



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA  
E DE MATERIAIS**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE  
NANOPARTÍCULAS DE  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ATRAVÉS  
DO MÉTODO SOL-GEL PROTÉICO**

**ANGELA MARIA DE LEMOS MEDEIROS**

**FORTALEZA – CE  
2007**

ANGELA MARIA DE LEMOS MEDEIROS

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ATRAVÉS DO MÉTODO SOL-GEL PROTÉICO

Dissertação de mestrado apresentada como pré-requisito para a obtenção do grau de Mestre, pelo curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

**Orientador:** Prof. Dr. José Marcos Sasaki

FORTALEZA – CE  
2007

Dedico este trabalho aos meus pais,  
principalmente à minha mãe, Lucina.

*"Se um dia tudo lhe parecer perdido, lembre-se de que você nasceu sem nada, e que tudo que conseguiu foi através de esforços e os esforços nunca se perdem, somente dignificam as pessoas."*

**Charles Chaplin**

# ÍNDICE

	Página
<b>Agradecimentos</b>	<b>vii</b>
<b>Resumo</b>	<b>viii</b>
<b>Abstract</b>	<b>ix</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>x</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xiii</b>
<b>Lista de Símbolos e Constantes</b>	<b>xv</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1. Nanociência e Nanotecnologia	1
1.2. Objetivos	5
1.3. Justificativa	6
<b>2 O Óxido de Cromo</b>	<b>7</b>
2.1. Estrutura do $\text{Cr}_2\text{O}_3$	8
2.2. Aplicações do $\text{Cr}_2\text{O}_3$	9
2.3. Métodos de Obtenção do $\text{Cr}_2\text{O}_3$	10
<b>3 O Processo sol-gel</b>	<b>14</b>
3.1. Histórico	14
3.2. O Método Pechini	15
3.3. O Processo sol-gel	16
3.3.1. O Método sol-gel convencional	16
3.3.2. O Método sol-gel protéico	17
3.3.2.1. Gelatina	17
<b>4 Técnicas de Caracterização</b>	<b>22</b>
4.1. Difração de Raios-X (DRX)	22
4.1.1. Histórico	22
4.1.2. A Produção de Raios-X	24
4.1.3. A Lei de Bragg	26
4.1.4. As Equações de Laue	28
4.1.5. Esfera de Ewald	30

4.1.6. Refinamento Rietveld	32
4.1.7. Gráfico Williamson-Hall	34
4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	36
5 Experimental	37
5.1. Preparação das Amostras	37
5.1.1. A Gelatina	40
5.1.2. Peroxidação	40
5.2. O Forno	41
5.3. Análise Termogravimétrica (ATG)	41
5.4. Calorimetria Diferencial (CD)	41
5.5. Cromatografia a gás	42
5.6. DRX	42
5.7. MEV	43
5.8. Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)	44
6 Resultados e Discussões	45
6.1. Medidas de ATG e CD	45
6.2. DRX	48
6.2.1. Refinamento pelo Método Rietveld	49
6.2.2. Tamanho do cristalito em função da temperatura	50
6.2.3. Tamanho do cristalito em função do tempo	56
6.2.4. Microdeformação em função da temperatura	59
6.2.5. Microdeformação em função do tempo	63
6.3. MEV	64
6.4. EDX	67
7 Conclusões e Sugestões	69
7.1. Conclusões	69
7.2. Sugestões	71
Apêndice 1 Refinamento Rietveld	72
Referências Bibliográficas	77
Trabalhos em Eventos	84

# Agradecimentos

A Deus por permitir que eu chegasse aonde cheguei.

Ao professor José Marcos Sasaki por sua orientação, compreensão, paciência e atenção, tanto na elaboração deste trabalho como na minha iniciação científica.

Aos professores do curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais por terem contribuído para a minha formação, direta ou indiretamente. Principalmente ao coordenador do curso, professor Lindberg Lima Gonçalves, por me fazer enxergar novos horizontes.

Aos professores Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira e Carlson Pereira de Souza pela participação na banca.

À GELITA<sup>®</sup> pelo fornecimento da gelatina utilizada neste trabalho.

À Celli pela deposição de ouro nas amostras que foram submetidas à microscopia (MEV) e ao Flávio Herculano e à Daniele pela realização das medidas.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Raios-X: Cristiano (Cris), Erandir (Didi), Eulivana (Vana), Juliana (Ju), Tiago (Titi), Paulo Vítor e Daniel, pela ajuda, apoio e farras que compartilhamos.

Aos amigos que passaram pelo Laboratório de Raios-X e que hoje seguem seus caminhos: Alan, Maxwell, Girão, Núbia, Marcus. Vocês deixaram saudades.

Aos colegas de turma, Daniele, Cleiton, Edson e Evaristo, pela cumplicidade.

Aos demais colegas do curso. Principalmente ao Francisco, pela força e entretenimento por ter conseguido os episódios da série Heroes. (Espero o restante)

À CAPES pelo suporte financeiro.

## Em especial

Aos meus pais, Neto e Lucina, pelo amor, apoio e incentivo.

Ao meu namorado Erandir, por todo apoio, carinho, paciência e ajuda.

## Resumo

Ultimamente as nanopartículas têm sido o foco principal dos pesquisadores. Esse empenho reside no fato de que novas e incomuns propriedades físicas e químicas, ausentes no mesmo material em tamanho macro e microscópico, são observadas nessa nova escala. O direcionamento desse estudo é voltado à obtenção de nanopartículas de óxidos de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) utilizando o método sol-gel protéico, tendo a gelatina como precursor orgânico e com o uso reduzir o custo de produção. Esse processo surge como uma nova alternativa para obtenção de óxidos com alta eficiência e baixo custo. O interesse nesse material é devido às diversas aplicações como pigmentos verdes, revestimentos de materiais para proteção térmica e principalmente como catalisador de inúmeros produtos oriundos da indústria do petróleo, entre outras. Através dessa nova rota e utilizando um sal como fonte de cromo, foram obtidas partículas de tamanho médio variando entre 20 e 60nm. Esses valores foram calculados de diferentes direções cristalográficas através da técnica de Difração de Raios-X (DRX). As medidas foram submetidas ao processo de refinamento da estrutura pelo método Rietveld em amostras preparadas por diferentes temperaturas. Outras técnicas foram utilizadas para complementar os resultados obtidos pela DRX.

**Palavras-chave:** óxido de cromo, nanopartículas.

## Abstract

In the last years, nanoparticles have becoming important to several researchers. This research reside in the fact that new and uncommon physical and chemical properties, absent in the same material in macro and microscopic size, are observed in this new scale. The subject of this study is obtaining chromium oxide nanoparticles ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) by sol-gel proteic process using gelatin as an organic precursor. This process appears as a new alternative for the synthesis of oxides for great applications with high efficiency and low cost. The interest in that material is due to the several applications such as green pigments, coverings of materials for thermal protection and mainly as catalyst of countless products originating from of the industry of the petroleum, among others. This new route, using chromium salt as chromium source, produces nanoparticles with average particle size between 20 and 60nm. These values were obtained for different crystallographic direction by means of X-Ray Diffraction (XRD) technique and the structure refinement by Rietveld method were applied in several samples prepared at different temperatures. Other techniques have been used in order to complement the XRD results.

**Keywords:** chromium oxide, nanoparticles.

# LISTA DE FIGURAS

	Página
<b>Figura 1.1.</b> Escala Nanométrica.	3
<b>Figura 1.2.</b> Interdisciplinaridade da nanotecnologia.	5
<b>Figura 2.1.</b> Estrutura Romboédrica do $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .	8
<b>Figura 2.2.</b> Posição e intensidade relativa dos picos do $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .	9
<b>Figura 2.3.</b> Mineral Cromita.	11
<b>Figura 3.1.</b> Concentração dos aminoácidos presentes na gelatina comestível.	18
<b>Figura 3.2.</b> Ligações peptídicas de uma proteína (caso geral).	19
<b>Figura 3.3.</b> Estrutura polipeptídica do colágeno.	19
<b>Figura 3.4.</b> Estrutura molecular da glicina (Gly).	20
<b>Figura 3.5.</b> Estrutura molecular da prolina (Pro).	20
<b>Figura 3.6.</b> Estrutura molecular da hidroxiprolina (Hyp).	20
<b>Figura 4.1.</b> Produção de raios-X a nível atômico.	24
<b>Figura 4.2.</b> Diagrama de transições de elétrons e correspondentes radiações características.	26
<b>Figura 4.3.</b> Difração de Raios-X em planos atômicos.	27
<b>Figura 4.4.</b> Representação da difração para uma rede unidimensional.	28
<b>Figura 4.5.</b> Esfera de Ewald.	30
<b>Figura 4.6.</b> Representação bidimensional da esfera de reflexão no espaço recíproco.	30
<b>Figura 4.7.</b> Exemplos de gráfico Williamson-Hall para amostras de cloreto.	35
<b>Figura 5.1.</b> Fluxograma de preparação das amostras.	37
<b>Figura 5.2.</b> Geometria Bragg-Bretano no difratômetro.	43
<b>Figura 6.1.</b> Análise de ATG da resina (gelatina + $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).	46

<b>Figura 6.2.</b> Análise de CD da resina (gelatina + $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).	<b>46</b>
<b>Figura 6.3.</b> Análise de ATG da resina (gelatina + $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + NaOH).	<b>47</b>
<b>Figura 6.4.</b> Análise de CD da resina (gelatina + $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + NaOH)	<b>48</b>
<b>Figura 6.5.</b> Refinamento da amostra de cloreto calcinada a $400^\circ\text{C}$ por 1h.	<b>49</b>
<b>Figura 6.6.</b> Difrátogramas da primeira série de cloreto calcinadas por 30 min.	<b>50</b>
<b>Figura 6.7.</b> Difrátogramas da segunda série de cloreto com NaOH calcinadas por 30 min.	<b>52</b>
<b>Figura 6.8.</b> Difrátogramas da terceira série de cloreto calcinadas por 1h.	<b>53</b>
<b>Figura 6.9.</b> Foto das amostras de cloreto calcinadas por 1h.	<b>54</b>
<b>Figura 6.10.</b> Difrátogramas da quarta série de cloreto com NaOH calcinadas por 1h.	<b>55</b>
<b>Figura 6.11.</b> Foto das amostras de cloreto com NaOH calcinadas por 1h.	<b>56</b>
<b>Figura 6.12.</b> Difrátogramas da quinta série de cloreto calcinadas a $350^\circ\text{C}$ em diferentes tempos.	<b>57</b>
<b>Figura 6.13.</b> Difrátogramas da sexta série de cloreto com NaOH calcinadas a $350^\circ\text{C}$ em diferentes tempos.	<b>58</b>
<b>Figura 6.14.</b> Gráfico Williamson-Hall da amostra de cloreto calcinada a $350^\circ\text{C}$ por 30min.	<b>60</b>
<b>Figura 6.15.</b> Gráfico Williamson-Hall da amostra de cloreto com NaOH calcinada a $400^\circ\text{C}$ por 30min.	<b>61</b>
<b>Figura 6.16.</b> Imagem MEV para a amostra de cloreto calcinada a $350^\circ\text{C}$ por 1h.	<b>64</b>
<b>Figura 6.17.</b> Ampliação da imagem MEV para a amostra de cloreto calcinada a $350^\circ\text{C}$ por 1h.	<b>65</b>
<b>Figura 6.18.</b> Imagem MEV para a amostra de cloreto com NaOH calcinada a $350^\circ\text{C}$ por 1h.	<b>66</b>
<b>Figura 6.19.</b> Ampliação da imagem MEV para a amostra de cloreto com NaOH calcinada a $350^\circ\text{C}$ por 1h.	<b>66</b>
<b>Figura 6.20.</b> EDX da amostra de cloreto calcinada a $350^\circ\text{C}$ por 1h.	<b>67</b>

- Figura 6.21.** EDX da amostra de cloreto com NaOH calcinada a 350°C por 1h. **68**
- Figura A.1.** Exemplo de um arquivo de entrada para a amostra de cloreto calcinada a 400°C por 1h. **72**

# LISTA DE TABELAS

	<b>Página</b>
<b>Tabela 2.1.</b> Comparativo entre os óxidos naturais e sintéticos.	<b>10</b>
<b>Tabela 5.1.</b> Resumo de preparação das amostras.	<b>39</b>
<b>Tabela 5.2.</b> Resultado da análise química, mostrando as impurezas encontradas na gelatina.	<b>40</b>
<b>Tabela 6.1.</b> Tamanho do cristalito para amostras calcinadas por 30 minutos.	<b>51</b>
<b>Tabela 6.2.</b> Tamanho do cristalito para amostras com adição de NaOH calcinadas por 30 minutos.	<b>52</b>
<b>Tabela 6.3.</b> Tamanho do cristalito para amostras calcinadas por 1h	<b>53</b>
<b>Tabela 6.4.</b> Tamanho do cristalito para amostras com NaOH calcinadas por 1h.	<b>55</b>
<b>Tabela 6.5.</b> Tamanho do cristalito para amostras calcinadas a 350°C em diferentes tempos.	<b>57</b>
<b>Tabela 6.6.</b> Tamanho do cristalito para amostras com NaOH calcinadas a 350°C em diferentes tempos.	<b>59</b>
<b>Tabela 6.7.</b> Microdeformação e tamanho médio do cristalito por Scherrer e Williamson-Hall para amostras calcinadas por 30 min.	<b>60</b>
<b>Tabela 6.8.</b> Microdeformação e tamanho médio do cristalito por Scherrer e Williamson-Hall para amostras com NaOH calcinadas por 30 min.	<b>61</b>
<b>Tabela 6.9.</b> Microdeformação e tamanho médio do cristalito por Scherrer e Williamson-Hall para amostras calcinadas por 1h.	<b>62</b>
<b>Tabela 6.10.</b> Microdeformação e tamanho médio do cristalito por Scherrer e Williamson-Hall para amostras com NaOH calcinadas por 1h.	<b>62</b>

<b>Tabela 6.11.</b> Microdeformação e tamanho médio do cristalito por Scherrer e Williamson-Hall para amostras variando o tempo (350°C).	<b>63</b>
<b>Tabela 6.12.</b> Microdeformação e tamanho médio do cristalito por Scherrer e Williamson-Hall para amostras com NaOH variando o tempo (350°C).	<b>63</b>
<b>Tabela A.1.</b> Seqüência dos parâmetros refinados.	<b>73</b>
<b>Tabela A.2.</b> Fatores de confiança e parâmetros de rede para as amostras de cloreto calcinadas por 30 min.	<b>74</b>
<b>Tabela A.3.</b> Fatores de confiança e parâmetros de rede para as amostras de cloreto com NaOH calcinadas por 30 min.	<b>74</b>
<b>Tabela A.4.</b> Fatores de confiança e parâmetros de rede para as amostras de cloreto calcinadas por 1h.	<b>74</b>
<b>Tabela A.5.</b> Fatores de confiança e parâmetros de rede para as amostras de cloreto com NaOH calcinadas por 1h.	<b>75</b>
<b>Tabela A.6.</b> Fatores de confiança e parâmetros de rede para as amostras de cloreto calcinadas a 350°C em diferentes tempos.	<b>75</b>
<b>Tabela A.7.</b> Fatores de confiança e parâmetros de rede para as amostras de cloreto com NaOH calcinadas a 350°C em diferentes tempos.	<b>75</b>

## LISTA DE SÍMBOLOS E CONSTANTES

$\lambda$ : comprimento de onda dos raios-X utilizados ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ )

$d = d_{hkl}$ : distância entre os planos da família de plano  $\{hkl\}$

$\theta$ : ângulo de Bragg

$n$ : número inteiro de comprimento de onda

$\vec{S}_0$ : vetor unitário da onda incidente

$\vec{S}$ : vetor unitário na direção do feixe difratado

$\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  e  $\vec{c}$ : vetor de espaçamento atômico

$h$ ,  $k$  e  $l$ : índices de Miller

$\vec{H}_{hkl}$ : vetor da rede recíproca

$a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ : parâmetros de rede

$x$ ,  $y$  e  $z$ : posições atômicas

$w_i$ : peso para cada ponto na medida

$I_{i(\text{obs})}$ : intensidade observada para cada ponto

$I_{i(\text{calc})}$ : intensidade calculada para cada ponto

$\beta$ : largura à meia altura do pico de difração (FWHM)

$L$ : tamanho do cristalito

$k$ : coeficiente de forma do ponto da rede recíproca

$\beta_{\text{exp}}$ : largura experimental

$\beta_{\text{inst}}$ : largura instrumental extraída de uma amostra padrão de  $\text{LaB}_6$

$D$ : tamanho médio do cristalito

$\varepsilon$ : microdeformação

$U$ ,  $V$  e  $W$ : parâmetros refinados para o cálculo da FWHM (funções perfil)

$B$ : parâmetro térmico

$S_0$ : fator de ocupação

$NA$  e  $NB$ : parâmetros refinados para o cálculo do valor percentual que estão contribuindo para o perfil do pico (funções Gaussiana e Lorentziana)

# Capítulo 01

## Introdução

Devidos aos recentes avanços tecnológicos, novos conceitos foram incorporados ao nosso vocabulário cotidiano, mas ainda há certa dificuldade na compreensão dessas idéias devido à falta de familiaridade com os termos que utilizam o conceito da palavra nano.

Nano é um prefixo grego, que significa “anão”, utilizado para designar um bilionésimo. Assim, um nanômetro (símbolo 1nm) corresponde a um bilionésimo de metro, sendo, portanto, a organização de matéria átomo por átomo, molécula por molécula. Em termos de comparação a cadeia de Ácido Desoxirribonucléico (DNA) mede cerca de 10 nanômetros enquanto a espessura de uma folha comum de papel A4 mede cerca de 27000 nanômetros.

Assim, por definição tem-se que a nanociência e a nanotecnologia se referem respectivamente, ao estudo e à aplicação tecnológica de objetos e dispositivos que tenham ao menos uma de suas dimensões físicas na ordem de algumas dezenas de nanômetros.

### 1.1. Nanociência e Nanotecnologia

A evolução no estudo de materiais em escala nanométrica tem levado muitos cientistas a revolucionar as áreas de química e fármacos, medicina e saúde, materiais e fabricação, ambiente e energia, biotecnologia, agricultura, eletrônica, computação e tecnologia da informação. Entretanto, o interesse nessa escala tem seu marco inicial associada à palestra proferida pelo físico americano Richard

Feynman intitulada “There’s plenty of room at the bottom” (“Há muito espaço lá embaixo”) onde ele anunciava ser possível compactar, na cabeça de um alfinete, todos os 24 volumes da Enciclopédia Britânica, sugerindo que o homem um dia conseguiria manipular objetos de dimensões atômicas e assim construir estruturas de tamanho bastante reduzido segundo seu livre arbítrio (Feynman, 1960).

Embora a pesquisa e aplicação dessa tecnologia sejam bastante recentes, podemos afirmar que ela está na natureza há milhões de anos e mesmo sem o entendimento do processo o homem já a utilizava há milênios. Um exemplo é a tinta nanquim, desenvolvida pelos chineses há mais de dois mil anos, constituída de nanopartículas de carvão suspensas em uma solução aquosa utilizando como estabilizante a goma arábica (um tipo de cola) que impedia o agregamento e a deposição das nanopartículas. Da mesma forma, as brilhantes cores dos vitrais das igrejas medievais são o resultado das diferentes formas de absorção de luz por partículas coloidais de ouro de tamanhos distintos. Além dos muitos exemplos de nanosistemas biológicos que podem ser identificados na natureza, é também extensa a lista de nanodispositivos empiricamente fabricados pelo homem desde os primórdios da civilização.

Para uma melhor visualização, a figura (1.1) mostra uma escala nanométrica. O comprimento da escala no topo varia de 1m a  $10^{-10}$ m e na parte inferior varia de 100nm a 1nm. Para termos de comparação, a Terra é cerca de 100 milhões de vezes maior que uma bola de futebol (aproximadamente 22 cm de diâmetro) que por sua vez é 100 milhões de vezes, maior que a molécula de carbono 60 ( $C_{60}$ ) conhecida como “buckyball” (aproximadamente 0,7 nm).

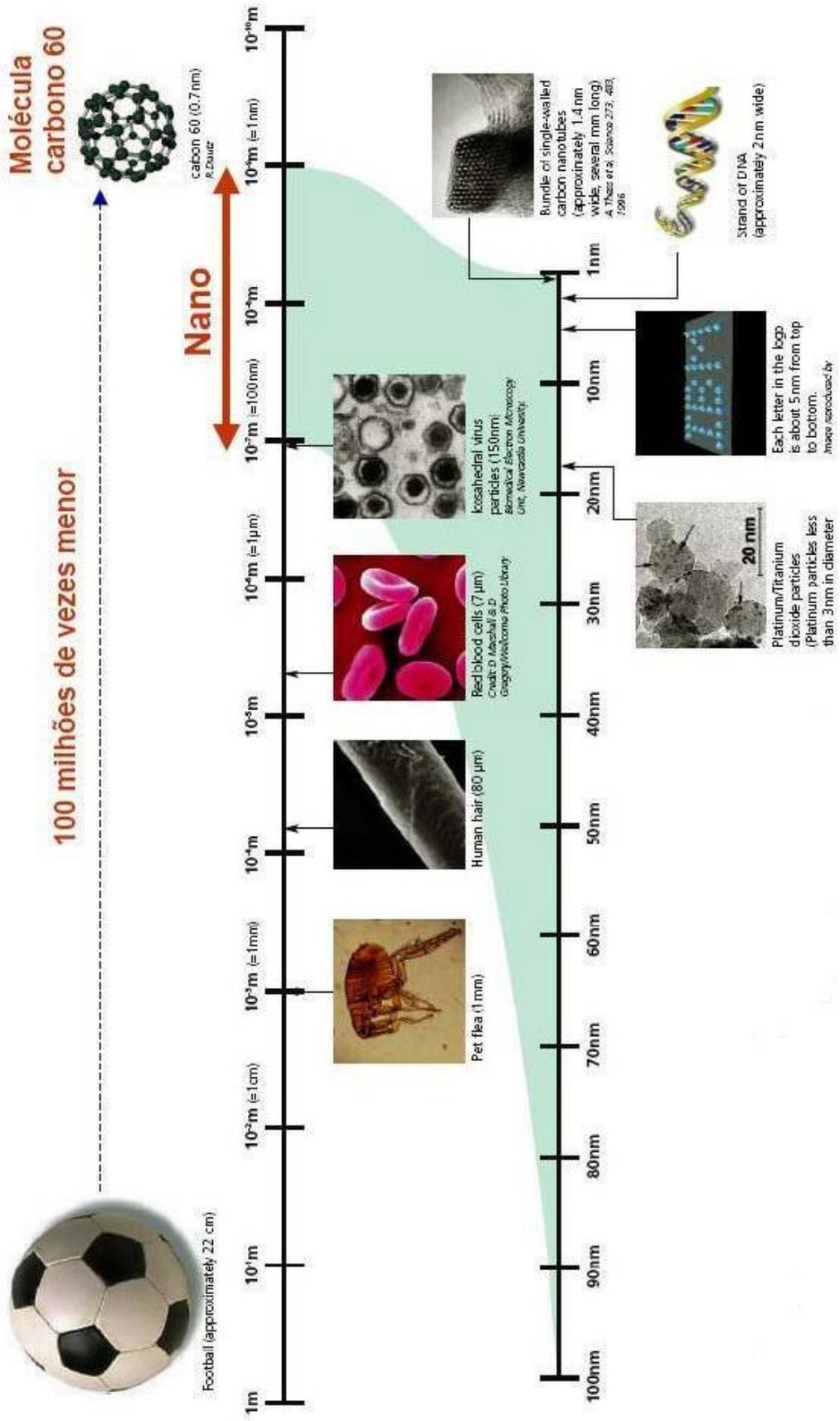


Figura 1.1. Escala nanométrica. (Pacheco, 2006)

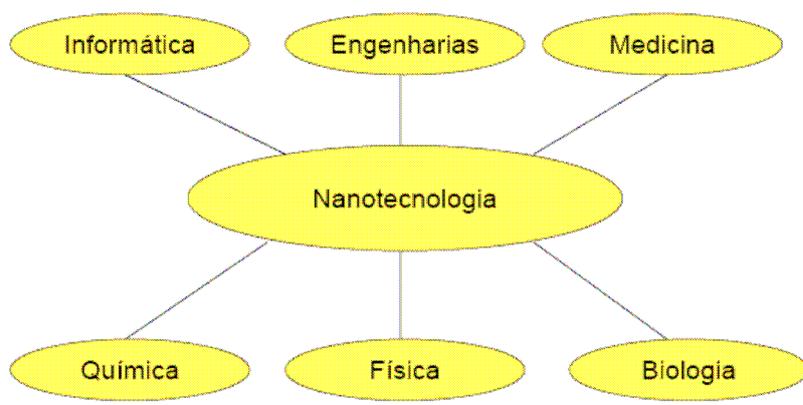
Muito embora os conceitos das ciências básicas já estejam bastante consolidados nessa nanoescala nem a química quântica nem as leis clássicas da física podem dar suporte, pois a primeira lida com o estudo de átomos e/ou moléculas cujas dimensões são geralmente menores que um nanômetro, enquanto a física da matéria condensada lida com sólidos de infinitas ligações entre átomos e/ou moléculas de dimensões maiores que 100nm. Nesses nanomateriais, onde há uma forte ligação química, o deslocamento da valência de elétrons pode ser extensivo e pode variar de acordo com o tamanho do sistema. Esses efeitos acoplados com as mudanças estruturais possuem diferentes propriedades químicas e físicas, dependendo do tamanho de suas partículas, como por exemplo: propriedades óticas, magnéticas, ponto de fusão, calor específico, etc. (Klabunde, 2001).

Se considerarmos a tabela periódica de elementos e as variações das diversas propriedades desses novos materiais, teremos uma grande variedade de materiais de tamanho de partículas diferentes através da combinação de dois, três ou mais elementos, obtendo desta forma infinitas possibilidades de arranjos. Então, as milhares de substâncias que são sólidas em condições normais de temperatura e pressão podem ser divididas em metais, cerâmicos, semicondutores, compósitos e polímeros. E estes ainda podem ser divididas em biomateriais, materiais catalíticos, vidros, revestimentos, células solares, materiais magnéticos e eletrônicos, entre outros.

Por esse motivo percebe-se que esse novo campo de materiais nanofísicos é uma área de pesquisa interdisciplinar, figura (1.2), pois dentro dos campos da química e da física do estado sólido estão disciplinas como eletrônica, astronomia, matemática e engenharia.

Em suma, o objetivo da nanotecnologia é criar, caracterizar, produzir e aplicar estruturas, dispositivos e sistemas, controlando a forma e o tamanho na escala nanométrica, tornando crescente a capacidade da tecnologia moderna de ver e manipular átomos e moléculas. Construindo produtos mais eficientes com incontáveis aplicações. Aplicando no desenvolvimento de medicamentos, tratamento

de água, tecnologias de informação e telecomunicações e materiais mais leves e resistentes.



**Figura 1.2.** Interdisciplinaridade da nanotecnologia. (Pacheco, 2006)

## 1.2. Objetivos

- Obtenção de nanopartículas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , pelo método sol-gel protéico, utilizando cloreto de cromo;
- Estudar o tamanho da partícula por Scherrer e Williamson-Hall, a microdeformação e a homogeneidade das partículas em função dos seguintes parâmetros:
  - Tempo de calcinação;
  - Temperatura de calcinação;
  - Adição de hidróxido de sódio (NaOH).

### 1.3. Justificativa

O presente trabalho envolve a aplicação de conhecimentos de distintas áreas. Embora já tenha sido desenvolvida na graduação (Projeto CNPq) a síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de cromo (material estudado) vale ressaltar que naquela ocasião o óxido foi obtido com outra marca de gelatina (Royal) e utilizando um sal de cromo ( $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) como precursor.

Com esse estudo espera-se chegar a uma rota mais eficiente e com menos perdas, tanto de reagente como de produtos. Desta forma, a pesquisa se justifica pelo seu intrínseco caráter acadêmico e estratégico.

# Capítulo 02

## O Óxido de Cromo

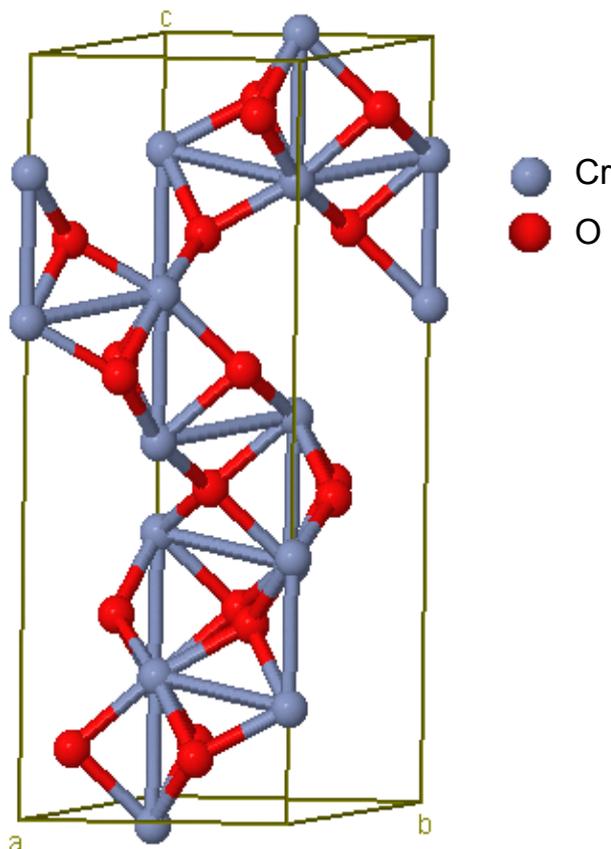
Os óxidos de cromo possuem várias relações estequiométricas que dependem do seu estado de oxidação que varia entre 2+ a 6+, mas apenas o trivalente (3+) e o hexavalente (6+) são comumente encontrados, pois o estado 2+ oxida rapidamente para 3+, e os estados 4+ e 5+ são encontrados apenas como intermediários na conversão entre os estados 3+ e 6+. Outras formas ainda podem ser encontradas na forma não-estequiométrica variando apenas a quantidade de oxigênio. Embora o íon trivalente seja muito estável em soluções ácidas, é facilmente oxidado ao hexavalente quando em soluções alcalinas. (Lee, 2000)

O óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), principal abordagem desse trabalho, é um sólido verde usado como pigmento e possui composição elementar de 68,43% de cromo e 31,57% de oxigênio e possui peso molecular de 151,99 g/mol. Sua densidade é 5,22 g/cm<sup>3</sup> e a distribuição eletrônica dos elementos é [Ar] 3d<sup>5</sup> 4s<sup>1</sup> para o átomo de cromo e [He] 2s<sup>2</sup> 2p<sup>4</sup> para o átomo de oxigênio. (Masterton, 1990)

Aliado a essas características, as inúmeras aplicações do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  são devido ao fato de ser um importante material refratário devido ao alto ponto de fusão e ebulição, 2330°C e 3000°C, respectivamente (Patnaik, 2003).

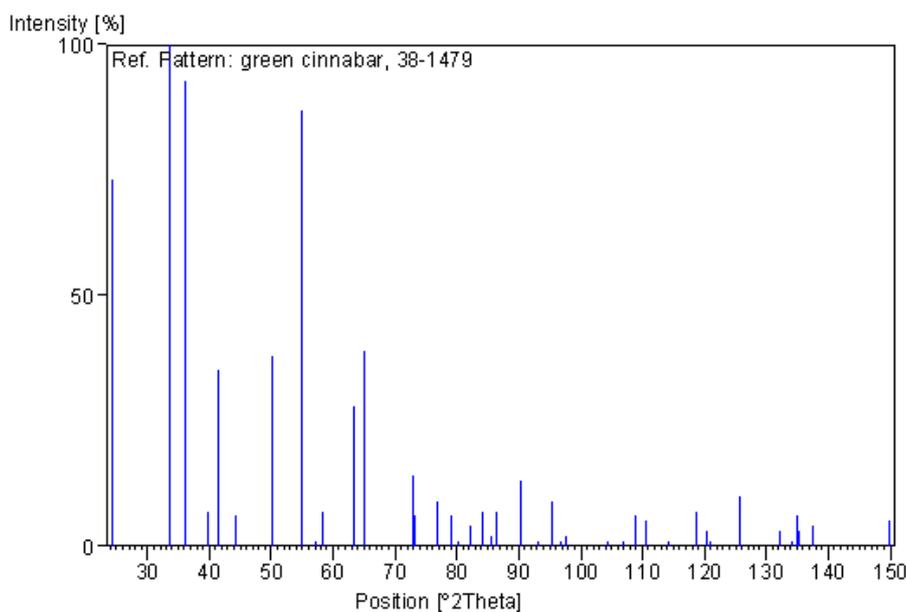
## 2.1. Estrutura do $\text{Cr}_2\text{O}_3$

Sua estrutura apresenta um sistema cristalino romboédrico com base hexagonal, conforme mostra a figura (2.1), pertence ao grupo espacial R-3C e possui os seguintes parâmetros de rede:  $a = b = 4,9607 \text{ \AA}$ ;  $c = 13,5990 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ;  $\gamma = 120^\circ$ . (Newnham, 1962; ICSD, 2006)



**Figura 2.1.** Estrutura romboédrica do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . (Newnham, 1962)

A figura (2.2) mostra o padrão de difração para o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (referência JCPDS 38-1479), retirada do programa X'Pert HighScore (PHILIPS ANALYTICAL B.V., 2001) e do programa PCPDFWIN 2000. Desse programa foram retirados também os valores do volume da célula unitária e da densidade, sendo, respectivamente,  $289,49 \text{ cm}^3$  e  $5,23 \text{ g/cm}^3$ .



**Figura 2.2.** Posição e intensidade relativa dos picos do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

## 2.2. Aplicações do $\text{Cr}_2\text{O}_3$

Além das aplicações já conhecidas como resistência ao desgaste (Kitsunai et al., 1991; Pawlowski, 1991) e proteção térmica (Berdahl, 1995; Hua, 1992) o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  possui ainda uma grande variedade de aplicações dependendo do tamanho das nanopartículas. Pós com partículas de aproximadamente 200nm são preferidas para fabricação de pigmentos verdes (Balachandran et al., 1995), pois além da facilidade de uso e uma ótima relação custo-benefício, possui opacidade elevada, alto poder de cobertura e baixa absorção de óleo. Já partículas com tamanho menor que 50nm podem ser usadas como corantes transparentes e partículas ainda menores são necessárias para melhorar as propriedades de sinterização.

Estudos mais recentes mostram que o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  também pode ser usado em reações catalíticas de CO (El-Shobaky et al, 1999),  $\text{H}_2\text{S}$  (Uhm et al, 1999), oxidação de  $\text{SO}_2$ , desidratação e deshidrogenação do álcool, síntese de metanol, quebra das duplas ligações nas olefinas, polimerização do etileno e síntese catalítica alternativa de clorofluorcarbono (CFC) (York et al., 1999).

### 2.3. Métodos de Obtenção do $\text{Cr}_2\text{O}_3$

O  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pode ser obtido de forma natural ou sintética. Independente da forma de obtenção é possível fazer uma comparação geral, conforme mostra a Tabela (2.1).

**Tabela 2.1.** Comparativo entre os óxidos naturais e sintéticos.

<b>Natural</b>	<b>Sintético</b>
Minério processado	Processo químico
Alto consumo do produto	Baixo consumo do produto
Alto teor de impurezas	Baixo teor de impurezas
Custo mais baixo	Custo mais alto
Baixa opacidade	Alta opacidade
Estável ao concreto e intempéries	Estável ao concreto e intempéries

Na sua forma natural ele é extraído do mineral Cromita (Chromite) que é um óxido duplo de ferro e cromo ( $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) contendo 3,1% de FeO e 67,9% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , com pequenas quantidades de magnésio, podendo apresentar uma composição variável e ainda a substituição de FeO por MgO. É um óxido mineral pertencente ao grupo dos espinélios.

A cromita é um cristal infusível, de coloração pardo a negro, ver figura (2.3), brilho submetálico, hábito octaédrico, maciço a granular, estrutura cristalina isométrico, cúbico ou monométrico, traço castanho escuro, clivagem ausente, fratura concoidal, com dureza 5,5, e massa específica 4,5 – 4,8. (Wikipédia, 2006)

A cromita é encontrada nos peridotitos e em outras rochas ultramáficas intrusivas e, também, encontrado em rochas metamórficas tais como as serpentinitos. Depósitos de minério de cromita se formam enquanto o magma recente se diferencia. Está geralmente associado com olivina, magnetita, serpentina, e coríndon (Dana e Hurlbut, 1969).



**Figura 2.3.** Mineral Cromita. (Wikipédia, 2006)

A cromita é o principal mineral do cromo. Utilizado na fabricação de material refratário, vidro, cimento, e na obtenção de cromo metálico.

Em 2003 a produção brasileira foi de 405 mil toneladas contendo 161 mil toneladas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Os principais depósitos são encontrados na Rússia, África do Sul, Turquia, Filipinas e Cuba. Nos Estados Unidos pode ser encontrado na Carolina do Norte, Montana, Maryland, Oregon, Texas, Califórnia e Wyoming.

Na sua forma sintética, o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pode ser obtido através de vários métodos, dos quais alguns serão descritos em seguida.

Demchak e Matijević (1969) reportam a preparação de partículas esféricas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  com tamanho aproximado de  $0,3\mu\text{m}$  através da hidrólise forçada de soluções diluídas de sulfato de cromo e potássio ( $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2$ ) com temperaturas de  $60^\circ\text{C}$  a  $90^\circ\text{C}$  por um período que variou de 18h a vários dias.

Balachandran et al. (1995) produziram nanopartículas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pelo método de condensação de gás, onde o cromo (Cr) puro foi evaporado em uma atmosfera de hélio (He) de alta pureza a 670 Pa em uma câmara de síntese. Os átomos de Cr evaporados colidiam com os átomos de He que os transportavam à uma superfície coletora resfriada a nitrogênio líquido. O Cr era convertido em  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  através da adição de oxigênio na câmara de síntese. Foi obtido um tamanho médio de 10 nm.

Tsuzuki e McCormick (2000) obtiveram  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pelo processo mecanoquímico. Inicialmente dicromato de sódio ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) e cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ) foram secos a  $150^\circ\text{C}$  durante a noite anterior ao processo, onde

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaCl}$  foram utilizados como diluentes inertes e adicionados ao pó de enxofre (S) e  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . A mistura foi selada em um recipiente de aço endurecido com as bolas do mesmo material de diâmetro 12,7 mm, sob ar atmosférico de alta pureza. O tratamento térmico do pó foi feito em um tubo de sílica em alto vácuo por 1h. O sal foi retirado da amostra através de lavagem com água deionizada utilizando um banho ultra-sônico e uma centrífuga. Após a lavagem o pó foi seco num forno a  $60^\circ\text{C}$  por várias horas. O óxido obtido tinha tamanho de partículas variando de 100 a 500 nm e os autores atribuem o grande tamanho às altas temperaturas induzidas pelo processo de combustão durante a moagem.

Pradier et al. (2000) produziram o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  através de decomposição do hidroxietoacetato de cromo (III),  $\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_7(\text{OH})_2$ , a  $550^\circ\text{C}$ . A deposição de cromo nos suportes pré-calcinados a  $550^\circ\text{C}$  foi feita por spray. Os suportes foram secos ao ar na temperatura ambiente por 18h, depois a  $120^\circ\text{C}$  por 3h e calcinados a  $550^\circ\text{C}$  por 2h.

Zhong et al (2001) depositaram óxido de cromo através da deposição de solução induzida a laser utilizando  $\text{CrCl}_2$  e  $\text{Cr}(\text{CO}_3)_6$  dissolvidos em solução contendo várias misturas de metanol, ciclohexano, tetrahidrofurano (THF) e dietileter. O tempo de deposição variou de 0,5 a 24 horas e o tamanho das partículas, de 230 a 400 nm.

Ocaña (2001) obteve nanopartículas esféricas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  através da solução aquosa de nitrato de cromo (III) nonahidratado ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ ) na presença de sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), uréia e polyvinyl pyrrolidone (PVP) aquecidos a  $100^\circ\text{C}$  por 24h. Após esse processo as dispersões foram resfriadas em banho de água e centrifugadas a 18.000 rpm. Os precipitados obtidos foram lavados várias vezes em água duplamente destilada, filtradas e secas a temperatura ambiente. As amostras foram calcinadas por 1h a  $325^\circ\text{C}$  e  $500^\circ\text{C}$  em um forno pré-aquecido na temperatura desejada onde eram resfriados lentamente até a temperatura ambiente. O tamanho das partículas variou de 60 a 800 nm.

Bañobre-López et al. (2003) utilizaram nitrato de cromo nonahidratado ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ ) com um excesso de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) em relação ao valor estequiométrico para a formação de um gel precipitado de hidróxido de cromo  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . O gel foi filtrado e lavado várias vezes com água deionizada e seco a  $65^\circ\text{C}$  por 1 dia. Após esse processo as amostras foram calcinadas em temperaturas variando de 200 a  $1000^\circ\text{C}$  por 3h. O tamanho das partículas variou de 20 a 200nm.

Makhlouf (2004) produziu partículas com um tamanho próximo de 15nm através da precipitação, lavagem e centrifugação do hidróxido de cromo ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ). Após esses processos, amostra era seca ao ar numa temperatura de  $110^\circ\text{C}$  e em seguida calcinada por 12h numa temperatura de  $300^\circ\text{C}$ .

Kim et al. (2004) adicionaram uma solução aquosa de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) ao nitrato de cromo nonahidratado ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) sob agitação para produzir hidróxido de cromo hidratado,  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \times \text{H}_2\text{O}$ . Depois de 90 minutos a amostra foi colocada na centrífuga a 3.000 rpm por 20 minutos para separar o hidróxido de cromo. Durante o processo de lavagem foi feita uma nova centrifugação nas mesmas condições anteriores para um curto período de sedimentação. Finalmente, o hidróxido foi convertido em óxido de cromo através da calcinação a  $500$ ,  $700$  e  $900^\circ\text{C}$  por 2h. A distribuição do tamanho das partículas variou de 50 a 250 nm.

Rotter et al. (2004) produziram  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  através da adição do hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) ao nitrato de cromo nonahidratado ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) em temperatura ambiente. O precipitado formado foi filtrado, lavado com água tri-distilada. A amostra foi seca a  $100^\circ\text{C}$  por 16h e desidratada no vácuo (85 mbar) por 16h a  $320^\circ\text{C}$ . Outra amostra foi produzida pela decomposição térmica do nitrato de cromo a  $500^\circ\text{C}$  no vácuo (85 mbar) por 16h.

Medeiros (2004) produziu nanopartículas de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), com tamanho médio de 15 a 60nm, pela dissolução do sulfato duplo de cromo e potássio dodecahidratado ( $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) em gelatina, dissolvida anteriormente em água. O gel formado foi posto para secar a  $90^\circ\text{C}$  por alguns dias e depois calcinado em temperaturas que variaram de  $500 - 800^\circ\text{C}$ .

# Capítulo 03

## O Processo Sol-gel

Neste capítulo é apresentada uma breve introdução sobre o processo de síntese das nanopartículas obtidas neste trabalho. Inicialmente, um breve histórico do processo, sua divisão e algumas informações sobre a estrutura e composição da gelatina, além de apresentar algumas informações relevantes sobre estudos envolvendo a gelatina.

### 3.1. Histórico

Há mais de 4.000 mil anos o processo de produção de vidros e cerâmicas é realizado através do processo de fusão de matérias-primas naturais. Com o passar do tempo, essa técnica foi sendo refinada levando à produção de materiais sintéticos de alta pureza.

O interesse pelo processo sol-gel para a produção de vidros e materiais cerâmicos teve início por volta da metade do século XIX com os estudos de Ebelmen e Graham sobre géis a base de sílica.

Ebelmen (1846) observou que um composto preparado a partir do  $\text{SiCl}_4$  e álcool, o tetraetilortossilicato ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ), quando exposto à atmosfera lentamente se convertia em um gel vítreo embebido em uma fase líquida independente e verificou que isso ocorria devido a reação de hidrólise provocada pela existência de água no ar. Mas devido à existência de fraturas no material e ao longo tempo de secagem (cerca de um ano ou mais) apenas os químicos se interessaram pelo processo.

Graham (1864) mostrou que a água presente nos géis de sílica poderia ser trocada por solventes orgânicos e segundo sua teoria o gel era constituído de uma rede rígida sólida com poros comunicantes.

Entretanto o interesse pelo processo chegou ao auge apenas depois da Segunda Guerra Mundial com sua utilização para a produção de pastilhas nucleares com o objetivo de se eliminar ao máximo os espaços vazios dentro dos materiais.

Embora a técnica tenha sido descoberta em 1846, somente depois de um século, por volta de 1939, começou a ser explorada em escala industrial pela Scott Glass.

### **3.2. O Método Pechini**

É um método de polimerização de orgânicos "in situ", que nada mais é que um processo combinado de formação de complexo-metal (organo-metálico) e polimerização de orgânicos. A idéia básica do método é reduzir as individualidades dos diferentes íons metálicos, que podem ser obtidos cercado o complexo-metal, que é estável, com o crescimento de redes poliméricas. A imobilização do complexo-metal em tal rede rígida de polímero orgânico pode reduzir a segregação do metal particular, desta maneira assegurando a homogeneidade composicional. (Pechini, 1967)

Este método é de fundamental importância para a síntese de óxidos multicomponentes com composições complexas e tem sido utilizado com sucesso na obtenção de pós de diversos óxidos policatiônicos e também na obtenção de filmes finos.

No entanto, a busca incessante por rotas menos agressivas e mais econômicas tem levado aos processamentos em meios aquosos ou processamentos de baixa energia. Esse conceito, derivado da "soft chemistry" enfatiza a síntese de baixa energia para a obtenção de inúmeros compostos, tais como materiais óxidos supercondutores, fotocatalisadores, entre outros.

Essas rotas de síntese são baseadas em soluções aquosas e têm se mostrado como uma alternativa promissora por não serem agressivas ao ambiente e consumirem muito menos energia em comparação às técnicas convencionais como as de reação do estado sólido ou reações em gás/vácuo.

### **3.3. O Processo Sol-gel**

O processo sol-gel é uma metodologia usada na preparação de diversos materiais, como por exemplo, vidros, pós-cerâmicos, peças cerâmicas densas ou maciças, filmes finos, recobrimentos e compósitos. É um método eficaz, pois facilita o controle estequiométrico, da porosidade, da estrutura cristalina e até o tamanho das partículas. Por isso os materiais obtidos por esse método possuem alta pureza, homogeneidade e temperaturas de processamento inferiores quando comparadas com aqueles formados por métodos tradicionais. Esses fatores são importantes, pois influenciam as diversas propriedades óticas, mecânicas, magnéticas e catalíticas do produto final (Sol-gel chemistry, 2006).

Esse processo baseia-se na polimerização inorgânica, que nada mais é do que uma transição da solução em forma coloidal, “sol”, para um estado semi-sólido rico em líquido, “gel” (Brinker, 1990).

Existem várias formas de preparação e recentemente pesquisadores o dividiram em dois métodos. São eles o sol-gel convencional e o protéico, este último utilizado nesse trabalho.

#### **3.3.1. O Método Sol-gel convencional**

Existem duas rotinas de preparação. Uma utiliza soluções aquosas e outra, mais utilizada, tem como precursor um composto organo-metálico hidrolisável, chamado de alcóxidos metálicos, que é o resultado da reação de um haleto metálico com um determinado álcool. Entretanto, apesar de eficiente, o método possui algumas desvantagens, pois além do alto custo de seus reagentes sua preparação é limitada pela solubilidade dos álcoois, inviabilizando o processo em larga escala.

### 3.3.2. O Método Sol-gel protéico

Esse método, utilizado nesse trabalho, tem se mostrado uma alternativa eficiente e de baixo custo. Apesar disso, por ser um processo pouco difundido existem poucos trabalhos nessa área, embora os resultados já existentes sejam bastante promissores. Da idéia de usar água de coco (Macedo, 2002; Meneses, 2003) como um precursor para obter um óxido metálico, utilizou-se gelatina comercial tendo em vista que existe proteína em sua composição. Seguindo esse mesmo procedimento, nanopartículas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (usando sulfatos) (Medeiros et al., 2004),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Menezes, 2006),  $\text{NiO}$  (Maia, 2005, Maia et al., 2006, Meneses et al., 2006, Meneses et al., 2007a, Meneses et al., 2007b),  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (Souza, 2005) foram obtidas por gelatina com um tamanho de partícula que variaram de 10 a 100nm.

#### 3.3.2.1. Gelatina

Segundo o fabricante GELITA<sup>®</sup>, a ciência moderna define a gelatina como sendo uma proteína purificada, de origem animal, isolada através de hidrólise parcial das proteínas do colágeno, encontradas naturalmente.

Em geral, a gelatina é fabricada a partir de matérias-primas que contêm alto teor de colágeno, que é a maior e principal proteína estrutural no tecido conjuntivo e tem importância vital para a maioria dos mamíferos, proveniente da pele suína e bovina e ossos de bovinos.

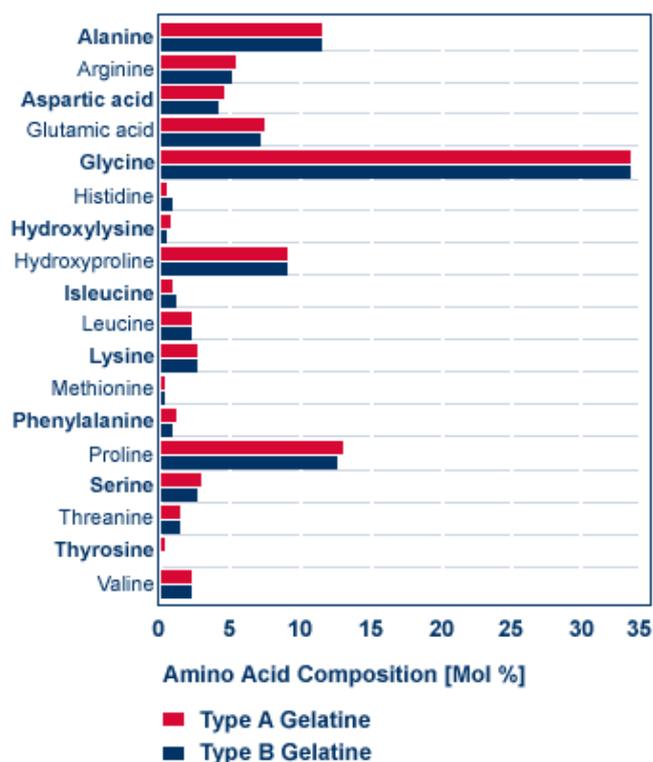
As peles são enviadas às fábricas processadoras de peles, onde são submetidas a lavagens intensivas com soluções alcalinas para a remoção dos pelos. Apenas a camada intermediária é utilizada para a produção de gelatina, enquanto a camada subcutânea é retirada e a camada superior é cortada e processada em couro.

Quanto aos ossos, o processo é complexo e começa com a partição do osso em pequenos pedaços. Depois ocorre a remoção de gordura e qualquer resíduo de carne ainda aderida ao osso, através de um processo combinado que utiliza água, calor e agitação. O osso é então seco, separado de acordo com o tamanho da

porção e desmineralizado, chegando à matéria-prima conhecida como osseína, que é o efetivo ponto de partida para a fabricação da gelatina.

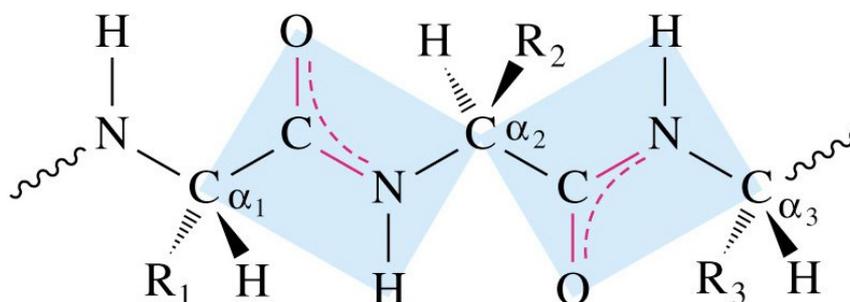
Depois da limpeza cuidadosa da matéria-prima, inicia-se o processo de preparação para a extração de gelatina, que varia de acordo com a fonte da matéria-prima envolvida. Há dois processos principais que podem ser empregados na fabricação de gelatina:

- Processo Ácido (para a fabricação de gelatina do Tipo A) onde a matéria-prima (principalmente a pele suína) é submetida a um processo de pré-tratamento de três dias. Este tratamento é realizado com ácido e prepara a matéria-prima para o processo subsequente de extração.
- Processo Alcalino (para a fabricação de gelatina do Tipo B) que se estende por um período de várias semanas e vai transformando lentamente a estrutura do colágeno. Este processo só pode ser aplicado quando a matéria-prima for osseína ou raspa bovina. O colágeno produzido desta maneira é solúvel em água quente.



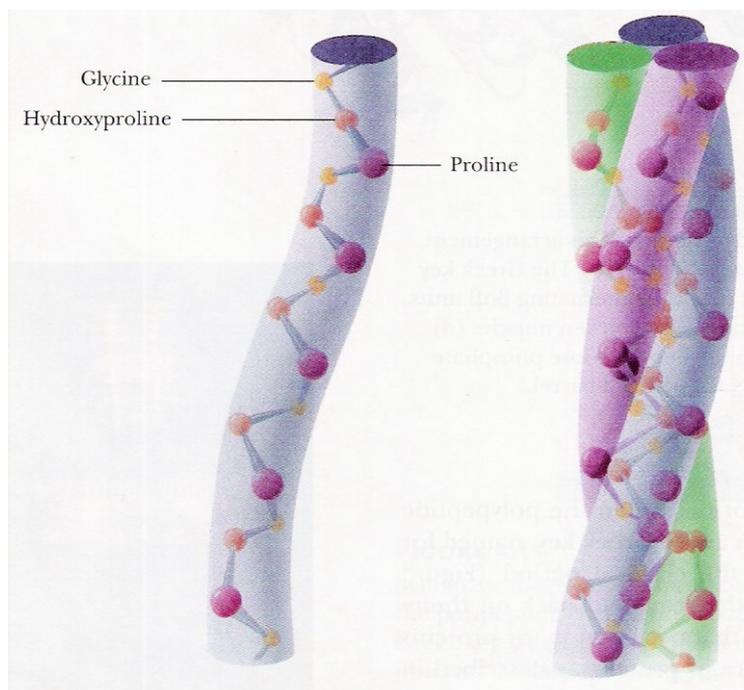
**Figura 3.1.** Concentração dos aminoácidos presentes na gelatina comestível. (GELITA<sup>®</sup>, 2006)

Após o pré-tratamento o colágeno ainda passa por outros processos como purificação, concentração, secagem, moagem e mistura até chegar ao estado final em que é conhecida (GELITA<sup>®</sup>, 2006).



**Figura 3.2.** Ligações peptídicas de uma proteína (caso geral). (Campbel, 1999)

O colágeno é uma proteína estrutural básica (escleroproteína) formada por uma cadeia de polipeptídeos que compreende aproximadamente 1.050 aminoácidos, conforme mostra a figura (3.2). Três destas cadeias formam um helicóide triplo e representa cerca de 33% do total de proteínas dos mamíferos. É um componente essencial dos tecidos e sistema esquelético (Lehninger, 1986; Conn e Stumpf, 1980).

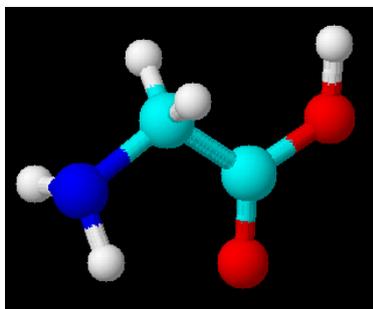


**Figura 3.3.** Estrutura polipeptídica do colágeno. (Campbel, 1999)

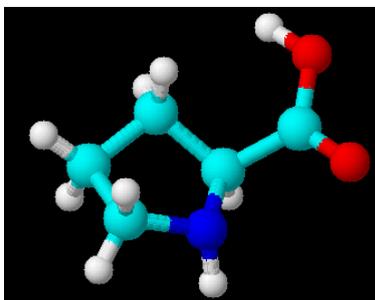
A superposição de vários helicóides tripos produz as fibras de colágeno que são estabilizadas por meio de ligações cruzadas que formam uma estrutura de rede tridimensional, figura (3.3). Esta estrutura é a responsável pela insolubilidade do colágeno, que através de uma hidrólise parcial bastante forte é transformado em colágeno solúvel, resultando ou em gelatina, ou em colágeno hidrolisado (Campbel, 1999).

A gelatina contém 18 aminoácidos. O organismo humano necessita de 10 dos chamados aminoácidos essenciais, que são consumidos através dos alimentos e a gelatina contém 9 destes aminoácidos essenciais em uma proteína alimentícia de fácil digestão e utilização. Pode ser considerada como um alimento puro e é composta por cerca de 84% de proteínas, 2% de sais minerais e água. É livre de carboidratos e gorduras, assim como de colesterol ou purinas. Também não contém qualquer tipo de aditivo em sua constituição.

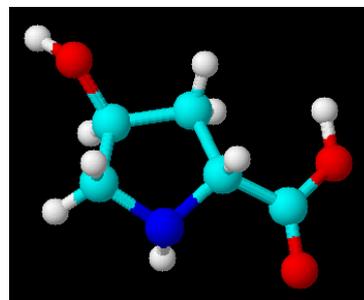
Um terço dos aminoácidos do colágeno, e conseqüentemente da gelatina, é formado por glicina (figura 3.3); outros 22% de prolina (figura 3.4) e hidroxiprolina (figura 3.5) e os restantes 45% são distribuídos por 17 aminoácidos diferentes. Uma característica especial da gelatina é o seu alto teor em aminoácidos básicos e ácidos. Dos aminoácidos ácidos (ácido glutâmico e ácido aspártico), cerca de um terço apresenta-se em forma de amida, como glutamina e asparagina. Dos aminoácidos que contêm enxofre (básicos), a metionina é o único presente, porém em pequena proporção. A cisteína está completamente ausente.



**Figura 3.4.** Estrutura molecular da glicina (Gly).



**Figura 3.5.** Estrutura molecular da prolina (Pro).



**Figura 3.6.** Estrutura molecular da hidroxiprolina (Hyp).

Nas estruturas mostradas acima, figuras (3.4), (3.5) e (3.6), os átomos de cor azul-clara representam os átomos de carbono, os de cor azul representam os átomos de nitrogênio, os de cor vermelha representam os átomos oxigênio e os de cor branca representam os átomos de hidrogênio.

A propriedade mais importante da gelatina é a capacidade de formar um gel físico termorreversível, a partir de soluções com amplos limites de concentração (maior que 1% peso/volume) quando resfriada abaixo de 40°C. Uma transição sol-gel ocorre com um progressivo aumento de viscosidade e elasticidade. Se a temperatura for aumentada, o gel “funde” tornando-se líquido novamente, diferentemente dos géis químicos que formam sistemas completamente irreversíveis.

Por esta razão, é um agente de ligação ideal e encontra usos nas mais variadas aplicações alimentícias, farmacêuticas como a produção de cápsulas medicinais e fotográficas, como revestimentos para filmes e papéis para impressão de alta qualidade.

# Capítulo 04

## Técnicas de Caracterização

Neste capítulo serão apresentados conceitos básicos da teoria de difração de raios-X, em materiais policristalinos, enfatizando a determinação dos parâmetros de rede, tamanho de partícula, microdeformação e quantificação de fases. Na seqüência, será feita uma breve introdução sobre outros métodos experimentais utilizados nesse trabalho.

### 4.1. Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X é, sem dúvida, uma das mais importantes descobertas científicas e um dos métodos mais utilizados para estudar a estrutura interna de materiais cristalinos por ser uma radiação com comprimento de onda da ordem do tamanho do espaçamento atômico numa estrutura cristalina, além de ser um ensaio não-destrutivo, isto é, não é necessário retirar uma amostra da estrutura ou peça para fazer a quantificação. Além disso, por ser uma técnica simples é possível construir um aparelho portátil para fazer medidas *in loco*.

#### 4.1.1. Histórico

Em 1895, na Universidade de Würzburg, ao proceder experiências com raios catódicos, Wilhelm Conrad Röntgen (1845 – 1923) descobriu e batizou os raios-X, além de fazer a primeira radiografia da história – a radiografia da mão de sua esposa em que se sobressaía, com nitidez, a sua parte esquelética.

Isto ocorreu quando Röntgen estudava o fenômeno da luminescência produzida por raios catódicos num tubo de Crookes. Este dispositivo foi envolvido por uma caixa de papelão negro e guardado numa câmara escura. Próximo à caixa, havia um pedaço de papel recoberto de platinocianeto de bário.

Röntgen percebeu que quando fornecia corrente elétrica aos elétrons do tubo, este, emitia uma radiação que velava a chapa fotográfica. Intrigado, resolveu intercalar entre o dispositivo e o papel fotográfico, corpos opacos à luz visível. Desta forma obteve provas de que vários materiais opacos à luz diminuam, mas não eliminavam a emissão desta estranha irradiação induzida pelo raio de luz invisível, então desconhecido. Isto indicava que a energia atravessava facilmente os objetos e se comportava como a luz visível. Após exaustivas experiências com objetos inanimados, Röntgen resolveu pedir para sua esposa pôr a mão entre o dispositivo e o papel fotográfico. A foto revelou a estrutura óssea da mão humana. Por suas descobertas, Röntgen recebeu em 1901 o primeiro prêmio Nobel em física.

Na realidade, os raios-X são radiações eletromagnéticas da mesma natureza que as radiações que compõem a luz branca visível a olho humano. A produção de raios-X está associada à perda de energia de elétrons, porém a quantidade de energia necessária para produzir um “quantum” de raios-X é muito maior que aquela para produzir um “quantum” de luz visível. Por exemplo, diferenças de potencial de algumas centenas de volts produzem descargas em um gás com produção de luz visível, enquanto são necessárias algumas dezenas de quilovolts para produzir raios-X.

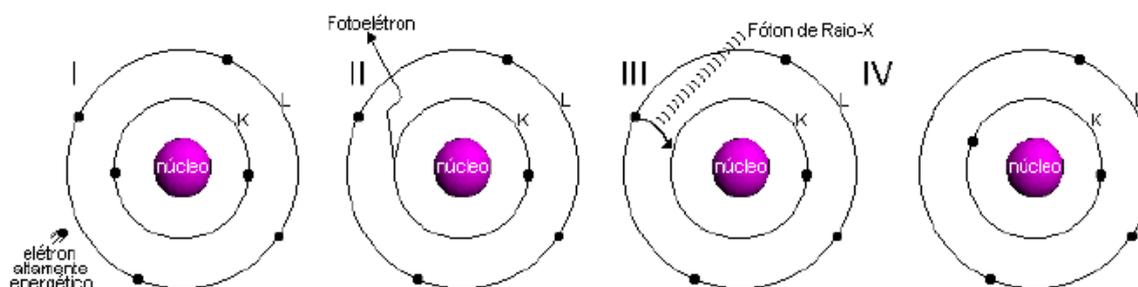
Conhecedor das propriedades das ondas eletromagnéticas e da provável organização atômica nos sólidos, Max von Laue, em 1912, na Universidade de Munique, concebeu que seria possível, identificar os materiais de estrutura cristalina utilizando a difração de raios-X. Sabia ele que um feixe de onda eletromagnética quando incide sobre um pequeno obstáculo (átomo) ou uma minúscula abertura (distância entre átomos), exibia em um detector, regiões claras e escuras. Esse fenômeno foi denominado de

difração. A teoria de Laue da difração de raios-X foi publicada em 1912, e ele ganhou o prêmio Nobel no mesmo ano.

Seguindo as expectativas de Laue, dois de seus alunos, Walter Friedrich e Paul Knipping realizaram as primeiras experiências de difração de raios-X utilizando uma estrutura cristalina como rede de difração tridimensional. Logo depois, Sir William Henry Bragg e seu filho Sir William Lawrence Bragg demonstraram a relação que passou a ser conhecida como lei de Bragg, fundamental para o estudo de estruturas cristalinas com o uso da difração de raios-X. Estes resultados permitiram a W. H. Bragg e W. L. Bragg, pai e filho, ganhar o prêmio Nobel em 1915 (Borges, 1996).

#### 4.1.2. A produção de raios-X

Os raios-x são produzidos em laboratórios basicamente de duas maneiras; usando um tubo de raios-x, onde elétrons com alta velocidade colidem com um alvo metálico e a partir dessa desaceleração há a produção dos raios-x, conforme mostra a figura (4.1), ou ainda, através de aceleradores *síncrotron*. Nesses grandes equipamentos, elétrons são acelerados a grandes velocidades, próximas à da luz, por campos magnéticos, e ao serem desacelerados, produzem raios-x em vários comprimentos de onda. Nesse trabalho, os raios-x utilizados foram produzidos em um tubo que usava o elemento cobre (Cu) como alvo metálico.



**Figura 4.1.** Produção de raios-X a nível atômico.

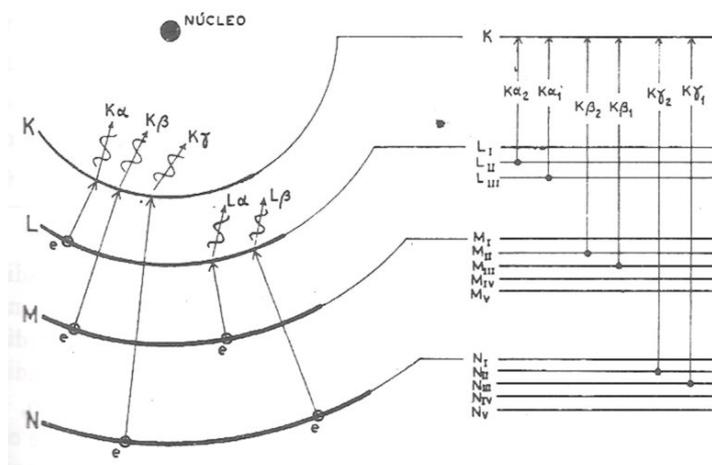
Os tubos convencionais de raios-x utilizados para este fim, devem conter essencialmente dois eletrodos, um ânodo (alvo metálico) e um cátodo (geralmente é um

filamento de tungstênio emitindo elétrons) e uma alta voltagem de aceleração que pode variar de 30 kV a 50 kV ou mais. O alvo metálico deve ser continuamente resfriado para não ser fundido, pois a maior parte da energia cinética dos elétrons que o atingem é transformada em calor.

Quando a energia do elétron que atinge o alvo é suficiente para arrancar um elétron da camada mais interna, outro elétron de um nível superior ocupa seu lugar. A energia envolvida nesta transição é da ordem de  $10^4$  eV e o comprimento de onda associado a essa energia, que é emitida na forma de radiação eletromagnética, é da ordem de  $10^{-10}$  m, e a essa radiação dá-se o nome de raios-x. A emissão de raios-x só é possível porque se produziu uma vacância em uma camada interna, já que pelo Princípio da Exclusão de Pauli é proibido uma transição de um nível de maior energia para um de menor energia completamente ocupado.

Existem várias linhas de emissão de raios-X, que são produzidas pelas diferentes transições eletrônicas, vejamos: quando um elétron da camada K é ejetado, outro elétron de uma camada mais externa (L, M, N, ...) poderá ocupar essa vacância produzindo uma série de linhas de emissão de raios-x designadas por  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ ,  $K_{\gamma}$ , ..., que são denominados de espectros característicos. Como é mais provável que ocorra transição de um elétron da camada L, a radiação mais intensa emitida será das linhas  $K_{\alpha}$ .

Supondo-se que um elétron ocupe a camada K procedente da camada L, que consiste de três níveis de energia I, II e III, ele só poderá ser um elétron do nível II ou III (pelas regras de seleção para as transições atômicas) produzindo as linhas  $K_{\alpha 1}$  e  $K_{\alpha 2}$ . Na figura (4.2) são mostrados os níveis atômicos de energia e as emissões de radiação referentes a cada transição.



**Figura 4.2.** Diagrama de transições de elétrons e correspondentes radiações características. (Borges, 1996)

Além da radiação característica são produzidos também raios-x provenientes da rápida desaceleração dos elétrons ao aproximarem-se dos núcleos atômicos do alvo. Essa radiação produzida é chamada de radiação branca (bremsstrahlung) e tem intensidade menor que a radiação característica (Cullity, 1959).

#### 4.1.3. A Lei de Bragg

Na figura (4.3) vemos uma estrutura disposta em planos cristalinos, cuja distância entre dois desses planos é ( $d_{hkl}$ ), ao incidir um feixe de raios X com um ângulo ( $\theta$ ) os feixes refletidos apresentarão o fenômeno da difração. A lei de Bragg pode facilmente ser derivada considerando as condições necessárias para fazer as fases dos feixes coincidirem, quando o ângulo de incidência iguala o ângulo de reflexão. Os raios do feixe incidente estão sempre em fase e paralelos até o ponto no qual o feixe superior "bate" na camada no átomo P. O segundo feixe continua até a seguinte camada onde ele é espalhado pelo átomo Q. O segundo feixe deve viajar a distância extra  $\overline{SQ} + \overline{QT}$  para que os dois feixes continuem adjacentes e paralelos.

Se a diferença entre os caminhos ópticos foi um número inteiro ( $n$ ) de comprimento de onda ( $\lambda$ ), haverá superposição construtiva (um feixe de raios-X será observado); caso contrário haverá superposição destrutiva. Isto pode ser escrito matematicamente da seguinte forma:

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} \quad (4.1)$$

Reconhecendo-se  $d_{hkl}$  como a hipotenusa do triângulo retângulo SQP, pode-se usar trigonometria para relacionar  $d$  e  $\theta$  à distância  $(\overline{SQ} + \overline{QT})$ . A distância  $\overline{SQ}$  é oposta  $\theta$ . Assim,

$$\overline{SQ} = d_{hkl} \text{sen} \theta \quad (4.2)$$

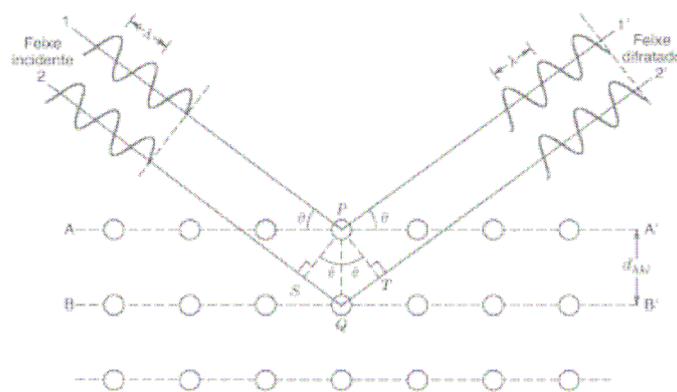
Como  $\overline{SQ} = \overline{QT}$ , equação (4.1) torna-se,

$$n\lambda = 2\overline{SQ} \quad (4.3)$$

Substituindo-se equação (4.2) na equação (4.3) temos,

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen} \theta \quad (4.4)$$

A equação (4.4) é a representação matemática da Lei de Bragg.



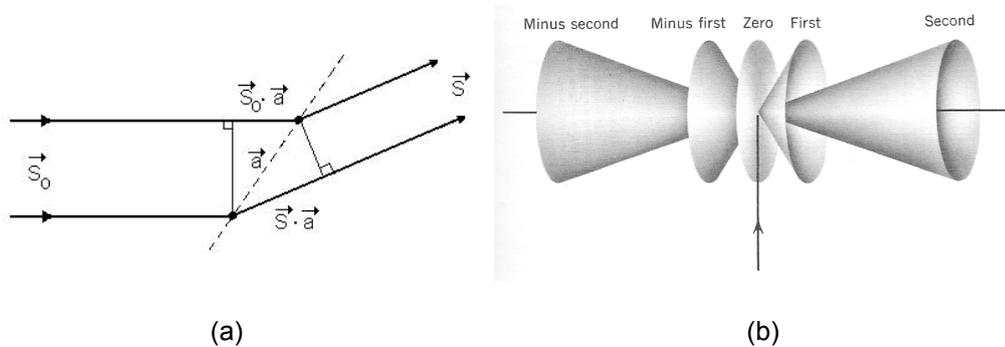
**Figura 4.3.** Difração de raios-X em planos atômicos.

#### 4.1.4. As Equações de Laue

Considera-se uma linha periódica de átomos espaçados de  $a$  e um feixe incidente de raios-X dado pelo vetor de onda incidente unitário  $\vec{S}_0$  e o feixe espalhado pela linha de átomos na direção do vetor unitário  $\vec{S}$ . A diferença de caminho dos dois feixes deve ser igual a um número inteiro de comprimento de onda como mostra a figura (4.4).

$$\vec{a} \cdot \vec{S} - \vec{a} \cdot \vec{S}_0 = \vec{a} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) = h\lambda \quad (4.5)$$

Onde:  $h$  é um número inteiro e  $\vec{a} \cdot \vec{S}_0$  e  $\vec{a} \cdot \vec{S}$  são os caminhos que o feixe de raios-x percorre.  $\vec{S}$ ,  $\vec{S}_0$  e  $\vec{a}$  não são, necessariamente, coplanares, pode-se imaginar que  $\vec{S}$  passa a formar um cone na linha atômica para uma direção do feixe incidente  $\vec{S}_0$  fixa, veja a figura (4.2). A figura (4.2b) mostra a mesma representação unidimensional quando o ângulo de incidência for  $90^\circ$  (Nuffield, 1966).



**Figura 4.4.** Representação da difração para uma rede unidimensional. (Nuffield, 1966)

Numa rede periódica, tendo três translações não coplanares  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  e  $\vec{c}$  tal que haja espalhamento em fase, as três condições são satisfeitas simultaneamente:

$$\vec{a} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) = h\lambda \quad (4.6)$$

$$\vec{b} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) = k\lambda \quad (4.7)$$

$$\vec{c} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) = l\lambda \quad (4.8)$$

Estas equações são chamadas de as três equações de Laue e podem ser relacionadas com a rede recíproca utilizando algumas propriedades da rede. Qualquer vetor da rede pode ser expressa em termos dos três eixos da rede.

$$\vec{R} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad (4.9)$$

onde h, k e l são chamados de índices de Miller. Eles podem assumir qualquer valor inteiro. Supondo que  $\vec{R}$  representa a diferença de  $\vec{S}$  e  $\vec{S}_0$  multiplicado por  $1/\lambda$ , então:

$$\vec{R} = \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda}. \quad (4.10)$$

Vale ressaltar também que:

$$\vec{R} = p\vec{a}^* + q\vec{b}^* + r\vec{c}^* \quad (4.11)$$

$$\vec{a} \cdot \vec{R} = \vec{a} \cdot (p\vec{a}^* + q\vec{b}^* + r\vec{c}^*) = p \quad (4.12)$$

$$\vec{b} \cdot \vec{R} = \vec{b} \cdot (p\vec{a}^* + q\vec{b}^* + r\vec{c}^*) = q \quad (4.13)$$

$$\vec{c} \cdot \vec{R} = \vec{c} \cdot (p\vec{a}^* + q\vec{b}^* + r\vec{c}^*) = r. \quad (4.14)$$

Pois

$$\vec{a} \cdot \vec{a}^* = \vec{b} \cdot \vec{b}^* = \vec{c} \cdot \vec{c}^* = 1, \quad (4.15)$$

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = \vec{a} \cdot \vec{c} = \vec{b} \cdot \vec{c} = 0. \quad (4.16)$$

Na figura (4.5) temos uma maneira esquemática de representar os vetores de onda incidente  $\vec{S}_0$  e espalhado  $\vec{S}$  e a origem da rede recíproca. Tal esquema é conhecido como esfera de Ewald ou esfera de reflexão.

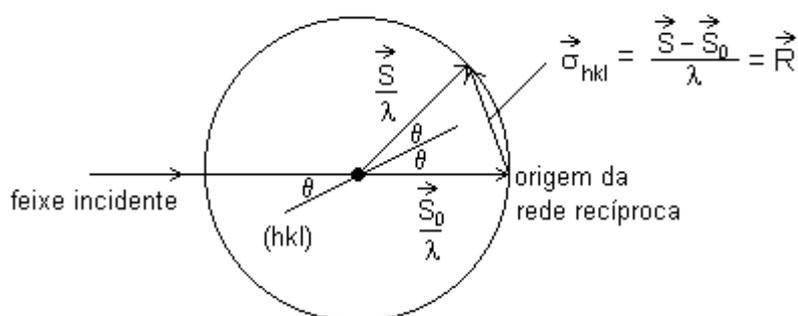


Figura 4.5. Esfera de Ewald.

#### 4.1.5. Esfera de Ewald

A esfera de reflexão é uma representação geométrica tridimensional criada pelo físico alemão P. P. Ewald com a intenção de facilitar a visualização das condições de difração.

Uma das vantagens da esfera de Ewald é que a partir dela é possível visualizar-se a Lei de Bragg com mais facilidade. Na Figura abaixo é mostrada a rede recíproca esquematicamente. O feixe incidente está representado pelo vetor  $\frac{\vec{S}_0}{\lambda}$ , que possui módulo  $\frac{1}{\lambda}$  pois o vetor  $\vec{S}_0$  é unitário, o mesmo ocorre para o vetor  $\vec{S}$ .

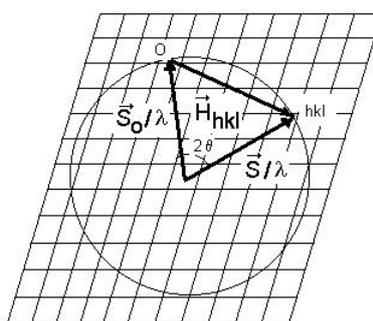


Figura 4.6. Representação bidimensional da esfera de reflexão no espaço recíproco.

O vetor incidente é tal que na sua extremidade localiza-se a origem da rede recíproca e o mesmo passa pela origem da esfera de Ewald. Cada ponto da rede recíproca  $hkl$  que caia sobre a esfera de Ewald representa um conjunto de planos  $hkl$  que

satisfaz a Lei de Bragg, ou seja, que satisfaz a condição de difração. A relação (4.13) entre os três vetores na figura (4.6) evidencia a Lei de Bragg. A direção do feixe difratado é dada pelo vetor  $\frac{\vec{S}}{\lambda}$  que passa pelo centro da esfera e termina no ponto hkl.

$$\vec{H}_{hkl} = \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda}. \quad (4.17)$$

Pela esfera de Ewald e utilizando um pouco de análise vetorial elementar é possível determinar-se a distância interplanar utilizada na Lei de Bragg. Tal expressão mostrada abaixo necessita que se saibam os comprimentos dos três eixos cristalinos e os ângulos entre eles (Culity, 1959).

$$d_{hkl} = \left(1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma\right)^{1/2} \\ \times \left\{ \frac{h^2 \sin^2 \alpha}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2 \sin^2 \gamma}{c^2} + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) \cdot \right. \\ \left. + \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{2lh}{ac} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) \right\}^{-1/2} \quad (4.18)$$

Para o caso de uma célula unitária romboédrica (que é o caso do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), onde  $a = b = 4,9607 \text{ \AA}$ ;  $c = 13,5990 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ;  $\gamma = 120^\circ$ , a equação (4.14) torna-se:

$$d_{hkl} = \left[ \frac{a^2 (1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)}{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)} \right]^{1/2}. \quad (4.19)$$

Como um exemplo meramente ilustrativo, pode-se calcular a distância interplanar da família de planos  $\{110\}$  presente na célula unitária romboédrica do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Logo,

$$d_{110} \cong 12,304 \text{ \AA}. \quad (4.20)$$

## 4.2. Refinamento Rietveld

O método de Rietveld é amplamente reconhecido na análise estrutural de quase todos os materiais cristalinos não disponíveis na forma de monocristais e nos últimos anos tem se firmado como uma ferramenta para a análise quantitativa de fases e tem sido extensivamente utilizado nas áreas de ciência dos materiais e geologia. Outro campo em que a aplicação do método de Rietveld vem crescendo é o de análise de tamanho de cristalito e micro-deformação por difração de raios-X.

Inicialmente o método foi aplicado por Rietveld (1967), daí o nome método Rietveld, na difração de nêutrons para determinar e refinar estruturas cristalinas. O próprio Rietveld sugeriu que o método poderia ser usado com dados de difração de raios-X. Essa adaptação foi feita anos depois pelos pesquisadores Young et al (1977). Em 1977 foram publicadas as primeiras aplicações usando dados de difração de raios-X.

Com o método podem-se refinar parâmetros de estruturas cristalinas, usando para isso, dados de difração de raios-X ou nêutrons. O refinamento de forma simplificada consiste no ajuste dos parâmetros estruturais de um determinado material cristalino a partir de um padrão de difração da amostra. O padrão de difração observado deve ser obtido num processo de varredura passo-a-passo com incremento  $2\theta$  constante.

Segundo Young (1993), o modelo estrutural adotado por Rietveld trabalha com parâmetros estruturais e instrumentais. Parâmetros estruturais são aqueles que compõem a estrutura cristalina: coordenadas (x, y, z) atômicas na célula unitária, vibração térmica, densidade ocupacional das posições atômicas, dimensões (a, b, c) da célula unitária e ângulos ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) entre os vetores. Os parâmetros instrumentais são parâmetros do perfil das reflexões (largura das reflexões, assimetria e forma), parâmetros globais que englobam o comprimento de onda ( $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ) e o zero da escala  $2\theta$ , parâmetros da intensidade (fator de escala responsável pelo ajuste da intensidade de todas as reflexões do padrão de difração calculado com o observado) e parâmetro de correção da orientação preferencial dos cristalitos da amostra. Esses parâmetros permitem calcular, através de um algoritmo, um padrão de difração modelo adequado à fase que se

pretende estudar, isso é feito variando os parâmetros de forma que a soma das diferenças entre a intensidade observada e a calculada, isso tudo ao quadrado atinja um valor mínimo. Este método precisa previamente dos dados da estrutura cristalina para toda a fase envolvida na mistura.

O procedimento de refinamento, desenvolvido por Rietveld e posteriormente chamado de Método Rietveld, está baseado na minimização da soma do quadrado da diferença entre a intensidade calculada e observada, também chamado de Método de Mínimos Quadrados, para cada ponto do padrão de difração do pó (Rietveld, 1967). Este método precisa previamente da estrutura cristalina para toda a fase envolvida na mistura. O erro residual é determinado por

$$R - WP = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (I_{i(\text{obs})} - I_{i(\text{calc})})^2}{\sum_i w_i (I_{i(\text{obs})})^2}}, \quad (4.21)$$

onde  $I_{i(\text{obs})}$  e  $I_{i(\text{calc})}$  são as intensidades observada e calculada para cada ponto, respectivamente, e  $w_i$  é o peso para cada medida.

Este método tem como objetivo ajustar os parâmetros de uma estrutura cristalina a partir de dados obtidos pela difratometria da amostra. Os parâmetros estruturais, tais como: posições atômicas, parâmetros térmicos (isotrópico e anisotrópico) e parâmetros instrumentais, deslocamento da amostra com relação ao plano do cristal e orientação preferencial, utilizando algumas funções perfis, que estão relacionadas ao cálculo da largura meia-altura do pico (FWHM). E essa largura está associada diretamente ao tamanho da partícula.

Existem também outras funções importantes no refinamento, tais como, a função background onde uma função polinomial se ajusta ao background do espectro da amostra e função de análise quantitativa de fases que indica a concentração de fases existentes no pó, entre outras.

Um fator muito importante também é a seqüência de parâmetros a serem refinados. A seqüência é dada na forma em refinar primeiros os parâmetros instrumentais e em seguida os estruturais.

A análise do tamanho de cristalito,  $L$ , foi feito nas amostras cristalinas usando a equação de Scherrer (Azároff, 1968),

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad , \quad (4.22)$$

onde  $k$  ( $k=1$ ) é o coeficiente de forma do ponto da rede recíproca,  $\lambda$  é o comprimento de onda ( $1,540\text{\AA}$ ),  $\beta$  é a largura do pico á meia altura (FWHM) e  $\theta$  é o ângulo de Bragg. O parâmetro  $\beta$  foi corrigido para a largura instrumental usando a seguinte equação:

$$\beta = \sqrt{\beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{inst}}^2} \quad , \quad (4.23)$$

onde  $\beta_{\text{exp}}$  é a largura experimental e  $\beta_{\text{inst}}$  é a largura instrumental extraída de uma amostra padrão de  $\text{LaB}_6$  (1989).

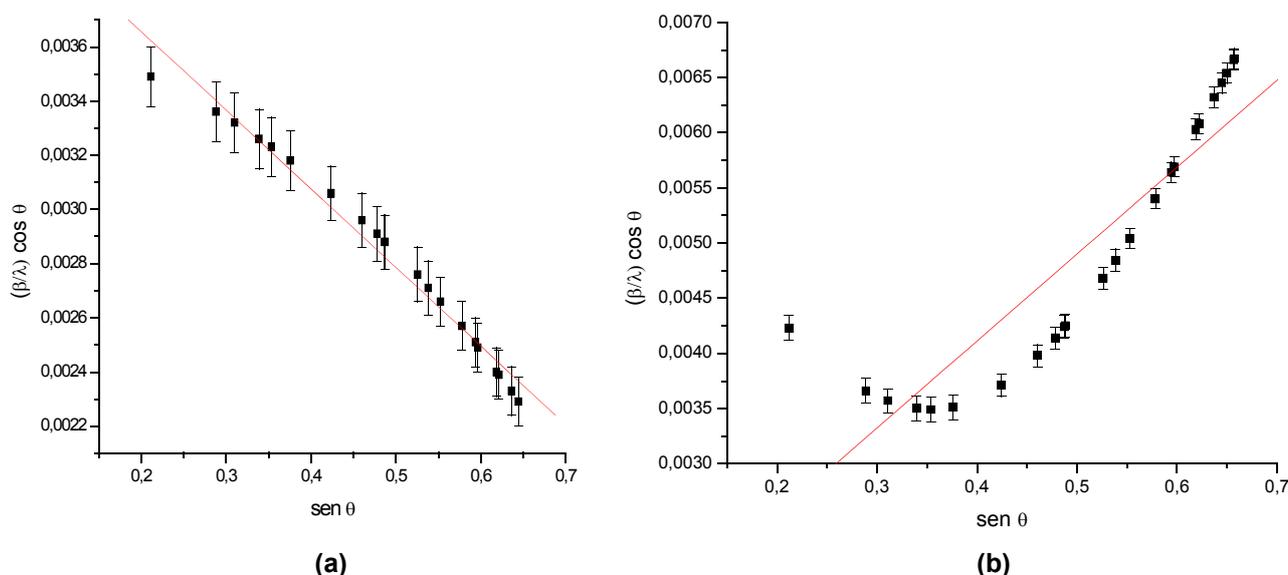
### 4.3. Gráfico Williamson-Hall

O gráfico chamado de Williamson-Hall (Williamson e Hall, 1953) é um método que permite extrair parâmetros estruturais tais como a microdeformação (pelo coeficiente angular da reta), o tamanho da partícula (pelo coeficiente linear da reta) e a sua homogeneidade a partir das larguras angulares dos picos de difração representada pela seguinte equação:

$$\frac{\beta \cdot \cos \theta}{\lambda} = \frac{k}{D} + \frac{4\varepsilon}{\lambda} \text{sen } \theta \quad , \quad (4.24)$$

onde:  $\beta$  é a largura a meia altura do pico de difração (FWHM);  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-x;  $k$  é uma constante (de valor 1) que determina a forma do ponto da rede recíproca;  $D$  é o tamanho médio do cristalito;  $\varepsilon$  é a microdeformação.

Na figura (4.7a) é possível visualizar exemplos de gráficos Williamson-Hall. Como foi dito anteriormente, através do gráfico podem-se extrair vários parâmetros. Se apresentar uma reta crescente, indica uma amostra homogênea com microdeformação positiva, ou seja, há uma expansão na rede cristalina. Se apresentar uma reta decrescente, indica uma amostra também homogênea com microdeformação negativa, ou seja, uma contração na rede cristalina. Caso contrário, para uma amostra não homogênea, o gráfico tem o comportamento como o mostrado na figura (4.7b).



**Figura 4.7.** Exemplos de gráfico Williamson-Hall para amostras de cloreto. (a) 400°C por 30min (com NaOH). (b) 350°C por 2h (sem NaOH).

#### 4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura), por sua vez, é largamente utilizado na caracterização de materiais do ponto de vista estrutural e estequiométrico, este último devido à técnica de EDX (*Energy Dispersive X-Ray* – Energia Dispersiva de Raios-X).

Com o MEV, é possível a obtenção de imagens de superfícies polidas ou rugosas, com aumentos de até  $9 \times 10^5$  vezes, em aparência tridimensional. O princípio de funcionamento de um MEV é simples: um feixe de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra, onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector. A imagem obtida a partir dos elétrons secundários provém de interações inelásticas (perda de energia com pequena mudança de direção) entre os elétrons incidentes e a amostra. Este tipo de imagem é o mais comumente utilizado em medidas no MEV, pois fornece imagens de melhor resolução, com grande profundidade de campo, impressão tridimensional e fácil interpretação. Já a imagem por elétrons retroespalhados provém de colisões elásticas (mudança de direção sem perda de energia – ocorre essencialmente pela interação entre um elétron e um núcleo atômico) entre o feixe e a amostra. A vantagem deste processo é que ele fornece o contraste da composição da amostra. No entanto, sua resolução e imagem são inferiores à imagem por elétrons secundários.

# Capítulo 05

## Experimental

### 5.1. Preparação das amostras

Foram feitas seis séries de amostras, entretanto houve apenas dois métodos de preparação. Para cada série foram mantidas fixas as concentrações da gelatina e do sal do metal, variando apenas o tempo e a temperatura de calcinação, conforme mostra a figura (5.1).

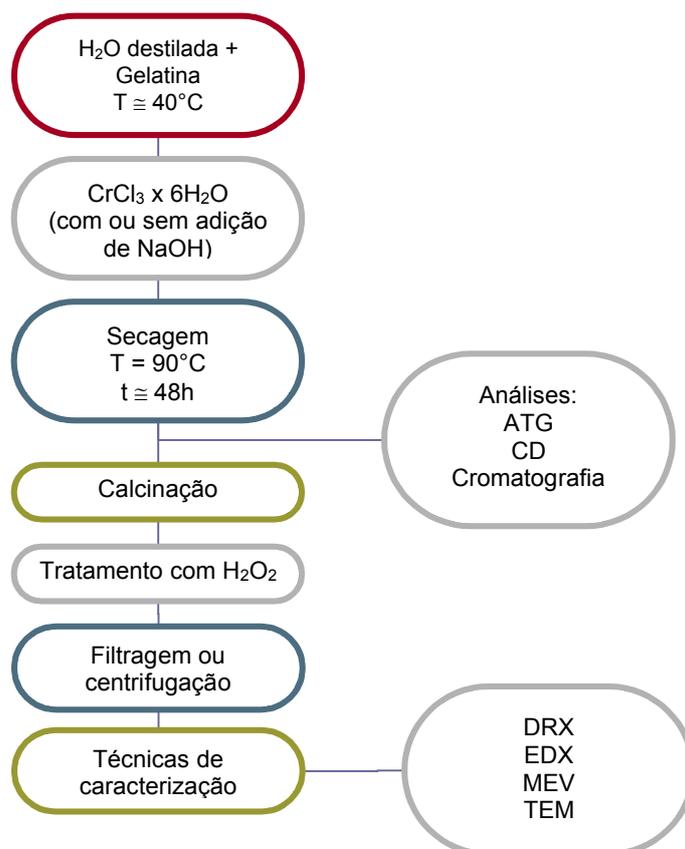


Figura 5.1. Fluxograma de preparação das amostras.

Para a primeira série foi dissolvido 0,5g de gelatina da marca Sargel, cedida pela fabricante GELITA<sup>®</sup>, em 20 mL de água destilada a aproximadamente 40°C em constante agitação. Em seguida foi adicionado 1,0g de cloreto de cromo hexahidratado ( $\text{CrCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ , SIGMA 98%). A solução foi seca em uma estufa a uma temperatura aproximada de 90°C durante 48 horas. Após a secagem de cada xerogel ou resina (solução já seca) a amostra foi calcinada nas temperaturas de 300°C até 500°C, variando de 50°C, permanecendo nessa temperatura por 30 minutos numa taxa de aquecimento de 10°/min. Após a calcinação a amostra foi tratada com peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , Synth 29%). Depois de uma completa peroxidação as amostras foram lavadas com água destilada para uma retirada completa dos sais formados.

Para a segunda série, também utilizando cloreto de cromo, as amostras foram preparadas como descrito anteriormente diferenciando-se apenas pela introdução de aproximadamente 0,44g de hidróxido de sódio (NaOH) em forma de pastilha, também em constante agitação, sempre após a adição do cloreto. A solução seca foi calcinada nas temperaturas de 300°C até 500°C, também variando de 50°C. Após a calcinação a amostra foi tratada da mesma forma descrita anteriormente.

A terceira série foi preparada da mesma forma que a primeira diferenciando apenas o tempo de calcinação que foi de 60 minutos (1h).

A quarta série foi preparada da mesma forma que a segunda diferenciada apenas pelo tempo de calcinação que foi de 60 minutos (1h).

A quinta série foi preparada da mesma forma que a primeira, entretanto, as amostras foram calcinadas variando-se o tempo e mantendo a temperatura fixa de 350°C. O tempo de permanência nessa temperatura foi de 2h, 4h e 8h. Depois de uma completa peroxidação as amostras foram centrifugadas com água destilada para uma retirada completa dos sais formados.

A sexta série foi preparada da mesma forma que a segunda, entretanto, as amostras foram calcinadas variando-se o tempo e mantendo a temperatura fixa de

350°C. O tempo de permanência nessa temperatura foi de 2h, 4h e 8h. Depois de uma completa peroxidação as amostras foram centrifugadas com água destilada para uma retirada completa dos sais formados.

**Tabela 5.1.** Resumo da preparação das amostras.

<b>Amostra</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Taxa de aquecimento</b>	<b>Tempo na isoterma</b>	<b>Amostra com NaOH</b>
<b>1</b>	300	10°/min	30 min	Não
	350			
	400			
	450			
	500			
<b>2</b>	300	10°/min	30 min	Sim
	350			
	400			
	450			
	500			
<b>3</b>	300	10°/min	60 min	Não
	350			
	400			
	450			
	500			
<b>4</b>	300	10°/min	60 min	Sim
	350			
	400			
	450			
	500			
<b>5</b>	350	10°/min	2 h	Não
			4 h	
			8 h	
<b>6</b>	350	10°/min	2 h	Sim
			4 h	
			8 h	

### 5.1.1. A Gelatina

Conforme já foi explicada anteriormente, a gelatina possui diversas cadeias de proteínas que são compostas por aminoácidos, podendo formar cadeias ainda maiores quando se ligam a metais. Com o objetivo de favorecer a aderência do metal à estrutura primária da proteína, a gelatina foi dissolvida em água destilada a uma temperatura aproximada de 40°C (hidrólise) com agitação constante para quebrar as ligações fracas (“cross-links”).

A gelatina utilizada para preparação das amostras foi escolhida por ter um menor grau de impurezas quando comparada com outras marcas. A tabela (5.2) apresenta uma análise de ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry) com a composição das impurezas encontradas na gelatina feita pelo Departamento de Química da Universidade Federal do Ceará em 24/06/2003.

**Tabela 5.2.** Resultado da análise química, mostrando as impurezas encontradas na gelatina.

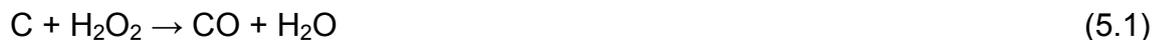
Elementos*	Sargel
	$\mu\text{g/g rsd}$
<b>Co</b>	$0,23 \pm 0,05$
<b>Ni</b>	$0,36 \pm 0,05$
<b>V</b>	$0,36 \pm 0,05$
<b>Ca</b>	$247,63 \pm 1,06$
<b>Mg</b>	$28,20 \pm 0,09$
<b>K</b>	$31,40 \pm 0,32$
<b>Al</b>	$0,95 \pm 3,05$
<b>Na</b>	$367,53 \pm 4,02$

\* Se, Mo e Cd ficaram abaixo dos limites de detecção.

### 5.1.2. Peroxidação

O tratamento feito com peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , Synth 29%), chamado de peroxidação, foi feito em todas as amostras com o intuito de retirar a matéria orgânica existente, pois como as amostras foram calcinadas a baixas temperaturas quando comparadas às encontradas na literatura, ainda existe muito carbono (C) pertencente à gelatina.

O processo é exotérmico com liberação de gases e formação de água, conforme pode ser explicado pela reação a seguir:



## 5.2. O Forno

O forno utilizado para a preparação das amostras foi um forno resistivo da marca EDG Equipamentos, modelo 3000, com dimensões externas de 30 x 40 x 47 cm e internas de 15 x 10 x 20 cm, o que equivale a um volume de 3 litros. Tem uma potência de 1.700W, tensão 110/220V e corrente elétrica de 15,4/7,7A, cobrindo uma faixa de temperatura de 100 – 1200°C. O controlador de temperatura utilizado é um modelo EDG3P-S com até 3 patamares, com taxa de aquecimento constante para cada patamar.

## 5.3. Análise Termogravimétrica (ATG)

Um equipamento Shimadzu Differential Thermal Analyzer, modelo ATG-50, foi utilizado para obter a Análise Termogravimétrica (ATG) medidas em fluxo de nitrogênio, numa razão de 50 mL/min, com variação de temperatura de 25 a 600°C com taxa de aquecimento de 10°/min. Uma massa de 15 mg de xerogel foi colocada em uma base de platina.

## 5.4. Calorimetria Diferencial (CD)

O equipamento Shimadzu Differential Scanning Calorimetry, modelo CD-50, foi utilizado para obter a Análise de Calorimetria Diferencial (CD) medidas em fluxo de nitrogênio, numa razão de 50 mL/min, com variação de temperatura de 25 a 1000°C com taxa de aquecimento de 10°/min. Uma massa de 10 mg de xerogel foi colocada em um cadinho de platina.

## 5.5. Cromatografia a gás

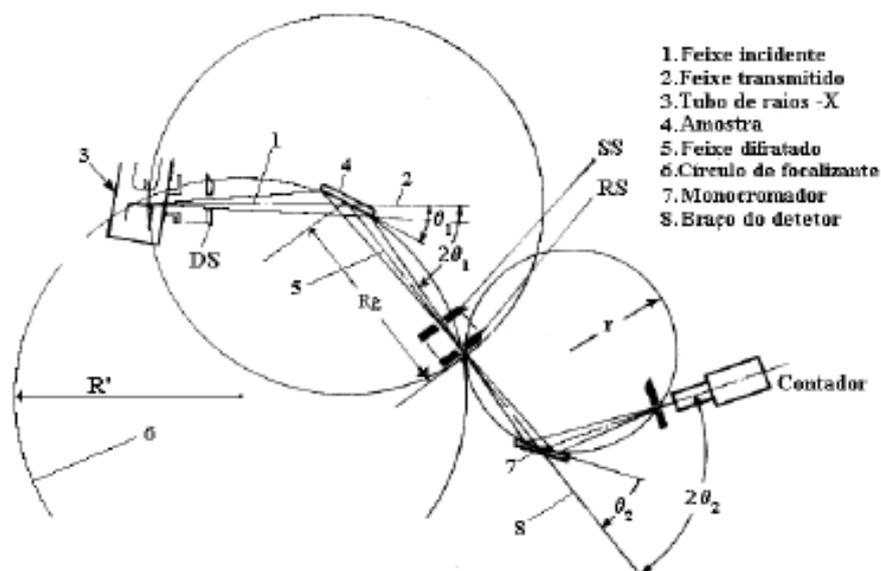
O Cromatógrafo a gás, Simple Chrom II, série 115, coluna cromatográfica PORAPAK-Q, com detector de condutividade térmica, foi utilizado para obter um estudo da decomposição dos gases. A amostra foi medida em fluxo de ar sintético, numa razão de 50 mL/min, com uma variação de temperatura de 25 a 150°C com taxa de aquecimento de 10°/min. Com o intuito de obter uma melhor evolução na coleta dos gases, a partir de 150°C foi reduzida a taxa de aquecimento para 5°C/min, com uma variação de temperatura de 150 a 600°C. Foi utilizada uma massa aproximada de 100mg de xerogel.

## 5.6. DRX

Para as medidas de difração de raios-X as amostras foram maceradas e depositadas em um substrato de silício (zero background) contendo uma pequena quantidade de pasta de silicone.

Os padrões de difração foram obtidos em um difratômetro para amostras policristalinas da marca Rigaku com radiação angular de Cu proveniente de tubo operado a 40KV/25mA num intervalo de 20 a 80°, com uma velocidade de 0,25°/min em modo contínuo. Refinamento Rietveld (Rietveld, 1967) foi aplicado em todos os padrões de difração. A largura à meia altura dos picos de difração (FWHM) foi utilizada para o cálculo do tamanho de partícula.

Na figura (5.2) tem-se a representação de difratômetro (goniômetro) de raios-X. O feixe é gerado por uma fonte *S*, passa por um colimador *A* e então incide na amostra *C* que está sobre uma porta amostra. Após ser difratado o feixe passa por outros dois colimadores, *B* e *F* até incidir no detector *G*. Enquanto o feixe difratado forma um ângulo de  $\theta$  em relação à amostra, devido a reflexão, forma um ângulo de  $2\theta$  em relação ao feixe incidente, então temos uma relação de  $\theta - 2\theta$ .



**Figura 5.2.** Geometria Bragg-Bretano no difratômetro.

Esse sistema garante que o ângulo de incidência ( $\theta$ ) e de reflexão ( $2\theta$ ) seja mantido numa medida uma relação de 1:2. A varredura pode ser contínua com velocidade constante ou então para cada ângulo de incidência pode se fazer a medida desejada. Esse último modo de medida é chamado *step-scan*. O detector fica certo tempo parado, escolhido pelo operador, no ângulo de medida obtendo as intensidades. O conjunto formado pelo ângulo de difração ( $2\theta$ ), para cada pico de difração, e a sua intensidade é chamado de padrão de difração da amostra policristalina. Com isso, ao fazer o difratograma de uma amostra, pode-se comparar com o padrão e perceber se realmente houve a formação da substância ou fase cristalina esperada. Com o padrão de difração ou difratograma, pode-se também determinar os parâmetros da rede assim como a distância interplanar, tamanho de grão, face cristalina sob qual está sendo incidido o feixe, pureza da amostra e etc.

## 5.7. MEV

As amostras de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  foram analisadas no MEV do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará situado no Campus do Pici. O equipamento utilizado é do modelo Phillips XL-30, operando com grupos de elétrons primários variando de 12 a 20 keV.

## 5.8. Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

As amostras de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  foram analisadas no Microscópio Eletrônico de Varredura, modelo Phillips XL-30, acoplado ao EDX da empresa EDAX no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará situado no Campus do Pici. Operando com grupos de elétrons primários variando de 0 a 12 keV.

# Capítulo 06

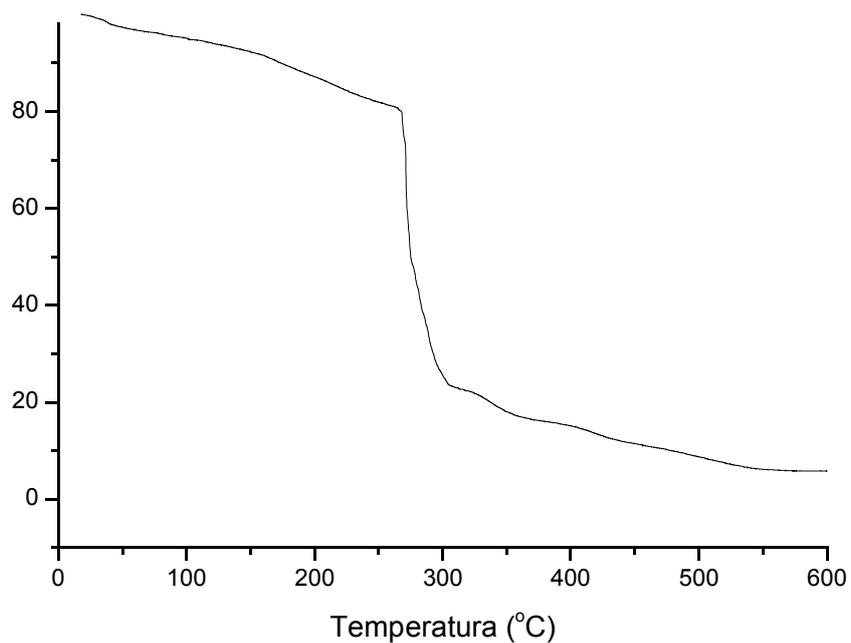
## Resultados e Discussões

### 6.1. Medidas de ATG e CD

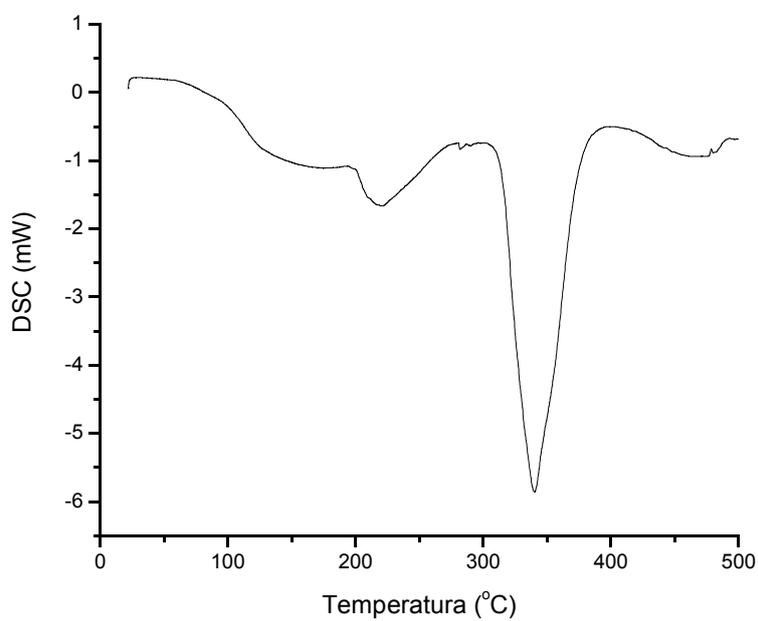
Antes de ser iniciado o processo de calcinação, foram feitas medidas de ATG e CD para as amostras preparadas com e sem NaOH com o objetivo de estudar a perda de massa do material.

As figuras (6.1) e (6.2) mostram, respectivamente, as medidas de ATG e DC para a amostra apenas com a gelatina e o cloreto. Na figura (6.1) percebe-se uma discreta perda de massa em 100°C referente à perda de água e uma acentuada perda (cerca de 84%) entre 250°C e 350°C que é justificada pela retirada da matéria orgânica presente na gelatina. Esta leva a concluir o início de formação do óxido por volta de 350°C, sendo essa análise confirmada pela figura (6.2). Entretanto, essa afirmação não pode ser confirmada devido à imprecisão da análise por utilizar pouca quantidade de amostra e a diferença na atmosfera utilizada para a realização da medida, conforme explicado no capítulo 5, seção 5.3.

Um estudo de cromatografia a gás foi feito nessa amostra e revelou a saída de CO, CO<sub>2</sub> na faixa de 250°C a 350°C, confirmando realmente a eliminação da matéria orgânica nessa temperatura.



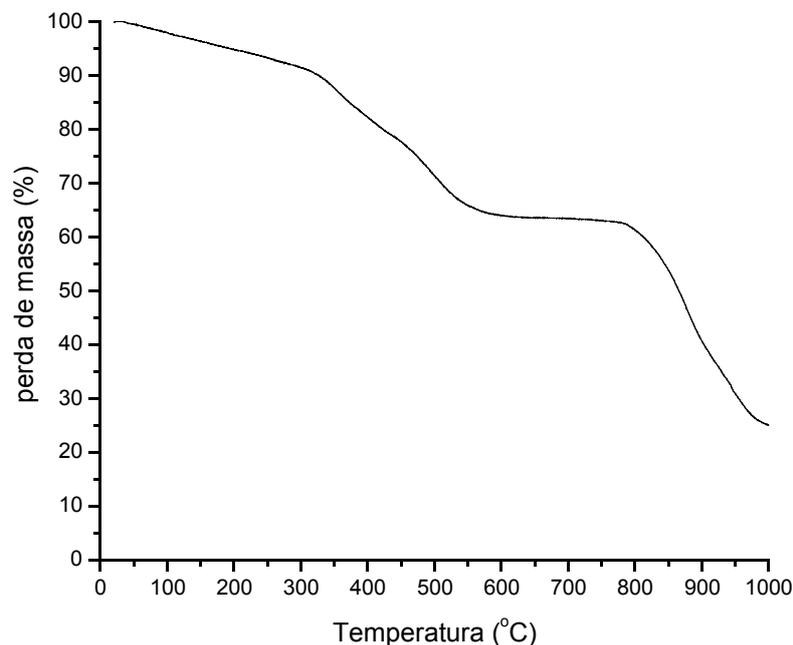
**Figura 6.1.** Análise de ATG da resina (gelatina + CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O)



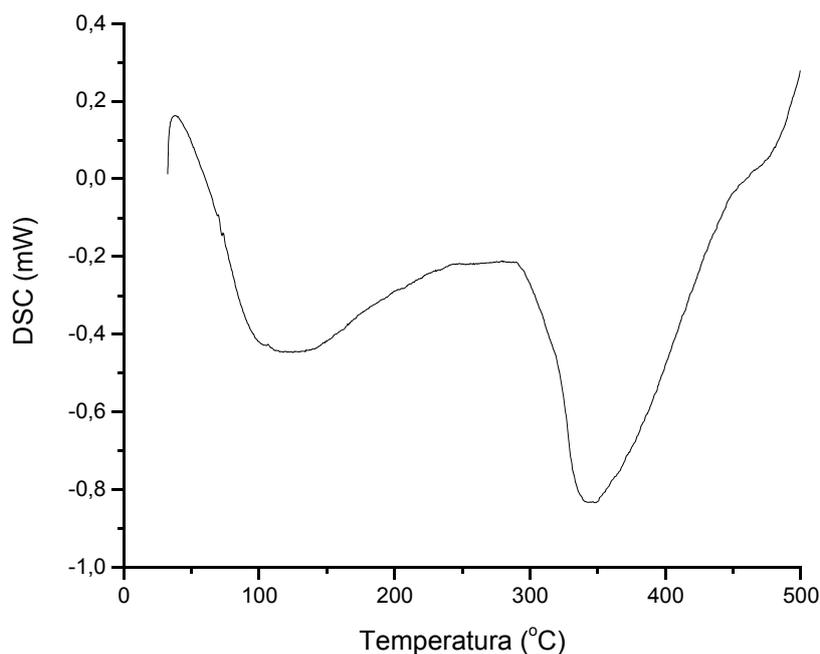
**Figura 6.2.** Análise de DC da resina (gelatina + CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O)

O mesmo estudo foi feito para as amostras com NaOH e seu resultado é mostrado nas figuras (6.3) e (6.4), respectivamente, as medidas de ATG e DC. A perda de água não se torna evidente nessa amostra devido à formação de um precipitado, sendo possivelmente a formação de hidróxido de cromo ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ), diminuindo a temperatura de evaporação da água (iniciando em torno de  $80^\circ\text{C}$ ), conforme pode ser verificado na figura (6.4), sendo a região de perda da matéria orgânica no gráfico mais suave em relação à medida sem NaOH. A perda de matéria orgânica ainda inicia em torno de  $250^\circ\text{C}$  e se estende até próximo de  $550^\circ\text{C}$ . Nesse caso também não é plausível confiar totalmente nesses gráficos, devido às condições relatadas anteriormente.

Contudo, mesmo não sendo uma análise precisa, veremos mais adiante que a formação do óxido realmente inicia em torno de  $350^\circ\text{C}$ , para amostras com e sem NaOH.



**Figura 6.3.** Análise de ATG da resina (gelatina +  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  + NaOH)



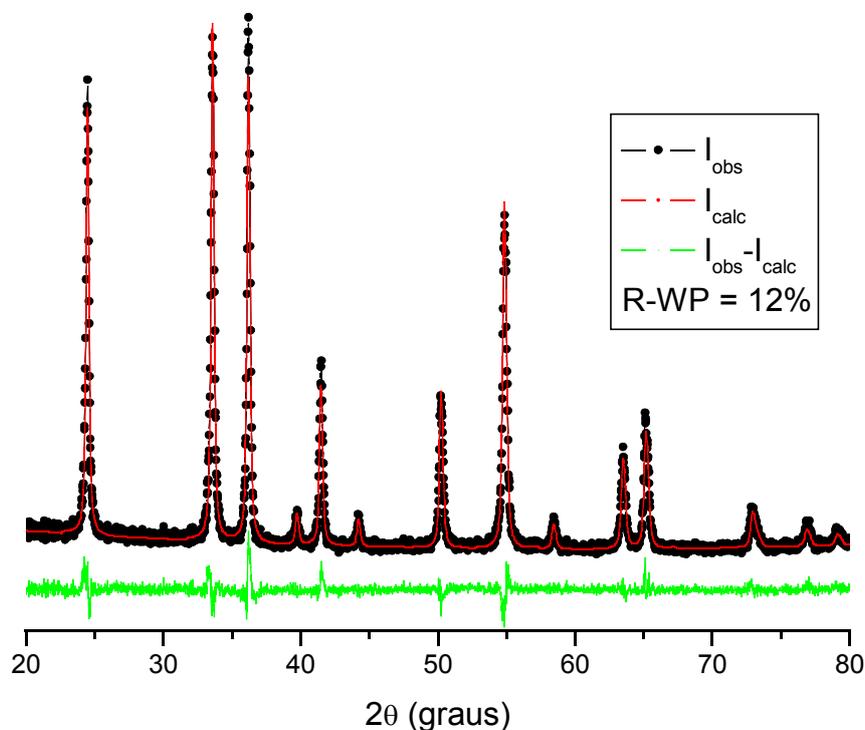
**Figura 6.4.** Análise de DC da resina (gelatina +  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  + NaOH)

## 6.2. DRX

Os resultados de ATG e DC foram úteis na preparação sistemática das amostras, bem como na escolha para as diferentes temperaturas e tempo de calcinação. As amostras foram caracterizadas inicialmente por difração de raios-X, através da identificação das fases cristalinas resultantes nas condições experimentais descritas no capítulo anterior, seção 5.6. Todas as amostras foram submetidas à análise pelo método Rietveld usando os respectivos padrões de difração e que serão comentados posteriormente.

### 6.2.1. Refinamento pelo método Rietveld

No gráfico da figura (6.5) é mostrado o ajuste da intensidade (linha vermelha) feito com o programa DBWS-9807 (Young et al, 1999; Young et al, 2000), aplicado nos pontos experimentais (pontos pretos) para a amostra calcinada a 400°C por 1h, com um valor de R-WP igual a 12%. A amostra apresenta uma única fase, ou seja, 100% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e foram seguidos os mesmos procedimentos para todas as amostras, mesmo aquelas que apresentaram uma fase remanescente de NaCl. No apêndice (1) é mostrado um arquivo de entrada, bem como a seqüência utilizada para o refinamento.



**Figura 6.5.** Refinamento da amostra de cloreto calcinada a 400°C por 1h.

Vale ressaltar que o fator R-WP é o fator estatístico mais significativo dentre todos os fatores e o que melhor reflete o progresso do refinamento, pois a sua expressão analítica envolve o método dos mínimos quadrados (Paiva-Santos, 2001).

Escolhemos não apresentar todos os gráficos para não estendermos ainda mais esse capítulo.

### 6.2.2. Tamanho do cristalito em função da temperatura

Os resultados do tamanho do cristalito serão apresentados por família de planos cristalográficos e pela média desses valores. Essa forma de apresentação tem o intuito de mostrar a isotropia ou não dos mesmos.

Nessa primeira série as amostras foram calcinadas nas temperaturas indicadas por um tempo de 30 (trinta) minutos. No gráfico da figura (6.6) é mostrada uma evolução da formação das nanopartículas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  em função da temperatura de calcinação. Verifica-se o início da formação do óxido se a partir de  $350^\circ\text{C}$ .

Na tabela (6.1) podemos verificar uma proximidade no tamanho do cristalito, pois como os valores de temperaturas são próximos e o tempo de permanência nas temperaturas é relativamente baixo praticamente não há diferença nos valores obtidos.

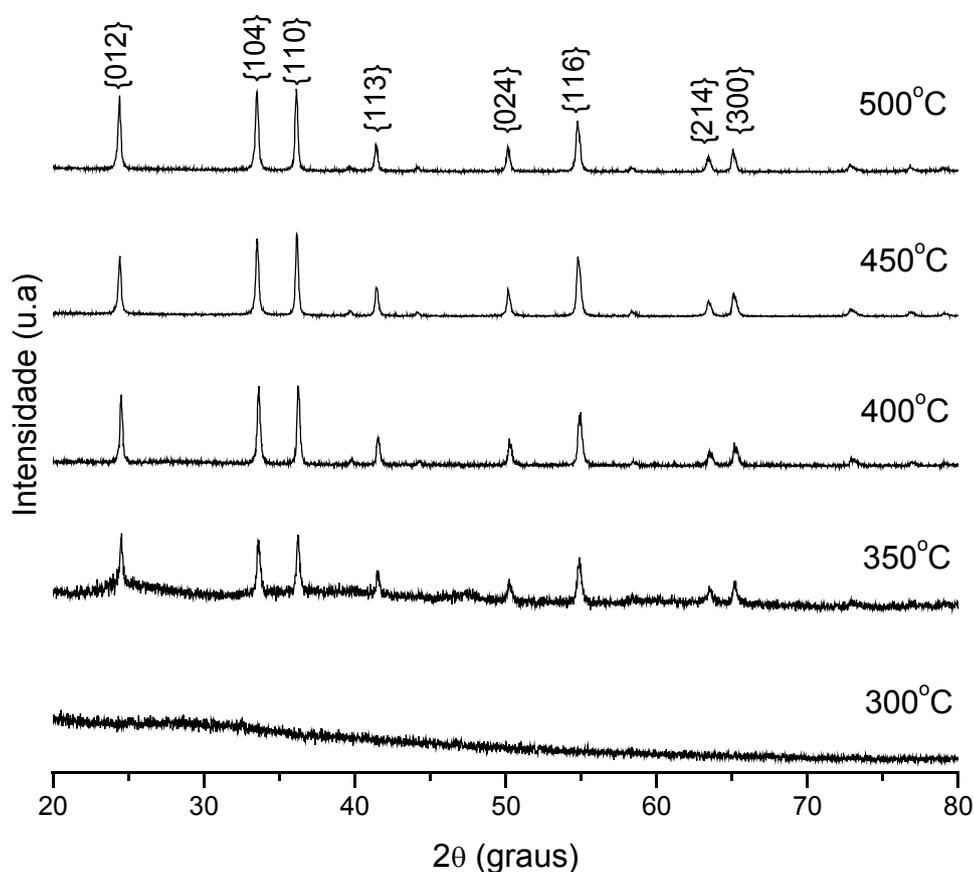


Figura 6.6. Difratogramas da primeira série de cloreto calcinadas por 30min.

**Tabela 6.1.** Tamanho do cristalito para amostras calcinadas por 30 minutos.

Temperatura (°C)	Tamanho do cristalito (nm)								
	Família de planos cristalográficos {hkl}								Média
	{012}	{104}	{110}	{113}	{024}	{116}	{214}	{300}	
300	-*	-	-	-	-	-	-	-	-
350	40(2)**	42(2)	42(2)	42(2)	39(2)	37(1)	33(1)	33(1)	39(2)
400	46(2)	47(2)	47(2)	46(2)	42(2)	40(2)	36(1)	35(1)	43(2)
450	51(2)	49(2)	49(2)	48(2)	48(2)	47(2)	47(2)	47(2)	48(2)
500	48(2)	48(2)	48(2)	48(2)	49(2)	50(2)	52(2)	52(3)	49(2)

\* não houve formação do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

\*\* 40(2) =  $40 \pm 2$

Nessa segunda série, houve a adição de NaOH com a finalidade de diminuir o tamanho do cristalito e temperatura de formação do óxido. Na figura (6.7) podemos acompanhar a evolução do óxido e sua formação a partir de 350°C. É provável que tenha sido formada em pequenas concentrações nas temperaturas inferiores a 350°C, mas como ainda há uma grande quantidade matéria orgânica remanescente, não é possível a visualização através da difração de raios-X.

Contudo se verificarmos o tamanho do cristalito, relacionados na tabela (6.2), percebemos que o menor tamanho encontra-se na temperatura de 450°C que pode ser considerada a temperatura ótima para obtenção do menor tamanho.

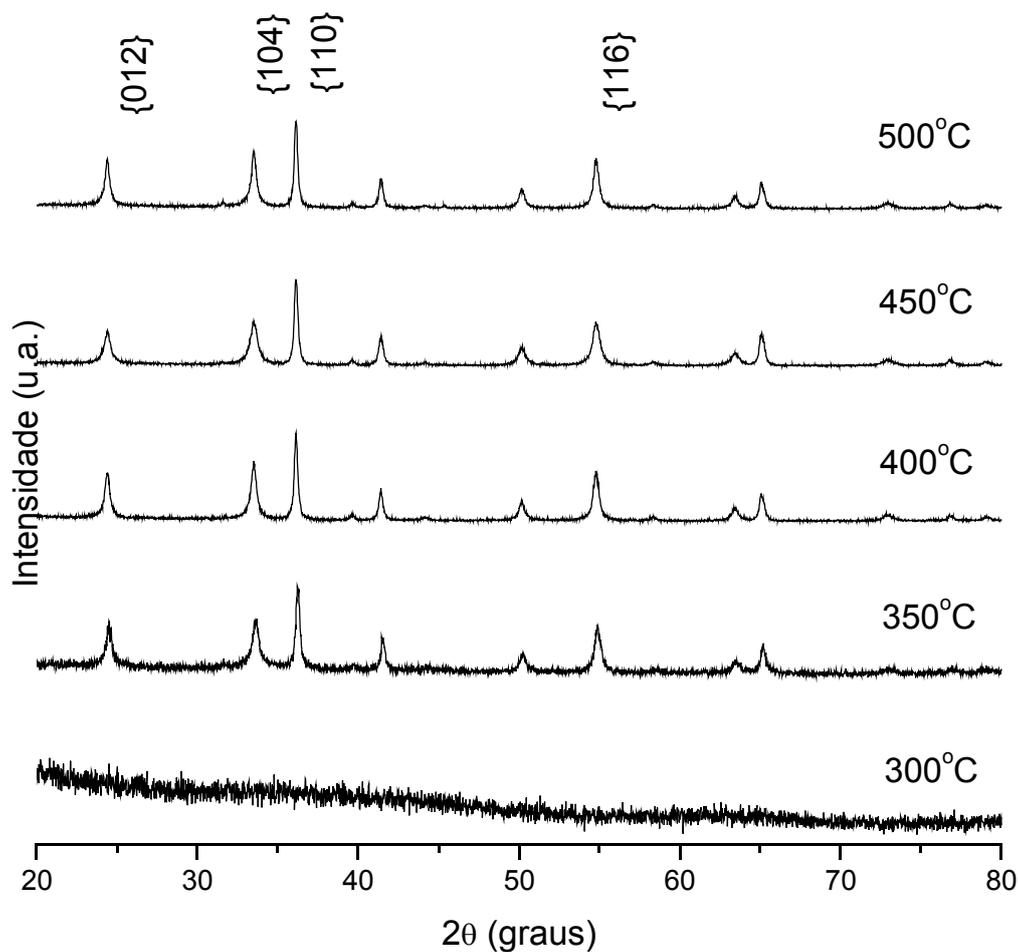
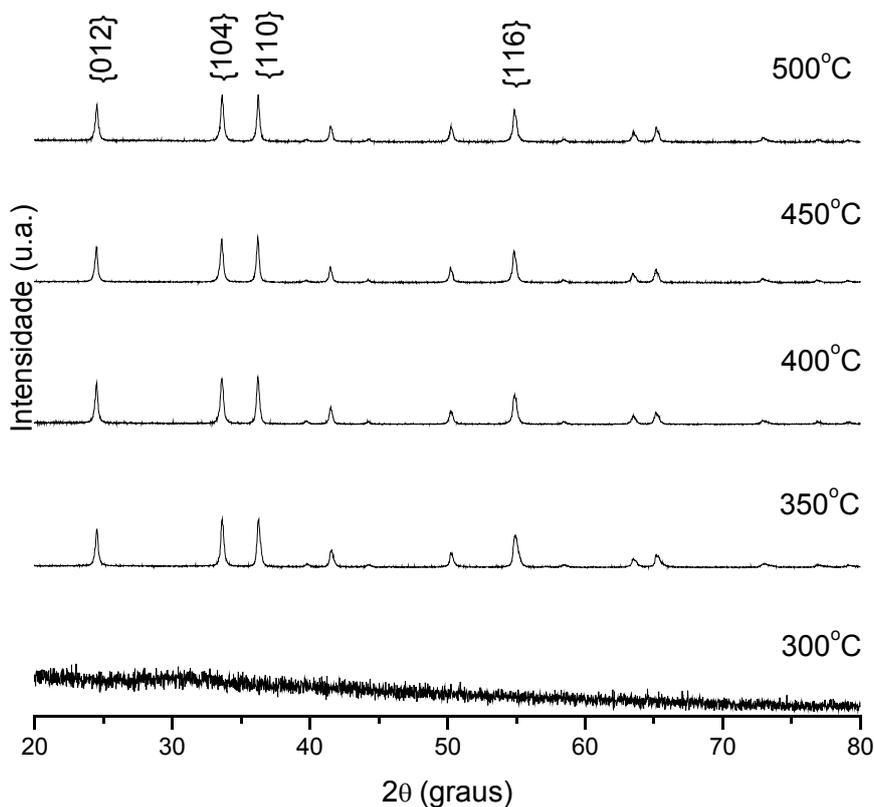


Figura 6.7. Difratogramas da segunda série de cloreto com adição de NaOH calcinadas por 30min.

Tabela 6.2. Tamanho do cristalito para amostras com adição de NaOH calcinadas por 30 minutos.

Temperatura (°C)	Tamanho do cristalito (nm)								
	Família de planos cristalográficos {hkl}								
	{012}	{104}	{110}	{113}	{024}	{116}	{214}	{300}	Média
300	-	-	-	-	-	-	-	-	-
350	24(1)	27(1)	28(1)	29(1)	29(1)	29(1)	26(1)	26(1)	27(1)
400	29(1)	30(1)	30(1)	31(1)	33(1)	34(1)	36(1)	37(1)	33(1)
450	24(1)	25(1)	25(1)	26(1)	26(1)	27(1)	27(1)	27(1)	26(1)
500	34(1)	34(1)	34(1)	35(1)	36(1)	36(1)	38(1)	38(1)	36(1)

Na terceira série, idêntica à primeira, foi aumentado o tempo de calcinação para 1h e verificamos uma redução na temperatura de formação sem a formação do NaCl, figura (6.8), mas o tamanho do cristalito, ver tabela (6.3), ainda grande, não sofreu variação substancial quando comparado com os resultados da tabela (6.1).

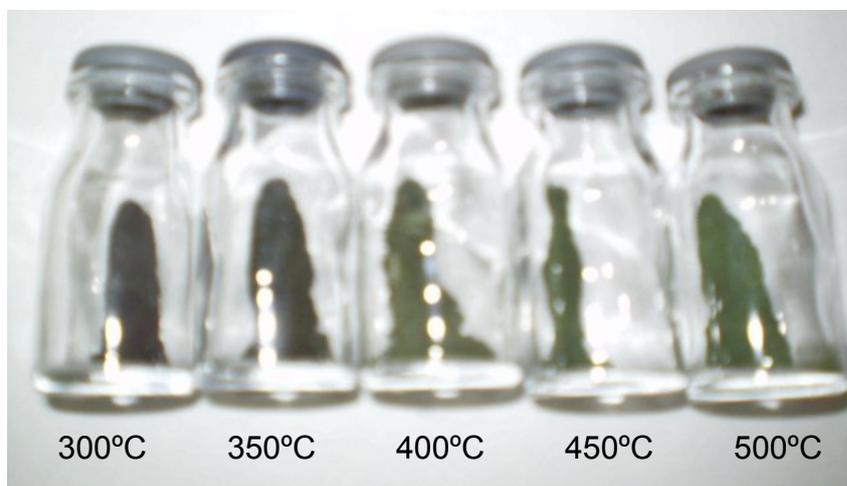


**Figura 6.8.** Difratogramas da terceira série de cloreto calcinado por 1h.

**Tabela 6.3.** Tamanho do cristalito para amostras calcinadas por 1h.

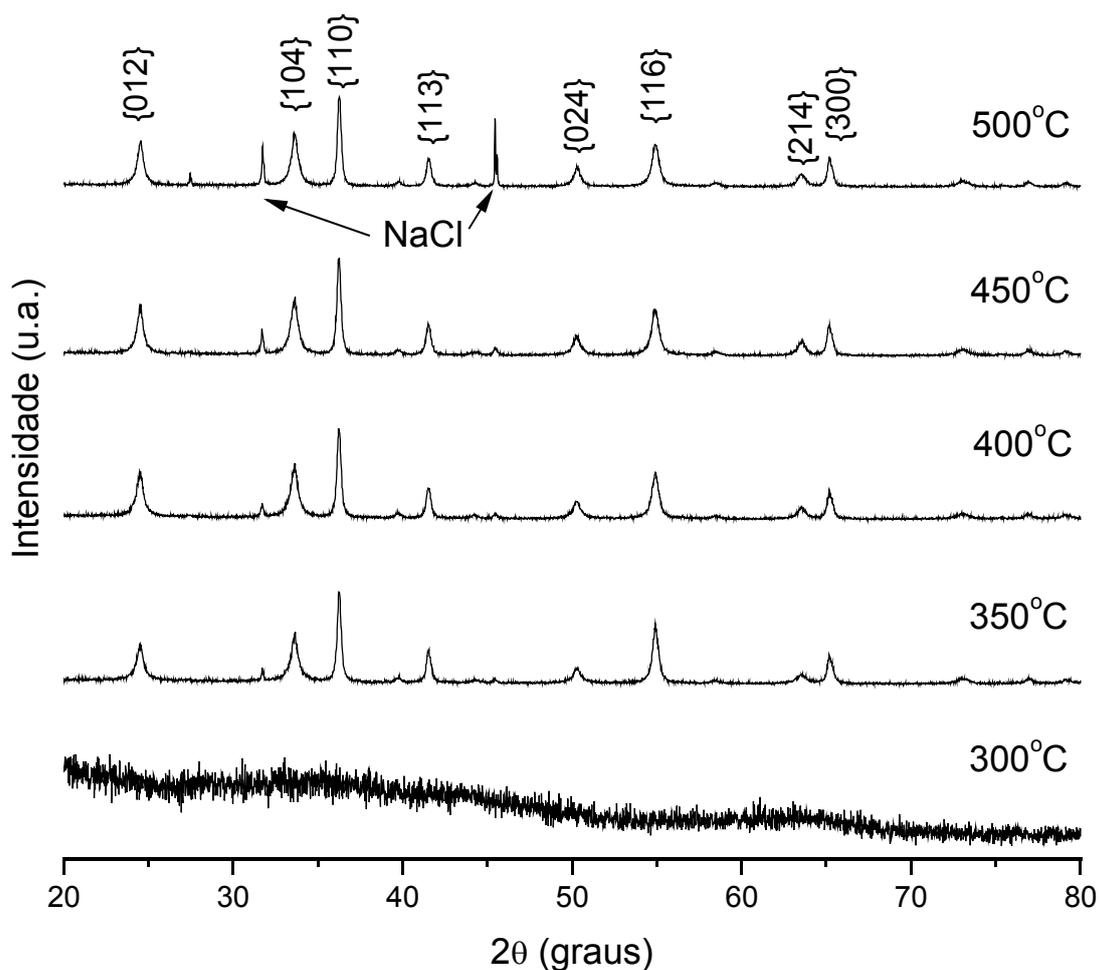
Temperatura (°C)	Tamanho do cristalito (nm)								
	Família de planos cristalográficos {hkl}								
	{012}	{104}	{110}	{113}	{024}	{116}	{214}	{300}	Média
300	-	-	-	-	-	-	-	-	-
350	40(2)	41(2)	40(2)	39(2)	34(1)	32(1)	28(1)	27(1)	35(2)
400	39(2)	40(2)	40(2)	40(2)	39(2)	38(2)	36(1)	35(1)	38(2)
450	41(2)	43(2)	43(2)	44(2)	45(2)	46(2)	47(2)	47(2)	45(2)
500	41(2)	42(2)	43(2)	44(2)	46(2)	47(2)	49(2)	49(2)	45(2)

A seguir na figura (6.9) é mostrada a evolução da coloração referente à terceira série. Verifica-se a gradação de várias tonalidades de verde, variando de escuro a claro, devido à retirada da matéria orgânica.



**Figura 6.9.** Foto das amostras de cloreto calcinadas por 1h.

Nessa quarta série, idêntica à segunda, aumentou-se o tempo de calcinação para 1h e os difratogramas da figura (6.10) mostram um alargamento dos picos de difração indicando uma diminuição no tamanho do cristalito. Entretanto, nessa série ocorreu a formação do NaCl, que mesmo após o processo de lavagem não foi retirado completamente da amostra. Nessas quatro séries as amostras estavam sendo lavadas e filtradas, mas além da perda de cromo não foi possível eliminar todo o sal formado. Por esse motivo as séries seguintes foram centrifugadas. Contudo o tamanho do cristalito diminuiu consideravelmente quando comparada com a tabela (6.3) para as amostras preparadas sem NaOH em solução, confirmando que a adição de NaOH dificulta o aumento no tamanho do cristalito (ver tabela (6.4)).

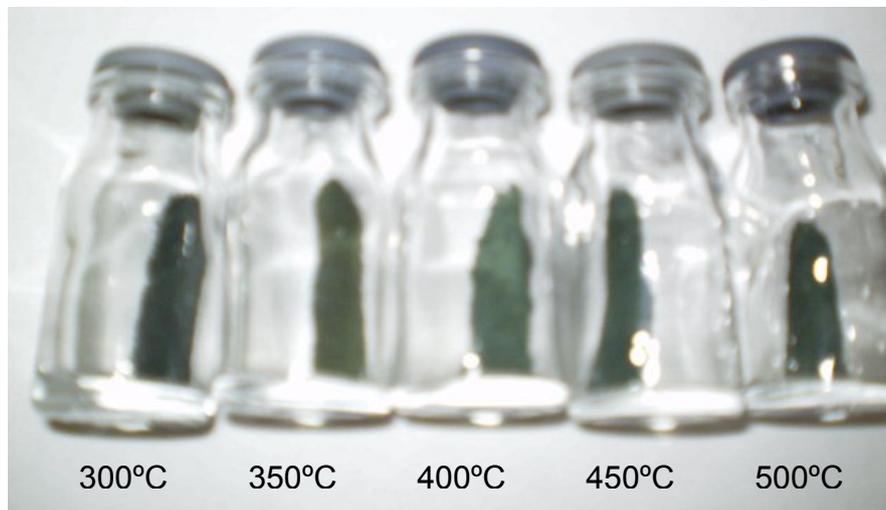


**Figura 6.10.** Difratogramas da quarta série de cloreto com NaOH calcinadas por 1h.

**Tabela 6.4.** Tamanho do cristalito para amostras com NaOH calcinadas por 1h.

Temperatura (°C)	Tamanho do cristalito (nm)								Média
	Família de planos cristalográficos {hkl}								
	{012}	{104}	{110}	{113}	{024}	{116}	{214}	{300}	
300	-	-	-	-	-	-	-	-	-
350	26(1)	32(1)	34(1)	35(1)	32(1)	28(1)	23(1)	22(1)	29(1)
400	25(1)	29(1)	29(1)	30(1)	28(1)	26(1)	22(1)	21(1)	26(1)
450	23(1)	24(1)	25(1)	26(1)	28(1)	29(1)	32(1)	33(1)	28(1)
500	26(1)	30(1)	30(1)	31(1)	29(1)	27(1)	23(1)	23(1)	27(1)

A seguir na figura (6.11), assim como na figura (6.9), é mostrada a evolução da coloração referente à quarta série. Mais uma vez verifica-se a gradação de várias tonalidades de verde, variando de escuro a claro, devido à retirada da matéria orgânica.

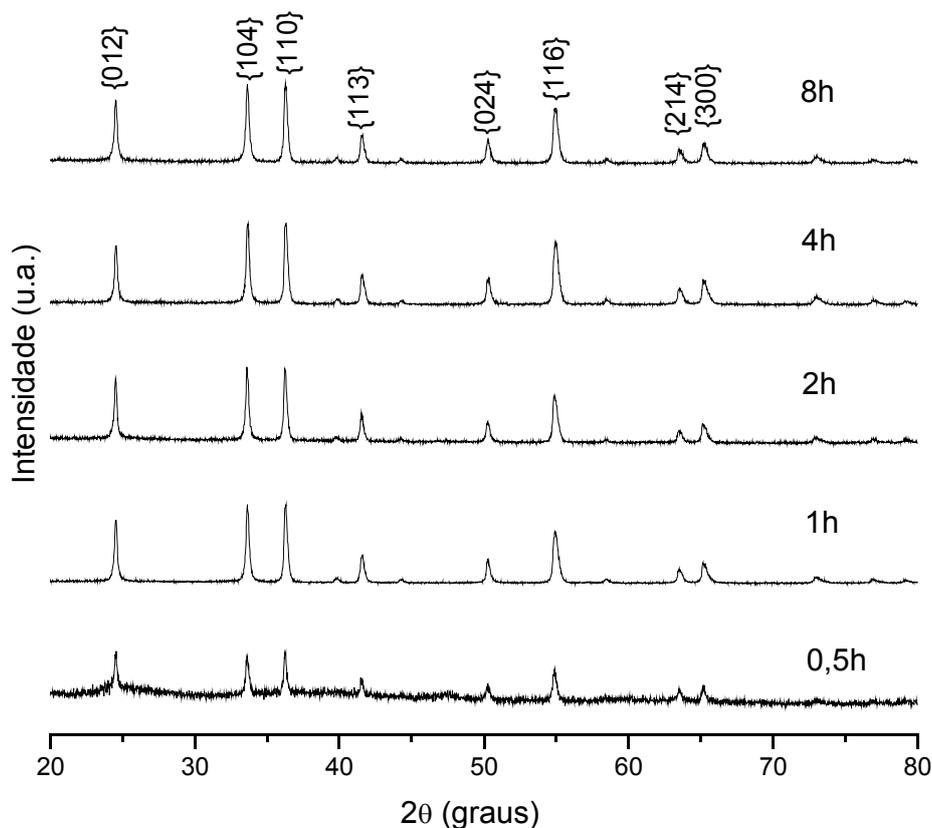


**Figura 6.11.** Foto das amostras de cloreto com NaOH calcinadas por 1h.

### 6.2.3. Tamanho do cristalito em função do tempo

Nessa quinta série, idêntica à primeira, as amostras foram calcinadas mantendo-se fixa a temperatura (350°C) e variando apenas o tempo de calcinação. Essa temperatura foi escolhida por ser a menor temperatura necessária para a formação do óxido, mesmo os resultados indicando que a temperatura ótima para um menor tamanho do cristalito está entre 400 e 450°C.

De uma maneira geral, as amostras tiveram um alargamento no pico de difração com o aumento no tempo de calcinação, conforme mostra a figura (6.12), correspondente a uma diminuição do tamanho do cristalito, o que é confirmado segundo a tabela (6.5).



**Figura 6.12.** Difratomogramas da quinta série de cloreto calcinada a 350°C em diferentes tempos.

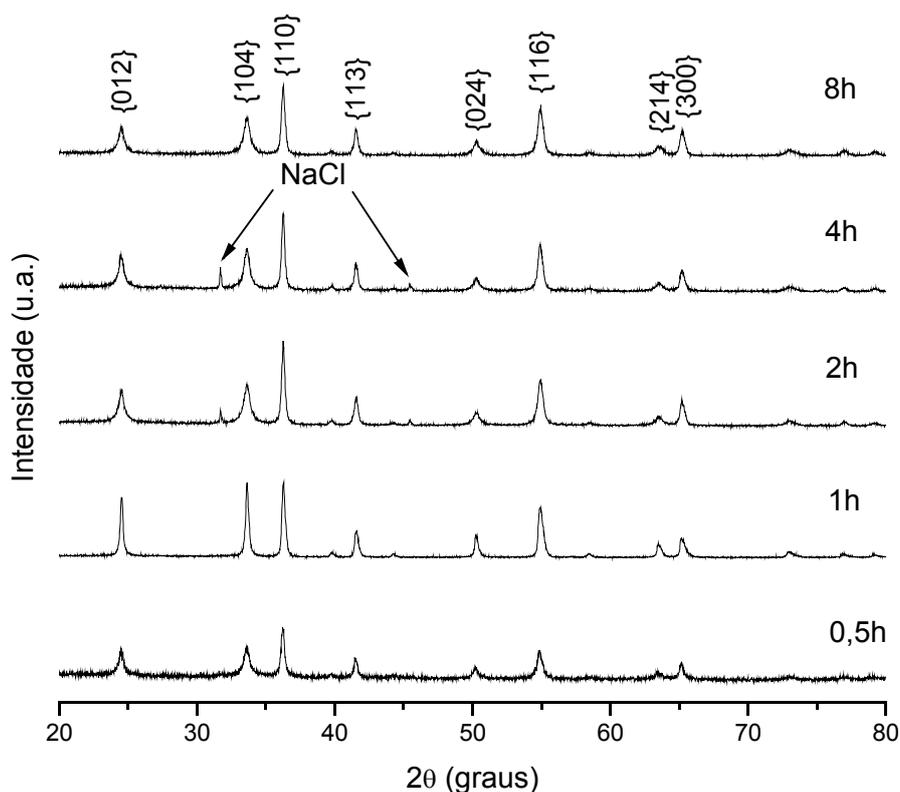
**Tabela 6.5.** Tamanho do cristalito para amostras calcinadas a 350°C em diferentes tempos.

Tempo (h)	Tamanho do cristalito (nm)								Média
	Família de planos cristalográficos {hkl}								
	{012}	{104}	{110}	{113}	{024}	{116}	{214}	{300}	
0,5	40(2)	42(2)	42(2)	42(2)	39(2)	37(1)	33(1)	33(1)	39(2)
1	40(2)	41(2)	40(2)	39(2)	34(1)	32(1)	28(1)	27(1)	35(2)
2	48(2)	45(2)	43(2)	40(2)	35(1)	33(1)	29(1)	28(1)	38(2)
4	40(2)	41(2)	40(2)	38(1)	33(1)	31(1)	26(1)	26(1)	34(2)
8	39(2)	40(2)	39(2)	37(1)	34(1)	31(1)	27(1)	27(1)	34(1)

Nessa sexta série, idêntica à segunda, as amostras foram calcinadas mantendo-se fixa a temperatura (350°C) e variando apenas o tempo de calcinação. Seguindo o mesmo raciocínio já explanado anteriormente.

Mesmo com a alteração no processo de lavagem para centrifugação, não foi possível eliminar todo NaCl, presente apenas nas amostras calcinadas por 2h e 4h. Isto se deve ao fato de as referidas amostras apresentarem possivelmente grande adsorção do sal.

Verificamos na tabela (6.6) uma diminuição do tamanho do cristalito em função do tempo.



**Figura 6.13.** Difratogramas da sexta série de cloreto com NaOH calcinada a 350°C em diferentes tempos.

Provavelmente o terceiro pico apresenta uma anisotropia no tamanho e na microdeformação. Nesse plano está ocorrendo um crescimento de cristalitos em forma de agulhas induzindo uma baixa microdeformação que pode ser confirmado por microscopia.

**Tabela 6.6.** Tamanho do cristalito para amostras com NaOH calcinadas a 350°C em diferentes tempos.

Tempo (h)	Tamanho do cristalito (nm)								
	Família de planos cristalográficos {hkl}								
	{012}	{104}	{110}	{113}	{024}	{116}	{214}	{300}	Média
0,5	24(1)	27(1)	28(1)	29(1)	29(1)	29(1)	26(1)	26(1)	27(1)
1	26(1)	32(1)	34(1)	35(1)	32(1)	28(1)	23(1)	22(1)	29(1)
2	36(1)	57(3)	63(4)	61(3)	40(2)	32(1)	23(1)	22(1)	42(4)
4	34(1)	54(3)	60(3)	66(4)	43(2)	34(2)	24(1)	22(1)	41(4)
8	22(1)	26(1)	27(1)	28(1)	27(1)	25(1)	21(1)	20(1)	25(1)

#### 6.2.4. Microdeformação em função da temperatura

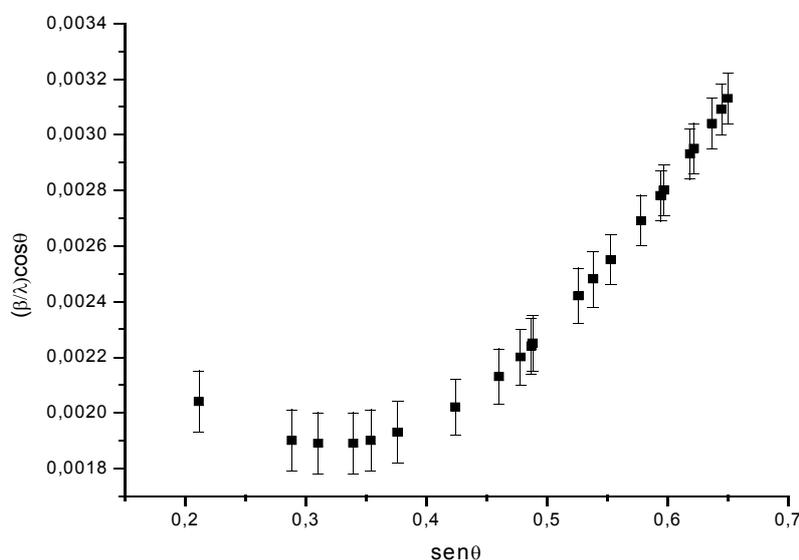
Nesta sessão serão mostrados os resultados extraídos do gráfico Williamson-Hall para as quatro primeiras séries apresentadas anteriormente. Os valores foram calculados, utilizando a equação (4.18) do capítulo 4, a partir dos coeficientes lineares e angulares da reta que resultam respectivamente no tamanho do cristalito e na microdeformação. Para não nos estendermos muito neste capítulo serão mostrados apenas 2 (dois) gráficos Williamson-Hall, tentando apresentar todos os possíveis resultados.

A tabela (6.7) mostra a microdeformação e compara o tamanho médio do cristalito calculado tanto por Scherrer quanto por Williamson-Hall.

Para as amostras calcinadas até 450°C percebe-se que há uma discrepância entre esses valores. Isto se deve ao fato de a amostra não apresentar homogeneidade, conforme pode ser visto no gráfico da figura (6.14) que apresenta uma distribuição parabólica. Essa não-homogeneidade influencia no tamanho médio do cristalito, calculado pelo coeficiente linear da reta, distanciando muito dos valores obtidos por Scherrer. Já a microdeformação, calculada a partir do coeficiente angular da reta, apresenta uma distribuição ascendente (inclinação positiva) que resulta num

valor positivo de microdeformação, indicando ainda que houve uma expansão na rede cristalina, ou seja,  $\frac{\Delta a}{a} > 0$ .

Enquanto a amostra calcinada a 500°C devido à proximidade dos valores, mostra uma homogeneidade e um pequeno valor para a microdeformação quando comparado ao valor padrão de Si (0,01%) que é livre de qualquer da microdeformação (Rai et al, 2004). O valor negativo indica que houve uma contração na rede, ou seja,  $\frac{\Delta a}{a} < 0$ .

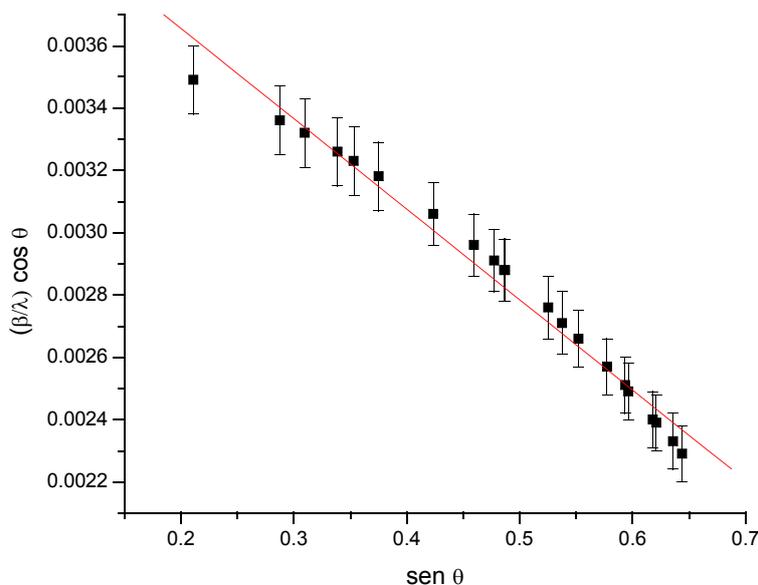


**Figura 6.14.** Gráfico Williamson-Hall da amostra de cloreto calcinada a 450°C por 30min.

**Tabela 6.7.** Microdeformação e tamanho médio do cristalito por Scherrer e Williamson-Hall para amostras calcinadas por 30 min.

Temperatura (°C)	Tamanho médio do cristalito (nm)		Microdeformação (%)
	Scherrer	Williamson-Hall	
300	-	-	-
350	39(2)	88(2)	0,146(2)
400	43(2)	103(3)	0,139(3)
450	48(2)	129(3)	0,358(3)
500	49(2)	42(2)	-0,036(2)

Nessa segunda série, verifica-se uma homogeneidade nos valores como pode ser observado no gráfico da figura (6.15). Ao contrário do gráfico anterior, a proximidade com uma reta torna mais comparativo o tamanho médio do cristalito tanto por Scherrer quanto por Williamson-Hall, bem valores menores de microdeformação.



**Figura 6.15.** Gráfico Williamson-Hall da amostra de cloreto com NaOH calcinada a 400°C por 30min.

**Tabela 6.8.** Microdeformação e tamanho médio do cristalito por Scherrer e Williamson-Hall para amostras com NaOH calcinadas por 30 min.

Temperatura (°C)	Tamanho médio do cristalito (nm)		Microdeformação (%)
	Scherrer	Williamson-Hall	
300	-		
350	27(1)	41(2)	0,123(2)
400	33(1)	24(3)	-0,111(3)
450	26(1)	23(3)	-0,037(2)
500	36(1)	30(3)	-0,053(2)

As tabelas (6.9) e (6.10) mostram a microdeformação e o tamanho médio do cristalito para as amostras calcinadas por 1h. Verifica-se, também, um aumento da homogeneidade em relação à temperatura conforme já foi explicado anteriormente.

**Tabela 6.9.** Microdeformação e tamanho médio do cristalito por Scherrer e Williamson-Hall para amostras calcinadas por 1h.

Temperatura (°C)	Tamanho médio do cristalito (nm)		Microdeformação (%)
	Scherrer	Williamson-Hall	
300	-	-	-
350	35(2)	129(2)	0,215(3)
400	38(2)	52(3)	0,071(2)
450	45(2)	39(2)	-0,027(3)
500	45(2)	37(2)	-0,046(2)

**Tabela 6.10.** Microdeformação e tamanho médio do cristalito por Scherrer e Williamson-Hall para amostras com NaOH calcinadas por 1h.

Temperatura (°C)	Tamanho médio do cristalito (nm)		Microdeformação (%)
	Scherrer	Williamson-Hall	
300	-	-	-
350	29(1)	104(5)	0,303(4)
400	26(1)	106(4)	0,289(4)
450	28(1)	18(2)	-0,183(2)
500	27(1)	20(2)	-0,141(2)

### 6.2.5. Microdeformação em função do tempo

As tabelas (6.11) e (6.12) mostram os resultados da microdeformação e tamanho do cristalito para as amostras sem e com NaOH calcinadas a 350°C com variação no tempo.

Verifica-se que o aumento do tempo também melhora a homogeneidade da amostra. Entretanto como a temperatura é relativamente baixa o grau de desordem do sistema é elevado tendo seu valor máximo para amostras calcinadas por 2h.

**Tabela 6.11.** Microdeformação e tamanho médio do cristalito por Scherrer e Williamson-Hall para amostras variando o tempo (350°C).

Tempo (h)	Tamanho médio do cristalito (nm)		Microdeformação (%)
	Scherrer	Williamson-Hall	
0,5	-		
1	35(2)	129(2)	0,215(3)
2	38(2)	104(4)	0,304(3)
4	34(2)	308(3)	0,265(2)
8	34(1)	129(3)	0,217(3)

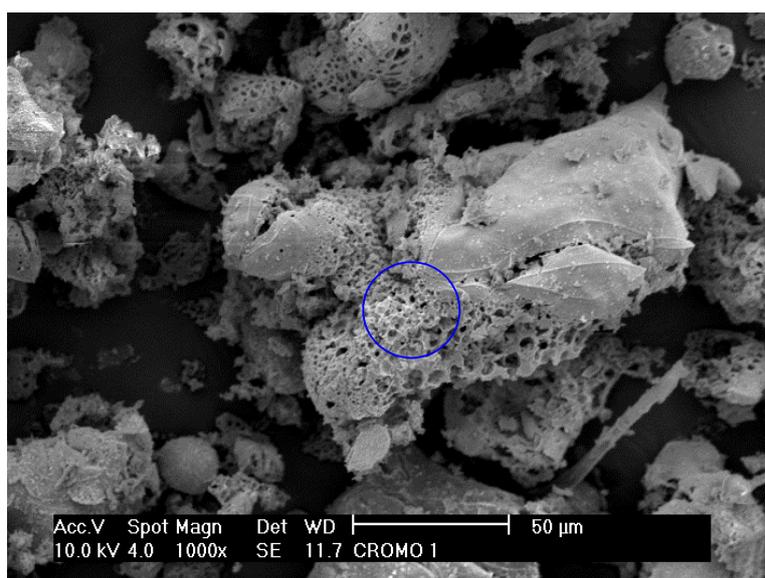
**Tabela 6.12.** Microdeformação e tamanho médio do cristalito por Scherrer e Williamson-Hall para amostras variando o tempo com NaOH (350°C).

Tempo (h)	Tamanho médio do cristalito (nm)		Microdeformação (%)
	Scherrer	Williamson-Hall	
0,5			
1	29(1)	104(5)	0,303(4)
2	42(4)	346(3)	0,560(3)
4	41(4)	377(4)	0,534(4)
8	25(1)	84(5)	0,267(3)

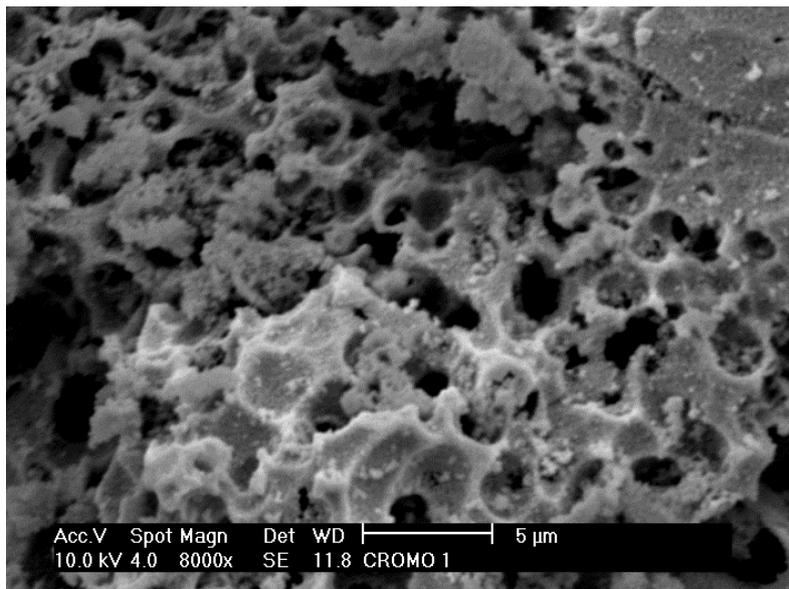
### 6.3. MEV

A seguir serão mostrados resultados da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para duas amostras. A primeira micrografia, figura (6.16), mostra a amostra de cloreto calcinado a 350°C por 1h. A segunda micrografia, figura (6.17), mostra a ampliação do ponto indicado na figura anterior.

É evidente a existência de poros nessa amostra, num formato tipo colméia, proveniente do escape de gases. Infelizmente a resolução do equipamento não permite ver nanopartículas, apenas os aglomerados existentes na amostra. A existência desses poros pode ser confirmada através do BET (Brunauer-Emmet-Teller).



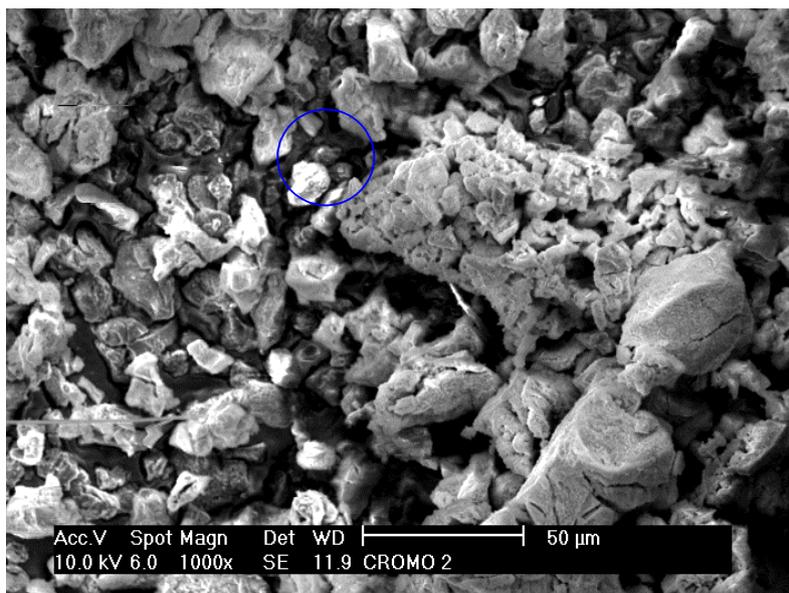
**Figura 6.16.** Imagem MEV para a amostra de cloreto calcinado a 350°C por 1h



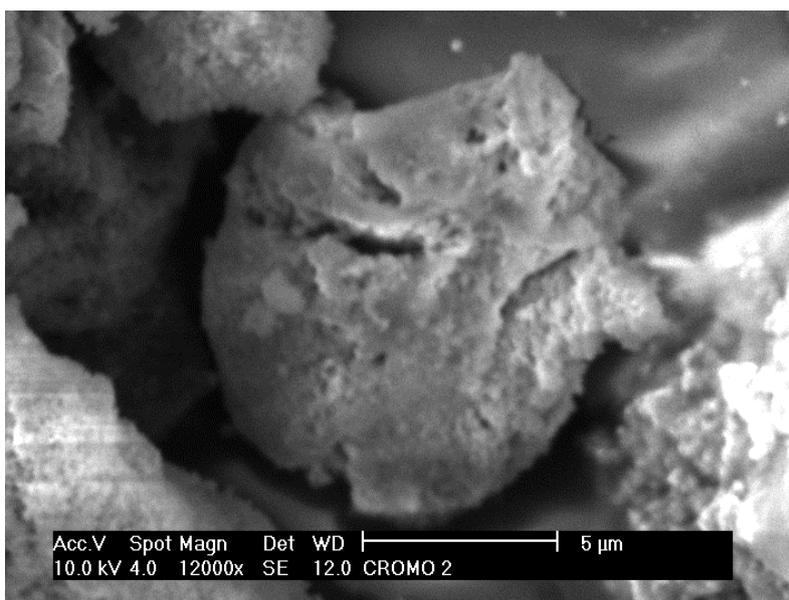
**Figura 6.17.** Ampliação da imagem MEV para a amostra de cloreto calcinada a 350°C por 1h

A figura (6.18) mostra a micrografia da amostra de cloreto com NaOH calcinada a 350°C por 1h. Essa imagem mostra diferentes regiões da amostra e torna-se evidente a ausência de poros, diferente do que foi visto na amostra anterior. Isto se deve ao fato de o NaOH se tornar uma barreira para o crescimento dos grãos, diminuindo assim o tamanho e a microdeformação, confirmando os resultados anteriores.

A segunda micrografia, figura (6.19), mostra a ampliação do ponto indicado na figura anterior.



**Figura 6.18.** Imagem MEV para a amostra de cloreto com NaOH calcinada a 350°C por 1h.



**Figura 6.19.** Ampliação da imagem MEV para a amostra de cloreto com NaOH calcinada a 350°C por 1h.

#### 6.4. EDX

A seguir serão mostrados resultados do EDX para duas amostras. A figura (6.20) é referente à amostra de cloreto calcinada a 350°C por 1h. Verificamos a predominância de Cr e O referente ao  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Entretanto como a temperatura de calcinação é relativamente baixa, ainda existe matéria orgânica representada pelo carbono (C). Os outros elementos que aparecem (P, Al e Fe) são impurezas presentes tanto na gelatina (ver tabela (5.2)) como no porta amostra.

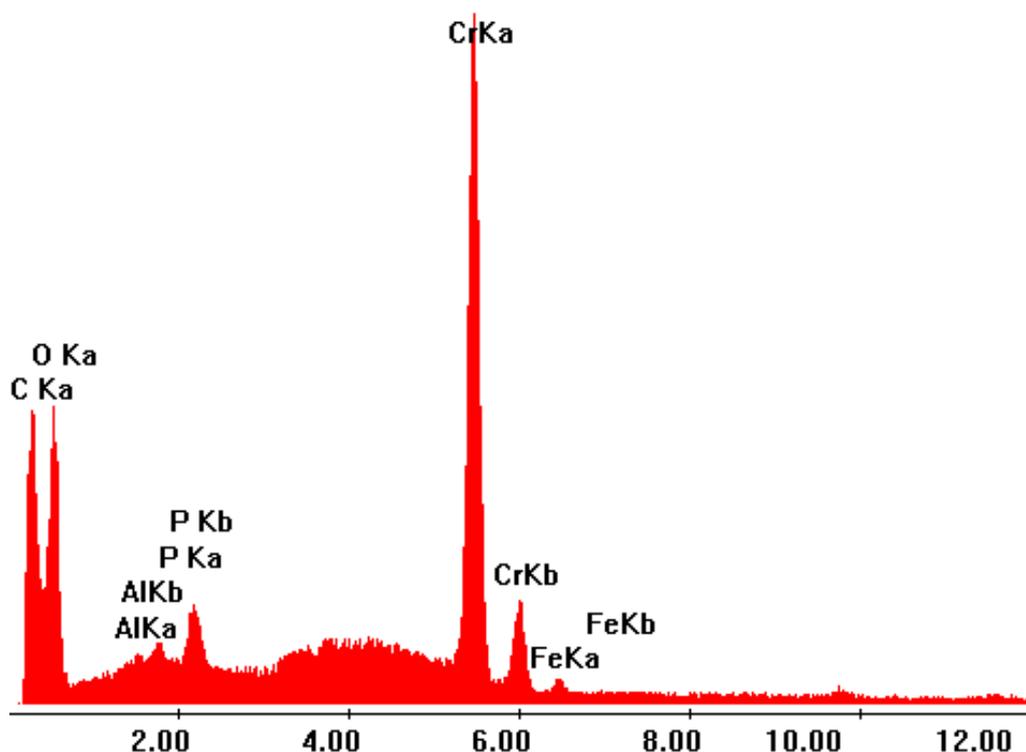


Figura 6.20. EDX da amostra de cloreto calcinada a 350°C por 1h.

A figura (6.21) é referente à amostra de cloreto com NaOH calcinada a 350°C por 1h. Nesta amostra percebemos também certa quantidade de carbono (C), entretanto em menor quantidade quando comparada com a figura (6.20). Como impureza aparece apenas o cloro (Cl) introduzido pelo reagente, podendo ser explicado ou pela baixa concentração de NaOH, por não ter utilizado todo Cl para formação do NaCl, ou pela temperatura não ser suficiente para completa evaporação do gás ( $\text{Cl}_2$ ).

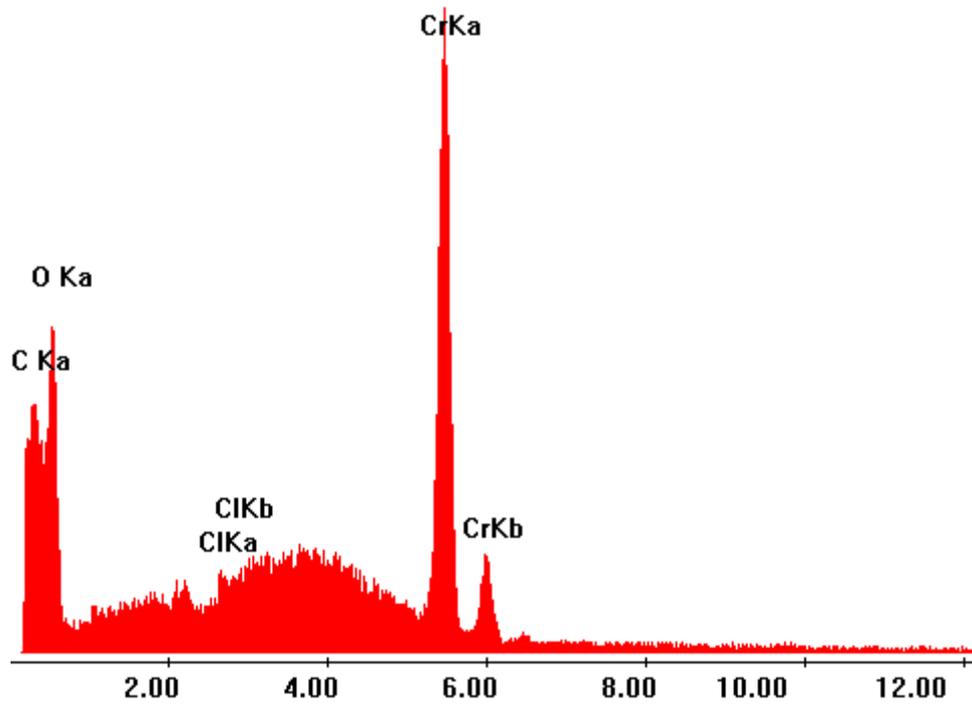


Figura 6.21. EDX da amostra de cloreto com NaOH calcinada a 350°C por 1h

# Capítulo 07

## Conclusões e Sugestões

### 7.1. Conclusões

O método utilizado neste trabalho mostrou-se bastante prático, quando comparado com outros métodos, pois além de não necessitar de atmosferas controladas, nem de materiais de pureza tão elevada, possuem como benefícios, imediatos, a economia de energia, menores perdas de solvente por evaporação, diminuição de reações com o recipiente da reação e redução da emissão de gases tóxicos.

Medeiros et al. (2004) empregando o mesmo método utilizando o sulfato duplo de K e Cr, obteve o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  apenas a partir de  $500^\circ\text{C}$ . Assim variando o sal para cloreto de cromo a temperatura de formação foi diminuída para  $350^\circ\text{C}$ , uma redução de 70% na energia necessária para a formação do óxido.

Makhlouf (2004) pode ser considerado o método mais simplificado para obtenção do óxido. Entretanto o tempo de calcinação, cerca de 12h, é considerado elevado quando comparado com o método de obtenção utilizado neste trabalho.

A introdução do NaOH (hidróxido de sódio) no preparo das soluções favoreceu a diminuição do tamanho da partícula, já que de fato a matéria orgânica indiscutivelmente inibe a formação de nanopartículas, possivelmente pela presença de dois componentes químicos:

- a hidroxila (presente no NaOH), suprimindo uma possível carência de oxigênio na gelatina;
- o NaCl, que possivelmente impede o crescimento do cristalito, envolvendo as partículas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

A fase orgânica residual (carbono) presente no processo de queima pode ocasionar o encapsulamento do óxido de cromo, pode impedir a coalescência das partículas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , favorecendo a produção de cristalitos de tamanho reduzido.

O aumento da temperatura favoreceu a homogeneidade da amostra, conforme pode ser verificado nas tabelas (6.7), (6.8), (6.9) e (6.10). Isto ocorre porque o aumento da temperatura permite uma melhor cristalização do material.

As amostras preparadas com NaOH exibem micrografias com uma morfologia menos porosa do que aquelas preparadas sem NaOH, que pode ser explicado pela formação do NaCl presente durante o desenvolvimento dos cristalitos, impedindo o crescimento.

O processo de centrifugação mostrou-se eficiente na separação do óxido da matéria orgânica (quase sem perdas) quando comparado com as amostras apenas filtradas, pois grande parte do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ficava retido no papel filtro.

O  $\text{H}_2\text{O}_2$  realmente favorece a retirada de matéria orgânica e evidencia o poder catalítico do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , tendo em vista que amostras calcinadas em temperaturas inferiores a  $450^\circ\text{C}$  reagem com uma velocidade maior do que aquelas calcinadas em temperaturas mais elevadas.

## 7.2. Sugestões

Com o intuito de diminuir ainda mais o tamanho do cristalito, é possível fazer uma variação na concentração de gelatina, bem como a concentração do sal estudado.

Sugere-se fazer um estudo da microestrutura do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pela variação do pH da solução.

Podem ser desenvolvidas novas rotas de preparação de nanopartículas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , mudando o sal de Cr.

Com o intuito de melhorar a homogeneidade do material, pode ser introduzido no forno um fluxo de  $\text{O}_2$ , para suprir perdas e chegar à estequiometria desejada.

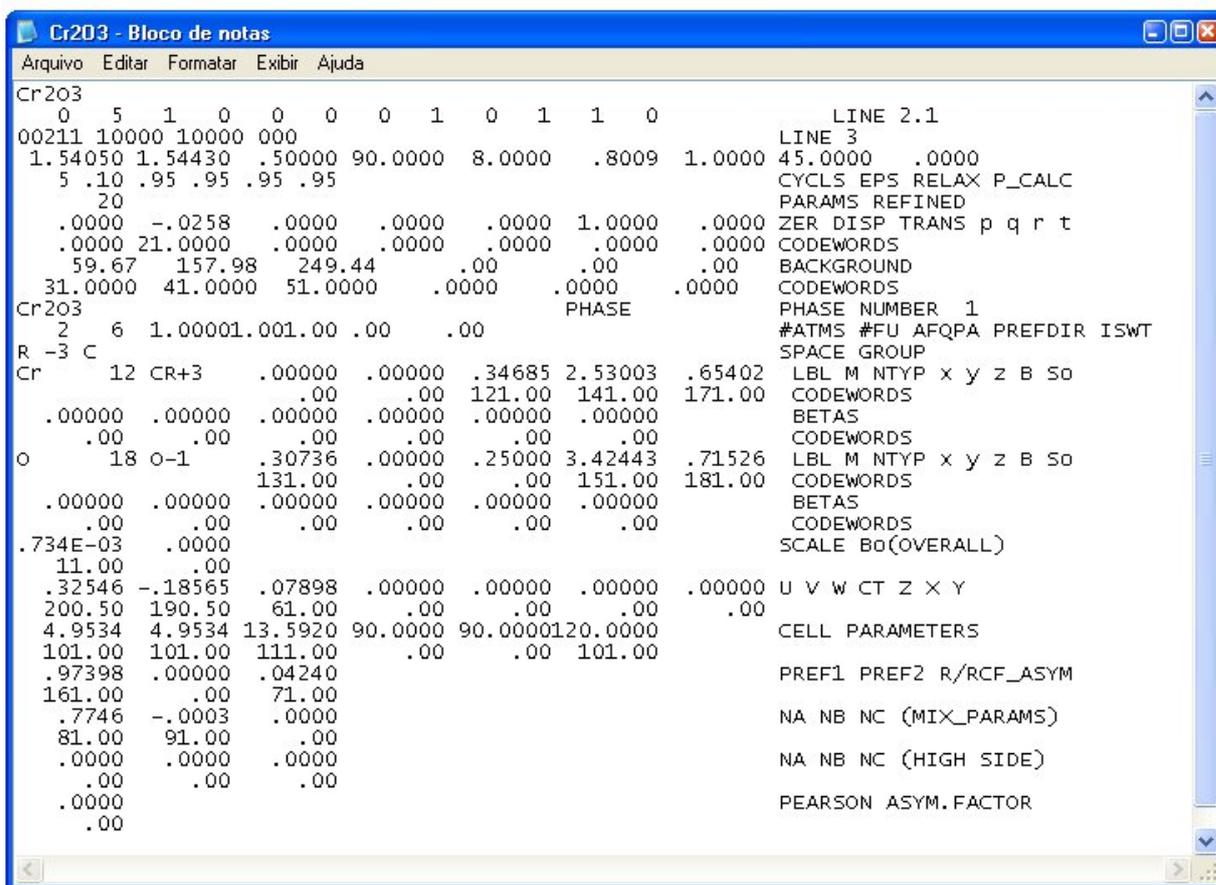
Pode ainda ser feito um estudo com o forno de lâmpadas halógenas (desenvolvido pelos alunos do LRX), fazendo um estudo comparativo entre o forno a lâmpadas e a resistência.

Ainda pensando na homogeneidade, as amostras podem ser calcinadas em um forno rotativo com atmosfera de oxigênio. Esta adaptação está em desenvolvimento.

# Apêndice 1

## Refinamento Rietveld

Na figura (A.1) é mostrado um arquivo de entrada em formato de texto, onde são adicionados todos os dados de uma estrutura similar ao da amostra para refinamento através do método Rietveld. Dentro deste arquivo existem seqüências de “codewords”, que assinalam quais os parâmetros instrumentais e estruturais serão refinados. O programa usado para tal análise foi o DBWS, já citado anteriormente.



```
Cr203
0 5 1 0 0 0 0 1 0 1 1 0
00211 10000 10000 000
1.54050 1.54430 .50000 90.0000 8.0000 .8009 1.0000
5 .10 .95 .95 .95 .95
20
.0000 -.0258 .0000 .0000 .0000 1.0000 .0000
.0000 21.0000 .0000 .0000 .0000 .0000 .0000
59.67 157.98 249.44 .00 .00 .00
31.0000 41.0000 51.0000 .0000 .0000 .0000
Cr203 PHASE
2 6 1.0000 1.001.00 .00 .00
R -3 C #ATMS #FU AFQPA PREFDIR ISWT
Cr 12 CR+3 .00000 .00000 .34685 2.53003 .65402
.00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000
.00 .00 .00 .00 .00 .00
O 18 O-1 .30736 .00000 .25000 3.42443 .71526
.00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000
.00 .00 .00 .00 .00 .00
.734E-03 .00000
11.00 .00
.32546 -.18565 .07898 .00000 .00000 .00000
200.50 190.50 61.00 .00 .00 .00
4.9534 4.9534 13.5920 90.0000 90.0000 120.0000
101.00 101.00 111.00 .00 .00 101.00
.97398 .00000 .04240
161.00 .00 71.00
.7746 -.0003 .0000
81.00 91.00 .00
.0000 .0000 .0000
.00 .00 .00
.0000
.00
LINE 2.1
LINE 3
45.0000 .0000
CYCLS EPS RELAX P_CALC
PARAMS REFINED
ZER DISP TRANS p q r t
CODEWORDS
BACKGROUND
CODEWORDS
PHASE NUMBER 1
#ATMS #FU AFQPA PREFDIR ISWT
SPACE GROUP
LBL M NTYP x y z B Sd
CODEWORDS
BETAS
CODEWORDS
LBL M NTYP x y z B Sd
CODEWORDS
BETAS
CODEWORDS
SCALE Bo(OVERALL)
U V W CT Z X Y
CELL PARAMETERS
PREF1 PREF2 R/RCF_ASYM
NA NB NC (MIX_PARAMS)
NA NB NC (HIGH SIDE)
PEARSON ASYM.FACTOR
```

Figura A.1. Exemplo de um arquivo de entrada para a amostra de cloreto calcinada a 400°C por 1h.

A seqüência de refinamento deve seguir a seguinte ordem: primeiro são refinados os parâmetros instrumentais, tais como: o fator de escala, deslocamento da posição da amostra, parâmetros de background, W e os parâmetros de assimetria. Em seguida são refinados os parâmetros estruturais que são: os parâmetros de rede ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ), as posições atômicas ( $x, y, z$ ) e os parâmetros térmicos. A seguir, na tabela (A.1), é mostrada toda a seqüência utilizada no refinamento.

**Tabela A.1.** Seqüência dos parâmetros refinados.

<b>Codeword</b>	<b>Parâmetros</b>
1	Fator de escala
2	Deslocamento da amostra
3, 4 e 5	Coefficientes "background"
6	W (função perfil)
7	Fator de assimetria
8 e 9	NA e NB
10 e 11	$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ (parâmetros de rede)
12 e 13	$x, y, z$ (posições atômicas)
14 e 15	B's do Cr e O (coeficiente térmicos)
16	Direção preferencial [110]
17 e 18	So's do Cr e O (fator de ocupação)
19	V (função perfil)
20	U (função perfil)

Nas tabelas (A.2) e (A.3) são apresentados os fatores de confiança e os parâmetros de rede para as amostras de cloreto calcinadas por 30 minutos.

**Tabela A.2.** Fatores de confiança e parâmetros de rede para as amostras de cloreto calcinadas por 30 minutos.

Temperatura (°C)	Parâmetros de rede						Fatores de confiança	
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	R-WP (%)	S
300	-	-	-	-	-	-	-	-
350	4,9545	4,9545	13,5952	90°	90°	120°	16,61	1,26
400	4,9504	4,9504	13,5857	90°	90°	120°	18,30	1,10
450	4,9508	4,9508	13,5878	90°	90°	120°	13,59	1,42
500	4,9539	4,9539	13,5928	90°	90°	120°	14,16	1,30

**Tabela A.3.** Fatores de confiança e parâmetros de rede para as amostras de cloreto com NaOH calcinadas por 30 minutos.

Temperatura (°C)	Parâmetros de rede						Fatores de confiança	
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	R-WP (%)	S
300	-	-	-	-	-	-	-	-
350	4,9558	4,9558	13,5985	90°	90°	120°	17,08	1,11
400	4,9540	4,9540	13,5953	90°	90°	120°	14,65	1,42
450	4,9552	4,9552	13,5940	90°	90°	120°	18,76	1,77
500	4,9543	4,9543	13,5925	90°	90°	120°	14,13	1,38

**Tabela A.4.** Fatores de confiança e parâmetros de rede para as amostras de cloreto calcinadas por 1h.

Temperatura (°C)	Parâmetros de rede						Fatores de confiança	
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	R-WP (%)	S
300	-	-	-	-	-	-	-	-
350	4,9478	4,9478	13,5821	90°	90°	119,9683°	14,68	1,51
400	4,9533	4,9533	13,5920	90°	90°	120°	11,82	1,15
450	4,9556	4,9556	13,5976	90°	90°	120°	11,98	1,21
500	4,9536	4,9536	13,5970	90°	90°	119,9781°	12,34	1,15

**Tabela A.5.** Fatores de confiança e parâmetros de rede para as amostras de cloreto com NaOH calcinadas por 1h.

Temperatura (°C)	Parâmetros de rede						Fatores de confiança	
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	R-WP (%)	S
300	-	-	-	-	-	-	-	-
350	4,9529	4,9529	13,5903	90°	90°	120°	15,54	1,53
400	4,9531	4,9531	13,5908	90°	90°	120°	17,08	1,65
450	4,9550	4,9550	13,5946	90°	90°	120°	19,51	1,96
500	4,9548	4,9548	13,5948	90°	90°	120°	25,36	2,56

**Tabela A.6.** Fatores de confiança e parâmetros de rede para as amostras de cloreto calcinadas a 350°C em diferentes tempos.

Tempo (h)	Parâmetros de rede						Fatores de confiança	
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	R-WP (%)	S
0,5	4,9545	4,9545	13,5952	90°	90°	120°	16,61	1,26
1	4,9478	4,9478	13,5821	90°	90°	119,9683°	14,68	1,51
2	4,9496	4,9496	13,5828	90°	90°	120°	13,16	1,28
4	4,9472	4,9472	13,5769	90°	90°	120°	15,58	1,46
8	4,9478	4,9478	13,5790	90°	90°	120°	14,36	1,33

**Tabela A.7.** Fatores de confiança e parâmetros de rede para as amostras de cloreto com NaOH calcinadas a 350°C em diferentes tempos.

Tempo (h)	Parâmetros de rede						Fatores de confiança	
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	R-WP (%)	S
0,5	4,9558	4,9558	13,5985	90°	90°	120°	17,08	1,11
1	4,9529	4,9529	13,5903	90°	90°	120°	15,54	1,53
2	4,9514	4,9514	13,5866	90°	90°	120°	17,70	1,91
4	4,9505	4,9505	13,5847	90°	90°	120°	18,41	1,92
8	4,9504	4,9504	13,5828	90°	90°	120°	16,52	1,50

O R-WP é o fator estatisticamente mais significativo de todos os cinco fatores mostrados e reflete melhor o progresso do refinamento, pois nele é usada a técnica de minimização da diferença de quadrados. Alguns fatores que não estão relacionados com a qualidade do modelo usado podem aumentar ou diminuir o valor do R-WP, por exemplo: a presença de outras fases no material aumenta o valor do R-WP, enquanto que um alto *background* o diminui.

# Referências Bibliográficas

AZÁROFF, L.V. **Elements of X-ray Crystallography**. McGraw-Hill Book Company: New York, 1968.

BALACHANDRAN, U.; SIEGEL, R.W.; LIAO, Y.X.; ASKEW, T.R. Synthesis, Sintering and Magnetic Properties of nanophase Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Nanostructured Materials**, v. 5, n.5,, p. 505-512, 1995.

BAÑOBRE-LÓPEZ, M.; VÁZQUEZ-VÁZQUEZ, C.; RIVAS, J.; LÓPEZ-QUINTELA, M.A. Magnetic properties of chromium (III) oxide nanoparticles. **Nanotechnology**, v.. 14, p. 318–322, 2003.

BERDAHL, P. **Trans. ASME J. Heat Transfer**, v. 117, p. 355, 1995.

BORGES, F. S. **Elementos de cristalografia**. 2. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 624p, 1996.

BRINKER, C.J.; SCHERES, G.W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. San Diego, Academic Press, Inc, 1990.

CAMPBELL, Mary K. **Biochemistry**. 3.ed. Philadelphia: Harcourt Brace College Publishers, 725p, 1999.

CONN, E.E.; STUMPF, P.K. **Introdução à bioquímica**. São Paulo, Edgard Blücher, 1980.

CULLITY, B.D. **Elements of X-ray diffraction**, Addison-Wesley, 1959.

DANA, J. D.; HURLBUT, C. S., **Manual de mineralogia**. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico, vol. 1 e 2, 1969.

DEMCHAK, R.; MATIJEVIĆ, E. Preparation and particle size analysis of chromium hydroxide hydrosols of narrow size distributions. **Journal of Colloids Interface Science**, v. 31, p. 257-262, 1969.

EBELMEN, M. **Ann. Chemie Phys.** v .16, p. 129, 1846.

EL-SHOBAKY, H.G.; GHOZZA, A.M.; EL-SHOBAKY, G.A.; MOHAMED, G.M.. Physicochemical surface and catalytic properties of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. **Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 152, p. 315-326,, 1999.

FEYNMAN, R. **There's plenty of room at the bottom**. Caltech's Engineering and Science. 1960.

GELITA®: **The gelatine group**. Disponível em <[www.gelita.com](http://www.gelita.com)>, Acesso em: 13/set/2006.

GRAHAM, T. On the Properties of Silica Acid and Other Analogous Colloidal Substances. **Journal Chem. Soc. London**, v.17, p. 318-27,1864.

HUA, Z., **J. Propul. Technol.**, v. 58, p. 47, 1992.

ICSD for WWW: **Inorganic Crystal Structure Database**. Disponível em: <<http://www.xtal.iqfr.csic.es/dif/icsd>>. Acesso em: 23/nov/2006.

KIM, D.W.; SHIN, S.I.; LEE, J.D.; OH, S.G. Preparation of chromia nanoparticles by precipitation–gelation reaction. **Materials Letters**, v. 58, p. 1894-1898, 2004.

KITSUNAI, H.; HOKKIRIGAWA, K.; TSUMAKI, N.; KATO, K. Transitions of microscopic wear mechanism for Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic coatings during repeated sliding

observed in a scanning electron microscope tribosystem. **Wear**, v. 151, n.2, p. 279-289, 1991.

KLABUNDE, K.J. **Nanoscale Materials in Chemistry. Introduction to Nanotechnology**. John Wiley & Sons, Inc., 2001

LaB<sub>6</sub> – **Certificate of Analysis. Standard Reference Material 660** – National Institute of Standards & Technology, 1989.

LEE, J.D. **Química Inorgânica não tão Concisa**. Editora Edgard Blücher LTDA. São Paulo, 494p, 2000.

LEHNINGER, A.L. **Princípios de bioquímica**. SP SARVIER, 1986.

MACEDO, M.A.; SASAKI, J.M. Processo de Fabricação de pós Nanoparticulados. **PI 0203876-5/BR**, 2002.

MAIA, A.O.G. **Sinterização de nanopartículas de NiO por gelatina comestível**. 2005, 121p. Dissertação (Dissertação de Mestrado em Física) – Universidade Federal do Ceará, UFC, Fortaleza.

MAIA, A.O.G.; MENESES, C.T.; MENEZES, A.S.; FLORES, W.H.; MELO, D.M.A.; SASAKI, J.M. Synthesis and X-ray structural characterization of NiO nanoparticles obtained through gelatin. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, p. 3729-3733, 2006.

MAKHLOUF, S.A. Magnetic properties of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 272-276, p. 1530-1532, 2004.

MASTERTON, W.L.; SLOWINSKI, E.J.; STANITSKI, C.L. **Princípios de Química**. Editora Guanabara, 6ª edição, Rio de Janeiro, 681p. 1990.

MEDEIROS, A.M.L.; MIRANDA, M.A.R.; MENEZES, A.S.; JARDIM, P.M.; SILVA, L.R.D.; GOUVEIA, S.T.; SASAKI, J.M. Synthesis and characterization of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles obtained by gelatin. **Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials**, v. 20-21, p. 399-406, 2004.

MENESES, C.T. **Propriedades elétricas e estruturais de óxidos de manganês obtidos via processo sol-gel protéico**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe, Aracaju, 2003.

MENEZES, A.S.; MIRANDA, M.A.R.; REMÉDIOS, C.M.R.; SASAKI, J.M.; DA SILVA, L.R.D.; GÓES, J.C.; JARDIM, P. M. Sintering of nanoparticles of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using gelatin. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 353, p. 1091-1094, 2007.

MENESES, C. T.; FLORES, W. H.; SASAKI, J. M. A simple route to synthesis NiO nanoparticles of high quality. In press. **Journal of Nanoparticle Research**, DOI 10.1007/s11051-006-9109-2, 2006.

MENESES, C. T.; FLORES, W. H.; SASAKI, J. M. Direct observation of the formation of nanoparticles by in situ time-resolved X-ray absorption spectroscopy. In press. **Chemistry of Materials**, v. 19, p. 1024-1027, 2007.

MENESES, C. T.; FLORES, W. H.; SASAKI, J. M. Kinetics of formation of NiO nanoparticles by X-ray absorption spectroscopy. In press. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, DOI:10.1016/j.elspec.2007.01.002, 2007.

NEWHAM, R.E.; DE HAAN, Y.M. Refinement of the alpha Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> structures. **Zeitschrift fur Kristallographie**, v. 117, 235-237, 1962.

NUFFIELD, E. W., **X Ray diffraction methods**. New York: Wiley - Intersciene, 409p, 1966.

OCAÑA, M. Nanosized Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrate spherical particles prepared by the urea method. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 931-939, 2001.

PACHECO, M. A. C. **Uma introdução à Nanotecnologia**. Workshop em Nanotecnologia e Computação inspirada na Biologia. PUC – RJ. Disponível em <http://www.ica.ele.puc-rio.br/cursos/download/nanotecnologia-site.pdf>. Acesso em 20/mai/2006.

PAIVA-SANTOS, C.O. **Aplicações do Método de Rietveld**. Instituto de Química da UNESP, 2001.

PATNAIK, P. **Handbook of inorganic chemicals**, MGH, 2003.

PAWLOWSKI, L., **Powder Metall. Int.**, v. 23, p. 57, 1991. Citado por TSUZUKI e McCORMICK (2000)

PECHINI, M.P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. United States Patent Office –3,330,697. July 11, 1967

PHILIPS ANALYTICAL B.V., **X-Pert HighScore Data Base**. Koninklijke Philips Electronics N.V., 2001

PRADIER, C. M.; RODRIGUES, F.; MARCUS, P.; LANDAU, M. V.; KALIYA, M. L.; GUTMAN, A.; HERSKOWITZ, M. Supported chromia catalysts for oxidation of organic compounds: The state of chromia phase and catalytic performance. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 27, p. 73-85, 2000.

RAI, S.K.; KUMAR, A.; SHANKAR, V.; JAYAKUMAR, T; K. RAO, B.S.; RAJ, B. Characterization of microstructures in Inconel 625 using X-ray diffraction peak broadening and lattice parameter measurements. **Scripta Materialia**. v. 51, p. 59–63, 2004.

RIETVELD, H.M. Line profile of neutron powder-diffraction peaks for structure Refinement. **Acta Crystallographica**, v. 22, p.151, 1967.

ROTTER, H.; LANDAU, M.V.; CARRERA, M.; GOLDFARB, D.; HERSKOWITZ, M. High surface area chromia aerogel efficient catalyst and catalyst support for ethylacetate combustion. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, p. 111-126,, 2004.

SOL-GEL CHEMYSTRY: Disponível em:

<<http://www.psrc.usm.edu/mauritz/solgel.html>>. Acesso em: 15/ago/2006.

SOUZA, N.A. **Sinterização de nanopartículas de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> por gelatina comestível**, 2005, 105p. Dissertação (Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Federal do Ceará, UFC, Fortaleza.

TSUZUKI, T.; McCORMICK, P.G. Synthesis of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles by mechanochemical processing. **Acta Materialia**, v. 48, p. 2795-2801, 2000.

UHM, J.H.; SHIN, M.Y.; ZHIDONG, J.; CHUNG, J.S. Selective Oxidation of H<sub>2</sub>S to Elemental Sulfur over Chromium Oxide Catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 22, p. 293-303, 1999.

WIKIPÉDIA, A Enciclopédia Livre. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Cromita>. Acesso em 16/ago/2006.

WILLIAMSON, G.K.; HALL, W.H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. **Acta Metallurgica**, v.1, p.22-31, 1953.

YORK, S.C.; ABEE, M.W.; COX, D.F.  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1012): surface characterization and oxygen adsorption. **Surface Science**, v. 437, p. 386-396, 1999.

YOUNG, A.R., LARSON, A. C., PAIVA-SANTOS, C. O. **User's guide to program DBWS-9807a for Rietveld Analysis of X-Ray and neutron powder diffraction patterns**. R. School of Physics, Georgia Institute of Technology. Atlanta, Georgia, Copyright 1998, 1999.

YOUNG, R.A. **The Rietveld Method**. Oxford science publications, 1993.

YOUNG, R.A.; LARSON, A.C.; PAIVA-SANTOS, C.O. **Program DBWS-9807A – Rietveld analysis of X-ray and neutrons powder diffraction patterns**, User's Guide, 2000.

YOUNG, R.A.; MACKIE, P.E.; E VON DREELE, R.B. Application of the pattern-fitting structure-refinement method to X-ray powder diffractometer patterns. **Journal of Applied Crystallography**, v.10, p. 262-269, 1977.

ZHONG, Z.C.; CHENG, R.H.; JOCELYN, B.; DOWBEN, P.A.; SELLMYER, D.J. Fabrication of chromium oxide nanoparticles by laser-induced deposition from solution. **Applied Surface Science**, v. 181, p. 196-200, 2001.

## Trabalhos em eventos

Foi apresentado na sessão de Nanomateriais no **XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada** em São Lourenço – MG, no período de 9 a 13 de maio de 2006, o trabalho intitulado “*Obtenção de Nanopartículas de Óxido de Cromo utilizando o método sol-gel protéico*” sob autoria de Angela Maria de Lemos Medeiros, Erandir Brasil da Silva, Alan Silva de Menezes, Wladimir Hernandez Flores e José Marcos Sasaki.

Foi apresentado na sessão de Nanomateriais no **IV Congresso Nacional de Engenharia Mecânica (CONEM)** em Recife – PE, no período de 22 a 25 de Agosto 2006, o trabalho intitulado “*Síntese de nanopartículas de óxido de cromo a partir do método sol-gel protéico*” sob autoria de Angela Maria de Lemos Medeiros, Erandir Brasil da Silva, Wladimir Hernandez Flores e José Marcos Sasaki.

Foi apresentado na sessão de Nanomateriais no **XVII Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT)** em Foz do Iguaçu – PR, no período de 15 a 19 de novembro de 2006, o trabalho intitulado “*Obtenção de  $Cr_2O_3$  nanoparticulado através do método sol-gel protéico*” sob autoria de Angela Maria de Lemos Medeiros, Erandir Brasil da Silva, Wladimir Hernandez Flores e José Marcos Sasaki.