

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SINTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE NiO POR
GELATINA COMESTÍVEL

ANDRÉ DE OLIVEIRA GIRÃO MAIA

Fortaleza - CE

2005

ANDRÉ DE OLIVEIRA GIRÃO MAIA

**SINTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE NiO POR
GELATINA COMESTÍVEL**

Dissertação de mestrado apresentada como
pré-requisito para a obtenção do grau de
Mestre, pelo curso de Pós-Graduação em
Física – Área: Física da Matéria
Condensada, do Departamento de Física da
Universidade Federal do Ceará.

Orientador: Prof. Dr. José Marcos Sasaki

Fortaleza - CE

2005

Dedico este trabalho aos meus pais Stélio e Ésia, aos meus irmãos Alex e Ronaldo e aos meus avós paternos Wilmar (*in memoriam*) e Stela (*in memoriam*).

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	06
RESUMO	08
ABSTRACT	09
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS E QUADROS	12
LISTA DE SÍMBOLOS E CONSTANTES	14
CAPÍTULO 1 – Introdução	17
1.1. O óxido de níquel (NiO)	18
1.2. Sinterização de nanopartículas de NiO	19
1.3. A dissertação	20
CAPÍTULO 2 – Métodos de obtenção de nanopartículas	21
2.1. Método Pechini	21
2.2. Método sol-gel convencional	23
2.3. Método sol-gel protéico	24
2.3.1. Gelatina comestível	24
2.3.2. Gelatina de peixe	30
2.3.3. Água de coco	30
CAPÍTULO 3 – Difração de raios-X	33
3.1. Notas históricas	33
3.2. A produção de raios-X	34
3.3. A lei de Bragg	36
3.4. A esfera de Ewald ou de reflexão	38
3.5. Espalhamento coerente de raios-X	39
3.6. Fator de espalhamento atômico – abordagem clássica	42
3.7. Fator de espalhamento atômico – abordagem quântica	44
3.8. Fator de estrutura cristalino	47
3.9. Largura do pico de difração	48
3.10. Efeitos provocados pela temperatura	50

CAPÍTULO 4 – O Método Rietveld de refinamento de estrutura	52
4.1. Influência da microdeformação no cálculo do tamanho da partícula	57
4.2. Extraíndo o tamanho da partícula usando o DBWS	60
4.3. O cálculo do erro experimental no tamanho da partícula	61
4.4. O gráfico Williamsom-Hall	63
4.4.1. Cálculo do erro de $\frac{\beta \cdot \cos \theta}{\lambda}$	64
4.5. Análise quantitativa das fases usando o DBWS	65
4.5.1. AQF sem padrão interno	66
CAPÍTULO 5 – Experimental	67
5.1. Dados estruturais do NiO	67
5.2. Preparação das amostras	69
5.3. A gelatina comestível como precursor orgânico no processo sol-gel protéico	73
5.4. O forno	74
5.5. Medidas de DRX (difração de raios-X)	75
5.5.1. Condições experimentais das medidas de DRX	76
5.6. A amostra padrão LaB ₆	77
5.7. Análise térmica – TGA	81
CAPÍTULO 6 – Resultados e discussões	82
6.1. Medidas de TGA	82
6.2. Difração de raios-X	83
6.2.1. Refinamento	83
6.2.2. Concentração das fases	85
6.2.3. Tamanho de partícula <i>versus</i> temperatura de sinterização	88
6.2.4. Microdeformação <i>versus</i> temperatura	97
6.2.5. Tamanho da partícula <i>versus</i> tempo de sinterização	106
6.2.6. Evolução do tamanho da partícula com a temperatura fixa e o tempo de sinterização (novas rotas de produção do NiO)	109
6.2.7. Formação de NiO em função da temperatura e do tempo de sinterização	112
CAPÍTULO 7 – Conclusões	114
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	116

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a *Deus* por ter permitido que eu chegasse aonde eu cheguei.

Ao professor José Marcos Sasaki por toda sua orientação, compreensão e exemplo de pessoa digna e ética.

Ao professor Wladimir Hernandez Flores pelas sugestões, discussões e correções que tanto contribuíram.

Ao professor Marcelo Andrade Macêdo pelas sugestões e correções.

Ao colega de laboratório Maxwell pela indicação do meu orientador.

Ao colega de laboratório Alan por toda a ajuda e ensinamentos.

Ao colega de laboratório Cristiano por todas as discussões e sugestões.

Ao colega Marcus Aurélio pelo empenho em conseguir alguns artigos.

Aos demais colegas do laboratório de raios-X, Núbia, Ângela, Juliana, Glendo, Valderlan, Cláudio, Erandir, Thiago e Paulo, por proporcionarem um ambiente agradável de trabalho.

Aos professores da graduação e da pós-graduação em Física da UFC por todos os ensinamentos.

Aos colegas da graduação e da pós-graduação, Jeová, Zé Alves, Paulo Ênio, Bartolomeu, Assis, Hiroshi, Fernando, Tadeu, Ivair, Nazareno, Demétrius, Ellen, Adelmo e tantos outros que direta ou indiretamente contribuíram para a elaboração deste trabalho.

A FUNCAP pelo apoio financeiro.

E em especial ...

Aos meus pais, Stélio e Ésia, pelo amor, apoio e incentivo. Apesar de morarem longe, estavam sempre presentes.

Aos meus irmãos, Alex e Ronaldo, por serem verdadeiros irmãos e meus melhores amigos.

A minha noiva, Gilcelli, por todo o amor, paciência e dedicação.

Aos meus avós paternos Wilmar (*in memoriam*) e Stela (*in memoriam*), por todo o carinho e por me acolherem em seu lar, no início dos meus estudos em Fortaleza.

E a todos os demais familiares e amigos por acreditarem na minha vitória.

O valor das coisas não está no tempo em que elas duram, mas na intensidade com que acontecem. Por isso existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis.

Fernando Pessoa

RESUMO

Nanopartículas de óxido níquel cúbico (NiO) foram obtidos pelo método sol-gel protéico que utiliza gelatina comestível como precursor orgânico. As soluções são preparadas pela mistura de água, gelatina comestível (marca Royal), sal de Ni ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e em determinadas soluções foi adicionada NaOH. Tais soluções, após o processo de secagem, foram submetidas a várias temperaturas de sinterização: 350, 400, 500, 600 e 700°C com uma taxa de aumento de temperatura de 10°C/min. Para cada temperatura foi variado o tempo de sinterização. Os cristalitos de NiO apresentaram uma diminuição no seu tamanho em função dos seguintes parâmetros: (i) a temperatura de sinterização; (ii) o tempo de sinterização; (iii) e com o acréscimo de NaOH na solução. A combinação ideal desses três fatores produziu nanopartículas da ordem de 20 nm e com bastante uniformidade na sua forma. A caracterização estrutural foi feita pela utilização do Método Rietveld de refinamento de estrutura nos padrões de difração de raios-X (DRX) do pó sintetizado. Parâmetros estruturais tais como concentração de fases cristalinas, tamanho dos cristalitos e a sua morfologia externa foram também obtidas por DRX. A determinação do nível de microdeformação presentes nas amostras foi obtida pelo gráfico de Williamsom-Hall. A análise termogravimétrica (TGA) foi aplicada com o intuito de quantificar as perdas de massa orgânica sofridas durante o processo de sinterização.

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

ABSTRACT

Nanoparticles of cubic nickel oxide (NiO) were obtained by proteic sol-gel method using the commercial gelatin as organic precursor. Initially, the solutions were prepared by mixing in distilled water: gelatin, Ni salt ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and eventually the addition of NaOH. These solutions, after drying process, were submitted to several temperature of heating: 350, 400, 500, 600 e 700°C with temperature rate of 10°C/min. For each temperature the time of sintering was changed. The crystallite of NiO decreases its size by changing the following parameters: (i) sintering temperature (ii) sintering time and (iii) the addition of NaOH in the solution. The combination of these parameters yields nanoparticle of 20nm in size and uniform in shape. The structural characterization was obtained using the Rietveld Method refinement which was applied in all X-ray powder diffraction (XRPD) patterns of synthesized sample. Structural parameters such as phase concentration, crystallite size and shape were also obtained by XRPD. The micro strain level was obtained by means of Williamsom-Hall's plot. The thermo gravimetric analysis was applied in order to quantify the organic mass loss during the sintering process.

Keywords: NiO; X-ray powder diffraction; Rietveld; sol-gel; gelatin; nanoparticles

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Estrutura polipeptídica do colágeno	25
Figura 2.2 – Estrutura química de uma proteína (caso geral)	26
Figura 2.3 – Aminoácidos presentes na gelatina comestível	27
Figura 2.4 – Estrutura molecular da glicina	28
Figura 2.5 – Estrutura molecular da prolina	28
Figura 2.6 – Estrutura molecular da hidroxiprolina	29
Figura 3.1 – Produção de raios-X a nível atômico	34
Figura 3.2 – Os níveis atômicos e as emissões referentes a cada transição	36
Figura 3.3 – Planos atômicos de um cristal	36
Figura 3.4 – Difração dos feixes de raios-X por planos atômicos	37
Figura 3.5 – Representação 2-D da esfera de Ewald no espaço recíproco	38
Figura 3.6 – Espalhamento coerente de raios-X por um elétron	40
Figura 3.7 – Espalhamento de um feixe de raios-X por um único átomo	42
Figura 3.8 – Esfera de Ewald	44
Figura 3.9 – Gráfico de f_H versus $\frac{\sin\theta}{\lambda}$	46
Figura 3.10 – Pico de difração e a sua largura a meia altura	49
Figura 3.11 – Projeção do vetor deslocamento ao longo de $\frac{\vec{S}-\vec{S}_0}{\lambda}$	51
Figura 4.1 – Esquema para a extração do tamanho da partícula	61
Figura 5.1 – Estrutura cúbica de face centrada do NiO	67
Figura 5.2 – <i>Cluster</i> de NiO com 171 átomos	68
Figura 5.3 – Posição e intensidade relativa dos picos do NiO cúbico	69
Figura 5.4 – Esquema de preparação das amostras	72
Figura 5.5 – Foto da série 6	72
Figura 5.6 – Preparação das soluções	73
Figura 5.7 – Difratorômetro de raios-X a pó da marca Rigaku	75
Figura 5.8 – Geometria do difratômetro de raios-X utilizado	76
Figura 5.9 – Brehmsstrahlung produzido por um alvo de cobre	77

Figura 5.10 – FWHM para a amostra padrão LaB_6 em função de 2θ	79
Figura 5.11 – Refinamento da amostra padrão LaB_6	80
Figura 6.1 – Análise de TGA e DrTGA da resina (gelatina + $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	83
Figura 6.2 – Refinamento da amostra de 500°C da série 9	84
Figura 6.3 – Refinamento da amostra de 600°C da série 8	86
Figura 6.4 – Refinamento da amostra de 700°C da série 8	87
Figura 6.5 – Evolução do tamanho da partícula com a temperatura (série 6)	93
Figura 6.6 – Gráfico Williamsom-Hall da amostra de 600°C da série 1	99
Figura 6.7 – Gráfico Williamsom-Hall da amostra de 600°C da série 1 para a família de planos {hhh}	100
Figura 6.8 – Série 8 (evolução da formação do NiO e estreitamento dos picos com o aumento da temperatura de sinterização)	112

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Quadro 4.1 – Funções perfil de reflexão.....	55
Quadro 5.1 – Picos do NiO	68
Tabela 5.1 – Composição das impurezas encontradas na gelatina Royal (ICP).....	74
Tabela 6.1 – Resultados da série 1 (tamanho de partícula – fórmula de Scherrer)	90
Tabela 6.2 – Resultados da série 2 (tamanho de partícula – fórmula de Scherrer)	90
Tabela 6.3 – Resultados da série 3 (tamanho de partícula – fórmula de Scherrer)	91
Tabela 6.4 – Resultados da série 4 (tamanho de partícula – fórmula de Scherrer)	92
Tabela 6.5 – Resultados da série 5 (tamanho de partícula – fórmula de Scherrer)	92
Tabela 6.6 – Resultados da série 6 (tamanho de partícula – fórmula de Scherrer)	93
Tabela 6.7 – Resultados da série 7 (tamanho de partícula – fórmula de Scherrer)	95
Tabela 6.8 – Resultados da série 8 (tamanho de partícula – fórmula de Scherrer)	95
Tabela 6.9 – Resultados da série 9 (tamanho de partícula – fórmula de Scherrer)	96
Tabela 6.10 – Resultados da série 10 (tamanho de partícula – fórmula de Scherrer)	97
Tabela 6.11 – Resultados da série 1 (análise <i>size-strain</i>)	99
Tabela 6.12 – Resultados da série 2 (análise <i>size-strain</i>)	101
Tabela 6.13 – Resultados da série 3 (análise <i>size-strain</i>)	101
Tabela 6.14 – Resultados da série 4 (análise <i>size-strain</i>)	102
Tabela 6.15 – Resultados da série 5 (análise <i>size-strain</i>)	102
Tabela 6.16 – Resultados da série 6 (análise <i>size-strain</i>)	103
Tabela 6.17 – Resultados da série 7 (análise <i>size-strain</i>)	104
Tabela 6.18 – Resultados da série 8 (análise <i>size-strain</i>)	104
Tabela 6.19 – Resultados da série 9 (análise <i>size-strain</i>)	105
Tabela 6.20 – Resultados da série 10 (análise <i>size-strain</i>)	106
Tabela 6.21 – Resultados a 400°C	107
Tabela 6.22 – Resultados a 500°C	107
Tabela 6.23 – Resultados a 600°C	108
Tabela 6.24 – Resultados a 700°C	109
Tabela 6.25 – Resultados à 2h (400°C)	110

Tabela 6.26 – Resultados à 2h (500°C)	110
Tabela 6.27 – Resultados à 2h (600°C)	111
Tabela 6.28 – Resultados à 2h (700°C)	111

LISTA DE SÍMBOLOS E CONSTANTES

θ – ângulo de Bragg

φ – ângulo entre o vetor $\vec{S} - \vec{S}_0$ e o vetor $\vec{r}$

E – campo elétrico

e – carga elementar do elétron ($e = 1,6 \times 10^{-19}$ C)

σ_m – coeficiente de espalhamento mássico

λ – comprimento de onda dos raios-X utilizados ($\lambda = 1,54056$ Å)

k – constante de assimetria de uma reflexão ($k < 1$ reflexões assimétricas e $k = 1$ reflexões simétricas)

$A_1, A_2, \dots, A_7$ – constantes de normalização das funções perfis

$\hbar$ – constante de Planck dividido por 2π ($\hbar \approx 1,06 \times 10^{-34}$ J.s)

ρ – densidade de cargas (coulomb/cm³)

ρ' – densidade mássica (g/cm³)

d_{hkl} – distância entre os planos da família de planos $\{hkl\}$

s – fator de escala

f – fator de espalhamento atômico

$F = F_{hkl} = F_K$ – fator de estrutura cristalino

L_K – fatores de Lorentz, de polarização e de multiplicidade

$G(x - x')$ – função de Gauss ou função normal

$L(x)$ – função de Lorentz

ψ – função de onda

$V(x)$ – função de Voight

$\Phi(2\theta_i - 2\theta_K)$ – função perfil da reflexão

K – índices de Miller hkl

$I_{i(\text{back})}$ – intensidade do “background” para o i -ésimo ponto

I – intensidade dos raios-X

$\varepsilon_{1/2}$ – largura a meia altura de um pico de difração de um padrão I versus θ

β – largura a meia altura

β_G – largura a meia altura da Gaussiana
 β_L – largura a meia altura da Lorentziana
 H_k – largura do pico
 M – massa da célula unitária
 m – massa do elétron ($m = 9,11 \times 10^{-31}$ kg)
 MM – massa molecular
 ε – microdeformação
 N_A – número de Avogadro ($N_A \approx 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
 Z – número atômico
 Z' – número de fórmulas por célula unitária
 P – número de parâmetros ajustados
 N – número de pontos experimentais
 m – número total de células unitárias
 a, b, c, α, β e γ – parâmetros de rede ou célula
 U, V e W – parâmetros refinados para o cálculo da FWHM
 NA e NB – parâmetros refinados para o cálculo de η
 η – parâmetro que define o valor percentual que estão contribuindo para o perfil do pico as funções Gaussiana e Lorentziana
 B – parâmetro térmico
 w_i – peso para cada ponto medido
 π – pi ($\pi = 3,141592654\dots$)
 x, y e z – posições atômicas
 P_e – potência total espalhada por um elétron
 u_m – projeção do deslocamento do m-ésimo átomo na direção do vetor $\frac{\bar{S}-\bar{S}_0}{\lambda}$
 a_B – raio de Bohr ($a_B = 0,53 \text{ \AA}$)
 $R-B$ – R-fator de Bragg
 $R-E$ – R-esperado
 $R-F$ – R-fator de estrutura
 $R-P$ – R-padrão
 $R-WP$ – R-peso padrão

σ_e – seção clássica de espalhamento ($\sigma_e \approx 6,66 \times 10^{-25} \text{ cm}^{-2}$)

D – tamanho da partícula

i – unidade imaginária ($i = \sqrt{-1}$)

c – velocidade da luz no vácuo ($c \approx 3,0 \times 10^8 \text{ m/s}$)

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

$\vec{r}$ – vetor que localiza o elemento de volume dV

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

V – volume