

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CaZrO₃ E BaZrO₃ NANOESTRUTURADOS

Amanda Laura Ibiapino e Laysa Pires de Figueiredo

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Mato Grosso, 78060-900 Cuiabá-MT, Brasil

Gustavo E. Lascalea

LISAMEN/CONICET, Av. Dr. Ruiz Leal s/n, Parque Gral. San Martín, Ciudad de Mendoza, 5500, Argentina

Rogério Junqueira Prado*

Instituto de Física, Universidade Federal do Mato Grosso, 78060-900 Cuiabá - MT, Brasil

Recebido em 26/4/12; aceito em 17/12/12, publicado na web em 28/3/13

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NANOSTRUCTURED CaZrO₃ AND BaZrO₃. In this work, nanostructured samples of barium zirconate (BaZrO₃) and calcium zirconate (CaZrO₃) were synthesized by the gel-combustion method, using glycine as fuel. The ceramic powders were calcined at 550 °C for 2 h and subsequently heat treated at 1350 °C for 10 min (fast-firing). The X-ray diffraction technique was employed to identify and characterize the crystalline phases present in the synthesized powders, using the Rietveld method. Monophasic nanostructured samples of BaZrO₃ and CaZrO₃ presenting average crystallite sizes of around 8.5 and 10.3 nm, respectively, were found after fast-firing.

Keywords: nanostructured materials; Rietveld method; gel-combustion method.

INTRODUÇÃO

A nanociência e a nanotecnologia figuram como áreas das mais atraentes e promissoras para o desenvolvimento científico e tecnológico do século XXI. Na literatura científica são encontrados diversos termos a elas relacionados, dentre os quais se destacam nanopartículas, nanocristais, nanofios, nanofitas, nanotubos e nanocompósitos.¹ Todos estes termos estão relacionados, de uma maneira ou de outra, com termos mais gerais que muitas vezes se confundem, como os de nanomateriais e materiais nanoestruturados, definidos como sendo quaisquer materiais que possuam pelo menos uma dimensão da ordem de 1-100 nanômetros e como materiais policristalinos com tamanho de grão da ordem de 1-100 nanômetros.^{2,3}

Verificou-se que, quando as partículas ou cristalitos que formam um determinado material se apresentam na escala nanométrica, ou seja, no caso de materiais nanoestruturados, estes muitas vezes exibem propriedades diferentes daquelas apresentadas pelos seus respectivos similares cristalinos convencionais. Pode-se encontrar na literatura vários exemplos de como, por exemplo, propriedades magnéticas, ópticas, elétricas, térmicas e químicas podem ser afetadas pelas dimensões do material.³ O principal motivo para que esses materiais potencializem o aparecimento de propriedades físicas e químicas diferenciadas está justamente no fato dos materiais nanoestruturados apresentarem tamanho de grão tão reduzido que uma fração importante de seus átomos está localizada nos contornos de grão (ou na superfície das partículas), enquanto os materiais *bulk* possuem a maior parte dos átomos localizados no interior dos grãos, ou seja, em seu volume. Outra diferença é o elevado grau de desordem e defeitos (bordas de grão, defeitos pontuais, deslocamentos, etc.) muitas vezes apresentado pelos materiais nanoestruturados, de modo que a distância entre defeitos vizinhos é da mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas. Esses fatos fazem com que os materiais nanoestruturados venham despertando imenso interesse, tanto com relação aos processos de síntese quanto ao controle de suas propriedades mais variadas.

O dióxido de zircônio, também conhecido como zircônia (ZrO₂), e as ligas a base de zircônio estão atualmente entre os materiais nanoestruturados de maior interesse científico e tecnológico,⁴⁻⁷ uma consequência de suas excelentes propriedades elétricas, térmicas, químicas e mecânicas.⁸⁻¹⁰ Por esse motivo, esses materiais são amplamente utilizados em células a combustível de óxido sólido (SOFC), sensores de oxigênio, membranas permeáveis ao oxigênio e bombas de oxigênio.¹¹ Em especial, esse é um excelente material para eletrólito de SOFC's.

Neste trabalho, decidimos dar continuidade ao estudo de materiais cerâmicos nanoestruturados a base de zircônio através da síntese e caracterização química e estrutural do zirconato de bário (BaZrO₃) e zirconato de cálcio (CaZrO₃) nanoestruturados, que apresentam relativo interesse para aplicações tecnológicas. Ainda em tempo, e apesar de sua importância tecnológica, o BaZrO₃ nanoestruturado possui um número muito limitado de trabalhos publicados que se referem à sua síntese e caracterização.¹²⁻¹⁵

Os zirconatos têm aplicações importantes como eletrocerâmicos, em sensores e como substrato para supercondutores.¹⁶ O BaZrO₃ apresenta boa resistência mecânica, baixo coeficiente de expansão térmica e importância considerável no campo da cerâmica eletrônica, o que o torna um bom candidato a substrato e/ou para o desenvolvimento de aplicações em altas temperaturas.¹⁷ Além disso, o BaZrO₃ possui grande estabilidade físico-química em altas temperaturas (sua temperatura de fusão é de 2600 °C), sendo portanto um material promissor para a fabricação de cadinhos e/ou substratos inertes. Todavia, para isso, é necessário um processo de síntese simples, de baixo custo e facilmente escalonável para a produção de uma grande quantidade de pó de alta qualidade com composição e propriedades bem controladas, qualidades que não são possíveis de serem obtidas com qualquer técnica de síntese.¹⁸

O CaZrO₃ tem importantes aplicações como material para a fabricação de sensores de estado sólido, capazes de monitorar a concentração de hidrocarbonetos (tolueno, isopentano, metano) em altas temperaturas, umidade, entre outros, dependendo do dopante empregado. Materiais baseados em CaZrO₃ podem ainda ser utilizados na confecção de termistores de alta temperatura e também

*e-mail: rjprado@ufmt.br

como eletrólitos em células a combustível de óxido sólido, por serem condutores protônicos em altas temperaturas.¹⁹ Para várias dessas aplicações, a utilização de um material nanoestruturado é desejável.

Sendo assim, é plausível justificar a realização de trabalhos que desenvolvam e analisem a eficiência de diferentes processos de síntese de BaZrO₃ e CaZrO₃ nanoestruturados, bem como a caracterização dos materiais sintetizados. Particularmente, é sabido que muitas das propriedades de um material dependem das características químicas e/ou estruturais do pó que o forma, e que essas características são afetadas pelo método empregado para sua obtenção. No caso de pós cerâmicos nanoestruturados, os métodos de síntese mais comuns são: coprecipitação, técnica de sol-gel, processo do citrato amorfo, processo do complexo polimerizado (ou de Pechini), técnica de *spray*-pirólise e síntese por gelificação-combustão. Para a síntese dos pós cerâmicos nanoestruturados de CaZrO₃ e de BaZrO₃ estudados neste trabalho optou-se pelo método de gelificação-combustão.

O método químico por gelificação-combustão é considerado muito versátil, uma vez que este permite a síntese de, praticamente, todo e qualquer tipo de óxido como, por exemplo, a zircônia (ZrO₂), o óxido de estanho (SnO₂), a alumina (Al₂O₃), a céria (CeO₂) e manganitas das mais variadas. Além disso, é possível também sintetizar sistemas mistos de óxidos, os quais são especialmente estudados devido às suas propriedades melhoradas em relação aos óxidos puros, o que pode permitir sua utilização em novas aplicações tecnológicas, mas também na otimização de aplicações/dispositivos já desenvolvidos atualmente.^{5,6} Além disso, não há necessidade de pré-fixar nenhuma quantidade estequiométrica dos reagentes,⁵ e os caminhos da síntese podem ser adaptados conforme as peculiaridades do material que se deseja estudar, sendo possível encontrar rotas individuais otimizadas para cada óxido de interesse e ainda controlar o tamanho médio de cristalito do material.

A caracterização estrutural dos materiais sintetizados foi feita utilizando-se as técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM ou *Transmission Electron Microscopy*) e difração de raios X (XRD ou *X-Ray Diffraction*) para a identificação de fases e refinamento da estrutura cristalina pelo Método de Rietveld.⁷ O tamanho médio dos cristalitos foi também determinado por XRD e comparado com dados obtidos por TEM.

PARTE EXPERIMENTAL

Os pós cerâmicos de BaZrO₃ e CaZrO₃ foram sintetizados partindo de oxicloreto de zircônio octahidratado (ZrOCl₂·8H₂O), cloreto de bário dihidratado (BaCl₂·2H₂O) e carbonato de cálcio (CaCO₃). Ambos os reagentes (ZrOCl₂·8H₂O/BaCl₂·2H₂O e ZrOCl₂·8H₂O/CaCO₃) foram solubilizados separadamente em 60 mL de ácido nítrico, e depois acrescentou-se a cada solução água destilada até que se completasse um volume total de 200 mL. Em seguida, cada solução foi colocada sobre uma placa aquecedora para eliminar os ânions cloro, seja como Cl₂ ou combinado com ClNO₂, evaporando até que restasse apenas um pequeno volume de aproximadamente 30 mL da mesma.

Após esse processo adicionou-se o combustível (glicina) à solução restante, na proporção de 5 mol de combustível para cada mol do metal. Uma vez adicionado o combustível, cada solução foi então neutralizada com hidróxido de amônio (verificando-se com um papel indicador universal o pH da solução). Com o pH ajustado entre 3 e 4 as soluções foram colocadas novamente sobre a placa aquecedora, a uma temperatura de aproximadamente 200 °C, até a formação de um gel viscoso que espumifica e entra em combustão, liberando grande quantidade de gases. Ao término da combustão as cinzas originadas foram calcinadas a 550 °C durante 2 h, para a eliminação da matéria

orgânica ainda existente. Posteriormente os pós cerâmicos foram tratados termicamente a 1350 °C por 10 min (*fast-firing*).

As amostras como sintetizadas, calcinadas e *fast-fired* de BaZrO₃ e de CaZrO₃ foram então analisadas por XRD no Laboratório Multiusuário de Técnicas Analíticas (LAMUTA/UFMT), em um equipamento XRD 6000 (marca Shimadzu), utilizando radiação (K) do cobre (Cu), aplicando tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, na faixa angular de 5° a 100° (2θ), com passo de 0,02° e tempo de 0,6 s por passo. Utilizaram-se fendas de divergência e espalhamento de 1° e fenda de recepção de 0,3 mm.

Para verificar a reprodutibilidade e qualidade do alinhamento do equipamento, foi realizada a aquisição do difratograma de uma amostra de silício cristalino padrão com 99% de pureza, fornecida pela Shimadzu. Os erros referentes às posições dos picos obtidas experimentalmente e as da literatura foram, para todos os difratogramas, inferiores ao valor do passo angular utilizado no experimento.

As fases cristalinas presentes nas amostras foram identificadas por comparação com dados cristalográficos disponíveis no Portal de Pesquisa da CAPES (<http://www.portaldapesquisa.com.br/databases/sites>), na área de Ciências Exatas e da Terra, que possui um espelho da base de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

Para a obtenção de informações estruturais confiáveis, fez-se o refinamento das estruturas cristalinas pelo Método de Rietveld, utilizando o programa GSAS. Os dados estruturais presentes nos cartões (ICSD) foram utilizados como parâmetros iniciais dos refinamentos de Rietveld realizados com o programa GSAS (*General Structure Analysis System*), desenvolvido por Larson e Von Dreele em 1988 no *Los Alamos National Laboratory*.

De acordo com Young,⁷ o programa GSAS apresenta grande flexibilidade tanto para dados com difração de pó (monocristal e policristal) como para difração de nêutrons, sendo amplamente difundido na comunidade científica internacional e com constante atualização. Para os pós cerâmicos nanoestruturados de BaZrO₃ e CaZrO₃, tratados termicamente a 1350 °C por 10 min, foram refinados os seguintes parâmetros: parâmetros de rede (a, b e c), posições atômicas (x, y e z), parâmetros da largura à meia altura (GU e GW), deslocamento das amostras (*Shift*), coeficiente de Lorentz (Lx) e assimetria dos picos de difração (S/L e H/L), de forma a fazer com que o difratograma calculado, com base nesses parâmetros, se aproximasse da melhor maneira possível do difratograma observado.

A partir de um arquivo de saída gerado pelo programa GSAS foi possível calcular o tamanho de cristalito por meio da Equação de Scherrer (equação 1):

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Nesta equação, *D* representa o tamanho do cristalito, *K* é uma constante cujo valor depende da forma da partícula (sendo igual a 0,9 para partículas esféricas), λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada ($\lambda_{Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$, valor referente à radiação característica principal emitida pelo cobre), θ é a metade do ângulo de difração ou ângulo de Bragg e β é a contribuição dada pelo tamanho do cristalito à largura a meia-altura do pico de difração correspondente em radianos,²⁰ obtida a partir do Método de Rietveld, valor no qual já foram descontadas as contribuições devidas ao alargamento instrumental e *strain*, que poderiam reduzir a precisão do resultado e levar a um valor subestimado do tamanho médio do cristalito para cada amostra.

As análises por TEM foram realizadas num equipamento JEOL JEM-2100, instalado no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) da Universidade Federal de Goiás (UFG), operando a 200 kV. Para a medida, o pó da amostra foi disperso sobre uma grade de cobre coberta com membrana de carbono.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a identificação das fases cristalinas presentes nos pós cerâmicos sintetizados de CaZrO_3 e CaZrO_3 calcinados a 550°C por 2 h, foram utilizados dois padrões de difração de raios X, um referente à fase cúbica e outro referente à fase ortorrômbica do CaZrO_3 . Estes padrões de difração de raios X estão disponíveis no banco de dados do ICSD (obtidos no Portal da Pesquisa / CAPES), cartões de número 97466 e 165038, respectivamente.

Os padrões de difração de raios X citados acima foram suficientes para a identificação das fases cristalinas presentes no pó cerâmico de CaZrO_3 como sintetizado e calcinado a 550°C , o que pode ser verificado na figura 1S do material suplementar. Nesta, os asteriscos representam os picos característicos da fase cúbica do CaZrO_3 , enquanto que os demais picos são da fase ortorrômbica majoritária. Os difratogramas dos padrões, conforme cartões presentes na base de dados do ICSD, são também ilustrados na figura.

Para a identificação das fases cristalinas presentes nos pós cerâmicos de BaZrO_3 como sintetizado e calcinado a 550°C por 2 h foi utilizado um padrão de difração, sendo este referente à fase cúbica do BaZrO_3 . Porém, neste pó cerâmico observa-se a presença de picos característicos de outras fases. Na tentativa de identificar qual(is) seria(m) esta(s) possível(is) fase(s) formada(s) foram feitas comparações do difratograma experimental com o esperado para as fases cúbica, tetragonal e ortorrômbica do ZrO_2 , tetragonal e cúbica do BaO , cúbica e ortorrômbica do BaCl_2 , cúbica e ortorrômbica (alta temperatura) do BaCO_3 e cúbica do Ba metálico, cujos números de cartões são, respectivamente, 72955, 66781, 67004, 15301, 26961, 2191, 26160, 27449, 91888 e 108091 (disponíveis no banco de dados do ICSD). A fase cúbica do Ba e ortorrômbica do BaCO_3 foram as mais parecidas, todavia, os picos dessas fases estão ligeiramente deslocados das posições observadas experimentalmente, gerando imprecisão na definição da(s) fase(s). Esse deslocamento poderá ser observado mais adiante na figura 2S do material suplementar. Nesta figura, os asteriscos indicam alguns picos da(s) fase(s) não identificada(s), enquanto que os demais picos são da fase cúbica do BaZrO_3 . Os difratogramas de alguns dos padrões, conforme cartões presentes na base de dados do ICSD, são também ilustrados na figura.

Fez-se também o uso da técnica de fluorescência de raios X (EDX) na tentativa de identificar a presença de qualquer contaminação na amostra que pudesse justificar esta fase desconhecida. O experimento indicou concentrações de 52,8 wt.%, 44,8 wt.%, 1,34 wt.%, 0,715 wt.% e 0,292 wt.% respectivamente para BaO, ZrO_2 , Al_2O_3 , HfO_2 e CaO, compatíveis com o esperado para o BaZrO_3 . Não foram identificadas outras contaminações, nem a(s) outra(s) fase(s) formada(s) durante o processo de síntese do BaZrO_3 .

Como os pós cerâmicos de CaZrO_3 e de BaZrO_3 apresentaram uma mistura de fases, procedimentos como o de tratamento térmico em alta temperatura foram realizados, visando a melhorar os resultados aqui obtidos. Os pós cerâmicos de CaZrO_3 e de BaZrO_3 foram tratados termicamente a 1350°C durante 10 min (*fast-firing*), na tentativa de eliminar a(s) fase(s) indesejada(s) presente(s) nos pós sintetizados. Após o *fast-firing* dos pós cerâmicos foi possível obter um pó nanoestruturado monofásico.

Os resultados das medidas de difração de raios X dos pós cerâmicos de CaZrO_3 e de BaZrO_3 tratados termicamente a 1350°C por 10 min são apresentados nas figuras 1 e 2. Na figura 1 é feita uma comparação dos pós sintetizado e calcinado de CaZrO_3 (550°C) com o tratado termicamente a 1350°C por 10 min, enquanto que na figura 2 compara-se os pós sintetizado e calcinado (550°C) de BaZrO_3 com o tratado termicamente a 1350°C por 10 min.

Observou-se que o difratograma do pó cerâmico de CaZrO_3 *fast-fired* apresenta características semelhantes às demonstradas para

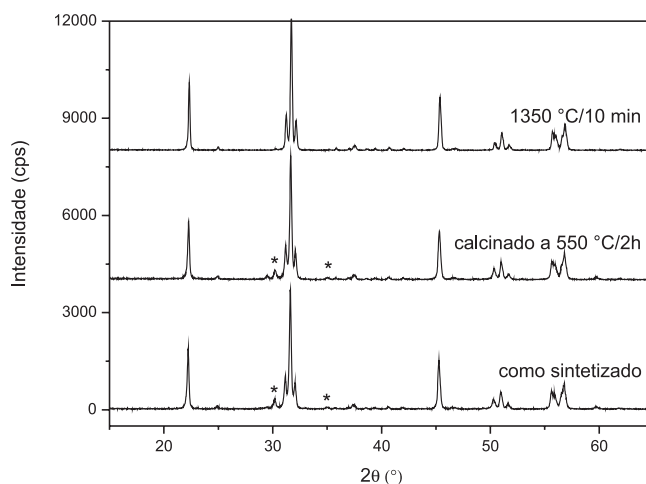


Figura 1. Difratogramas de raios X da amostra de CaZrO_3 como sintetizada, calcinada a 550°C e tratada termicamente a 1350°C . Note que a amostra tratada termicamente a 1350°C é praticamente monofásica, tendo sido eliminada a fase cúbica do CaZrO_3 .

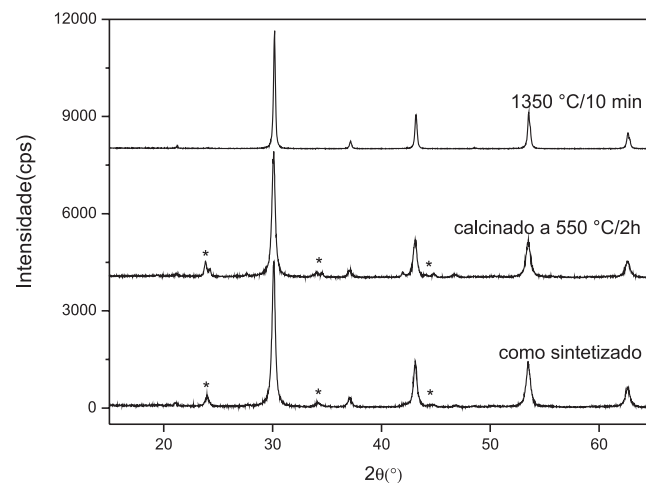


Figura 2. Difratogramas de raios X da amostra de BaZrO_3 como sintetizada, calcinada a 550°C e tratada termicamente a 1350°C . Note que a amostra tratada termicamente a 1350°C é monofásica, tendo sido completamente eliminada(s) a(s) fase(s) não identificada(s).

os pós cerâmicos sintetizado e calcinado, porém, no *fast-fired* não aparecem os pequenos picos referentes à fase cúbica do CaZrO_3 , o que mais uma vez comprovou o desaparecimento da fase indesejada e a obtenção de um pó monofásico.

Da mesma forma verificou-se que o difratograma do pó cerâmico de BaZrO_3 *fast-fired* apresenta características semelhantes às dos pós cerâmicos sintetizado e calcinado. Entretanto, após o *fast-firing*, houve o desaparecimento dos picos referentes à fase não identificada presente em pequena concentração e a obtenção de um pó monofásico.

Para os pós cerâmicos de CaZrO_3 e BaZrO_3 tratados termicamente a 1350°C por 10 min, foram refinados, exatamente, os mesmos parâmetros utilizados no refinamento dos pós cerâmicos de CaZrO_3 e BaZrO_3 calcinados a 550°C por 2 h.

A figura 3 representa o difratograma experimental (cruzes), o ajuste destes pontos feito pelo programa GSAS (linha) e a diferença entre os valores experimentais e calculados (linha inferior) para o pó cerâmico de CaZrO_3 tratado termicamente a 1350°C por 10 min.

Os resultados obtidos para o refinamento da fase ortorrômbica do CaZrO_3 presente no pó cerâmico de CaZrO_3 *fast-fired* estão ilustrados na Tabela 1. Ainda na Tabela 1 são mostrados os índices que retratam a qualidade do refinamento do pó cerâmico de CaZrO_3 .

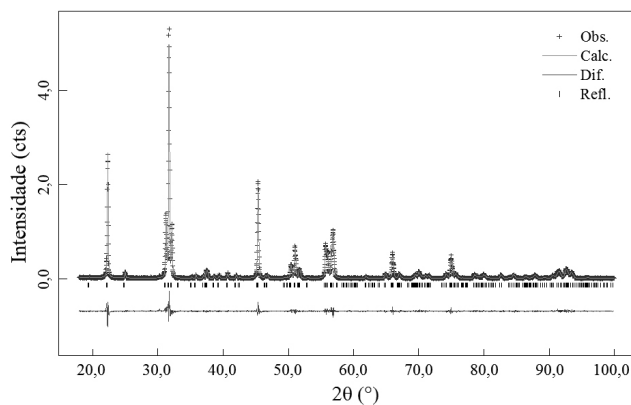


Figura 3. Difratoograma experimental (cruzes), ajuste calculado pelo programa GSAS (linha) e a diferença entre os difratogramas experimental e calculado (linha inferior) para o pó cerâmico de CaZrO₃ tratado termicamente a 1350 °C

tratado termicamente a 1350 °C por 10 min. A partir dos valores obtidos de R_{wp} , CHI^{**2} e $R(F^{**2})$ verificou-se que o refinamento do pó cerâmico *fast-fired* foi de qualidade superior ao obtido para o pó cerâmico calcinado a 550 °C por 2 h, uma vez que para o refinamento do pó *fast-fired* foi necessária a utilização, somente, da fase ortorrômbica do CaZrO₃.

Tabela 1. Resultados do refinamento obtido utilizando-se o método de Rietveld para a fase ortorrômbica do CaZrO₃ presente no pó cerâmico de CaZrO₃ tratado termicamente a 1350 °C por 10 min (*fast-fired*)

RIETVELD	X	Y	Z
Ca (Å)	0,0114	0,2500	0,0473
Zr (Å)	0,0000	0,0000	0,5000
O (Å)	0,6023	0,2500	-0,0389
O (Å)	0,3021	0,0539	0,2909
a (Å)		5,5957	
b (Å)		8,0182	
c (Å)		5,7547	
$\alpha = \beta = \gamma (^{\circ})$		90,000	
Densidade (g/cm ³)		4,612	
Volume (Å ³)		258,205	
GW		20,730	
GU		147,339	
LX		6,982	
R_{wp}		13,69%	
CHI^{**2}		1,594	
$R(F^{**2})$		5,62%	
Ciclos		74	

Na Tabela 2 são apresentados os dados obtidos da literatura (banco de dados cristalográficos do ICSD). Observe que os dados estruturais obtidos neste trabalho são compatíveis com os registrados na literatura.

Para o cálculo do tamanho de cristalito presente no pó cerâmico *fast-fired*, foram utilizadas a largura a meia altura do pico referente ao plano cristalino (110) da fase ortorrômbica do CaZrO₃, obtendo-se tamanho médio de cristalito da ordem de 10,3 nm. Logo, conclui-se que a síntese do material cerâmico nanoestruturado foi um sucesso e que a realização de um processo de tratamento térmico em alta

Tabela 2. Dados obtidos da literatura (Cartão # 97466 do ICSD)

RIETVELD	X	Y	Z
Ca (Å)	0,0114	0,2500	0,0473
Zr (Å)	0,0000	0,0000	0,5000
O (Å)	0,6023	0,2500	-0,0389
O (Å)	0,3021	0,0539	0,2909
a (Å)		5,6000	
b (Å)		8,0270	
c (Å)		5,7627	
$\alpha = \beta = \gamma (^{\circ})$		90,000	
Densidade (g/cm ³)		4,60	
Volume (Å ³)		259,04	

temperatura produz resultados altamente satisfatórios, eliminando fases indesejadas e possibilitando a obtenção de um material monofásico.

A Figura 4 representa o difratograma experimental (cruzes), o ajuste destes pontos feito pelo programa GSAS (linha) e a diferença entre os valores experimentais e calculados (linha inferior) para o pó cerâmico de BaZrO₃ tratado termicamente a 1350 °C por 10 min.

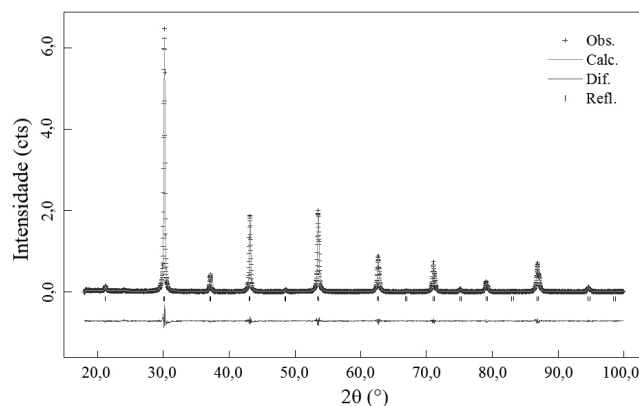


Figura 4. Difratoograma experimental (cruzes), ajuste calculado pelo programa GSAS (linha) e a diferença entre os difratogramas experimental e calculado (linha inferior) para o pó cerâmico de BaZrO₃ tratado termicamente a 1350 °C

Os resultados obtidos para o refinamento da fase cúbica do BaZrO₃ presente no pó cerâmico de BaZrO₃ *fast-fired* estão ilustrados na Tabela 3, bem como os índices que retratam a qualidade do refinamento. A partir dos valores obtidos de R_{wp} , CHI^{**2} e $R(F^{**2})$ verificou-se que o refinamento do pó cerâmico *fast-fired* foi superior ao obtido para o pó cerâmico calcinado a 550 °C por 2 h, uma vez que o pó *fast-fired* se trata de um pó monofásico. Na Tabela 4 são apresentados os dados obtidos na literatura (banco de dados cristalográficos do ICSD). Nota-se que os dados estruturais obtidos para o BaZrO₃ *fast-fired* são compatíveis com os registrados na literatura.

Para o cálculo do tamanho de cristalito presente no pó cerâmico *fast-fired* utilizou-se a largura a meia-altura do pico de difração referente ao plano cristalino (110) da fase cúbica do BaZrO₃, obtendo-se tamanho médio de cristalito da ordem de 8,5 nm, um valor bem inferior aos 30 nm que constam na literatura, para amostras obtidas por combustão utilizando ácido cítrico e amônia como complexante e combustível,²¹ o que demonstra mais uma vez a importância da metodologia de síntese do método de combustão utilizado sobre as características da amostra.

Tabela 3. Resultados do refinamento obtido utilizando-se o método de Rietveld para a fase cúbica do BaZrO₃ presente no pó cerâmico de BaZrO₃ tratado termicamente a 1350 °C por 10 min (*fast-fired*)

RIETVELD	X	Y	Z
Ba (Å)	0,0000	0,0000	0,0000
Zr (Å)	0,5000	0,5000	0,5000
O (Å)	0,0000	0,5000	0,5000
a=b=c (Å)		4,194	
$\alpha = \beta = \gamma$ (°)		90,000	
Densidade (g/cm ³)		6,223	
Volume (Å) ³		73,790	
GW		19,290	
GU		88,260	
LX		12,450	
R _{wp}		14,99%	
CHI**2		1,602	
R(F**2)		7,39%	
Ciclos		73	

Tabela 4. Dados obtidos da literatura (Cartão # 97460-Base de dados ICSD)

RIETVELD	X	Y	Z
Ba (Å)	0,0000	0,0000	0,0000
Zr (Å)	0,5000	0,5000	0,5000
O (Å)	0,0000	0,5000	0,0000
a=b=c (Å)		4,1943	
$\alpha = \beta = \gamma$ (°)		90,0000	
Densidade (g/cm ³)		6,22	
Volume (Å) ³		73,79	

Como discutido na introdução, o parâmetro de rede e outras características estruturais às vezes não são tão importantes quanto o tamanho do cristalito para a definição das propriedades de um material nanoestruturado. Assim sendo, a obtenção de tamanhos de cristalitos inferiores aos encontrados na literatura até o presente momento pode ser uma contribuição relativamente importante para o tema em questão.

A amostra de BaZrO₃ foi também caracterizada por TEM após o *fast-firing*. Uma síntese dos resultados está nas imagens mostradas nas Figuras 5, 6 e 7. Pode-se notar que a amostra é constituída por aglomerados formados por um grande número de grãos, cujos tamanhos típicos variam entre 10 e 100 nm.

Ainda, pode-se notar que alguns dos diversos grãos presentes nas imagens 5 e 7 apresentam arestas relativamente bem definidas e de aspecto quase cúbico, sugerindo que poderiam se tratar de cristalitos cúbicos de zirconato de bário com dimensões aproximadas de 50 a 100 nm. Estas são as evidências dos maiores tamanhos de cristalito encontrados no estudo. Levando-se em conta os dados de XRD e TEM, temos que a definição de material nanoestruturado para os compostos aqui estudados é, portanto, adequada.

Uma análise mais detalhada de todas as imagens obtidas por TEM mostra que a grande maioria dos grãos apresenta alta rugosidade, o que sugere que cada um deles seja formado por uma quantidade enorme de grânulos com dimensões aproximadamente uma ordem de grandeza menor que a dos grãos maiores, o que seria um valor próximo ao obtido por XRD para o tamanho médio dos cristalitos desta amostra: 8,5 nm.

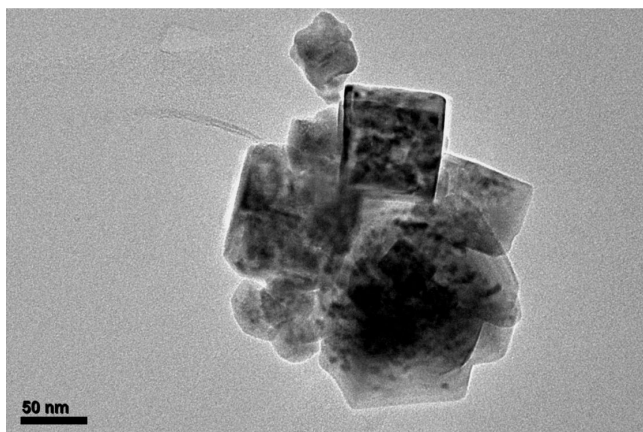


Figura 5. Imagem de TEM da amostra BaZrO₃

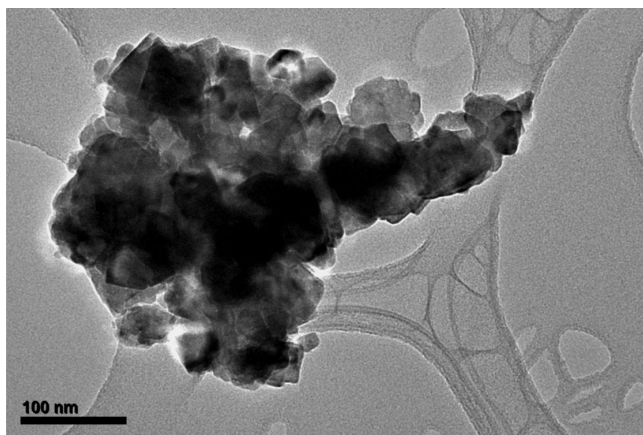


Figura 6. Imagem de TEM da amostra BaZrO₃

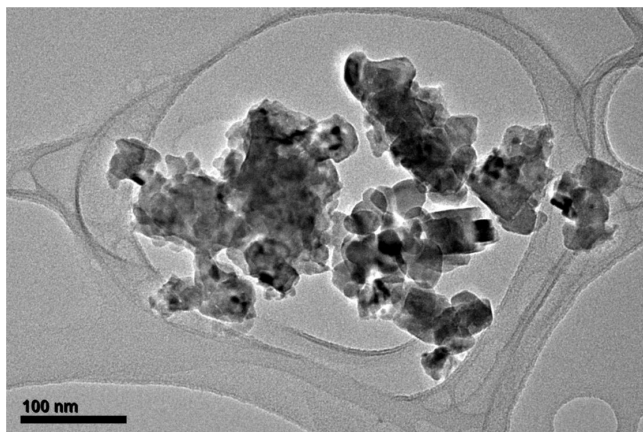


Figura 7. Imagem de TEM da amostra BaZrO₃

CONCLUSÃO

A síntese das amostras de BaZrO₃ e de CaZrO₃ pelo método químico de gelificação-combustão se mostrou altamente eficaz na produção de pós cerâmicos nanoestruturados. Foram obtidos, após tratamento térmico a 1350 °C, sistemas monofásicos com tamanhos de cristalito de 8,5 nm para a fase cúbica do BaZrO₃ e 10,3 nm para a fase ortorrômbica do CaZrO₃. Particularmente, o tamanho médio do cristalito encontrado para o BaZrO₃ nanoestruturado sintetizado neste trabalho foi bem inferior aos 30 nm que constam na literatura, obtido por um método de síntese similar.²¹

Logo, foi possível obter amostras nanoestruturadas monofásicas

da fase ortorrômbica do CaZrO₃ e da fase cúbica do BaZrO₃, sendo este o objetivo do estudo. Os indicadores que expressam a qualidade dos refinamentos realizados neste trabalho, tais como R_{wp} , CHI^{*2} e $R(F^{*2})$, são satisfatórios, apresentando valores compatíveis com os encontrados para materiais nanoestruturados,^{22,23} o que atesta a qualidade das medidas e refinamentos realizados neste trabalho, como pode ser verificado nas Tabelas 1 e 3. Os valores obtidos para os parâmetros de rede e para as coordenadas atômicas de cada uma das fases nanoestruturadas identificadas são muito similares aos encontrados na literatura para as respectivas fases cristalinas (Tabelas 2 e 4), particularmente os resultados obtidos para os pós nanoestruturados após tratamento térmico a 1350 °C de temperatura (Tabelas 1 e 3).

MATERIAL SUPLEMENTAR

Disponibilizado na forma de material suplementar no sítio da SBQ (<http://quimicanova.sbq.org.br>) podem ser encontradas as Figuras 1S e 2S citadas no texto.

AGRADECIMENTOS

À FAPEMAT, projeto PRONEX # 850109/2009, pelo apoio financeiro para a aquisição dos reagentes utilizados no trabalho. Ao CNPq, projetos PROSUL # 490289/2005-3 e 490580/2008-4, pela promoção local de minicursos a respeito do método de síntese por gelificação-combustão e método de Rietveld. À implementação da Rede de Terapias Inovadoras Aplicadas à Nanomedicina, aprovada no Edital Pró-Centro-Oeste 031/2010, processo CNPq # 564441/2010-4, que possibilitou o acesso dos autores ao Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic-UFG) para a realização das análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

REFERÊNCIAS

- Fajardo, H. V.; Probst, L. F. D.; Valentini, A.; Carreño, N. L. V.; Maciel, A. P.; Leite, E. R.; Longo, E.; *Revista Matéria* **2005**, *10*, 350.
- Gleiter, H.; *Acta Mater.* **2000**, *48*, 1.
- Maciel, A. P.; Longo, E.; Leite, E. R.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 855.
- Amado, R. S.; Malta, L. F. B.; Garrido, F. M. S.; Edeiros, M. E.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 189.
- Lascalea, G. E.; *Tese de Doutorado*, Universidade Nacional do General San Martin, Argentina, 2004.
- Stevens, R.; *Zirconia and zirconia ceramics*, 2nd ed., Magnesium Elektron Ltd. n.113: London, 1986.
- Young, R. A. Em *Introduction to the Rietveld method*; Young, R. A., ed.; International Union of Crystallography, Oxford University Press: New York, 1995.
- Garvie, R. C.; Hannink, R. H. J.; Pascoe, R. T.; *Nature* **1975**, *258*, 703.
- Lee, W. E.; Rainforth, W. M.; *Ceramic microstructures: property control by processing*, 1st ed., Chapman & Hall: London, 1994.
- Nowotny, J.; *Science of ceramic interfaces II*, 1st ed., Elsevier Science: Burlington, 1995.
- Rey, J. F. Q.; Muccillo, N. S.; *Cerâmica* **2002**, *48*, 157.
- Thongtha, A.; Bongkarn, T.; *Ferroelectrics* **2009**, *383*, 33.
- Antunes, I.; Brandão, A.; Figueiredo, F. M.; Frade, J. R.; Grácio, J.; Fagg, D. P.; *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 2149.
- Leonard, K. J.; Sathyamurthy, S.; Paranthaman, M. P.; *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4010.
- Sin, A.; El Montaser, B.; Odier, P.; Weiss, F.; *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, *85*, 1928.
- Coronel, A.; Mazzoni, A. D.; Agliete, E. F.; *Jornadas SAM 2001 – CONAMET-AAS* **2001**, 899.
- Kumar, A. P.; Vijayakumar, C.; George, C. N.; Solomon, S.; Jose, R.; Thomas, J. K.; Koshy, J.; *J. Alloys Compd.* **2008**, *458*, 528.
- Robertz, B.; Boschini, F.; Rulmont, A.; Cloots, R.; Vandriessche, I.; Hoste, S.; Lecomte-Beckers, J.; *J. Mater. Res.* **2003**, *18*, 1325; Robertz, B.; Boschini, F.; Cloots, R.; Rulmont, A.; *Int. J. Inorg. Mater.* **2001**, *3*, 1185.
- Coronel, A.; Tamborenea, S.; Mazzoni, A. D.; Aglietti, E. F.; *Jornadas SAM 2003 – CONAMET-AAS* **2003**, 5.
- Salgado, J. R. C.; Gonzalez, E. R.; *Eclética Química* **2003**, *28*, 77.
- Kumar, H. P.; Vijayakumar, C.; George, C. N.; Solomon, S.; Jose, R.; Thomas, J. K.; Koshy, J.; *J. Alloys Compd.* **2008**, *458*, 528.
- Mancic, L.; Marinkovic, K.; Marinkovic, B. A.; Dramicanin, M.; Milosevic, O.; *J. Eur. Ceram. Soc.* **2010**, *30*, 577.
- Kalita, S. J.; Somani, V.; *Mater. Res. Bull.* **2010**, *45*, 1803.