

## NANOCOMPÓSITOS CERÂMICOS A PARTIR DO PROCESSO DE MOAGEM MECÂNICA DE ALTA ENERGIA

**Neftalí L. V. Carreño\*** e **Irene T. S. Garcia**

Departamento de Química Analítica e Inorgânica, Universidade Federal de Pelotas, CP 354, 96010-900 Capão do Leão - RS, Brasil

**Luís P. S. Santos e Maria T. Fabbro**

Departamento Acadêmico de Química, Centro Federal de Educação Tecnológica do Maranhão, 65030-000 São Luis - MA, Brasil

**Dawy Keyson e Edson R. Leite**

Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, CP 676, 13560-970 São Carlos - SP, Brasil

**Elson Longo**

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, CP 355, 14801-970 Araraquara - SP, Brasil

**Humberto V. Fajardo e Luiz F. D. Probst**

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900 Florianópolis - SC, Brasil

Recebido em 4/12/06; aceito em 30/11/07; publicado na web em 24/7/08

CERAMIC NANOCOMPOSITES FROM THE HIGH-ENERGY MECHANICAL MILLING PROCESS. Pb/Ti, Sn and Mg-based nanocomposite materials were prepared by the high-energy mechanical milling of commercial powders. The surface of these ceramic compounds was strongly influenced by the doping, diameter of the milling spheres and time of the mechanical milling (amorphization process). Such milling leads to the formation of nanocrystalline materials. The mechanical processing parameters of these compounds were investigated through Brunauer, Emmett and Teller isotherms, wide angle X-ray diffraction, transmission electron microscopy and CO<sub>2</sub> adsorption.

Keywords: nanocomposite; high-energy attrition mill; rare earth.

### INTRODUÇÃO

As propriedades físicas e químicas de materiais em escala nanométrica são de imenso interesse e crescente importância para futuras aplicações tecnológicas. Materiais nanoestruturados, geralmente, exibem propriedades diferenciadas com relação aos demais materiais. Muitas das aplicações destes materiais estão diretamente relacionadas às suas propriedades estruturais. Em ciências de materiais, o tamanho das partículas figura como um parâmetro importante na explicação de vários fenômenos físicos e químicos, tais como propriedades elétricas, magnéticas e superficiais, entre outras, apresentadas por um determinado material.<sup>1-4</sup>

Em princípio, qualquer método capaz de produzir partículas muito finas pode ser usado para obter materiais nanoestruturados. Os seguintes métodos têm sido utilizados para a produção de materiais nanoestruturados: consolidação de partículas ultrafinas sinterizadas por redução química;<sup>5,6</sup> cristalização de uma fase amorfa;<sup>7,8</sup> compactação de pós ultrafinos obtidos por reação/condensação em fase gasosa;<sup>9,10</sup> consolidação de partículas ultrafinas produzidas por evaporação;<sup>11,12</sup> consolidação de partículas por reação de estado sólido em moagem com reação;<sup>13,14</sup> consolidação de partículas ultrafinas produzidas por diferentes métodos de precipitação química (incluindo os métodos de sol-gel).<sup>15,16</sup> Além destes processos, os métodos mais comuns para produção de materiais nanoestruturados, descritos na literatura,<sup>17</sup> estão apresentados na Tabela 1.

O termo moagem de alta energia (*high energy ball-milling*) é genérico, o qual pode designar vários processos como,<sup>2,13</sup> por exem-

**Tabela 1.** Métodos de síntese dos materiais nanoestruturados

Fase inicial	Técnicas de obtenção de nanoestruturas
Vapor	Condensação na presença de gás inerte Desintegração de cátodo Plasma Deposição de vapor (físico e químico)
Líquido	Eletrodeposição Solidificação rápida
Sólido	Mistura mecânica/moagem Desgaste por deslizamento Erosão por centelha (eletrodo)

plo, processo de elaboração mecânica de ligas (*mechanical alloying*), quando envolve mistura de pós elementares; moagem convencional ou cominuição/amorfização mecânica (*mechanical milling*), quando envolve elementos puros ou compostos e, moagem com reação (*mechanochemical*), quando envolve misturas reativas. Apesar das diferentes características de cada processo, todos são ativados mecanicamente em contraste aos processos convencionais que são termicamente ativados. Estes processos têm sido usados com sucesso na preparação de metais e ligas nanoestruturados,<sup>2</sup> bem como no processamento de materiais cerâmicos.<sup>13,18</sup>

No processo de moagem mecânica de alta energia, apesar da importância do atrito mecânico, o principal mecanismo está muito relacionado com a colisão das esferas com o pó processado.<sup>19,20</sup> Atualmente, estes materiais não-cristalinos podem ser uma alternativa economicamente viável para substituir uma variedade de

\*e-mail: neftali@ufpel.edu.br

cristais ópticos-eletrônicos usados na fabricação de dispositivos.<sup>13</sup>

Este trabalho descreve o efeito do tamanho das esferas e tempo de moagem na preparação de materiais nanoestruturados do tipo  $ABO_3$  ( $PbTiO_3$ ) e a preparação de nanocompósitos à base de  $MgO$  e  $SnO_2$ , obtidos individualmente, com óxidos de terras raras, como  $CeO_2$ ,  $La_2O_3$  e  $Y_2O_3$ . Os semicondutores nanoestruturados de  $PbTiO_3$  (titanato de chumbo), um tipo de peroviskita simples, possuem aplicações ópticas que são alvo de estudo neste trabalho. Adicionalmente são apresentadas as mudanças nas propriedades físico-químicas dos óxidos de magnésio e de estanho, respectivamente, dopados com terras raras em função dos processados com moagem mecânica de alta energia. Neste trabalho são estudados e ilustrados também os efeitos do processo de moagem mecânica de alta energia, na amorfização mecânica de materiais cristalinos em função do tempo de moagem, bem como a obtenção e modificação de novos materiais com variações significativas na área superficial, tamanho de partícula e sensibilidade química (sensor de gás).

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### Preparação por moagem mecânica de alta energia do $PbTiO_3$ nanoestruturado

O pó de titanato de chumbo ( $PbTiO_3$ ) cristalino foi preparado a partir do método dos precursores poliméricos, seguido de tratamento térmico controlado. Este processo consiste no preparo de uma solução precursora contendo cátions metálicos, cuja razão molar foi de  $1 Pb^{2+} : 1 Ti^{4+}$ , além de permitir a obtenção de pó cristalino ultrafino descrito na literatura.<sup>13,15</sup>

O pó  $PbTiO_3$  cristalino, 15 g, em meio a 60 mL de álcool isopropílico, e 1000 g de esferas polidas à base de zircônia ( $ZrO_2$ ) foram moídos em um moinho mecânico de alta energia do tipo Atritor (Szevari Atritor System 01HD), num recipiente cerâmico com volume fixo de 500 mL, conforme ilustrado na Figura 1, aplicando uma velocidade de rotação de 500 rpm. Esse processo foi realizado com uma quantidade fixa de 1000 g de esferas polidas

com diâmetro de 2 mm, retirando alíquotas em diferentes e aleatórios intervalos de tempo entre 0 a 200 h. Posteriormente, as amostras foram expostas ao ar e colocadas numa estufa, com a finalidade de secar as diferentes alíquotas das amostras retiradas do recipiente cerâmico, evaporando o álcool. Este processo foi repetido também utilizando esferas com 5 mm de diâmetro, num intervalo de tempo de 0 a 300 h. Os processos de ação do moinho mecânico de alta energia também são ilustrados na Figura 1S (material suplementar).

### Preparação por moagem mecânica de alta energia do $MgO$ e $SnO_2$ nanoestruturados

Os pós cerâmicos à base de  $SnO_2$  e de  $MgO$  foram individualmente dopados com 5 e 10% em mol de terras raras ( $CeO_2$ ,  $La_2O_3$  e  $Y_2O_3$  da Aldrich Co.), por intermédio de mistura dos óxidos, em um moinho mecânico do tipo Atritor. As amostras, misturas de óxidos (4 g), foram inseridas num recipiente cerâmico (Figura 1S), seguindo o mesmo procedimento de amorfização mecânica ao qual foram submetidas as amostras  $PbTiO_3$ , por intermédio do uso de esferas de moagem com 2 mm de diâmetro.

Para as amostras à base de óxido de estanho, a moagem foi realizada durante um tempo de somente 4 h e com esferas polidas de 2 mm de diâmetro, com a finalidade de avaliar os possíveis efeitos de mistura dos óxidos, desagregação, redução e dispersão das partículas. Posteriormente, as amostras foram calcinadas ao ar em 550 e 1000 °C durante 2 h e comparadas com aquelas preparadas por intermédio da síntese química descritas em trabalhos anteriores.<sup>16,19</sup>

A moagem do material cristalino,  $PbTiO_3$  e derivados das misturas de terras raras com  $MgO$  ou  $SnO_2$ , foi interrompida em intervalos de tempos selecionados, com a finalidade de coletar o produto intermediário. A seguir, as amostras coletadas foram secas em estufa para eliminação do álcool isopropílico. A possível contaminação das amostras pela zircônia proveniente das esferas de moagem foi monitorada por espectroscopia de chama e não foram encontrados traços de contaminação durante nenhum dos processos de moagem aqui avaliados.

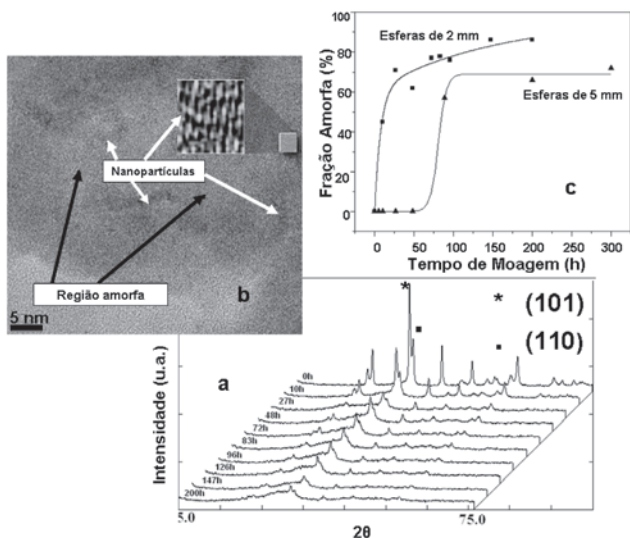
### Caracterizações dos materiais

Os diferentes pós cerâmicos, utilizados antes e depois do processo de moagem mecânica de alta energia, foram estudados por intermédio de Difração de Raios X (XRD), utilizando um Difrátometro Siemens D5000, equipado com um monocromador de grafite e usando radiação  $K\alpha$  do Cu.

As medidas de área superficial específica (BET) e adsorção de  $CO_2$  foram obtidas no aparelho Autosorb-1C (Quantachrome Instruments).

Os pós foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) em um microscópio CM200 Philips Holland, 200 kV e no microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (HRTEM), modelo Jeol JEM 3010 ARP de 300 kV, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas-SP.

Para as análises de espectroscopia na região do UV-Visível foi utilizado um espectrofotômetro UV-Vis NIR Cary 5G. As análises de fotoluminescência e espalhamento Raman foram feitas utilizando-se um espectrofotômetro Jobin-Ivon U1000, com monocromador duplo, fotomultiplicadora de GaAs resfriada, um sistema convencional de contagem de fótons e laser de argônio. O comprimento de onda de excitação utilizado foi 488 nm. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.



**Figura 1.** a) XRD dos pós de  $PbTiO_3$  moído em diferentes tempos de moagem usando esferas com diâmetro de 2 mm; b) imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) do pó moído por 200 h, usando esferas com diâmetro de 2 mm; c) evolução da fração não-cristalina (FA) em função do tempo para os processos de moagem, usando esferas de moagem de 2 e 5 mm

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Moagem de PbTiO<sub>3</sub>

A análise de XRD dos pós de PbTiO<sub>3</sub> moídos em diferentes intervalos de tempo usando esferas de moagem com 2 e 5 mm de diâmetro, respectivamente, mostra um progressivo processo de amorfização mecânica. A Figura 1a ilustra os padrões de difração dos pós de PbTiO<sub>3</sub> moídos em diferentes tempos de moagem (0 a 200 h), usando esferas de moagem com 2 mm de diâmetro. Este estudo mostra um alargamento nos picos dos difratogramas à medida que aumenta o tempo de moagem, evidenciando uma amorfização da perovskita simples. A análise de XRD da moagem em função do tempo, Figura 2S, usando esferas de moagem com 5 mm, também mostrou um alargamento nos picos característicos do titanato de chumbo cristalino. Contudo, em tempos significativamente maiores quando comparados com o processo de moagem mecânica observado com esferas menores (2 mm). Em ambos os processos pode ser atingido um grau de alargamento dos picos de difração, onde praticamente permaneceu constante, em decorrência da eficiência no processo de amorfização mecânica tanto das esferas de 2 mm (em tempos curtos de moagem) quanto das de 5 mm (com tempos maiores de moagem).

A Figura 1b apresenta as imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) do pó moído por 200 h, com esferas de 2 mm, ilustrando regiões com fases cristalinas de nanopartículas de PbTiO<sub>3</sub>, como também de regiões não-cristalinas entorno das partículas nanocristalinas. Assim é possível demonstrar a formação de um novo material, produto do processo de moagem mecânica (*mechanical milling*), com propriedades microestruturais diferentes do material de partida.

Analisando os dados obtidos por HRTEM e XRD em função do tempo de moagem, nota-se a formação de uma camada não-cristalina envolta das partículas cristalinas (com tamanho médio inferior a 10 nm), conseqüentemente, o grau de amorfização (camada não-cristalina) aumentou significativamente em função do aumento do tempo de moagem mecânica nas partículas de PbTiO<sub>3</sub>, que inicialmente estavam totalmente cristalinas (ver difratograma com tempo 0 de moagem). Devido ao efeito de alargamento dos picos de difração, o aumento da camada não-cristalina contribuiu para a redução no tamanho médio das partículas cristalinas. Este fato pode estar relacionado à obtenção de valores de cristalito inferiores ao tamanho médio das partículas determinadas via área superficial, conforme a Tabela 3. Por conseqüente, a ação dos efeitos de cisalhamento e de impacto das esferas sobre as partículas cristalinas, a partir das superfícies, indica que ocorre uma deformação gradativa na fase cristalina das partículas avançando para o interior das partículas e atingindo um ponto limite, o qual pode ser distinguido claramente pelos resultados de HRTEM. Esta fase cristalina nanoestruturada continua presente mesmo após longos tempos de moagem mecânica (200 e 300 h) para ambas esferas utilizadas com 2 e 5 mm, respectivamente.

A partir dos dados de difração de raios X (XRD) mostrados nas Figuras 1 e 2S (material suplementar) dos sistemas nanoestruturados à base de PbTiO<sub>3</sub> amorfizados foram determinados os tamanhos de cristalitos a partir do pico de difração (111), utilizando-se a largura a meia altura (FWHM) dos difratogramas das amostras, obtidos dos processos de moagem mecânica com esferas de 2 mm (submetidos a 200 h de moagem) e 5 mm (submetidos a 300 h de moagem) e por intermédio da Equação de Scherrer<sup>21</sup> foram encontrados valores significativamente diferentes para ambos processos. Para o processo usando esferas de moagem com 2 mm o tamanho médio de cristalito foi de 11 nm, adicionalmente para o processo de moagem com esferas de 5 mm o tamanho de cristalito foi de 17 nm. Materiais tais

como óxidos do tipo ABO<sub>3</sub>, e em particular quando se trata de materiais com fase cristalina fortemente afetadas por micro-deformações, podem ser também analisados por um estudo mais detalhado que geralmente pode ser obtido por refinamento Rietveld<sup>22</sup> que será alvo de estudo em trabalhos futuros. Adicionalmente foram monitoradas as mudanças na fase cristalina original também, por intermédio do pico (101) e o alargamento do pico não-cristalino, a fração não-cristalina (FA) que pode ser calculada pela Equação 1:

$$FA = [I_A / (I_A + I_{(101)})] \times 100 \quad (1)$$

onde I<sub>A</sub> é a integral da área do pico não-cristalino e I<sub>(101)</sub> é a integral da área do pico (101). A Figura 1c mostra a evolução da FA em função do tempo (t). Para a primeira moagem, usando esferas de moagem com 2 mm de diâmetro, podemos observar um rápido aumento na quantidade da FA até 50 h. Para tempos acima de 50 h um pequeno aumento é verificado, por conseqüente, após 200 h, observa-se FA total de 87%. Para a segunda moagem, usando esferas de moagem de 5 mm de diâmetro, foi observado que inicialmente não acontece praticamente nenhuma variação da FA, estabilizando em 100 h de moagem, em aproximadamente 70% de FA.

A redução do tamanho dos cristalitos está relacionada à presença e aumento da fração não-cristalina em função do tempo de moagem, ocasionada pela influência da área de contato entre a amostra e esferas utilizadas. Conseqüentemente, a área de contato entre a amostra e as esferas de moagem com 2 mm é maior que as esferas de moagem com 5 mm de diâmetro, resultado que indica que o processo de moagem mecânica é preferencialmente causado mais pelas forças de cisalhamento que por impacto.

No melhor ajuste experimental dos dados, no caso da amostra com esferas de moagem com 2 mm, uma curva do tipo exponencial é obtida pela Equação 2, e uma outra por intermédio da curva de Boltzman, esta última, usada para ajustar os dados da amostra com as esferas de moagem com 5 mm.

$$FA = y_0 + A_1(1 - \exp^{-x/t_1}) + A_2(1 - \exp^{-x/t_2}) \quad (2)$$

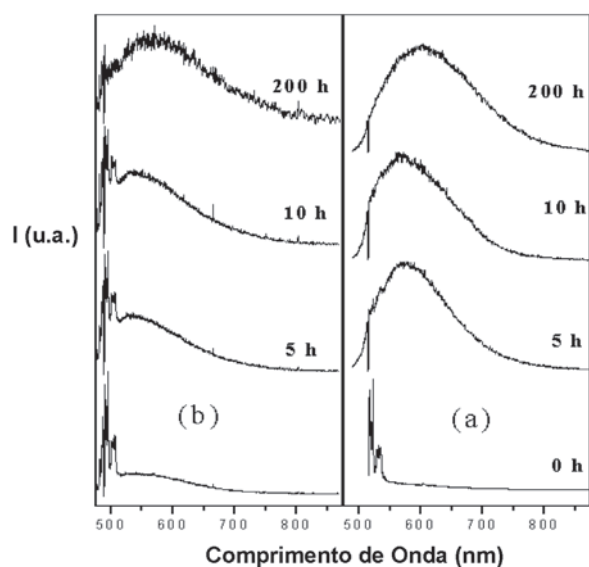
onde FA é a evolução da fração não-cristalina em função do tempo de moagem, x é a quantidade de energia necessária para que as colisões sejam bem sucedidas.

Este tipo de comportamento sugere que o processo de amorfização ocorre em duas etapas. Primeiramente ocorre a amorfização da superfície da partícula demonstrando que esta etapa ocorre rapidamente. Em segundo lugar, depois da formação de uma fase não-cristalina na superfície da partícula, a energia mecânica deve ser transferida através da camada não-cristalina para a porção cristalina. Esta transferência pode resultar em perda de energia, causando uma diminuição na taxa de amorfização.

A área de contato entre as esferas de 5 mm e a amostra é menor que no caso das esferas de 2 mm. Isto indica que a contribuição do processo de choque é maior para as amostras processadas com esferas de 5 mm, que para as amostras com esferas de 2 mm.

### Propriedades ópticas de nanocompósitos à base de PbTiO<sub>3</sub>

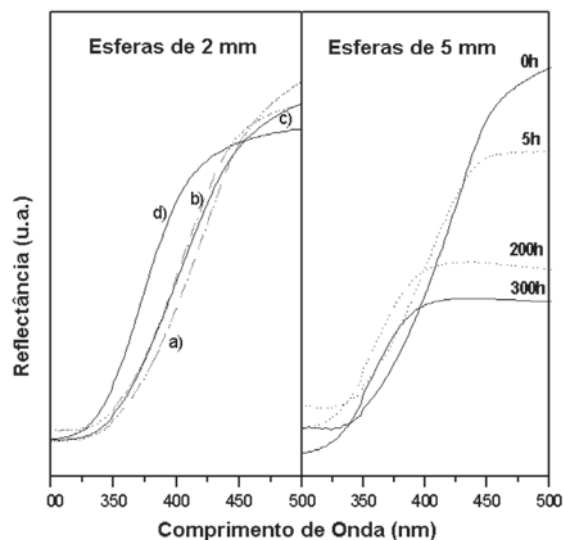
A Figura 2 mostra os espectros de fotoluminescência (FL) a temperatura ambiente para os pós amorfizados de PbTiO<sub>3</sub> com esferas de diferentes diâmetros (2 e 5 mm), em diferentes tempos de moagem e para o pó inicial (não amorfizado), que são apresentados com a intenção de ilustrar algumas das novas propriedades físico-químicas, que podem ser exploradas, em função da utilização do processo de moagem mecânica de alta energia na obtenção de novas nanoestruturas.



**Figura 2.** Espectros de fotoluminescência para o composto de PT amorfizado, após diferentes tempos de moagem e diferentes diâmetros de esferas: a) AM2 (esferas com 2 mm); b) AM5 (esferas com 5 mm)

Os picos observados no pó inicial apresentam espalhamento Raman, que é característico deste material na fase cristalina.<sup>13,15</sup> Os espectros de FL para as amostras amorfizadas com esferas de 2 mm, no caso dos pós moídos em pequenos tempos de moagem de 5 e 10 h, apresentaram um largo pico de emissão na região do visível e um pequeno deslocamento para menor comprimento de onda.<sup>13,15</sup> Esta propriedade fotoluminescente observada nos novos materiais nanoestruturados é típica de perovskitas na fase não-cristalina, conforme descrito anteriormente.<sup>13,15,23</sup> No caso das amostras amorfizadas com esferas de 5 mm, além de apresentar baixo pico de emissão (em unidades relativas) foi observado ainda que o espalhamento Raman não desaparece mesmo após 10 h de moagem quando comparado com o análogo preparado com esferas com diâmetro de 2 mm. Este fato pode ser explicado pela diminuição da área de contato entre a amostra e as esferas, ocasionada pelo aumento do diâmetro das esferas. Entretanto, ambas as amostras amorfizadas com esferas de 2 e 5 mm apresentaram um comportamento similar em relação ao pico de emissão para os pós moídos por 200 h, mesmo com um deslocamento para maiores comprimentos de onda. Este estudo mostra ainda a importância de conhecer a evolução da fração não-cristalina em função do tempo de moagem, principal responsável pela propriedade fotoluminescente observada no novo nanomaterial, bem como ilustra o efeito da variação significativa do tamanho de cristalito dependente do tamanho da esferas de moagem empregado no processo de amorfização na moagem mecânica de alta energia.

Os espectros de reflectância difusa para ambas as amostras, processadas com esferas de 2 e 5 mm, apresentados na Figura 3, mostraram um deslocamento para altas energias com o aumento do tempo de moagem. Por outro lado, mesmo sem apresentar qualquer sinal de borda óptica exponencial ou cauda de absorção, os deslocamentos para o vermelho são características de semicondutores não-cristalinos,<sup>13</sup> neste caso em particular as mudanças são atribuídas à fração não-cristalina das amostras após o processo de moagem mecânica de alta energia. Adicionalmente, as medidas de reflectância difusa obtidas dos pós de  $\text{PbTiO}_3$  moídos em diferentes tempos sugerem que esta propriedade óptica não está relacionada com a transição eletrônica entre a banda de valência e a banda de condução. Algumas aplicações ópticas destes materiais são



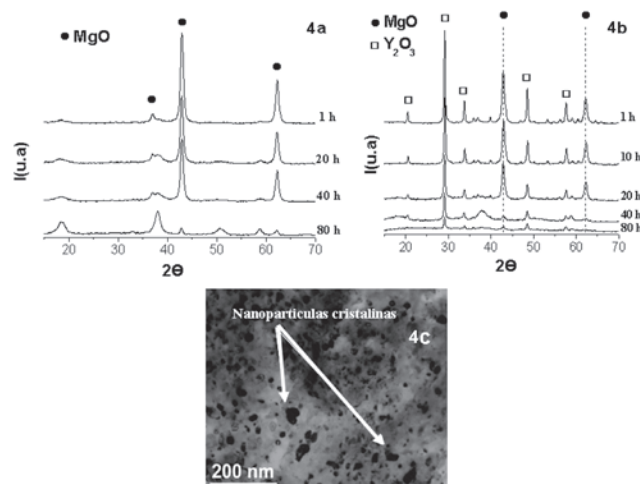
**Figura 3.** Medidas de reflectância difusa obtidas dos pós de  $\text{PbTiO}_3$ , moídos em diferentes tempos, por intermédio do uso de esferas de moagem com diâmetro de 2 e 5 mm, onde as letras significam (a) pó de  $\text{PbTiO}_3$  cristalino, (b) 3 h, (c) 10 h e (d) 200 h

discutidas e relacionadas com as propriedades microestruturais das perovskitas e o método empregado na síntese, conforme a literatura.<sup>13,15,20,23</sup>

#### Moagem de pós cristalinos à base de MgO dopados

A difração de raios X foi utilizada para caracterização das fases existentes nos materiais obtidos a partir do MgO moído mecanicamente em diversos intervalos de tempo t.

A Figura 4a mostra os padrões típicos do MgO, submetido aos diversos intervalos de tempo de moagem. Os picos das amostras moídas mecanicamente por 1 h de moagem foram indexados como pertencendo ao MgO, de acordo com a literatura.<sup>8</sup> Utilizando a Equação de Scherer, o tamanho médio dos grãos obtidos para estas amostras foi de aproximadamente 10 nm.<sup>21</sup> A Figura 4a apresenta



**Figura 4.** Padrões de difração de raios X: a) do MgO e b) do MgO dopado com 10% em mol de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , submetido aos diversos intervalos de tempo de moagem; c) Apresenta a imagem de microscopia eletrônica de transmissão, campo claro das partículas do nanocompósito MgO, dopado com 10% em mol de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , após 1 h de moagem

também o comportamento da estrutura cristalina das amostras quando submetidas a diferentes tempos de moagem mecânica de alta energia. Um ponto importante que merece destaque se refere ao alargamento dos picos relacionados à fase MgO, nas amostras submetidas à moagem a partir de 20 h, além dos padrões referentes ao MgO.

A difração de raios X da amostra de MgO, dopada com 10% em mol de  $Y_2O_3$ , apresentou resultado similar ao observado na moagem de MgO cristalino puro, conforme é ilustrado na Figura 4b, contudo foi observado que a formação da fase não-cristalina do MgO ocorre em um tempo menor, em torno de 40 h de moagem. Fato este relacionado com o caráter abrasivo dos óxidos dopantes, onde em concentrações menores de terras raras (5% em mol de  $Y_2O_3$ ) este efeito é menos acentuado.

O valor da área superficial específica determinado para o MgO de partida foi de  $129 \text{ m}^2/\text{g}$ . Os valores de área superficial específica obtidos para as amostras em função do tempo de moagem são ilustrados na Tabela 2. Estes dados mostram valores significativamente elevados em alguns tempos de moagem; estas mudanças nos valores da área superficial específica são atribuídas a bruscas mudanças que ocorrem nas superfícies do material durante o processo de amorfização discutidos na literatura.<sup>24</sup>

**Tabela 2.** Valores de área superficial específica em função do tempo de moagem de alta energia para os derivados de óxido de magnésio dopados e não dopados, usando esferas de moagem de 2 mm de diâmetro

Amostras	Área específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) em função do tempo de moagem		
	1 h	40 h	80 h
MgO	136	187	346
MgOY5%	130	215	114
MgOY10%	80	250	88
MgOCe5%	129	57	104
MgOCe10%	144	106	114

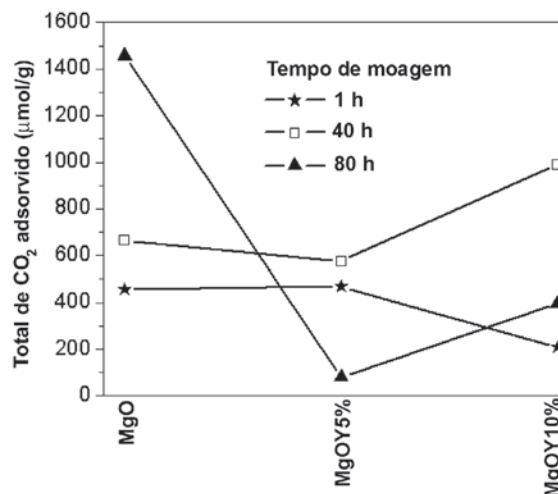
### Caracterização microestrutural das amostras à base de MgO

A diminuição do tamanho de partícula foi confirmada por análise das imagens de microscopia eletrônica de transmissão, campo claro. A Figura 4c mostra as partículas do nanocompósito MgO, dopado com 10% em mol de  $Y_2O_3$ , após uma 1 h de moagem, onde é possível observar uma distribuição aleatória de tamanho de partículas nanocristalinas (zonas escuras).

### Análise por adsorção química de $CO_2$ do caráter básico das amostras derivadas de MgO

O dióxido de carbono foi a molécula sonda utilizada para investigar as propriedades básicas (alcalinas) das amostras de MgO, devido ao processo de amorfização (moagem mecânica de alta energia). Os resultados das isotermas de adsorção de  $CO_2$  a  $27^\circ\text{C}$  estão ilustrados na Figura 5.

As isotermas de adsorção de  $CO_2$  são muito sensíveis à presença de grupos polares ou íons na superfície do sólido, como grupos hidroxila.<sup>20,25</sup> A partir dos resultados obtidos, fica evidente que a capacidade de adsorção de  $CO_2$  pode ser significativamente afetada pelo processo (tempo) de moagem. A quantidade total e irreversível de  $CO_2$ , determinada para o MgO de partida foi de 3,0 e  $2,15 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ , respectivamente. É importante apontar para os resultados obtidos das quantidades irreversíveis de  $CO_2$  para essas



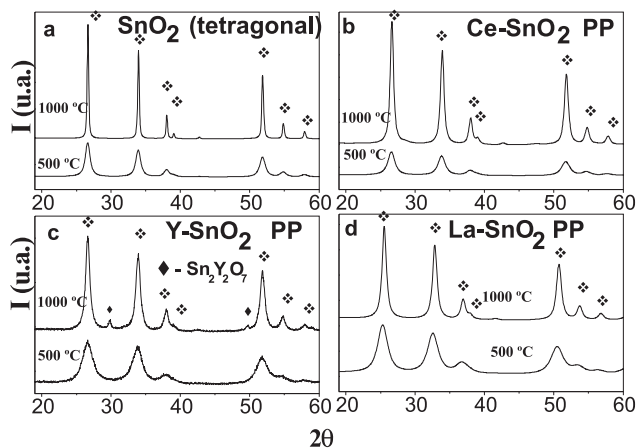
**Figura 5.** Análises de adsorção química de  $CO_2$  dos pós à base de MgO e dopados com 5 e 10% em mol de  $Y_2O_3$

amostras. Os resultados sugerem que tempos mais altos de moagem propiciam um acesso mais facilitado da molécula de  $CO_2$  aos sítios adsorvedores ( $Mg^{2+}$  e  $O^{2-}$ ).

Analisando as propriedades físicas e químicas das amostras nanoestruturadas amorfizadas de MgO, pode-se dizer que esses materiais apresentam propriedades diferentes daquelas não moídas. As perturbações estruturais estão diretamente relacionadas aos tipos de defeitos na superfície cristalina, provocados pelo processo de amorfização. Os resultados de XRD e quimissorção de  $CO_2$  confirmam a habilidade do método de mistura mecânica de modificar propriedades texturais das amostras, refletindo-se nas características químicas desses materiais, por exemplo, na força básica, da superfície desses óxidos.

### Moagem de pós cristalinos à base de $SnO_2$ . Estudo comparativo

Os difratogramas ilustrados nas Figuras 6 e 3Sa (material suplementar) revelam a caracterização das fases existentes nos materiais análogos aos obtidos pelo método químico dos precursores poliméricos (nível de dopagem de 5% em mol de terra rara), e os



**Figura 6.** Padrões de difração de raios X dos óxidos de estanho obtidos pelo método químico (precursores poliméricos): a) não dopados; e b-d) dopados com 5% em mol de terra raras (Ce, Y, e La, respectivamente) em função da temperatura de calcinação por 2 h em atmosfera oxidante

obtidos pelo método físico de mistura mecânica de óxidos, apresentados em trabalhos anteriores.<sup>14,16,19</sup> Os resultados de difração de raios X, ilustrados na Figura 3Sa, apresentam os principais picos de difração de SnO<sub>2</sub> das amostras de SnO<sub>2</sub> dopadas com 5% em mol de Ce, Y e La, respectivamente, previamente tratadas no moinho mecânico de alta energia e seguidamente submetidas a um tratamento térmico a 1000 °C.

Por intermédio dos padrões de difração de raios X da evolução das fases das amostras dopadas e não dopadas, calcinadas a 500 e 1000 °C (Tabela 3), mostraram a presença somente da fase cassiterita (SnO<sub>2</sub> tetragonal).

**Tabela 3.** Valores de área superficial e tamanho médio de cristalito e das partículas para os materiais análogos, processados por moagem mecânica de alta energia e por síntese química

Amostras (Temperatura de calcinção/°C)	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Cristalito (nm)	Tamanho médio das partículas (nm)
SnO <sub>2</sub> PP (500)	24	12,7	37,9
SnO <sub>2</sub> PP (1000)	9	65,9	113,6
Y- SnO <sub>2</sub> PP (500)	63	5,2	13,9
Y- SnO <sub>2</sub> PP (1000)	18	14,3	51,5
La- SnO <sub>2</sub> PP (500)	56	6,2	15,5
La- SnO <sub>2</sub> PP (1000)	24	14,6	37,7
Ce- SnO <sub>2</sub> PP (500)	48	11,7	18,0
Ce- SnO <sub>2</sub> PP (1000)	16	19,4	53,9
SnO <sub>2</sub> MM (1000)	7	108,3	124,5
Y- SnO <sub>2</sub> MM (500)	23	36,8	25,4
Y- SnO <sub>2</sub> MM (1000)	12	44,4	75,5
La- SnO <sub>2</sub> MM (500)	34	25,6	27,4
La- SnO <sub>2</sub> MM (1000)	20	32,6	43,3
Ce- SnO <sub>2</sub> MM (500)	31	29,6	37,3
Ce- SnO <sub>2</sub> MM (1000)	19	31,2	45,5

(PP) síntese química, (MM) mistura mecânica.

Picos de difração relacionados à presença de fases secundárias segregadas<sup>19</sup> da matriz de SnO<sub>2</sub> dopada com ítrio foram observados nas amostras preparadas pelo método dos precursores poliméricos, em temperaturas superiores a 900 °C, apresentados na Figura 6. Esta fase secundária (estanoato de ítrio) não foi observada nas amostras preparadas por moagem mecânica de alta energia, ilustrada na Figura 3Sa. Esses resultados indicam a formação de solução sólida, para todas as amostras preparadas pelo método físico de mistura mecânica alta energia de óxidos, em todas as faixas de temperaturas estudadas.

A Tabela 3 apresenta os valores encontrados para área específica superficial, tamanho de cristalito (determinado pela Equação de Scherrer) e tamanho médio das partículas, das amostras preparadas pelo método químico dos precursores poliméricos e seus análogos preparados pelo método físico de mistura mecânica de óxidos (moagem mecânica de alta energia).

Os valores de área superficial obtidos para as amostras preparadas pelo método físico de mistura mecânica de óxidos apresentam comportamento semelhante daqueles obtidos para amostras preparadas pelo método químico dos precursores poliméricos, onde há um decréscimo nos valores de área superficial em função do aumento e crescimento da partículas com aumento da temperatura de calcinação. Porém, os valores das áreas superficiais das amostras obtidas pelo método físico apresentam-se bem menores comparativamente aos valores das amostras preparadas pelo método

químico<sup>16,19</sup> nas respectivas temperaturas de calcinação.

Os resultados mostram também que a introdução dos dopantes (terras raras) na matriz de SnO<sub>2</sub>, independente da temperatura de calcinação, leva à obtenção de materiais com tamanhos médios de cristalito menores quando comparados ao SnO<sub>2</sub> comercial não dopado; assim, o mesmo comportamento foi encontrado para ambos processos, nas amostras preparadas pelo método dos precursores poliméricos (PP) e por moagem mecânica de alta energia (MM).

Adicionalmente, os tamanhos médios de partículas determinados por microscopia eletrônica de transmissão são também apresentados na Tabela 3, que mostra os processos PP e MM que guiam a obtenção de materiais nanoestruturados, onde os dopantes (Ce, La e Y, respectivamente) inibem o crescimento das partículas, tratadas termicamente a 500 e 1000 °C, quando comparadas ao SnO<sub>2</sub> não dopado, independente do método empregado. Os resultados obtidos e descritos na Tabela 3, sugerem que as amostras preparadas pela moagem mecânica de alta energia dos óxidos comerciais podem incorporar os dopantes na matriz de SnO<sub>2</sub>, semelhantemente ao método dos precursores poliméricos (síntese química). Adicionalmente, foi observado o papel das espécies químicas (os dopantes) que guiam o retardo no crescimento das partículas de SnO<sub>2</sub>, atribuído principalmente aos efeitos de superfície e a rota de preparo,<sup>1</sup> um ponto importante no estudo, manipulação e controle das nanoestruturas.<sup>19</sup> A inibição do crescimento dos grãos pode representar uma forma alternativa de se obter materiais com interessantes propriedades catalíticas na superfície, desempenhando maior atividade e seletividade para uma determinada reação, conforme ilustrado em trabalhos anteriores.<sup>14,16,19</sup>

A Figura 3Sb (material suplementar) ilustra a microscopia eletrônica de varredura típica das amostras de SnO<sub>2</sub> dopadas com terras raras após o processo de moagem de alta energia, onde é possível verificar a obtenção de partículas homogêneas após 4 h de moagem.

## CONCLUSÕES

Este estudo revelou que a eficiência do processamento de materiais cerâmicos por moagem mecânica (*mechanical milling*) de alta energia comprovou ser semelhante ao processo químico, apresentando-se como uma rota alternativa para preparar, por exemplo, nanopartículas de PbTiO<sub>3</sub> com emissão de fotoluminescência na região do visível, à temperatura ambiente.

Os primeiros resultados sugeriram que a moagem mecânica de alta energia pode modificar a estrutura da partícula, causando um estado estrutural altamente desordenado, suficiente para gerar estados localizados na região interfacial entre a camada não-cristalina e o núcleo cristalino e na própria camada não-cristalina.

Verificou-se no estudo da influência do tamanho das esferas utilizadas na moagem mecânica de alta energia que as esferas com diâmetros menores apresentaram um melhor desempenho que as de diâmetro maior. Este resultado sugere que o processo de amorfização é provocado preferencialmente por cisalhamento, devido a uma maior área de contato entre as partículas e as esferas de moagem com menor diâmetro. As análises de XRD mostraram que o tamanho de cristalito do PbTiO<sub>3</sub> amorfizado é de aproximadamente 11 nm para esferas de moagem com 2 mm e de 17 nm para esferas de moagem com 5 mm para tempos maiores.

Analisando as propriedades físicas e químicas das amostras de MgO processadas em moinho mecânico de alta energia, pode-se perceber claramente que esses materiais desenvolveram propriedades diferentes daquelas referentes aos materiais análogos que não sofreram processo de amorfização. Através da análise de adsorção química de CO<sub>2</sub>, pôde-se monitorar as perturbações es-

truturais e sensibilidade química. Tais perturbações estruturais são ou estão diretamente relacionadas aos tipos de defeitos na superfície cristalina, promovidos pelo processo de amorfização.

Os resultados confirmam a habilidade do processo de amorfização obtido na moagem mecânica (*mechanical milling*) de alta energia para modificar as propriedades texturais (basicidade) presentes na superfície do material, podendo refletir diretamente em propriedades físico-químicas, tais como determinadas características catalíticas do material. Adicionalmente, confirmam a eficiência deste processo para obtenção e preparo de nanoestruturas, pela incorporação de espécies químicas (dopantes) na matriz de SnO<sub>2</sub>.

## MATERIAL SUPLEMENTAR

Está disponível em <http://quimicanova.sbq.org.br>, em forma de arquivo PDF, com acesso gratuito e contém:

**Figura 1S.** Esquema de funcionamento durante a moagem de pós cristalinos em um moinho mecânico de alta energia, usando esferas de moagem com diferentes diâmetros (2 e 5 mm).

**Figura 2S.** XRD dos pós de PbTiO<sub>3</sub> moídos em diferentes tempos de moagem usando esferas com diâmetro de 5 mm.

**Figura 3S.** (a) Padrões de difração de raios X da evolução das fases das amostras dopadas e não dopadas, calcinadas a 500 e 1000 °C, por 2 h em atmosfera oxidante. (b) Imagens de microscopia eletrônica de varredura do pó à base de SnO<sub>2</sub> submetido a uma moagem mecânica de alta energia por 4 h.

## AGRADECIMENTOS

Trabalhos desenvolvidos por intermédio do apoio financeiro dos seguintes órgãos: FAPERGS/PROADE, FINEP e ao CNPq/CT-PETRO. Ao LNLS – Campinas, SP, Brasil, pelas imagens de microscopia de transmissão de alta resolução.

## REFERÊNCIAS

- Bakker, H.; Zhou, G. F.; Yang, H.; *Prog. Mater. Sci.* **1995**, *39*, 159.
- Koch, C. C.; *Nanostruct. Mater.* **1993**, *2*, 109.
- Fonseca, F. C.; Goya, G. F.; Jardim, R. F.; Muccillo, R.; Carreño, N. L. V.; Leite, E. R.; Longo, E.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2002**, *66*, 10440.
- Valentini, A.; Carreño, N. L. V.; Probst, L. F. D.; Barison, A.; Ferreira, A. G.; Leite, E. R.; Longo, E.; *Appl. Catal., A* **2006**, *310*, 174.
- Leite, E. R.; Carreño, N. L. V.; Longo, E.; Pontes, F. M.; Barison, A.; Ferreira, A. G.; Maniette, Y.; Varela, J. A.; *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3722.
- Kong, H.; Jang, J.; *Chem. Commun.* **2006**, *28*, 3010.
- Huang, J.; Subbiah, A.; Pyle, D.; Rowland, A.; Smith, B.; Clearfield, A.; *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5213.
- Wan, W. T.; Yu, D. M.; Xie, Y. C.; Guo, X. S.; Zhou, W. D.; Cao, J. P.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102*, 3480.
- Marre, S.; Cansell, F.; Aymonier, C.; *Nanotechnology* **2006**, *17*, 4594.
- Abdelsayed, V.; Alsharaeh, E.; El-Shall, M. S.; *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19100.
- Li, Y. H.; Zhao, Y. M.; Ma, R. Z.; Zhu, Y. Q.; Fisher, N.; Jin, Y. Z.; Zhang, X. P.; *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 18191.
- Glaspell, G.; Abdelsayed, V.; Saoud, K. M.; El-Shall, M. S.; *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 1667.
- Leite, E. R.; Santos, L. P. S.; Carreño, N. L. V.; Longo, E.; Paskocimas, C. A.; Varela, J. A.; Lanciotti F.; Campos, C. E. M.; Pizani, P. S.; *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 2148.
- Maciel, P. A.; Carreño, N. L. V.; Lucena, P. R.; Leite, E. R.; Longo, E.; Fajardo, H. V.; Valentini, A.; Probst, L. F. D.; *React. Kinet. Catal. Lett.* **2004**, *81*, 211.
- Leite, E. R.; Carreño, N. L. V.; Santos, L. P. S.; Rangel, J. H.; Soledade, L. E. B.; Longo, E.; Campos, C. E. M.; Lanciotti Jr., F.; Pizani, P. S.; Varela, J. A.; *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2001**, *73*, 567.
- Carreño, N. L. V.; Fajardo, H. V.; Maciel, A. P.; Valentini, A.; Pontes, F. M.; Probst, L. F. D.; Leite, E. R.; Longo, E.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *207*, 89.
- Gleiter, H.; *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 474.
- Subrt, J.; Perez-Maqueda, L. A.; Criado, J. M.; Real, C.; Bohacek, J.; Vecernikova, E.; *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, *83*, 294.
- Carreño, N. L. V.; Maciel, A. P.; Leite, E. R.; Valentini, A.; Longo, E.; Probst, L. F. D.; Lisboa-Filho, P. N.; Paiva-Santos, C. O.; Schreinerd, W. H.; *Sens. Actuators, B* **2002**, *86*, 185.
- Gonçalves, R. F.; Carreño, N. L. V.; Escote, M. T.; Lopes, K. P.; Valentini, A.; Leite, E. R.; Longo, E.; Machado, M. A.; *Quím. Nova* **2004**, *27*, 862.
- Carreño, N. L. V.; Leite, E. R.; Longo, E.; Barison, A.; Ferreira, A. G.; Lisboa-Filho, P. N.; Araújo, G. C. L.; Valentini, A.; Probst, L. F. D.; Santos, L. P.; *Quím. Nova* **2002**, *25*, 935.
- Mandal, T. K.; *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 850.
- Leite, E. R.; Pizzani, P. S.; Ponte, F. M.; Paris, E. C.; Paskocimas, C. A.; Lee, E.; Longo, E.; Matelaro, V.; Varela, J. A.; *Adv. Mater. Opt. Electr.* **2000**, *10*, 235.
- Varga, M.; Molnar, A.; Mulas, G.; Mohai, M.; Bertoi, I.; Cocco, G.; *J. Catal.* **2002**, *206*, 71.
- Johnson, H. B.; Johnson, O. W.; Cutler, I. B.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1966**, *49*, 390.

## NANOCOMPÓSITOS CERÂMICOS A PARTIR DO PROCESSO DE MOAGEM MECÂNICA DE ALTA ENERGIA

Neftalí L. V. Carreño\* e Irene T. S. Garcia

Departamento de Química Analítica e Inorgânica, Universidade Federal de Pelotas, CP 354, 96010-900 Capão do Leão - RS, Brasil

Luís P. S. Santos e Maria T. Fabbro

Departamento Acadêmico de Química, Centro Federal de Educação Tecnológica do Maranhão, 65030-000 São Luis - MA, Brasil

Dawy Keyson e Edson R. Leite

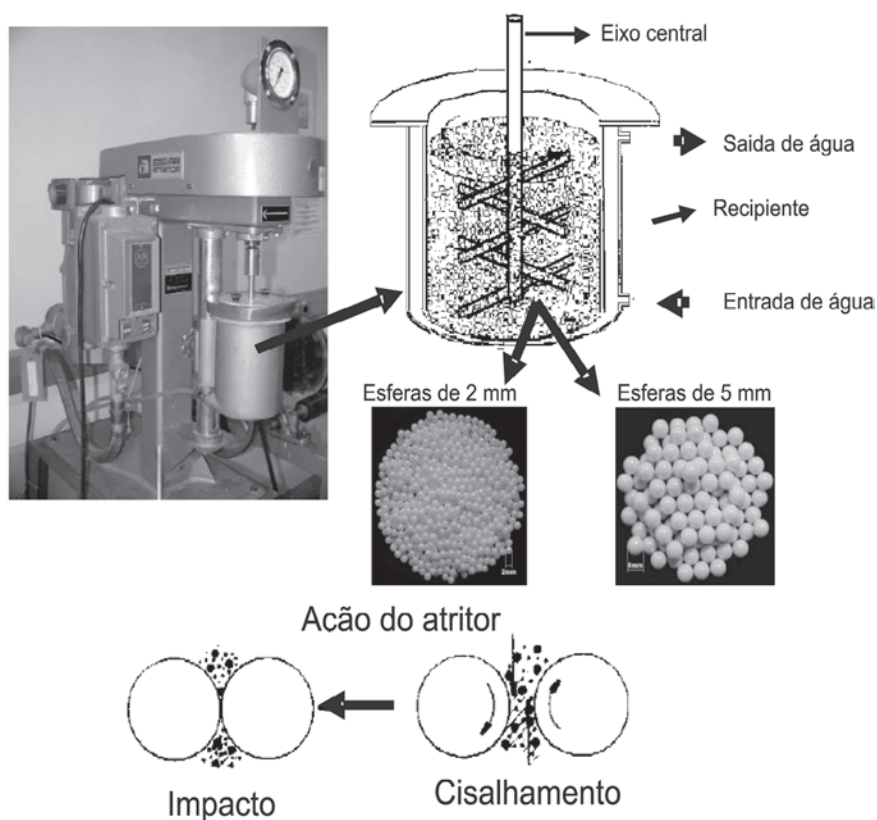
Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, CP 676, 13560-970 São Carlos - SP, Brasil

Elson Longo

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, CP 355, 14801-970 Araraquara - SP, Brasil

Humberto V. Fajardo e Luiz F. D. Probst

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900 Florianópolis - SC, Brasil



**Figura 1S.** Esquema de funcionamento durante a moagem de pós cristalinos em um moinho mecânico de alta energia, usando esferas de moagem com diferentes diâmetros (2 e 5 mm)



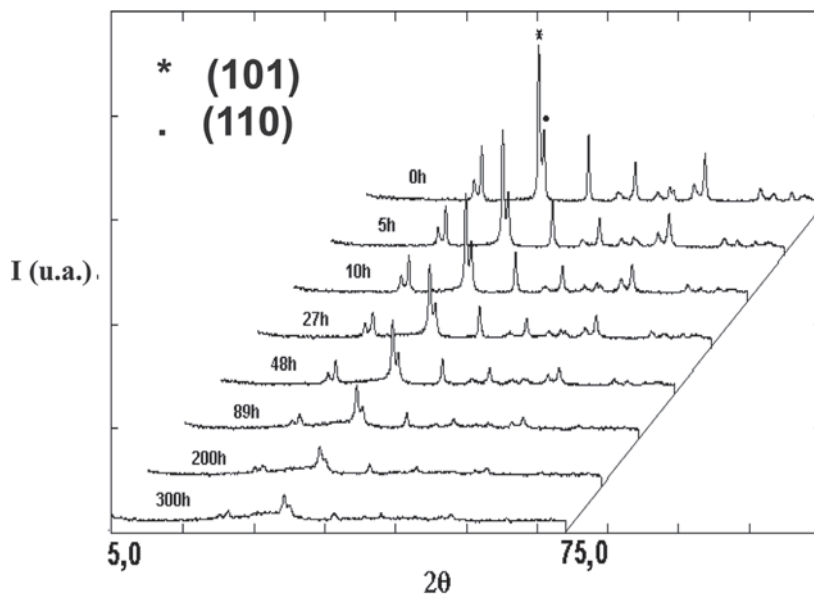


Figura 2S. XRD dos pós de  $\text{PbTiO}_3$  moídos em diferentes tempos de moagem usando esferas com diâmetro de 5 mm

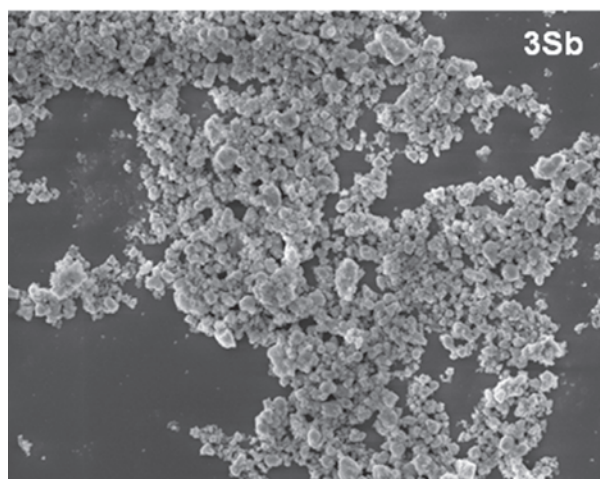
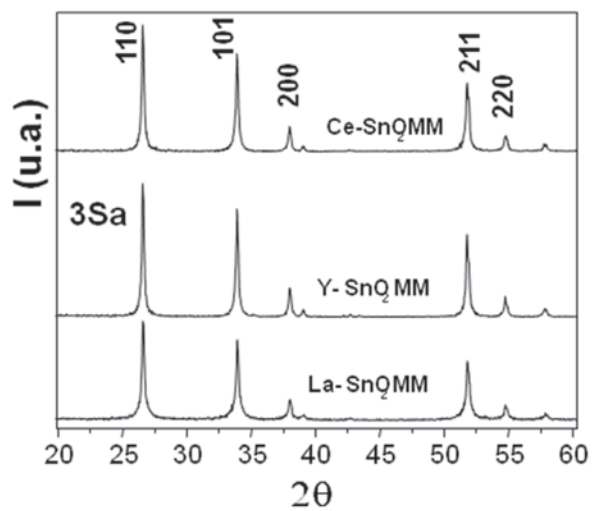


Figura 3S. (a) Padrões de difração de raios X da evolução das fases das amostras dopadas e não dopadas, calcinadas a 500 e 1000 °C, por 2 h em atmosfera oxidante. (b) Imagens de microscopia eletrônica de varredura do pó à base de  $\text{SnO}_2$  submetido a uma moagem mecânica de alta energia por 4 h