

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ – UFC
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA E DE PRODUÇÃO
PROGRAMA DE MESTRADO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS DE MATERIAIS

**SINTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE NiAl_2O_4 POR
GELATINA COMESTÍVEL**

NÚBIA ALVES DE SOUZA NOGUEIRA

Orientador: Prof. Dr. José Marcos Sasaki

Fortaleza - CE

JUNHO/2005

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ – UFC
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA E DE PRODUÇÃO
PROGRAMA DE MESTRADO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS DE MATERIAIS

**SINTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE NiAl_2O_4 POR
GELATINA COMESTÍVEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará como pré-requisito para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.

NÚBIA ALVES DE SOUZA NOGUEIRA
Orientador: Prof. Dr. José Marcos Sasaki

Fortaleza - CE
2005

Dedico...

A Deus;

Ao meu amado esposo Nogueira Neto;

A minha linda e amada filhinha, Anna
Beatriz;

Aos meus pais Iremar e Noemia;

Aos meus irmãos Itamar e Noelia.

ÍNDICE

	AGRADECIMENTOS	vi
	RESUMO	ix
	ABSTRACT	x
	LISTA DE FIGURAS	xi
	LISTA DE TABELAS	xiii
	LISTA DE SÍMBOLOS E CONSTANTES	xv
1	INTRODUÇÃO – Nanotecnologia	01
2	ALUMINATO DE NÍQUEL	
2.1	Os Elementos Níquel e Alumínio	03
2.2	Aluminato de Níquel	05
2.3	Estrutura Espinélio	06
2.4	Síntese de Nanopartículas de NiAl₂O₄	07
3	MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS	09
3.1	Método Pechini	09
3.2	Método Sol-Gel	09
3.2.1	Método Sol-Gel Convencional.....	10
3.2.2	Método sol-gel protéico.....	12
4	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	21
4.1	Histórico	21
4.2	A Produção de Raios-X	22
4.3	Difratometria de Raios-X	23
4.4	A Lei de Bragg	24
4.5	Equações de Laue	25
4.6	Esfera de Ewald	27
4.7	Espalhamento por um Único Elétron	28
4.8	Fator de Espalhamento Atômico	30
4.9	Fator de Estrutura Cristalino	34
4.10	Largura do Pico de Difração.....	35
4.11	Efeitos da Temperatura.....	37

5	O MÉTODO RIETVELD DE REFINAMENTO DE ESTRUTURA.....	39
5.1	Cálculo da Intensidade de cada Pico de Difração.....	40
5.2	Funções Perfis.....	43
5.3	Influência do Tamanho da Partícula no Pico de Difração.....	46
5.4	Gráfico Williamsom-Hall.....	46
6	PARTE EXPERIMENTAL.....	48
6.1	Preparação do NiAl₂O₄.....	48
6.2	As Séries.....	51
6.3	A Gelatina.....	52
6.4	A Coloração.....	53
6.5	O Forno.....	53
6.6	O Difratorômetro de Raios-X.....	54
6.7	Análises Térmicas – TGA e DSC.....	55
6.8	A Área Superficial Especifica (B.E.T).....	55
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
7.1	Da Preparação do NiAl₂O₄.....	56
7.2	Difração de Raios-x.....	56
7.3	Análise das Séries.....	57
7.3.1	Série 1.....	60
7.3.2	Série 2.....	64
7.3.3	Série 3.....	68
7.3.4	Série 4.....	72
7.3.5	Série 5.....	76
7.3.6	Série 6.....	80
7.4	Análises Térmicas.....	84
7.5	B.E.T.....	86
8	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	87
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89

AGRADECIMENTOS

Ao grandioso e bom Deus que me deu inteligência e sempre me guiou.

Ao professor José Marcos Sasaki por toda orientação, paciência oriental, compreensão, amizade e pelo exemplo de pessoa competente e acima de tudo de pessoa ética.

Ao professor Wladimir Hernandez Flores pelos artigos, as conversas e boas idéias que tanto contribuíram.

Ao professor Hélio de Lucena por participar nas sugestões e correções.

Ao amigo André pela boa indicação do meu orientador.

Ao amigo Alan que mesmo falando pouco muito me ensinou no início do mestrado.

Ao amigo Cristiano por todas as sugestões e discussões.

Ao amigo Girão por sua amizade e sempre disponibilidade em me ajudar;

De forma muito especial ao amigo Erandir por tantas amostras feitas e analisadas durante minha licença maternidade.

As amigas Ângela e Juliana pelas boas gargalhadas e troca de idéias;

Aos amigos que fizeram ou fazem parte do laboratório de raios-X, Glendo, Maxwell, Cláudio, Vana, Thiago e Paulo, por proporcionarem um ambiente prazeroso de trabalho.

Aos professores da graduação de Eng. de Materiais da UFCG que foram exemplo de dedicação e objetividade.

A Professora Ana Cristina pelos artigos disponibilizados.

Ao amigo Rivelino pelos artigos que me enviou e pela força.

Aos professores da pós-graduação em Eng. e Ciências de Materiais da UFC por todos os ensinamentos, de forma especial ao Prof. Ricardo.

Ao Professor Lindberg por sua amizade e pela dedicação ao Programa de mestrado.

Ao Professor Germano que com seu jeito tranqüilo sempre esteve disposto a ajudar.

A amiga Renatinha pelo companheirismo e as conversas.

Ao Márcio da secretaria do mestrado sempre colaborando.

Aos amigos do mestrado, Rominho, Jean, John, Rodrigo, Paulo, Alisson, Adailson e tantos outros que direta ou indiretamente contribuíram para a elaboração desse trabalho.

Aos amigos Professores do Centec, Vilma, Sidney, Adriana, Edna, Dorinha, Joselito, Professor Vagner, Bosquinho, enfim todos que contribuíram e torceram para que esse mestrado desse certo.

A minha professora da 4^o série, Luzinete, pelo incentivo aos estudos;

A Terezinha pelas análises de TGA e DSC;

Ao Professor Eurico e seu orientando Moisés pelos ensaios de B.E.T.

A Gelita por ceder a gelatina Sargel para as sinterizações;

A FUNCAP pelo apoio financeiro.

Ao Diretor do Centec – Dr. Oriá pela minha liberação.

Ao Instituto Centro de Ensino Tecnológico – CENTEC por todo incentivo, credibilidade e por todo apoio financeiro.

De forma muito especial ...

Ao meu amado esposo, Antônio Nogueira Neto, por seu amor, compreensão, carinho e apoio, sem o qual não teria conseguido concluir esse mestrado.

A minha bela filhinha, Anna Beatriz, que desde o início trouxe muita paz e felicidades.

Ao meu pai Iremar que durante muitos anos sentou e estudou comigo por horas e horas como forma de me incentivar aos estudos.

A minha maravilhosa mãe Noemia por todos os afagos, carinhos, por tanta dedicação e pelo exemplo de mulher forte e determinada.

Aos meus irmãos, Noelia e Itamar por toda importância que eles têm em minha vida.

As amigas/irmãs Flavinha e Abigail (Bibi) pela longa amizade verdadeira e ao Américo que sempre torceu por mim.

Aos amigos Juquinha, Solange, Levi e Sarinha pela amizade e pelo caloroso acolhimento em sua família aqui em Fortaleza.

Ao meu sogro Sr. Nogueira e cunhado Alexandre por todo incentivo;

A minha prima Genilda que sempre me deu força.

Ao amigo Mario Reginaldo por sua amizade.

Aos bons amigos Dona Teresinha e Seu Alcidésio que sempre torceram e acreditaram em mim.

A minha madrinha Socorro que sempre rezou por mim.

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para que esse objetivo fosse alcançado.

RESUMO

A gelatina comestível usada como precursor orgânico no método sol-gel protéico gerou nanopartículas de Aluminato de Níquel (NiAl_2O_4). Foram elaboradas seis séries de soluções preparadas com gelatina comestível, água e sais de Ni ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e de Al ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ou ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), sendo a razão de Ni :Al de 1:4. Cinco séries foram submetidas a secagem e sinterização em temperaturas variando de 500°C a 1000°C com intervalos de 100°C sob uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. A série restante seguiu o mesmo processo entretanto foi mantida em temperatura constante de 800°C e variado o tempo, sendo doze (12h), nove (9h), seis (6h) e três (3h) horas. Nas temperaturas acima de 700°C foram obtidos cristais bastante uniformes de NiAl_2O_4 mas em geral na temperatura de 800°C foram encontrados os menores tamanhos de partícula, até cerca de 5nm. Com base na difração de raios-X (DRX) do material sintetizado foi feita a caracterização estrutural pelo Método Rietveld de refinamento, com essa análise foram obtidos parâmetros estruturais como concentração de fases cristalinas, tamanho das partículas e a morfologia da estrutura. O tamanho das partículas obtido usando a fórmula de Scherrer foi comparado com o valor obtido pelo gráfico de Williamsom-Hall bem como a microdeformação das amostras foi calculada com base nesse gráfico. Algumas amostras foram submetidas à análise termogravimétrica (TGA) para detectar as perdas de massa durante o processo de sinterização e a análise de DSC para determinar as variações de energia. Algumas amostras foram submetidas à análise de B.E.T como forma de determinar área superficial do material, importante parâmetro para aplicação em catálise. Observou-se que foi bastante viável a obtenção do NiAl_2O_4 via método sol-gel protéico e que o material obtido apresentou boas propriedades para aplicação em catálise e para indústria da pigmentação.

Palavras-chaves: NiAl_2O_4 ; gelatina; sol-gel; raios-X; Rietveld; nanopartícula.

ABSTRACT

In this work, the gelatin was used as organic precursor in order to produce nanoparticle of nickel aluminate (NiAl_2O_4). Six sets of solution were prepared with gelatin, water and salts of Ni ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and Al ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) or ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) at Ni:Al=1:4 ratio, which five one were submitted to drying process first and afterward synthesizing at 500, 600, 700, 800, 900 and 1000°C with the temperature rating of 10°C/min. The last sets were prepared following the same procedure but however the temperature was kept at 800°C and the sintering time was varied (12, 9, 6 and 3 hours). For the temperatures above 700°C, the particle size of NiAl_2O_4 was uniform and for 800°C was obtained the smallest particle size (5nm). X-ray powder diffraction pattern were obtained for all samples and the Rietveld Method was applied in order to get the particle size, by means of Scherrer's equation, lattice parameter, nanoparticle morphology and phase concentration. The particle size was compared with particle size obtained by Williamson-Hall's plot and the microstrain as well. After drying process, some samples were submitted to thermogravimetric analysis (TGA), DSC and B.E.T., to determine the loss weight, the energy involved during the heating and the surface area, respectively.

Key-words: NiAl_2O_4 ; gelatin; sol-gel; X-ray; Rietveld; nanoparticle

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Célula unitária da estrutura espinélio.....	07
Figura 3.1	Evolução da gelatinização com o aumento da fração de microgel.	11
Figura 3.2	Estrutura polipeptídica do colágeno.....	14
Figura 3.3	Aminoácidos presentes na gelatina comestível.....	16
Figura 3.4	Estrutura molecular da glicina.....	16
Figura 3.5	Estrutura molecular da prolina.....	16
Figura 3.6	Estrutura química de uma proteína (caso geral).....	17
Figura 4.1	Produção de raios-X a nível atômico.....	22
Figura 4.2	Os níveis atômicos e as emissões referentes a cada transição.....	22
Figura 4.3	Geometria parafocal de Bragg-Brentano.....	23
Figura 4.4	Difração dos feixes de raios-X por planos atômicos.....	25
Figura 4.5	Representação da difração para uma rede unidimensional e bidimensional.....	26
Figura 4.6	Esfera de Ewald.....	27
Figura 4.7	Espalhamento de raios-X por um único elétron.....	29
Figura 4.8	Espalhamento de um feixe de raios-X por um único átomo.....	31
Figura 4.9	Elemento de volume anular de raio $r \sin \varphi$ e largura $rd\varphi$	32
Figura 4.10	Pico de um padrão de difração e a sua largura a meia altura.....	36
Figura 6.1	Fluxograma de preparação das amostras.....	50
Figura 6.2	Coloração das amostras da série 1 nas temperaturas de sinterização.....	53
Figura 6.3	Geometria Bragg-Brentano do difratômetro.....	54
Figura 7.1	Intensidade relativa dos picos da fase de NiAl_2O_4 versus posição 2θ	57
Figura 7.2	Gráfico Williamsom-Hall para amostra sinterizada a 800°C - Série 1.....	61
Figura 7.3	Gráfico dos picos de difração refinados por Rietveld – Série 1.....	63

Figura 7.4	Gráfico dos picos de difração refinados por Rietveld – Série 2.....	66
Figura 7.5	Gráfico Williamsom-Hall para amostra sinterizada a 800°C.- Série 2.....	68
Figura 7.6	Gráfico Williamsom-Hall para amostra sinterizada a 900°C.....	70
Figura 7.7	Gráfico dos picos de difração refinados por Rietveld – Série 3.....	71
Figura 7.8	Gráfico Williamsom-Hall para amostra sinterizada a 700°C.....	74
Figura 7.9	Gráfico dos picos de difração refinados por Rietveld – Série 4.....	75
Figura 7.10	Gráfico dos picos de difração refinados por Rietveld – Série 5.....	78
Figura 7.11	Gráfico Williamsom-Hall para amostra sinterizada durante 6h.....	80
Figura 7.12	Gráfico Williamsom-Hall para amostra sinterizada a 800°C.....	82
Figura 7.13	Gráfico dos picos de difração refinados por Rietveld – Série 6.....	83
Figura 7.14	TGA do pó da composição 1.....	85
Figura 7.15	DSC do pó da composição 1.....	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Propriedades físicas e químicas do níquel.....	04
Tabela 2.2	Propriedades físicas e químicas do alumínio.....	04
Tabela 3.1	Composição de gelatinas comestíveis comercialmente.....	15
Tabela 5.1	Funções para o perfil da reflexão.....	44
Tabela 6.1	Composição química da gelatina Sargel.....	53
Tabela 7.1	Índices de Miller (hkl), posição dos picos (2θ), distâncias interplanares (d) e a intensidade relativa (I) dos picos de difração para NiAl_2O_4	53
Tabela 7.2	Parâmetros de rede experimentais das amostras de NiAl_2O_4	59
Tabela 7.3	Concentração de fase em massa para a série 1.....	60
Tabela 7.4	Tamanho das partículas da série 1 por Scherrer.....	60
Tabela 7.5	Tamanhos das partículas por Williamsom-Hall –série 1.....	61
Tabela 7.6	Microdeformação das partículas por Williamsom-Hall.....	64
Tabela 7.7	Concentração de fase em massa para a série 2.....	64
Tabela 7.8	Tamanho das partículas da série 2 por Scherrer.....	65
Tabela 7.9	Tamanhos das partículas por Williamsom-Hall- série 2	65
Tabela 7.10	Microdeformação das partículas por Williamsom-Hall.....	67
Tabela 7.11	Concentração de fase em massa para a série 3.....	68
Tabela 7.12	Tamanho das partículas da série 3 por Scherrer.....	69
Tabela 7.13	Tamanhos das partículas por Williamsom-Hall - série 3.....	69
Tabela 7.14	Microdeformação das partículas por Williamsom-Hall.....	72
Tabela 7.15	Concentração de fase em massa para a série 4.....	72
Tabela 7.16	Tamanho das partículas da série 4 por Scherrer.....	73
Tabela 7.17	Tamanhos das partículas por Williamsom-Hall - série 4.....	74
Tabela 7.18	Microdeformação das partículas por Williamsom-Hall.....	76
Tabela 7.19	Concentração de fase em massa para a série 5.....	77

Tabela 7.20	Tamanho das partículas da série 5 por Scherrer.....	77
Tabela 7.21	Tamanhos das partículas por Williamsom-Hall- série 5.....	79
Tabela 7.22	Microdeformação das partículas por Williamsom-Hall.....	79
Tabela 7.23	Concentração de fase em massa para a série 6.....	80
Tabela 7.24	Tamanho das partículas da série 6 por Scherrer.....	81
Tabela 7.25	Tamanhos das partículas por Williamsom-Hall - série 6.....	81
Tabela 7.26	Microdeformação das partículas por Williamsom-Hall.....	84
Tabela 7.27	Análises de B.E.T.....	86

LISTA DE SÍMBOLOS E CONSTANTES

θ	ângulo de Bragg
d	distância entre os planos da família de planos $\{hkl\}$
λ	comprimento de onda dos raios-X utilizados ($\lambda_{\text{Cu}} = 1,54056 \text{ \AA}$)
\vec{S}	vetor unitário na direção do feixe
\vec{H}_{hkl}	vetor da rede recíproca
a, b, c, α, β e γ	parâmetros de rede ou célula
x, y e z	posições atômicas
I	intensidade de um feixe de raios-X
c	velocidade da luz no vácuo ($c \approx 3,0 \times 10^8 \text{ m/s}$)
e	carga elementar do elétron ($e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$)
m_e	massa do elétron ($m = 9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$)
π	pi ($\pi = 3,141592654\dots$)
P_e	potência total espalhada por um elétron
σ_e	seção clássica de espalhamento ($\sigma_e \approx 6,66 \times 10^{-25} \text{ cm}^2$)
σ_m	coeficiente de espalhamento mássico
f	fator de espalhamento atômico
\vec{E}	campo elétrico
V	volume
\vec{r}	vetor que localiza o elemento de volume dV
φ	ângulo entre o vetor $\vec{S} - \vec{S}_0$ e o vetor \vec{r}
ρ	densidade de cargas (Coulomb/cm^3)
Z	número atômico
B	parâmetro térmico
ψ	função de onda
\hbar	constante de Planck dividido por 2π ($\hbar \approx 1,06 \times 10^{-34} \text{ J.s}$)
a_B	raio de Bohr ($a_B = 0,53 \text{ \AA}$)
i	unidade imaginária ($i = \sqrt{-1}$)

$F = F_{hkl} = F_K$	fator de estrutura cristalino
$\varepsilon_{1/2}$	largura a meia altura de um pico difração de um padrão <i>I versus</i> θ
k	constante de assimetria de uma reflexão ($k < 1$ reflexões assimétricas e $k = 1$ reflexões simétricas)
m	número total de células unitárias
u_m	projecção do deslocamento do m -ésimo átomo na direção do vetor
$\frac{\bar{s} - \bar{s}_0}{\lambda}$	
s	fator de escala
A	fator de absorção
S_r	fator de rugosidade da superfície
E	fator de extinção
K	representa os índices de Miller hkl para cada reflexão de Bragg
L_K	relaciona os fatores de Lorentz:
$\Phi(2\theta_i - 2\theta_K)$	função perfil da reflexão
P_K	função orientação preferencial
$I_{i(\text{back})}$	intensidade do “background” para o i -ésimo ponto H_k – perfil da largura
U, V e W	parâmetros refinados para o cálculo da largura a meia altura (FWHM)
η	parâmetro que define o valor percentual que estão contribuindo para o perfil do pico as funções Gaussiana e Lorentziana
NA e NB	parâmetros refinados para o cálculo de η
A_1, A_2, \dots, A_7	constantes de normalização das funções perfis
$R\text{-WP}$	R -peso padrão
$R\text{-F}$	R -fator de estrutura
$R\text{-B}$	R -fator de Bragg
$R\text{-P}$	R -padrão
$R\text{-E}$	R -esperado
N	número de pontos experimentais
P	número de parâmetros ajustados
w_i	peso para cada medida

$V(x)$	função de Voight
$L(x)$	função de Lorentz
$G(x - x')$	função de Gauss ou função normal
β	largura a meia altura (FWHM)
β_G	largura a meia altura da Gaussiana
β_L	largura a meia altura da Lorentziana
ε	microdeformação
D	tamanho da partícula
M	massa da célula unitária
V	volume da célula unitária
ρ	densidade mássica (g/cm^3)
N_A	número de Avogadro ($N_A \approx 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
MM	massa molecular