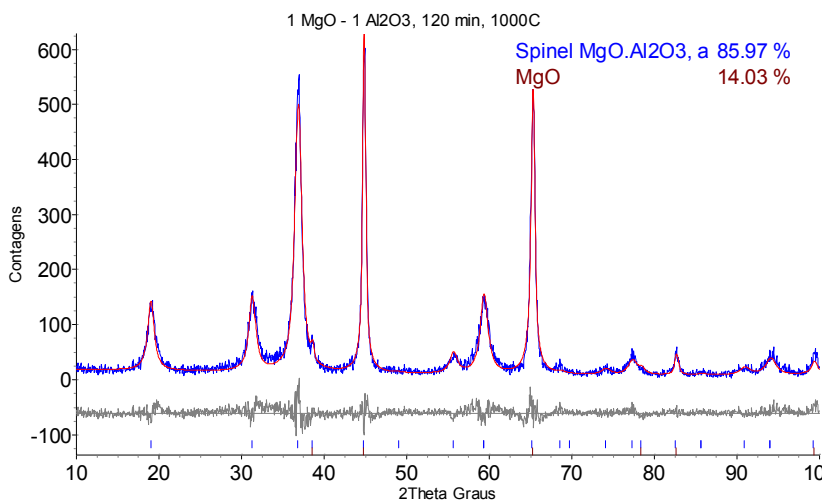


Figura 2. Amostra 1 MgO : 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, queimada a 1000°C, por duas horas. Existe uma quantidade razoável de MgO (% em massa) sugerindo que talvez tenha sido empregada uma relação distinta da estequiométrica.

Resultados principais da difração de MgO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1:0,1)

♦ Estrutura Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

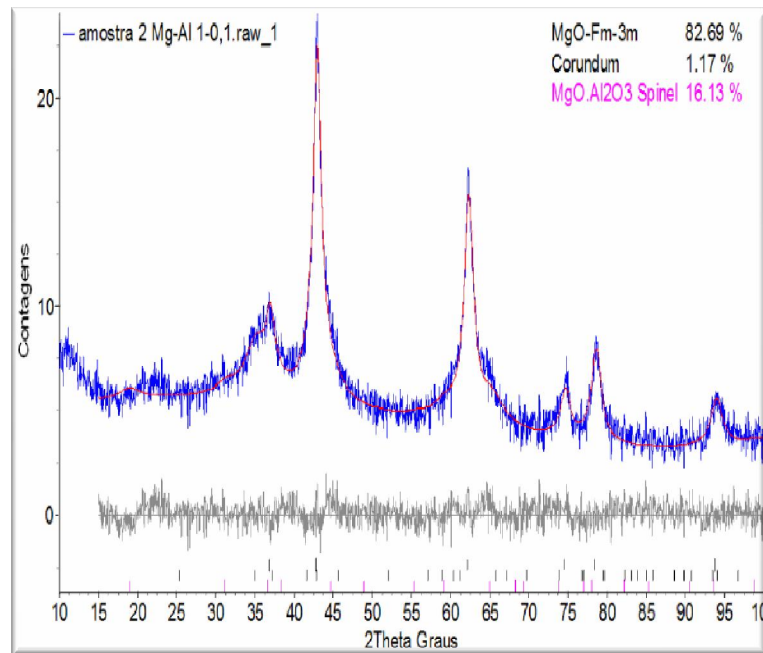
Fase	Tamanho do Cristalito LVol-IB (nm)	Parâmetros Cristalinos (Å)
Óxido de Alumínio, α	1.830	a = 4.8200
		c = 12.9881

♦ Estrutura MgO

Phase name	Tamanho do Cristalito LVol-IB (nm)	Parâmetros Cristalinos (Å)
Óxido de Magnésio	6.244	4.2193150

♦ Estrutura MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Phase name	Tamanho do Cristalito LVol-IB (nm)	Parâmetros Cristalinos (Å)
Espinélio	1.990	8.1169944



A amostra de  $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3$  1:0,25 queimada a  $600^\circ\text{C}$  formou  $\text{MgO}$ , hidróxido de alumínio e magnésio hidratado e uma fase ainda não identificada. Tratamentos posteriores em temperaturas mais elevadas favoreceu a formação da fase  $\text{MgO}$ .

### **1. Conclusão**

Os experimentos mostraram a possibilidade de formar espinélio  $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3$  nanocristalino em temperaturas relativamente baixas. A amostra queimada a  $600^\circ\text{C}$  era tão nanocristalina que se tornou impossível identificar a fase por difração de raios X.