

CAPÍTULO 1

Introdução

Recentemente, surgiram a nanociência e a nanotecnologia (N & N), que têm por meta dominar parte, pequena que seja, do conhecimento sobre a organização da matéria átomo por átomo, molécula por molécula. Esses dois neologismos derivam de *nano*, prefixo usado na ciência para designar um bilionésimo. Assim, 1 nanômetro (símbolo 1 nm) é um bilionésimo do metro. Para termos de comparação, um átomo mede cerca de 2 décimos de um nanômetro e o diâmetro de um fio de cabelo humano mede cerca de 30.000 nanômetros. Assim, a N & N visam, respectivamente, a compreensão e o controle da matéria na escala nanométrica ou, de forma mais abrangente, desde a escala do átomo até cerca de 100 nanômetros, que coincidentemente é a escala típica de um vírus. Apesar desses desenvolvimentos ainda estarem no seu início, em uma fase exploratória, as possibilidades já parecem quase sem limites e a nanotecnologia promete ser uma grande revolução tecnológica.

Parte muito significativa da N & N concentra-se na criação de novas moléculas com arquiteturas muito especiais, do que resultam propriedades também muito especiais. Esse é um campo muito amplo e interdisciplinar envolvendo a química, a física, a bioquímica, a biofísica, a engenharia de materiais, a ciência da computação e a medicina. Grande esforço está sendo concentrado na descoberta e produção de moléculas cuja arquitetura faça com que elas se auto-organizem em estruturas maiores, similarmente ao que ocorre com as moléculas biológicas. As possibilidades vislumbradas são muitas: computadores moleculares muito mais poderosos, catalisadores nanométricos mais diversificados e eficientes, materiais avançados para próteses, e até anticorpos sintéticos capazes de encontrar e destruir vírus ou células cancerígenas onde eles se encontrem no corpo. Na área de materiais, o potencial da N & N é imenso. Novas cerâmicas, polímeros e borrachas serão

desenvolvidos, com propriedades superiores aos já existentes. Além do mais, a própria forma de produção dos materiais sofrerá transformações profundas.

Resumindo, a N & N será uma revolução tecnológica de grande abrangência e de impacto talvez sem precedentes na história. Ela representa a busca pelo homem do controle sobre a matéria, o controle átomo por átomo, molécula por molécula. Enfim, a ciência e a tecnologia na escala atômica, a escala última da matéria ordinária. Suas conseqüências serão enormes avanços no bem estar material das pessoas e na sua saúde, e redução do impacto da atividade industrial sobre o planeta, tanto pela produção de bens mais duráveis quanto pela maior eficiência na utilização da energia.

Com o objetivo de contribuir para o crescimento dessa área da ciência ainda muito jovem e mais especificamente, com o intuito de disseminar o estudo do processo de sinterização de nanopartículas via processo sol-gel protéico que faz uso da gelatina comestível como precursor orgânico e também de disseminar o estudo do método Rietveld como uma ferramenta poderosa de ajuste (refinamento) dos parâmetros de uma estrutura cristalina a partir das medidas dos padrões de difração de raios-X da amostra, é que esse trabalho foi idealizado, concebido e concluído. Vale ressaltar que, à vontade de que a ciência cresça e se desenvolva nesse nosso país, tão maltratado por injustiças e diferenças sociais alarmantes e acreditando que o crescimento científico e tecnológico é a saída desse estado tão vergonhoso, também estimulou a produção deste trabalho.

1.1. O óxido de níquel (NiO)

O NiO tem recebido uma atenção especial nos últimos anos, por causa de suas inúmeras propriedades, tal como: condutividade elétrica DC, onde já foi comprovado que nanopartículas de NiO possui condutividade elétrica cerca de 6 a 8 ordens de grandezas maior do que os cristais simples e policristais de NiO [ICHIYANAGI *et al*, 2003]; ou ainda propriedades magnéticas, pois sabe-se que o NiO possui propriedade super-paramagnética acima da temperatura de 20K [BIJU *et al*, 2001], ou ainda propriedades eletrocromicas,

onde o material sofre uma mudança de cor persistente mas reversível quando submetidos a uma mudança eletroquímica [TORRESI *et al*, 2000].

Naturalmente, o NiO ocorre como o mineral bunsenita, de estrutura cúbica. Por causa de um defeito estrutural, o óxido de níquel (Ni_{1-x}O) é um semicondutor do tipo-p, e é encontrado em duas cores diferentes: verde e preto. Há alguns métodos para produzir NiO, o mais utilizado é baseado na calcinação de algum composto com níquel em atmosfera de oxigênio, por exemplo, nitratos, oxalato, ou hidróxidos em temperaturas de até 1000°C. O método de preparação e especialmente a temperatura, têm uma profunda influência nas propriedades do NiO [PALCHIK *et al*, 1999].

1.2. Sinterização de nanopartículas de NiO

Produzir nanopartículas de óxidos metálicos através de sinterizações é um trabalho que vem sendo desenvolvido em todo o mundo e que tem dado bons resultados. O óxido de níquel (NiO) é um exemplo de óxido metálico que vem sendo fortemente estudado com o intuito de se descobrir novas propriedades e novas rotas que permitam a obtenção do óxido nanoparticulado com dimensões cada vez menores.

Ichianagi *et al* (2003) produziram nanopartículas de NiO com tamanho de 2 – 6 nm fazendo a sinterização de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a temperaturas que variaram de 500°C à 1100°C em atmosfera de O_2 . Biju e Kahdar (2001) conseguiram NiO nanoparticulado pela decomposição do carbonato de níquel em temperaturas que variaram de 250°C até 400°C, conseguindo nanopartículas com tamanho entre 2 – 17 nm. Han *et al* (2004) usando amônia hidratada ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e cloreto de níquel hexa-hidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), chegaram numa partícula de NiO com tamanho de cerca de 20 nm e concluíram que o aumento da temperatura de calcinação aumenta fortemente o tamanho da partícula. Trabalhos também como o de Xiang *et al* (2002) conseguiram produzir nanopartículas de NiO com diâmetro de 10 – 15 nm pela calcinação do $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{NiCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a 400°C por 2h em atmosfera de oxigênio. Wang *et al* (2004) conseguiram produzir NiO nanoparticulado com tamanho de

partícula abaixo de 100 nm fazendo a sinterização de nitrato de níquel hexa-hidratado ($\text{Ni}(\text{NO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a baixa pressão na temperatura de 900°C durante um tempo que variava de 5 à 20 segundos. Bonacchi *et al* (2004) sintetizaram nanopartículas de NiO em temperaturas que variaram de $400 - 600^\circ\text{C}$ misturando NaOH com cloreto de níquel na presença de γ -ciclodextrin. Foram produzidas nanopartículas de NiO de tamanho médio de 5 – 10 nm. Tao e Wei (2004) produziram nanopartícula de NiO dissolvendo-se $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e PVP (polivinilpirrolidina) em água. A solução é aquecida até 60°C para evaporar água. A resina sólida é posta para secar a 100°C . Finalmente a mistura seca de PVP e $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ é calcinada num forno a 400°C por 2 horas em atmosfera de oxigênio. O produto é uma nanopartícula de NiO com tamanho de até 30 nm. Bodker *et al* (2000) produziram nanopartículas de NiO aquecendo um precipitado de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (com e sem dopante de Fe) em atmosfera de oxigênio a 300°C por 3 horas. A resina foi moída, dispersa em HNO_3 (0,01 M) e dado um tratamento ultra-sônico. Os aglomerados restantes foram removidos por centrifugação, resultando em uma suspensão de partículas separadas, relativamente estáveis devido à carga das partículas. O resultado foram partículas com diâmetro médio de 5 – 8 nm.

1.3. A dissertação

Este trabalho de dissertação foi dividido da seguinte maneira: o capítulo 1 é uma introdução geral, fala da nanotecnologia e da nanociência, um pouco sobre o óxido de níquel e alguns trabalhos onde o mesmo é produzido através de sinterizações; já no capítulo 2 temos um breve relato sobre os métodos de obtenção de nanopartículas, com ênfase no método sol-gel protéico; no capítulo 3 temos um pouco da teoria de difração de raios-X; no capítulo 4 temos uma abordagem teórica sobre o Método Rietveld; no capítulo 5 temos a parte experimental, explicitando a preparação das amostras, os aparelhos utilizados e as condições experimentais; no capítulo 6 temos os resultados e discussões e por fim no capítulo 7 temos as conclusões e sugestões para futuros trabalhos.

CAPÍTULO 2

Métodos de obtenção de nanopartículas

Existem vários métodos de preparação de nanopartículas, os mais conhecidos são: método Pechini, método sol-gel convencional, método sol-gel protéico que faz uso de água de coco, método sol-gel protéico que faz uso de gelatina de peixe ou ainda o método sol-gel protéico que faz uso da gelatina comestível, este último utilizado neste trabalho.

A seguir iremos explicar um pouco sobre cada um destes métodos, sendo que daremos mais atenção ao método sol-gel protéico que faz uso da gelatina comestível, pois se trata da técnica utilizada neste trabalho para a preparação das nanopartículas de NiO.

2.1. Método Pechini

O método Pechini [PECHINI, 1967], também chamado método dos precursores poliméricos, envolve a capacidade que alguns ácidos orgânicos hidrocarboxílicos possuem para formação de quelatos com a maioria dos cátions. Quando um álcool polihídrico é adicionado aos quelatos, sob aquecimento e agitação, ocorre a formação de um éster devido à condensação entre o álcool e o quelato ácido. O polímero formado apresenta grande homogeneidade na dispersão dos cátions metálicos e um tratamento térmico adequado é realizado para a eliminação da parte orgânica e obtenção da fase desejada. A reação química de quelação pode ser descrita considerando a habilidade de certos ácidos carboxílicos (como o ácido cítrico, ou o láctico, ou ainda o tartárico) para formar ácidos polibásicos quelantes com vários cátions de elementos como o titânio, zircônio, cromo, chumbo, cobalto, níquel, etc. As fontes de cátions metálicos podem ser acetatos, carbonatos, nitratos, hidróxidos, etc. O ácido cítrico é o mais utilizado no processamento de materiais cerâmicos. O íon complexo metal-citrato tende a ser razoavelmente estável

devido a forte coordenação do íon citrato com o íon metálico envolvendo dois grupos carboxílicos e um grupo hidroxil.

Algumas das muitas vantagens do método Pechini é que ele proporciona uma boa homogeneidade química dos multicomponentes em escala molecular, e possui um controle direto e preciso da estequiometria em sistemas complexos em temperaturas relativamente baixas.

Oliveira (2003) produziu nanopartículas de titanato de lítio e zinco dopado com níquel. As soluções foram preparadas dissolvendo-se ácido cítrico em água e depois adicionando isopropóxido de titânio ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) até sua total dissolução. Depois disso, o agora citrato de titânio, foi submetido a tratamentos térmicos (calcinação). Ao citrato de titânio foi adicionado o carbonato de lítio, o acetato de zinco e o acetato de níquel, um após o outro em quantidades estequiométricas com o produto, obtendo-se assim citratos metálicos. Depois de dissolver todos os sais foi adicionado etileno glicol e a solução foi posta para secar, formando assim uma resina polimérica. As resinas foram pré-calcinadas a 300°C durante 2h, moídas durante 1 hora e depois peneiradas. Por fim as resinas pré-calcinadas foram calcinadas em temperaturas entre 300°C e 700°C . As nanopartículas produzidas tiveram tamanhos no intervalo 8 – 40 nm, sendo que os melhores resultados ocorreram na temperatura de 300°C . No trabalho de Lei *et al* (2002), LiMn_2O_4 foi sinterizado pelo método sol-gel usando nitrato de lítio, nitrato de manganês, ácido cítrico e etileno glicol. O ácido cítrico e o etileno glicol foram misturados com razão molar 1:4, e depois a mistura foi aquecida até 140°C por 4 horas. Depois disso o nitrato de lítio e o nitrato de manganês foram adicionados na razão molar de 3:5. A mistura foi posta para secar novamente, agora a 105°C por 2 horas. O gel seco produzido foi agora sinterizado a 600°C por 8 horas. Desse processo foi produzido partículas com diâmetro médio de 100 nm. Xu *et al* (2004) sintetizou térbio trivalente dopado com ZnGa_2O_4 em 550°C e produziu nanopartículas esféricas de tamanho médio igual 30 nm. Souza *et al* (2005) produziu $\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$ através da sinterização do titanato de strôncio (SrTiO_3) com Mg em temperaturas que variavam de 600 – 1000°C . As partículas apresentaram diâmetros médios abaixo de 100 nm e uma alta cristalinidade.

2.2. Método sol-gel convencional

O processo sol-gel [SOL-GEL CHEMISTRY], [LIVAGE *et al*, 1989], [ZHANG *et al*, 2005] para a preparação de pós, monólitos e filmes finos é baseado em reações de hidrólise e polimerização de precursores alcóxidos. Uma das vantagens do processo é a sua natureza sintética, capaz de gerar soluções de alta pureza. Além disso, o processo sol-gel envolve o uso de reagentes líquidos de baixa viscosidade e, portanto, uma boa homogeneização da solução pode ser alcançada em curto tempo. Desta forma, a mistura bem sucedida dos reagentes na solução implica em uma considerável homogeneidade a nível molecular quando sóis e géis são formados. Como uma homogeneidade satisfatória das soluções é alcançada no estágio inicial de mistura, então baixas temperaturas para a produção de sóis e géis são requeridas.

Os alcóxidos metálicos são membros da família dos compostos metalorgânicos, os quais possuem ligantes orgânicos ligados a átomos de metais. A facilidade de reação entre os alcóxidos metálicos e a água é a principal propriedade química destes compostos que são de interesse direto no processo sol-gel.

O processo de produção dos géis é dividido em dois estágios: hidrólise e condensação. A hidrólise é principal reação química que conduz à transformação de precursores aos produtos finais, ou seja, os óxidos. Uma variedade de fatores físicos e químicos, como por exemplo, temperatura, pressão, pH, concentração dos reagentes e catalisadores, influenciam os processos de polimerização e conseqüentemente as propriedades dos óxidos.

O processo sol-gel para a produção de óxidos inorgânicos tem sido conduzido atualmente não apenas pela metodologia alcóxido, mas também pela metodologia que usa dispersões coloidais formadas a partir de sais orgânicos ou inorgânicos. O primeiro método possui algumas desvantagens, como por exemplo, a solubilidade limitada destes álcoois e o alto custo de seus reagentes, inviabilizando assim a aplicação do processo em larga escala. Além disso, a grande redução de volume associada aos processos de gelatinização e

secagem de géis, as dificuldades na remoção de resíduos orgânicos indesejáveis, os períodos elevados de reação, os riscos à saúde devido à toxicidade das soluções e a sensibilidade das mesmas ao calor, umidade e luz podem ser citadas como desvantagens adicionais.

Daremos aqui um enfoque maior ao processo sol-gel que faz uso de reagentes não-alcóxidos. Os reagentes não-alcóxidos mais utilizados são sais orgânicos como acetilacetatos e acetatos, ou sais inorgânicos como nitratos e cloretos.

2.3. Método sol-gel protéico

O processo sol-gel por dispersões coloidais usando precursores orgânicos é uma variante desse processo. Por ser ainda um processo pouco conhecido existem poucos trabalhos nessa área e uma formalização teórica ainda não foi desenvolvida, mas o mesmo tem despertado a atenção de pesquisadores do Laboratório de Raios-X da Universidade Federal do Ceará e do Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Sergipe que têm conseguido resultados positivos e animadores.

Vale ressaltar que no Ceará trabalha-se com o processo sol-gel protéico utilizando a gelatina comestível como precursor orgânico e em Sergipe utiliza-se a água de coco. Uma outra variante do método sol-gel protéico está sendo estudada por outros pesquisadores, e utiliza-se da gelatina de peixe [XU *et al*, 2004], [TAN *et al*, 2002] .

2.3.1. Gelatina comestível

A gelatina comestível [GELITA] é um alimento natural. As matérias-primas utilizadas para sua fabricação são peles (suína e bovina) e ossos que provêm de animais abatidos e aprovados para o consumo humano. A proteína colágeno (uma proteína do tipo fibrosa) contida nas peles e nos ossos representa a verdadeira matéria-prima para a

fabricação da gelatina. O colágeno natural é uma escleroproteína baseada em uma cadeia de polipeptídios que compreende aproximadamente 1.050 aminoácidos. Três destas cadeias formam um helicóide triplo. Veja a Figura 2.1.

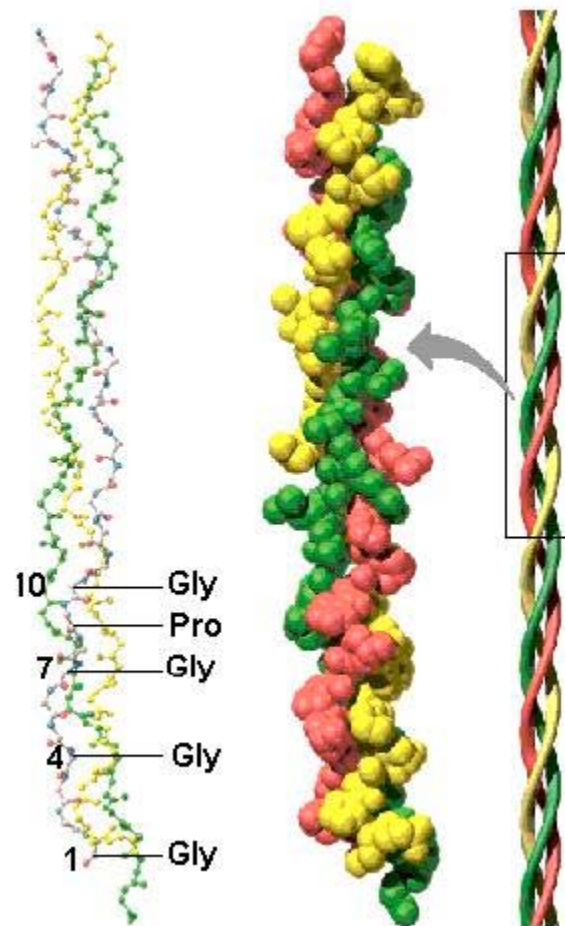


Figura 2.1 – Estrutura polipeptídica do colágeno

A superposição de vários helicóides triplos produz as fibras de colágeno que são estabilizadas por meio de ligações cruzadas e formam uma estrutura de rede tridimensional. 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.

Numa proteína os aminoácidos unem-se entre si através de ligações peptídicas que resultam da reação do grupo amina (NH_2) de um aminoácido com o grupo carboxílico (COOH) de outro aminoácido [ARMSTRONG, 1983], [CONN *et al*, 1980], [LEHNINGER, 1986]. Na Figura 2.2 temos uma ilustração desse processo, onde se vê a cadeia carbônica principal, os radicais NH_2 e COOH e os carbonos C_α , que são carbonos ligados ao grupamento COOH com exceção nos aminoácidos prolina e hidroxiprolina.

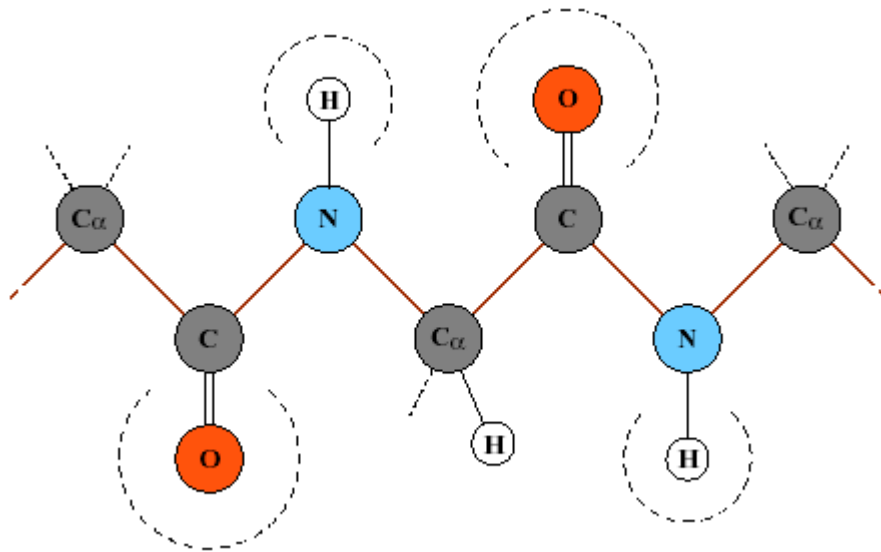


Figura 2.2 – Estrutura química de uma proteína (caso geral)

Um terço dos aminoácidos do colágeno, e conseqüentemente da gelatina, é formado por glicina; outros 22% de prolina e hidroxiprolina e os restantes 45% são distribuídos em 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. Na Figura 2.3 temos um resumo da concentração de todos os aminoácidos presentes na gelatina comestível.

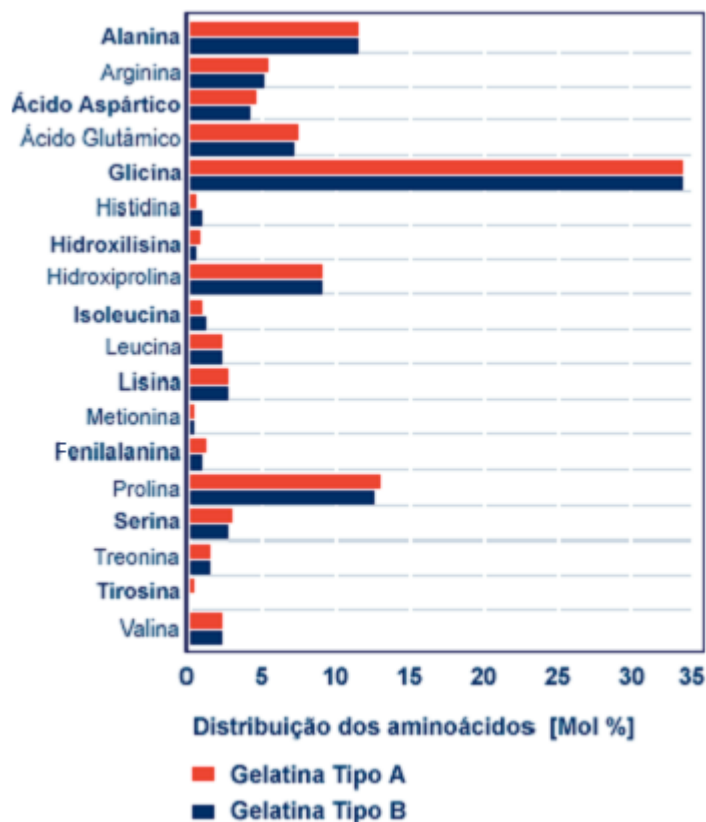


Figura 2.3 – Aminoácidos presentes na gelatina comestível

No gráfico da Figura 2.3 são mostrados dois tipos de gelatina, uma do tipo A e outra do tipo B [GELITA]. A pele suína é, normalmente, a matéria-prima da gelatina do tipo A (ácido). Os suínos são abatidos em idade relativamente jovem, se comparados ao gado. Uma vez que a pele de animais mais jovens não possui tantas ligações químicas, não há necessidade de um pré-tratamento alcalino intensivo e longo: um dia de tratamento ácido é suficiente para que o colágeno da pele suína possa ser diluído em água quente, condição determinante para o processo de extração subsequente. Após esse tratamento, o excesso de ácido é parcialmente neutralizado e os sais são eliminados através das diversas trocas de água. A osseína também pode ser transformada em gelatina através do tratamento ácido, bastando para isso que se regule a concentração de ácido e o tempo de tratamento. Contudo, a quantidade de gelatina osseína produzida através deste processo é pequena. Já a gelatina do tipo B (alcalina) é produzida a partir da osseína pré-tratada ou da pele bovina lavada e picada. Neste processo, as matérias-primas são tratadas durante um período de até três

meses com hidróxido de cálcio saturado e são trocadas várias vezes durante este período. Ao passar por este processo, as ligações do colágeno vão sendo parcialmente separadas e qualquer proteína não-colagênica ou outras substâncias são eliminadas. Como processo alternativo para a produção de gelatina a partir da pele bovina, a matéria-prima pode ser tratada com hidróxido de sódio em vez de hidróxido de cálcio, durante um período de uma a duas semanas. Após este processo, a matéria-prima tratada é lavada novamente e neutralizada através da adição de ácido. O sal residual é eliminado através de intensiva lavagem com água. Gelatinas comestíveis disponíveis comercialmente possuem em sua composição 84 à 90% de proteína, 8 à 12% de água e 2 à 4% de sais minerais.

Abaixo temos a estrutura molecular dos aminoácidos mais abundantes na gelatina, que são a glicina (Figura 2.4) a prolina (Figura 2.5) e a hidroxiprolina (Figura 2.6).

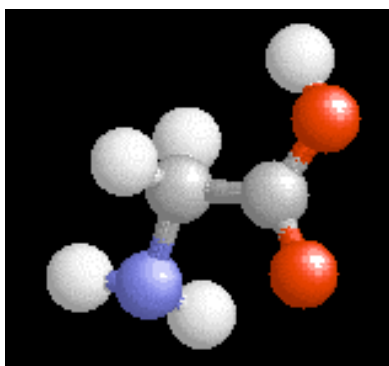


Figura 2.4 – Estrutura molecular da glicina

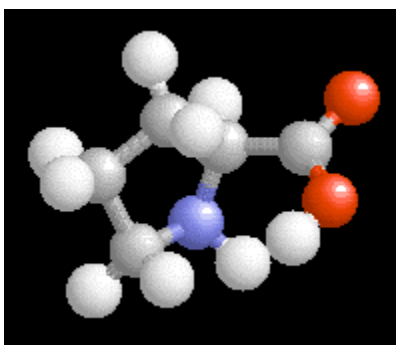


Figura 2.5 – Estrutura molecular da prolina

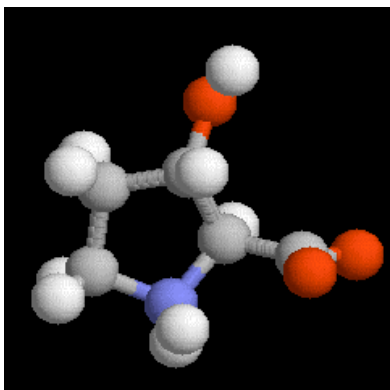


Figura 2.6 – Estrutura molecular da hidroxiprolina

Nas estruturas mostradas nas Figuras 2.4, 2.5 e 2.6, os átomos de cor cinza representam os átomos de carbono, os de cor branca representam os átomos de hidrogênios, os de cor vermelha os átomos de oxigênios e os de cor azul os átomos de nitrogênio.

Medeiros *et al* (2004) produziu o óxido de cromo (Cr_2O_3) pela dissolução do sulfato de cromo hidratado ($\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) em gelatina, dissolvida anteriormente em água. A solução foi posta para secar a 90°C por alguns dias e depois foi sinterizado em temperaturas que variaram de $500 - 800^\circ\text{C}$. As nanopartículas formadas possuíam um tamanho médio que variava de $15 - 60$ nm.

Atualmente, está sendo desenvolvido no nosso grupo um trabalho que trata da produção de nanopartículas de aluminato de níquel (NiAl_2O_4) via processo sol-gel protéico que usa gelatina comestível como precursor orgânico. Neste trabalho, os sóis são preparados dissolvendo a gelatina em água, depois nitrato (cloreto) de alumínio hidratado e por último cloreto de níquel hidratado. Depois disso a solução produzida foi posta para secar por alguns dias e em seguida sinterizado em temperaturas que variaram de 500°C a 1000°C . Em algumas amostras, foi produzido o estado de *puff*, a resina foi moída e depois é que foi posta para sinterizar. Depois de sinterizada todas as amostras foram lavadas para eliminar os possíveis sais produzidos nas reações. As nanopartículas produzidas possuíam morfologia bastante isotrópica e tamanho médio de partícula de $5 - 8$ nm.

2.3.2. Gelatina de peixe

A gelatina de peixe surgiu como uma alternativa para a gelatina de origem bovina e suína, mas de imediato não teve uma boa aceitação comercial. Isso era explicado pelo fato da gelatina de peixe ter propriedades físicas e químicas menos evidentes do que as gelatinas de origem animal (bovina e suína). Estas diferenças são devidas às baixas concentrações dos aminoácidos prolina e hidroxiprolina.

Xu *et al* (2004) produziu nanopartículas de AgBrI. Preparadas usando gelatina de peixe e bovina pelo método de precipitação *double-jet*. Foi observada uma considerável diferença entre os resultados obtidos com cada uma das gelatinas no que diz respeito a tamanho de partícula e concentração da fase desejada. As partículas produzidas eram da ordem de nanômetros. Tan *et al* (2002) também produziu nanopartículas de AgBrI pelo método *double-jet* usando gelatina de peixe e conseguiu partículas com tamanho médio de 15 nm. Nestes processos não foi utilizada a queima da matéria orgânica para produzir a nanopartícula, o objetivo era obter uma película fina de filme fotográfico.

2.3.3. Água de coco

A formação do sol neste método se dá quando alguns aminoácidos da água de coco verde se ligam ao metal, principalmente a alanina [MENESES, 2003]. A possibilidade da polimerização entre os componentes envolvidos na solução, ou a formação do sol, pode ser através da união do metal de cada sal aos aminoácidos de cada uma das proteínas contidas na água de coco. Devido à água de coco ser composta por diversas proteínas e gorduras, até o momento não se conhece como o sol-gel protéico se forma e como ele se estabiliza. Um possível e mais provável mecanismo é que o metal se ligue com as proteínas, pois quando o sal é dissolvido nela, o seu tempo de estabilidade aumenta em até 50 vezes [MENESES, 2003], [MENEZES, 2004]. Além disso, a presença do íon metálico impede que a proteína se decomponha e leve a formação de fungos e bactérias.

Meneses (2003) produziu filmes finos de óxido de manganês $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ onde a concentração de lítio variava de $x = 0$ à 3,5, utilizando o cloreto de manganês tetra hidratado ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e o cloreto de lítio (LiCl). Os filmes foram depositados pela técnica *dip-coating* com velocidade controlada de 10 cm/min, utilizando diversos substratos como o vidro, a alumina (Al_2O_3), a platina e a prata. Depois disso foram submetidos a tratamentos térmicos entre camadas com resfriamento rápido e sinterizados nas temperaturas de 500, 620 e 800°C. Dessa maneira foram conseguidos filmes de espessuras aproximadamente iguais a 1 μm no substrato de vidro tratado a 500°C e de 3 μm em substratos de alumina tratados a 500, 620 e 800°C.

Menezes (2004) produziu filmes finos de $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ nas concentrações de lítio de $x = 2$, $x = 3$ e $x = 4$. Para preparar as soluções foram utilizados os sais cloreto de lítio (LiCl) e cloreto de manganês tetra hidratado ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Os filmes foram depositados através da técnica *dip-coating* com velocidade controlada de 10 cm/min em substrato de platina e foram secos a 100°C durante 15 min, depois foram calcinados em várias temperaturas com passos de 100°C entre 800 e 1100°C. Desta maneira conseguiram produzir partículas com tamanho entre 600 nm até 3 μm e filmes com uma espessura média de 10,6 μm .

Santos *et al* (2003) cresceu filmes finos de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ em um processo aquoso sol-gel usando água de coco. Primeiramente ele misturou nitrato de ferro hidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e nitrato de bário ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) com água de coco. Os filmes foram depositados pela técnica *dip-coating* com velocidade de 10cm/min, e depois foram aquecidos até 500°C por 15 min. Este processo foi repetido várias vezes até conseguir um filme de espessura inferior a 30 nm. Feito isso, aqueceu-se novamente até 800°C a uma taxa de 40°C/min. Usando a técnica DRX e a fórmula de Scherrer concluiu-se que as partículas eram da ordem de 32 nm.

Silva *et al* (2004) produziu nanopartículas de ferrita de níquel (NiFe_2O_4) pelo processo sol-gel protéico dissolvendo nitrato de ferro III nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e nitrato de níquel II hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em água de coco com razão Ni/Fe de 0,5. Depois disso a solução foi aquecido a 100°C por 24 horas para gelificação e

desidratação. Finalmente, ele foi calcinado a (a) 400°C-QRT (*quenching back to room**), (b) 800°C-QRT, (c) 1000°C-QRT, (d) 1200°C-QRT e (e) 1200°C-QNT (*quenching to liquid nitrogen temperature***) durante 4 horas em atmosfera de oxigênio seguido de cristalização. O pó foi moído e homogeneizado, depois foi calcinado a 1200°C com razão de aquecimento de 10°C/min. A nanopartícula produzida tinha tamanho médio de 67 nm.

Montes *et al* (2003) produziu filmes finos de óxido de ítrio (Y₂O₃) dopado com terras raras, fazendo a solução de Y(NO₃).6H₂O e Y(NO₃).6H₂O + Nd(NO₃)₃ onde foi misturado a água de coco formando o gel. Filmes finos com 5 camadas foram depositado em um substrato de vidro por *dip-coating* com velocidade constante de 10 cm/min. Em seguida os filmes foram secos a 100°C durante 15 min, tratados termicamente a 500°C durante 5 ou 10 min. A densificação dos filmes foi feito a 500°C por 2, 4 ou 8 horas, sendo retirado abruptamente do forno e colocado numa placa de metal. As nanopartículas produzidas tiveram um tamanho médio entre 17 – 22 nm.

* Esta técnica consiste em retirar a solução imediatamente após o forno ter alcançado a temperatura desejada e deixá-la resfriar à temperatura ambiente.

** Esta técnica consiste em resfriar a solução com nitrogênio líquido imediatamente após o forno alcançar a temperatura desejada.

CAPÍTULO 3

Difração de raios-X

3.1. Notas históricas

Em 1895, Wilhelm Conrad Röntgen, construiu um tubo de raios catódicos e guardou-o dentro de uma caixa de papelão, protegendo-o da luz. Depois de algum tempo, ele observou que toda vez que ele emitia um feixe de raios catódicos pelo tubo, um anteparo de platinocianeto de bário que se localizava a uma certa distância do tubo, fluorescia. Röntgen estava certo de que essa fluorescência não era causada pelos raios catódicos, pois os mesmos teriam sido absorvidos pelo vidro que envolvia o tubo, pela caixa de papelão e pelo ar da sala. Uma rápida sucessão de experimentos mostrou que a radiação responsável por esta fluorescência era emitida pela parte do vidro que envolvia o tubo. Também, que era um raio que viajava em linha reta e que era absorvido pela matéria, contudo, muito menos que os raios catódicos. Röntgen chamou esses misteriosos raios, de raios-X. Logo em seguida, Röntgen demonstrou que os “raios-X” têm mais facilidade em atravessar a carne do que atravessar ossos, mostrando a radiografia da mão de sua esposa. Röntgen também mostrou que os raios-X podiam ser produzidos com mais eficiência se os raios catódicos forem conduzidos para atingir um alvo de metal no lugar de um tubo de vidro. As novas descobertas de Röntgen rapidamente se espalharam na comunidade científica, e logo em seguida, aplicações para os raios-X foram surgindo, a primeira foi a radiografia, utilizada na medicina e mais tarde, por indústrias. Röntgen continuou suas pesquisas e descobriu que um ânodo feito de um elemento pesado, como a platina, emite raios-X mais intensamente do que se for feito de um metal leve, como o alumínio, descobriu também que os raios-X sensibilizavam filmes fotográficos e ionizavam um gás se o atravessasse, que a penetrabilidade dos raios-X aumenta com o aumento da voltagem no tubo, entre outras coisas. Por suas descobertas, Röntgen recebeu em 1901 o primeiro prêmio Nobel em física.

Em janeiro de 1912, P.P. Ewald encontrou-se com Max von Laue, que estava interessado no fato de Ewald ter usado na sua tese de doutorado o modelo de um cristal que consiste de pequenos osciladores periodicamente espaçados tridimensionalmente, com uma distância da ordem de 10^{-8} cm entre eles. Laue já conhecia os experimentos de Röntgen e que o mesmo já havia concluído que o comprimento de onda dos raios-X era da ordem de 10^{-8} cm. Na primavera de 1912 Laue convenceu W. Friedrich e P. Knipping a obterem o primeiro padrão de difração do cristal de sulfato de cobre. W.H. Bragg e seu filho W.L. Bragg, juntos fizeram vários experimentos e várias análises das teorias de Laue, da difração de raios-X.

3.2. A produção de raios-X

Os raios-X são produzidos em laboratórios basicamente de duas maneiras; a primeira é utilizando um tubo de raios-X. Na Figura 3.1 temos a descrição desse fenômeno: um elétron altamente energético, proveniente de um filamento, colide com um elétron no estado fundamental do alvo metálico, ejetando-o. Com a formação de uma vacância (camada K), um elétron de uma camada superior (camada L, por exemplo) dará um “salto” quântico e ocupará o lugar do elétron ejetado, liberando um fóton de raios-X. Uma outra maneira de se produzir raios-X é através de um acelerador *síncrotron*, onde 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 (radiação branca).

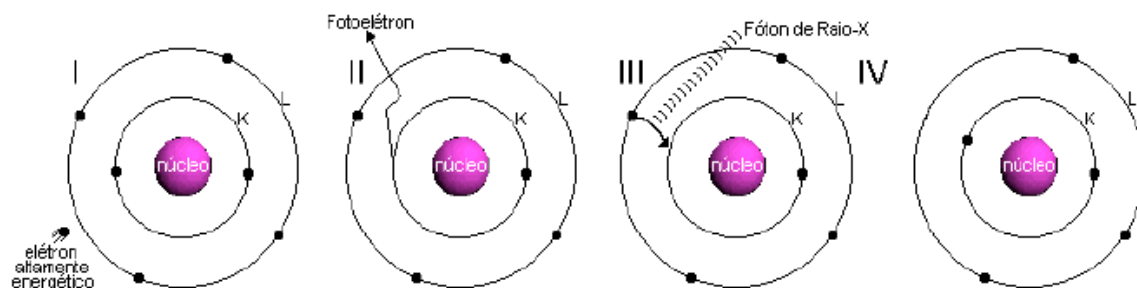


Figura 3.1 – Produção de raios-X a nível atômico

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_{α} , K_{β} , K_{γ} , ..., que são denominados de espectros característicos. Como é mais provável que ocorra a transição de um elétron da camada L, a radiação mais intensa emitida será das linhas K_{α} .

Suponhamos 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 3.2 são mostrados os níveis atômicos de energia e as emissões de radiação referentes a cada transição.

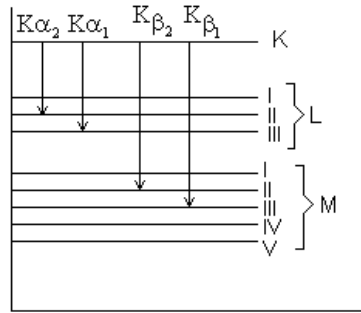


Figura 3.2 – Os níveis atômicos e as emissões referentes a cada transição

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 (ou *bremstrahlung*) e tem intensidade menor que a radiação característica.

3.3. A Lei de Bragg

Usando o postulado de Planck que diz que a energia transportada por uma onda eletromagnética é diretamente proporcional à sua frequência ($E = h\nu$), Bragg estabeleceu uma relação entre o ângulo no qual os raios-X são refletidos e o comprimento de onda desses raios-X.

Se considerarmos um cristal como sendo constituído por planos paralelos de átomos periodicamente repetidos e espaçados por uma distância d um dos outros, então a estrutura de um cristal pode ser imaginada ao longo de planos como mostrado na Figura 3.3.

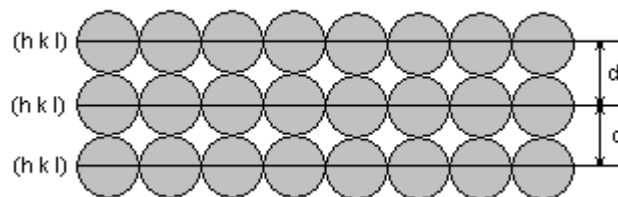


Figura 3.3 – Planos atômicos de um cristal

Suponhamos que um feixe colimado de raios-X incida num cristal fazendo um ângulo θ com um dos planos da rede. Se os raios-X são tratados como ondas, os feixes incidentes terão uma frente de onda em comum, isto é, todos os raios incidentes estão em fase uns com os outros e ao serem refletidos (difratados) pelos planos da rede eles invertem suas fases. Depois de refletidas, novamente os feixes estarão em fase uns com os outros.

Considere dois feixes que incidam, cada um, num plano atômico com índices de Miller hkl formando um ângulo θ com o tal plano. Suponha que cada feixe seja difratado por um plano diferente. Como estamos supondo reflexão especular, os feixes difratados formam um ângulo θ com o seu plano difratante, e todos saem paralelos. Veja a Figura 3.4.

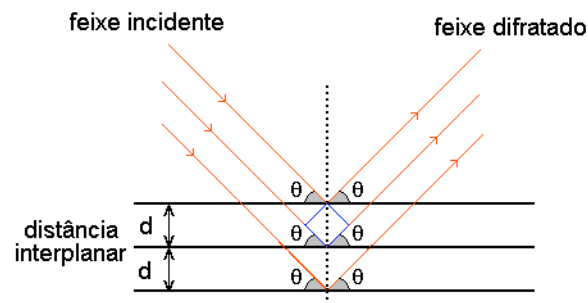


Figura 3.4 – Difração dos feixes de raios-X por planos atômicos

Para que os feixes difratados sofram interferência construtiva, é preciso que a diferença entre os caminhos percorridos pelos feixes de raios-X sejam um múltiplo inteiro do comprimento de onda, ou seja, $\Delta = n \cdot \lambda$, onde $n = 0, 1, 2, 3, \dots$.

Analisando a Figura 3.4, concluímos pela geometria da mesma, que $\Delta = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$. Assim, temos que:

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda \quad (\text{Lei de Bragg}) \quad (1)$$

Na prática consideramos apenas a primeira condição de interferência construtiva, ou seja, usamos $n = 1$.

3.4. A esfera de Ewald ou de reflexão

A esfera de reflexão é um ente geométrico 3-D criado pelo físico P. P. Ewald com a intenção de facilitar a visualização das condições de difração. Uma outra vantagem da esfera de Ewald é que a partir dela podemos visualizar a difração no espaço real e no espaço recíproco. Na Figura 3.5 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} .

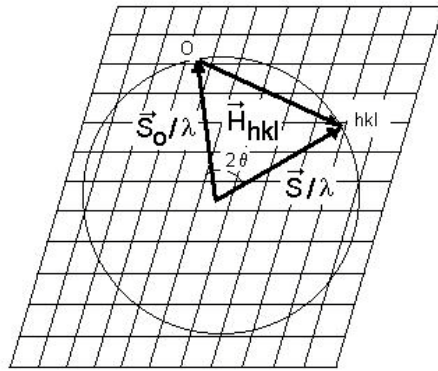


Figura 3.5 – Representação 2-D da esfera de Ewald no espaço recíproco.

O vetor incidente é tal que na sua extremidade localiza a origem da rede recíproca e o mesmo passa pela origem da esfera de Ewald. Cada ponto da rede recíproca hkl que toque a esfera de Ewald representa um conjunto de planos (hkl) que irá satisfazer a Lei de Bragg, ou seja, que satisfaz a condição de difração. A relação (2) entre os três vetores na Figura 3.5 evidencia a Lei de Bragg. A direção do feixe difratado é representado pelo vetor $\frac{\vec{S}}{\lambda}$ que passa pelo centro da esfera e termina no ponto da rede recíproca hkl ,

$$\vec{H}_{hkl} = \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \quad (2)$$

Pela esfera de Ewald e utilizando um pouco de análise vetorial elementar é possível determinarmos a distância interplanar pela Lei de Bragg (equação (1)). Tal expressão mostrada abaixo necessita que saibamos os comprimentos dos três eixos cristalinos (a , b e c) e os ângulos entre eles (α , β e γ),

$$d_{hkl} = \left(1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma\right)^{1/2} \\ \times \left\{ \frac{h^2 \sin^2 \alpha}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2 \sin^2 \gamma}{c^2} + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) \cdot \right. \\ \left. + \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{2lh}{ac} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) \right\}^{-1/2} \quad (3)$$

Para o caso de uma célula unitária cúbica (que é o caso do NiO), onde $a = b = c = 4,178 \text{ \AA}$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, a equação (3) torna-se:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4)$$

Como um exemplo meramente ilustrativo vamos calcular a distância interplanar da família de planos $\{111\}$ presente na célula unitária cúbica do NiO. Assim:

$$d_{111} = \frac{4,178 \text{ \AA}}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2}} \approx 2,412 \text{ \AA}.$$

3.5. Espalhamento coerente de raios-X

Albert Einstein demonstrou no início do século XX que toda radiação eletromagnética tem um comportamento dual (onda ou feixe de partículas). Essa natureza dual torna-se mais proeminente quando estudamos os raios-X. Um elétron pode interagir com um feixe de raios-X. Ao fazer isso, o campo eletromagnético dos raios-X concede a esse elétron uma aceleração. O elétron acelerado torna-se uma fonte de radiação

eletromagnética que é idêntica àquela radiação que incidiu nele. Este tipo de interação é chamado de *espalhamento coerente*. Um outro tipo de interação entre um elétron e um fóton de raios-X é possível. Essa interação pode ser comparada com a colisão entre duas bolas de bilhar na qual, a energia e o momento de cada bola são alterados devido ao choque. Pelo fato do fóton de raios-X ter sua energia modificada pela colisão, este processo é chamado de *espalhamento incoerente* ou espalhamento Compton.

Ainda um terceiro tipo de interação é possível. Suponha que um fóton incidente tenha energia suficiente para ejetar um elétron interno de um átomo. Se o elétron ejetado permanecer dentro do material, temos o chamado *efeito fotoelétrico interno*. A energia do átomo é levada para um valor igual ao trabalho feito na ejeção deste elétron, tanto que, quando ele (átomo) retorna para o seu estado inicial (estado de mais baixa energia) pela captura de um outro elétron, um fóton de energia correspondente deve ser emitido. Pelo fato do tempo transcorrido entre estes dois eventos ser da ordem de 10^{-10} segundos, aparenta que este fato seja um processo de espalhamento. Os raios-X irradiados em todas as direções têm uma energia que é característica do átomo emissor, tanto que este processo é chamado de *fluorescência*. Nesse trabalho, só nos interessa os *espalhamentos coerentes*.

Considere um feixe de raios-X não-polarizados propagando-se ao longo da direção y , como mostra a Figura 3.6. Suponha que o tal feixe encontre um elétron de carga e e massa m na origem 0 .

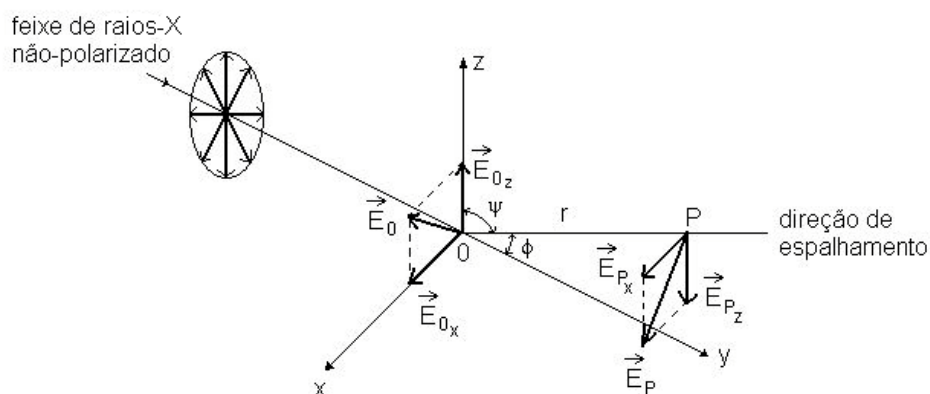


Figura 3.6 – Espalhamento coerente de raios-X por um elétron

Demonstra-se que a intensidade do feixe de raios-X espalhado por um elétron que chega ao ponto P é dado pela equação (5) conhecida como Equação de Thomson:

$$I_e = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left(\frac{1 + \cos^2 \phi}{2} \right), \quad (5)$$

onde I_0 é a intensidade do feixe de raios-X incidente, c é a velocidade da luz e r e ϕ são parâmetros geométricos tirados da Figura 3.6. Observe que $\phi = 2\theta$, onde θ é o ângulo de Bragg.

A Equação de Thomson (equação 5) mostra a intensidade I_e do feixe de raios-X espalhado por um elétron em um ângulo ϕ com a direção do feixe incidente. A potência total espalhada por um único elétron P_e pode ser determinada pela medida da intensidade que atravessa a superfície que rodeia completamente um elétron, isto é, pela integração sobre a superfície de uma esfera de raio r . Pode-se demonstrar que essa potência é dada pela equação (6):

$$P_e = I_0 \frac{8}{3} \frac{\pi e^4}{m^2 c^4}, \quad (6)$$

considerando

$$\sigma_e = \frac{P_e}{I_0} = \frac{8}{3} \frac{\pi e^4}{m^2 c^4}, \quad (7)$$

teremos $\sigma_e \approx 6,66 \times 10^{-25} \text{ cm}^{-2}$, que é uma constante chamada de seção clássica de espalhamento, ou ainda, coeficiente de espalhamento para um único elétron.

Assumindo que o material possui n elétrons por unidade de massa que espalha raios-X independentemente um dos outros e de acordo com a equação de Thomson, é possível definir um *coeficiente de espalhamento mássico*, dado pela equação (8).

$$\sigma_m = n \sigma_e. \quad (8)$$

3.6. Fator de espalhamento atômico – abordagem clássica

O fator de espalhamento atômico é definido como sendo a razão entre a amplitude do campo elétrico espalhado por um átomo, ou melhor, pelos elétrons de um átomo, e a amplitude do campo elétrico espalhado por um único elétron desse átomo,

$$f = \frac{E_a}{E_e}. \quad (9)$$

Quando todos os elétrons espalham em fase uns com os outros temos $f_{\text{máx}} = Z$, onde Z é o número atômico do átomo.

Fazendo a suposição de que a distribuição de cargas num átomo é esférica (simétrica) e que a densidade de cargas é dada por $\rho(\vec{r})$, num elemento diferencial de volume dV , temos que $dq = \rho \cdot dV$. De tal maneira que:

$$df = \frac{dE_a}{E_e} \rightarrow df = \frac{dq}{e} \rightarrow df = \frac{\rho dV}{e}. \quad (10)$$

Quando um feixe de raios-X incide em um átomo com a direção inicial denotada pelo vetor unitário \vec{S}_0 , o feixe é espalhado numa direção denotada pelo vetor unitário \vec{S} . Veja a Figura 3.7.

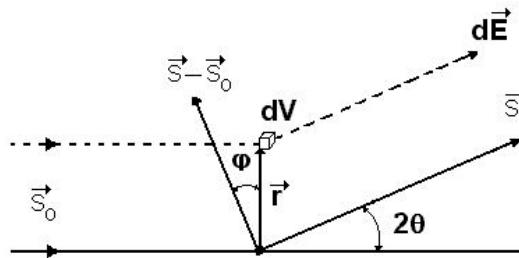


Figura 3.7 – Espalhamento de um feixe de raios-X por um único átomo

Cada elemento de volume dV espalha uma amplitude $dE_a \propto \rho \cdot dV$ e cada elétron espalha uma amplitude $E_e \propto e$. Somando na equação (10) todas as contribuições de cada elemento dV , devemos considerar a diferença entre caminhos em cada ponto do átomo, e isso é feito usando o *fator de fase* ou *fator fasal*, que dá uma relação entre o feixe espalhado-incidente ($\vec{S} - \vec{S}_o$) com o vetor posição \vec{r} do elemento de volume. Temos então:

$$df = \frac{\rho(\vec{r})}{e} \exp \left[2\pi i \left(\frac{\vec{S} - \vec{S}_o}{\lambda} \right) \cdot \vec{r} \right] dv. \quad (11)$$

A contribuição total é feita integrando em todo o volume. Pela simetria, vamos utilizar coordenadas esféricas. O elemento diferencial de volume fica:

$$dV = 2\pi r^2 \sin\varphi d\varphi dr. \quad (12)$$

Da esfera de Ewald (Figura 3.8) juntamente com a equação (12), temos que:

$$(\vec{S} - \vec{S}_o) \cdot \vec{r} = 2r \sin\theta \cos\varphi. \quad (13)$$

Assim, substituindo (12) e (13) em (11) e integrando, temos:

$$f = \frac{1}{e} \iiint \rho(\vec{r}) \exp \left[2\pi i \left(\frac{\vec{S} - \vec{S}_o}{\lambda} \right) \cdot \vec{r} \right] dv,$$

$$f = \frac{1}{e} \int_0^\infty 2\pi r^2 \rho(\vec{r}) \left[\int_0^\pi \exp \left(\frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} i r \cos\varphi \right) \sin\varphi d\varphi \right] dr,$$

$$f = \frac{4\pi}{e} \int_0^\infty r^2 \rho(\vec{r}) \frac{\sin(kr)}{kr} dr, \quad (14)$$

onde $k = \frac{4\pi \cdot \sin\theta}{\lambda}$.

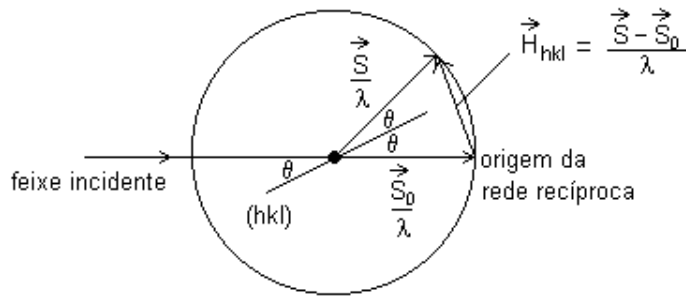


Figura 3.8 – Esfera de Ewald

Vale ressaltar que essa expressão só é válida para uma distribuição de cargas esférica (simétrica) e quando a energia dos raios-X não está próxima da borda de absorção do átomo.

Demonstra-se que a intensidade do espalhamento atômico I_a pode ser expressa em termos do fator de espalhamento atômico como mostrado pela equação (15).

$$I_a = f^2 \cdot I_e, \quad (15)$$

onde I_e é obtida da equação de Thomson (equação (5)).

3.7. Fator de espalhamento atômico – abordagem quântica

De acordo com a Mecânica Quântica, não podemos pensar em um elétron descrevendo uma órbita definida, e sim, em termos de uma função de onda ψ que está relacionada com a probabilidade de encontrar esse elétron em alguma região do espaço. Essa função de onda é a solução da Equação de Schrödinger para esse átomo.

Max Born mostrou que $|\psi|^2 \cdot dV$ é proporcional a essa probabilidade, onde dV é o elemento diferencial de volume. Logo podemos extrapolar e dizer que a densidade de carga do átomo pode ser escrito em função do quadrado da função de onda, ou seja:

$$\rho = e \cdot |\psi|^2, \quad (16)$$

onde e é a carga do elétron.

Fazendo a consideração que estamos tratando com o átomo mais simples, o átomo de hidrogênio, encontrar a função de onda desse átomo é encontrar a solução da equação de Schrödinger (equação (17)).

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t). \quad (17)$$

Para o átomo de hidrogênio, o potencial é coulombiano ($V(\vec{r}) = \frac{k}{r}$), a função de onda não depende do tempo e a simetria é esférica. Munido dessas informações, podemos encontrar que:

$$\psi_H = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_B}\right), \quad (18)$$

onde $a_B = 0,53 \text{ \AA}$ é o raio de Bohr

Assim, temos que:

$$|\psi_H|^2 = \frac{1}{\pi a_B^3} \exp\left(-\frac{2r}{a_B}\right). \quad (19)$$

Substituindo (19) em (16), temos para o átomo de hidrogênio:

$$\rho(\vec{r}) = e \cdot |\psi_H|^2 = \frac{e}{\pi a_B^3} \exp\left(-\frac{2r}{a_B}\right). \quad (20)$$

Da equação (14), temos que:

$$f_H = \frac{4}{ka_B^3} \int_{r=0}^{r=\infty} r \cdot \exp\left(-\frac{2r}{a_B}\right) \sin(kr) dr. \quad (21)$$

Fazendo os cálculos, encontramos:

$$f_H = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{2\pi a_B \sin\theta}{\lambda}\right)^2\right]^2}. \quad (22)$$

Observando a equação (22) percebemos que o fator de espalhamento atômico é função apenas do ângulo de Bragg e do comprimento de onda da radiação ($f_H = F\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)$).

A representação gráfica da equação (22) é mostrada na Figura 3.9.

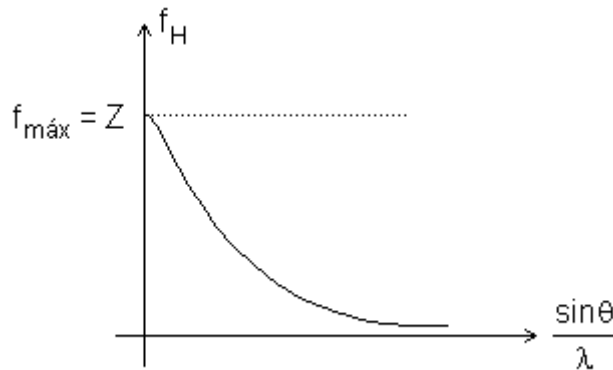


Figura 3.9 – Gráfico de f_H versus $\frac{\sin\theta}{\lambda}$

Para um comprimento de onda fixo, o fator de espalhamento atômico é uma função decrescente com o ângulo de espalhamento.

Pela Lei de Bragg, equação (1), usando $n = 1$, tem-se que:

$$\frac{\sin\theta}{\lambda} = \frac{1}{2 \cdot d_{hkl}}. \quad (23)$$

Assim, substituindo (23) em (22) encontramos que $f_H = F(d_{hkl})$, ou seja, que o fator de espalhamento atômico é função apenas da distância entre os elementos espalhados.

$$f_H = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{\pi a_B}{d_{hkl}}\right)^2\right]^{1/2}}. \quad (24)$$

3.8. Fator de estrutura cristalino

O fator de estrutura cristalino é escrito conforme a equação (25):

$$F = \sum_n f_n \exp\left[2\pi i \frac{(\vec{S} - \vec{S}_o) \cdot \vec{r}_n}{\lambda}\right], \quad (25)$$

onde f_n é o fator de espalhamento atômico, o vetor \vec{r}_n do n -ésimo átomo dentro da célula unitária pode ser definido como:

$$\vec{r}_n = x_n \vec{a} + y_n \vec{b} + z_n \vec{c}, \quad (26)$$

onde x_n , y_n e z_n são as coordenadas fracionárias do n -ésimo átomo da célula unitária e \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} são os eixos cristalinos.

Como o vetor da rede recíproca é definido por:

$$\frac{(\vec{S} - \vec{S}_o)}{\lambda} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3. \quad (27)$$

Substituindo essas duas expressões, obtemos:

$$F_{hkl} = \sum_n^N f_n \exp[2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)]. \quad (28)$$

Esta expressão mostra que a magnitude de F_{hkl} depende somente da disposição relativa dos N átomos na célula unitária e de seus respectivos fatores de espalhamento atômico f_n .

Podemos notar que o fator de estrutura é normalmente uma quantidade complexa tendo uma magnitude e um ângulo de fase. Nota-se que como a intensidade difratada é proporcional a F_{hkl}^2 (ou $F_{hkl} \cdot F_{hkl}^*$), experimentalmente, é possível determinar a amplitude F_{hkl} do fator de estrutura, mas infelizmente não a fase.

3.9. Largura do pico de difração

Para uma pequena rotação de $\pm\varepsilon$ em torno do ângulo de Bragg, a expressão para o cálculo da intensidade de um pico de difração é dada pela equação (29).

$$I_p \approx I_e F_{hkl}^2 m^2 \exp\left[-\frac{\pi}{\lambda} (\varepsilon D \cos \theta)^2\right], \quad (29)$$

onde $D = \sqrt{m_1^2 a^2 + m_2^2 b^2 + m_3^2 c^2}$, $m = m_1 \times m_2 \times m_3$ é o número total de células unitárias, e \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} são tais que $m_1\vec{a} + m_2\vec{b} + m_3\vec{c}$ define o vetor de origem na m -ésima célula unitária.

Pela equação anterior, observamos que a intensidade tem o seu valor máximo em $\varepsilon = 0$, onde ε é a largura do pico a uma certa altura (intensidade), assim,

$$I_{p_{\text{máx}}} = I_{p_{\varepsilon=0}} \approx I_e F_{\text{hkl}}^2 m^2. \quad (30)$$

A medida da largura de um pico de difração no ponto onde a intensidade cai pela metade de seu valor máximo é chamada de “*full width at half maximum*” (*FWHM*) ou simplesmente de *half width* (largura a meia altura $\varepsilon_{1/2}$), como o mostrado na figura 3.10.

Calculando a relação da intensidade nos pontos onde $\varepsilon = \varepsilon_{1/2}$ e $\varepsilon = 0$, podemos obter uma relação entre a largura a meia altura e o tamanho da partícula D. Assim:

$$\frac{I_{p_{\varepsilon=1/2}}}{I_{p_{\varepsilon=0}}} \approx \exp\left[-\frac{\pi}{\lambda^2} \varepsilon_{1/2}^2 D^2 \cos^2 \theta\right] \approx \frac{1}{2}. \quad (31)$$

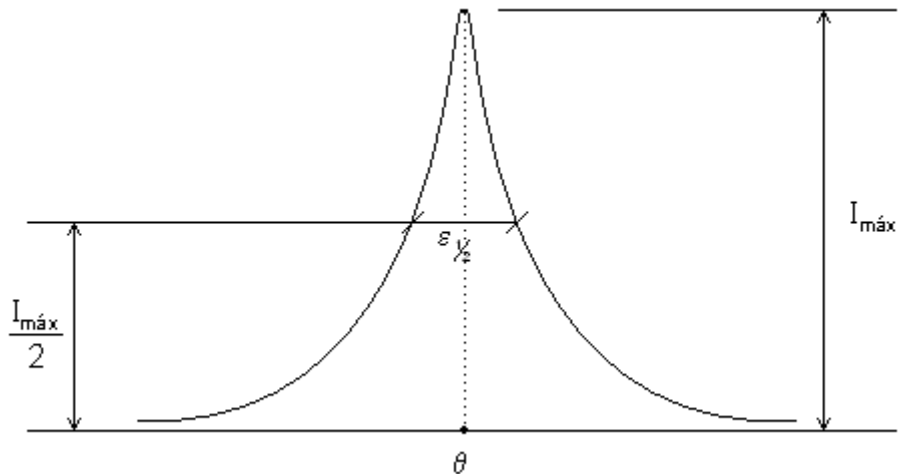


Figura 3.10 – Pico de difração e a sua largura a meia altura

Logo a largura a meia altura é expressa por:

$$\varepsilon_{\frac{1}{2}} = \frac{\lambda}{D \cdot \cos \theta} \sqrt{\frac{\ell n 2}{\pi}}. \quad (32)$$

Na prática, a largura a meia altura FWHM, é dada pela equação (33) conhecida como fórmula de Scherrer [AZÁROFF *et al*, 1958]:

$$\text{FWHM} = 2\varepsilon_{\frac{1}{2}} = \frac{k \cdot \lambda}{D \cdot \cos \theta}, \quad (33)$$

onde, comparando a equação (33) com a (32) concluímos que $k = 2\sqrt{\frac{\ell n 2}{\pi}} = 0,95$, mas que na prática a estimativa para a constante k é muito mais complexa do que se imagina. Neste trabalho usaremos o valor aproximado para k ($k = 1$) que é o valor mais utilizado para essa constante, mas vale ressaltar que ela dependerá da reflexão em questão. Para as reflexões assimétricas, k assume valores $k < 1$ e para as reflexões simétricas, k assume valores $k = 1$. Para maiores detalhes sobre esse assunto ver James (1950).

3.10. Efeitos provocados pela temperatura

Voltando ainda aos efeitos térmicos, sabemos que tais efeitos são induzidos pelas vibrações dos átomos e que provoca mudanças na difração dos raios-X. Isto foi primeiro analisado por Debye em 1913. Neste estudo ele assume que cada átomo oscila numa posição média como um oscilador harmônico independente um dos outros. Debye mostrou que a intensidade dos raios-X espalhados é dada expressão (34):

$$I = \sum_m \sum_n f_n^2 \exp \left[2\pi i \frac{(\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n)}{\lambda} \right] e^{-2M} + \sum_m \sum_n f_n^2 \exp \left[2\pi i \frac{(\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n)}{\lambda} \right] (e^{k^2 u_m u_n} - 1) \quad (34)$$

onde o fator $e^{-2M} = \exp\left(-\frac{B \cdot \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$ é conhecido como fator de Debye-Waller e significa uma redução na intensidade em uma reflexão cristalina fixa, f_n é o fator de espalhamento atômico, $u_m = |\Delta \vec{m}| \cos \varphi$ é a projeção do deslocamento do m-ésimo átomo na direção do vetor difração $\frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda}$ e φ é o ângulo entre o vetor $\frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda}$ e o vetor deslocamento $\Delta \vec{m}$.
Veja a Figura 3.11.

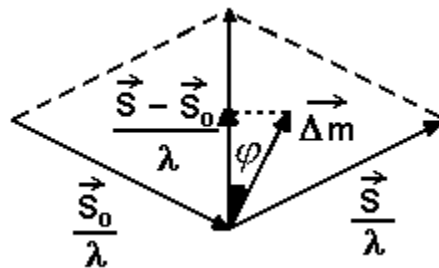


Figura 3.11 – Projeção do vetor deslocamento ao longo do vetor $\frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda}$

CAPÍTULO 4

O Método Rietveld de refinamento de estrutura

O Método Rietveld [RIETVELD, 1967] inicialmente foi criado para os estudos com difração de nêutrons e posteriormente adaptado para a difração de raios-X por Wiles *et al* (1981). Este método tem como objetivo produzir o refinamento, ou o ajuste, dos parâmetros de uma estrutura cristalina a partir de dados obtidos pela difratometria da amostra. Este método é utilizado por grande parte dos cientistas de todo o mundo como instrumento para obter informações estruturais de uma dada amostra. Os parâmetros estruturais, tais como: coordenadas atômicas, agitação térmica e parâmetros de rede, são refinados, através do procedimento de *minimização das somas em todo o padrão de difração, das diferenças das intensidades experimentais e calculada* até obter a melhor concordância possível do padrão de difração teórico com o experimental.

Apenas na década de 60 é que foi possível utilizar este método de maneira eficiente, pois através de algoritmos e programas de computador específicos se podia dar mais rapidez e confiabilidade na grande quantidade de cálculos. As primeiras publicações apareceram na década de 70 com os trabalhos feitos por Mackie *et al* (1975).

O programa usado em nosso trabalho é o DBWS-9807 [YOUNG *et al*, 2000] escrito na linguagem Fortran IV. Este programa é utilizado para fazer a análise Rietveld a partir de dados coletados com um difratômetro de raios-X com fendas fixas na *geometria Bragg-Brentano* (ou geometria focalizante) operando em modo *contínuo* com dois comprimentos de onda fixos ($K\alpha_1$ e $K\alpha_2$), ou com um feixe de luz síncroton de intensidade variável, ou ainda com um feixe de nêutrons com energia fixa.

O refinamento dos parâmetros estruturais e instrumentais é obtido basicamente a partir da minimização da soma de quadrados da diferença entre a intensidade calculada e a

observada para cada ponto do padrão de difração do pó. Este método precisa previamente da estrutura cristalina para toda a fase envolvida na mistura. A quantidade a ser minimizada é dada por:

$$S = \sum_i w_i (I_{(obs)_i} - I_{(calc)_i})^2, \quad (1)$$

onde $I_{(obs)_i}$ e $I_{(calc)_i}$ são as intensidades observada (ou experimental) e calculada para cada passo, respectivamente, e w_i é o peso para cada ponto medido.

Após o refinamento de estrutura, o método Rietveld nos fornecerá parâmetros estruturais como: parâmetros de rede, fator de ocupação, concentração e a largura do pico a meia altura (FWHM) mesmo que eles apareçam convolucionados com outros picos. A intensidade calculada para cada ponto i no padrão de difração tem a seguinte expressão:

$$I_{i(calc)} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k + I_{i(back)}, \quad (2)$$

onde

s – fator de escala

K – representa os índices de Miller hkl para cada reflexão Bragg

L_K – contém os fatores de Lorentz, o de polarização e o de multiplicidade

$$L_K = \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \left(\frac{1}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \right) p$$

F_K (ou F_{hkl}) – fator de estrutura para a K -ésima reflexão de Bragg

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

P_k – função orientação preferencial

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

Vale ressaltar que:

$$F_K = F_{hkl} = \sum_{n=1}^N N_n \cdot f_n \cdot \exp \left[-\frac{B \cdot \sin^2 \theta}{\lambda^2} \right] \cdot \exp [2\pi i (h \cdot x_n + k \cdot y_n + l \cdot z_n)], \quad (3)$$

é o fator de estrutura para a reflexão (hkl) já considerando os efeitos da temperatura, onde N_n é o fator de ocupação para o n-ésimo sítio atômico e $\exp\left(-\frac{B \cdot \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) = e^{-2M}$ é conhecido como fator de Debye-Waller, já mencionado na seção 3.10.

Muitas vezes, no cálculo dos I_i são incluídos contribuições de mais de uma reflexão (hkl), ocorrendo dentro de algum intervalo específico 2θ da posição de I_i . Este intervalo é freqüentemente escolhido ser duas ou três vezes a FWHM (largura de pico a meia altura) de um perfil de reflexão individual.

A identificação da melhor função perfil de reflexão depende muito do equipamento e da fonte de radiação. As funções para o perfil das reflexões mais freqüentemente usadas para a difração estão listadas na Tabela 4.1. Nesta tabela $x = 2\theta_i - 2\theta_{hkl}$; A_1, A_2, \dots, A_7 são os fatores de normalização, P e Q são polinômios com expoentes pares e k_1, k_2, \dots são constantes relacionadas com o perfil de largura H_k (ou FWHM) [CAGLIOTI *et al*, 1958], dada por:

$$H_k^2 = U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W = (\text{FWHM})^2, \quad (4)$$

onde U, V e W são parâmetros refináveis.

Neste trabalho foi usado a função pseudo-Voigt (pV), definida como:

$$pV(x) = \eta L(x) + (1 - \eta)G(x), \quad (5)$$

onde η é um parâmetro que define o valor percentual da função Lorentziana e $(1 - \eta)$ da função Gaussiana que estão contribuindo para o perfil do pico. η pode ser considerada como uma função linear de 2θ , veja a equação (6):

$$\eta = NA + 2\theta \cdot NB, \quad (6)$$

onde NA e NB são parâmetros refinados.

Quadro 4.1 – Funções perfil de reflexão

Símbolo	Função	Nome
G	$A_1 \exp\left(-\frac{x^2}{k_1^2}\right)$	Gaussiana
L	$A_2(1+k_2^2x^2)^{-1}$	Lorentziana
ML	$A_3(1+k_3^2x^2)^{-2}$	Mod 1 Lorentziana
IL	$A_4(1+k_4^2x^2)^{-3/2}$	Mod 2 Lorentziana
P	$\frac{2\sqrt{m}\sqrt{2^{\frac{1}{m}}-1}}{\Gamma\sqrt{\Pi}\left(m-\frac{1}{2}\right)k_5} \left[1 + \frac{4x^2}{k_5^2}\left(2^{\frac{1}{m}}-1\right)^{-m}\right]$	Person VII
V	$A_6 \int_{-\infty}^{+\infty} L(x') \cdot G(x-x') dx'$	Voigt
pV	$\eta L(x) + (1-\eta)G(x)$	pseudo-Voigt
Poly	$\frac{A_7}{P_0} \left(1 - \frac{x}{Q}\right)$	Polinomial

A função que mais adequada para o *background* foi proposta por Wiles *et al* (1981) e é dada pela equação (7):

$$I_{i(b)} = \sum_{n=0}^5 B_n (2\theta_i)^n \quad (7)$$

Durante o processo de refinamento os parâmetros envolvidos na equação da intensidade (equação (2)), são ajustadas até que o erro residual seja minimizado. Entretanto, para determinarmos se um mínimo é global ou local necessitamos de vários critérios. Os critérios quantitativos para avaliar um bom ajuste são feitos pelo acompanhamento dos R's, chamados de fatores de confiança. Esses fatores são definidos a seguir.

$$\text{R-fator de Estrutura} = \text{R-F} = \frac{\sum_i \left| (F_{i(\text{obs})})^{1/2} - (F_{i(\text{calc})})^{1/2} \right|}{\sum_i (F_{i(\text{obs})})^{1/2}}, \quad (8)$$

$$\text{R-fator de Bragg} = \text{R-B} = \frac{\sum_i \left| (I_{i(\text{obs})}) - (I_{i(\text{calc})}) \right|}{\sum_i I_{i(\text{obs})}}, \quad (9)$$

$$\text{R-padrão} = \text{R-P} = \frac{\sum_i \left| I_{i(\text{obs})} - I_{i(\text{calc})} \right|}{\sum_i I_{i(\text{obs})}}, \quad (10)$$

$$\text{R-peso padrão} = \text{R-WP} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (I_{i(\text{obs})} - I_{i(\text{calc})})^2}{\sum_i w_i (I_{i(\text{obs})})^2}}, \quad (11)$$

$$\text{R - esperado} = \text{R-E} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i w_i (I_{i(\text{obs})})^2}}, \quad (12)$$

onde I_i é a intensidade para cada ponto do padrão de difração, F_i é o fator de estrutura para cada reflexão, N é o número de pontos experimentais e P é o número de parâmetros ajustados. Ressaltamos que nos dois primeiros R-fatores a soma se estende por todas as reflexões enquanto que nos três últimos a soma se estende por todos os pontos do padrão de difração.

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.

4.1. Influência da microdeformação no cálculo do tamanho da partícula

Sabe-se que a microdeformação e o tamanho da partícula estão intrinsecamente relacionados com a largura do pico de difração [YOUNG, 1993] e que as microdeformações são variações nos parâmetros de rede. É comum em trabalhos científicos, não levar em conta os efeitos da *microdeformação*, ou ainda que não se faça um estudo detalhado sobre essa quantidade e sim ter apenas uma idéia desse valor. Isso porque ainda não se descobriu uma técnica eficaz para calcular tal parâmetro. Neste trabalho iremos obter o gráfico Williamsom-Hall [WILLIAMSOM *et al*, 1953] para extrair o nível de microdeformação de cada direção cristalográfica.

Sabe-se que os perfis dos picos de difração para amostras policristalinas são geralmente aproximados por funções do tipo Gaussiana ou Lorentziana. Por outro lado um modelo para determinarmos o tamanho da partícula e a *microdeformação* é assumir para os picos de difração a função Lorentziana para o tamanho da partícula e a função Gaussiana para o efeito de *microdeformação*. O resultado da convolução* destas duas funções é conhecida como função de Voight [VOIGHT, 1912].

A forma da função de Voight já foi apresentada na Tabela 4.1, mas repetimos a apresentação a seguir, explicitando o valor das constantes.

*Dadas duas funções f e g contínuas (pelo menos por partes), a função $f(t) * g(t) = k \int f(\tau)g(t - \tau) d\tau$ é chamada de convolução das funções f e g .

$$V(x) = A_6 \int_{-\infty}^{+\infty} L(x') \cdot G(x - x') dx', \quad (13)$$

onde

$$A_6 = \frac{I_0 \beta}{\beta_L \beta_G}, \quad (14)$$

$$L(x') = \frac{1}{1 + \left(\frac{\pi x'}{\beta_L} \right)^2}, \quad (15)$$

$$G(x - x') = \exp \left[- \frac{\pi^2 (x - x')^2}{\beta_G^2} \right], \quad (16)$$

onde β é a largura a meia altura da função de Voight, β_L é a largura a meia altura da função Lorentziana, β_G é a largura a meia altura da função Gaussiana, I_0 é a intensidade máxima em $x = 0$ e $L(x')$ e $G(x - x')$ são as componentes das funções Lorentziana e Gaussiana da função de Voight.

Como podemos perceber, a função de Voight é muito complicada para ser implementada em uma rotina de refinamento da estrutura, mas uma aproximação muito boa é a função conhecida como pseudo-Voight, que também já foi apresentada na Tabela 4.1 e pela equação (5), mas que vamos apresentá-la novamente a seguir explicitando o valor de suas constantes.

$$pV(x) = \eta L(x) + (1 - \eta) G(x), \quad (17)$$

onde $0 \leq \eta \leq 1$ e é feita a consideração de que $\beta_L = \beta_G = \beta$ nas equações (14 – 16).

O tamanho da partícula (D) em uma dada direção hkl pode ser calculado conhecendo-se a largura do pico a meia altura e usando-se a fórmula de Scherrer (equação 18) [AZÀROFF *et al*, 1958]:

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta_L \cdot \cos \theta}, \quad (18)$$

onde k é uma constante ($k = 1$ neste trabalho), $\beta_L = \beta$ é a largura a meia altura do pico de difração já corrigido, ou seja, já descontado a largura devido a divergência do feixe.

Como a microdeformação (ε) são defeitos (variações) nos parâmetros de rede, ela é definida a partir da distância interplanar (d) tirada da lei de Bragg.

$$\varepsilon = \frac{\delta d}{d}, \quad (19)$$

Desenvolvendo a equação (19), chega-se à equação (20), que é a equação utilizada para o cálculo da microdeformação [DELHEZ *et al*, 1982].

$$\varepsilon = \frac{\beta_G}{4} \cot \theta, \quad (20)$$

onde $\beta_G = \beta$.

Como a função utilizada nesse trabalho é a função pseudo-Voight, torna-se inviável calcular a microdeformação, pois não temos como deconvolucioná-la satisfatoriamente. Tentativas para isso são mostradas nas referências de [MIRANDA, 2003] e [YOUNG, 1993], mas que não retratam a realidade, pelo menos para este trabalho.

4.2. Extraíndo o tamanho da partícula usando o DBWS

Na Figura 4.1 mostramos o esquema geral que normalmente é feito para extrair o tamanho da partícula e a microdeformação baseado no método Rietveld. Neste esquema, o perfil a ser investigado é o da amostra de NiO e o da amostra padrão é o do LaB₆ que foi criteriosamente escolhido pelo fato de possuir suas partículas com tamanho muito elevado (cerca de 9 μm), no último tópico desse capítulo discorreremos mais sobre este assunto.

Os valores para a FWHM da amostra de NiO obtido pelo próprio programa DBWS, que calcula e fornece os resultados no seu relatório de saída, já a FWHM da amostra padrão temos que calcular pois o seu relatório de saída só fornece as FWHM apenas dos seus picos, os quais não coincidem com os picos do NiO. Fazemos tal cálculo usando a equação (4) e que está sendo mostrada novamente na equação (21).

$$\beta = \text{FWHM} = \sqrt{U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W}, \quad (21)$$

onde U, V e W são os parâmetros refinados da amostra padrão.

A correção é feita para a divergência do feixe incidente e é dada pela equação (22).

$$\beta = \sqrt{\beta_e^2 - \beta_p^2} \quad (22)$$

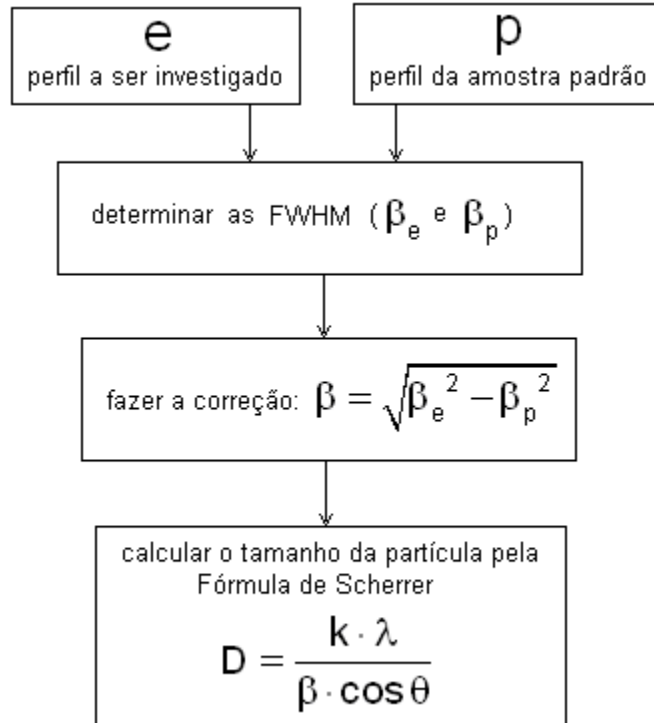


Figura 4.1 – Esquema para a extração do tamanho da partícula

4.3. O cálculo do erro experimental no tamanho da partícula

O erro experimental no cálculo de uma grandeza qualquer X é dado pela expressão $\frac{\delta X}{X}$, onde uma maneira fácil de encontrar tal resultado é aplicando logaritmo natural na expressão dada e depois diferenciando. Vejamos como fica tal resultado para o tamanho da partícula. Assim,

$$\delta(\ln D) = \delta\left(\ln \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}\right) = \delta[\ln(k \cdot \lambda) - \ln(\beta) - \ln(\cos \theta)],$$

$$e$$

$$\delta(\ln D) = \delta[\ln(k \cdot \lambda)] - \delta[\ln(\beta)] - \delta[\ln(\cos \theta)]$$

Considerando que o erro em β seja sempre positivo (propagação de erros) e como $\ln(k\lambda) = \text{constante}$, temos que $\delta[\ln(k\lambda)] = 0$, logo temos como resultado:

$$\frac{\delta D}{D} = \frac{\delta \beta}{\beta} + \tan \theta \cdot \delta \theta. \quad (23)$$

Temos que calcular agora o valor de $\frac{\delta \beta}{\beta}$. Faremos isso utilizando a equação (22), que é a equação para a correção da divergência do feixe,

$$\beta = \sqrt{\beta_e^2 - \beta_p^2},$$

com

$$\delta(\ln \beta) = \delta \left(\ln \sqrt{\beta_e^2 - \beta_p^2} \right).$$

Considerando que o erro em β_e é o mesmo para β_p , ou seja, $\delta \beta_e = \delta \beta_p = \delta \beta$, temos:

$$\frac{\delta \beta}{\beta} = \frac{\delta \beta (\beta_e - \beta_p)}{\beta_e^2 - \beta_p^2},$$

e assim,

$$\frac{\delta \beta}{\beta} = \frac{\delta \beta}{\beta_e + \beta_p}. \quad (24)$$

Logo, a equação (23) transforma-se na equação (25):

$$\frac{\delta D}{D} = \frac{\delta \beta}{\beta_e + \beta_p} + \tan \theta \cdot \delta \theta, \quad (25)$$

onde $\delta \beta_e = \delta \beta_p = \delta \beta = \delta \theta = 0,01^\circ$, considerando que o desvio nesses quatro ângulos sejam iguais à metade do passo utilizado na medida, que no nosso caso é $0,02^\circ$.

4.4. O gráfico Williamsom-Hall

Uma eficiente técnica para desacoplar os efeitos da microdeformação e tamanho da partícula presentes no alargamento de um pico de difração é o uso do gráfico Williamsom-Hall [WILLIAMSOM *et al*, 1953]. Sabe-se que o alargamento do pico devido as microdeformações ε varia linearmente com a distância $|\vec{H}_0|$ ($= 1/d$) à origem da rede recíproca e que o alargamento devido ao tamanho da partícula é constante e igual a D^{-1} , onde D é a medida do tamanho da partícula na mesma direção que \vec{H}_0 . Se assumirmos que o perfil da linha devido ao tamanho da partícula e a microdeformação for contribuição apenas da Lorentziana, então a largura total β devido ao tamanho e à microdeformação será dado pela equação (26):

$$\beta \approx \frac{1}{D} + \frac{\kappa\varepsilon}{d}, \quad (26)$$

onde κ é uma constante.

Claramente percebemos que essa não é uma boa aproximação, já que sabemos que a Lorentziana contribui apenas com o tamanho da partícula e a Gaussiana com as microdeformações. Na prática é mais conveniente expressarmos a largura em termos de 2θ do que em termos da distância a origem da rede recíproca. Assim, uma maneira mais simples de expressar essa dependência linear é utilizando a equação (27) [WILLIAMSOM *et al*, 1953]. Vejamos como chegar até ela.

$$\beta = \beta_L + \beta_G$$

$$\beta = \frac{k \cdot \lambda}{D \cdot \cos \theta} + 4\varepsilon \cdot \tan \theta,$$

$$\frac{\beta \cdot \cos \theta}{\lambda} = \frac{k}{D} + \frac{4\varepsilon}{\lambda} \cdot \sin \theta, \quad (27)$$

onde β é a largura a meia altura do pico (FWHM), λ é comprimento de onda dos raios-X e k é a constante que depende da simetria da reflexão e que em geral adota-se $k = 1$, como já havíamos mencionado.

O coeficiente angular e o coeficiente linear do gráfico $\frac{\beta \cdot \cos \theta}{\lambda}$ versus $\sin \theta$, que será aproximado por uma reta (regressão linear), nos dá um valor aproximado para a microdeformação e para o tamanho da partícula, respectivamente.

4.4.1. Cálculo do erro de $\frac{\beta \cdot \cos \theta}{\lambda}$

O gráfico Williamson-Hall é plotado colocando $\frac{\beta \cdot \cos \theta}{\lambda}$ no eixo das ordenadas e $\sin \theta$ no eixo das abscissas. Como os pontos experimentais não estão perfeitamente alinhados, ou seja, existe uma dispersão, precisamos obter um fator de confiança para a regressão linear feita destes pontos. Isto é obtido fazendo o gráfico da reta de regressão linear destes pontos juntamente com o erro de $\frac{\beta \cdot \cos \theta}{\lambda}$. Vejamos então como fica o erro de tal medida.

$$Y = \frac{\beta \cdot \cos \theta}{\lambda},$$

$$\delta[\ln(Y)] = \delta \left[\ln \left(\frac{\beta \cdot \cos \theta}{\lambda} \right) \right],$$

mas $\delta[\ln(\lambda)] = 0$, pois $\ln(\lambda) = \text{constante}$, logo:

$$\frac{\delta Y}{Y} = \frac{\delta \beta \cdot \cos \theta + \beta \cdot \sin \theta \cdot \delta \theta}{\beta \cdot \cos \theta},$$

$$\frac{\delta Y}{Y} = \frac{\delta \beta (\cos \theta + \beta \cdot \sin \theta)}{\beta \cdot \cos \theta}. \quad (28)$$

4.5. Análise quantitativa das fases (AQF) usando o DBWS

Em 1994 o programa da série DBWS [YOUNG *et al*, 2000], [PAIVA-SANTOS, 2001] passou a ser distribuído com sendo um método de calcular a proporção em massa de cada fase presente em uma amostra, desde que essas fases fossem cristalinas e estivessem sendo consideradas nos refinamentos [YOUNG *et al*, 1995]. A rotina nessa versão havia sido escrita, em meados de 1991, como um programa isolado do DBWS. Entretanto, havia um problema, ou melhor, uma inconveniência, pois a massa da fórmula química da célula unitária deveria ser calculada e fornecida ao programa. Nesse caso o problema de ter de calcular a massa molecular para fornecer ao programa passou a ser mais sério, pois o cálculo da AQF era realizado ao fim de cada refinamento e se os fatores de ocupação estavam sendo refinados, o resultado continha um erro que podia variar dependendo do quanto a estequiometria havia variado. Assim, após o refinamento, a nova massa molecular deveria ser calculada e fornecida ao programa para se ter a AQF determinada adequadamente. De qualquer forma, foi esse código que foi incluído no primeiro *release* da versão DBWS-9411. Logo após o início da distribuição dessa versão, foi alterada a subrotina do programa para calcular a massa da célula unitária (*massa da formula unitária × número de formula unitária por célula unitária*) antes de cada cálculo da análise quantitativa de fases, e em função disso foi incluída também uma tabela de massas atômicas. O programa passou a fornecer a proporção das fases adequadamente, mesmo que o fator de ocupação estivesse sendo refinado. Uma outra vantagem era que se os fatores de ocupação de todos os átomos estivessem sendo fornecidos erradamente por um mesmo múltiplo (ou submúltiplo), a massa da célula unitária seria alterada pelo mesmo fator enquanto que o fator de escala seria dividido pelo mesmo fator. Ou seja, a proporção das fases continuaria sendo fornecida adequadamente, embora o usuário estivesse cometendo erros nos refinamentos.

4.5.1. Análise quantitativa das fases sem padrão interno

Se a quantidade de amorfo é desprezível, o programa DBWS determina a fração em massa de cada fase, supondo que a soma de todas deve ser 100% do espécime, através da equação (29) [HILL *et al*, 1987]:

$$W_p = \frac{s_p (MV)_p}{\sum_{i=1}^N s_i (MV)_i}, \quad (29)$$

onde p é o valor de i para uma fase particular entre as N fases presentes, s_i é o fator de escala, M é a massa da célula unitária em unidade atômica de massa, e V é o volume da célula unitária. Para esse cálculo o programa usa uma tabela interna de pesos atômicos e os valores refinados dos parâmetros da célula unitária, fator de escala e ocupações de cada sítio. Os pesos atômicos que não estão tabelados internamente podem ser fornecidos pelo usuário. Só estão tabelados aqueles elementos cujos índices dos fatores de ocupação estão na tabela internacional. As frações molares também são calculadas se o usuário fornecer o número de fórmulas por célula unitária, Z' (equação (30)).

$$Z' = \frac{\rho' N_A V}{MM}, \quad (30)$$

onde ρ' é a densidade mássica (g/cm^3), V é volume (cm^3), N_A é o número de Avogadro ($N_A \approx 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) e MM é a massa molecular.

Tanto fração em massa, quanto fração molar, são fornecidos após cada ciclo de refinamento.

CAPÍTULO 5

Experimental

5.1. Dados estruturais do NiO

As informações contida neste tópico foram retiradas do site ICSD – Inorganic Crystal Structure Database [ICSD], do programa X’Pert HighScore (Philips) e do programa PCPDFWIN. Os dois últimos utilizam a referência JCPDS 47-1049 para o NiO.

- Os mineralogistas o conhecem como *bunsenita*.
- Fórmula química e empírica: NiO
- Estrutura cristalina: do tipo cúbica de face centrada (Figura 5.1 e Figura 5.2)

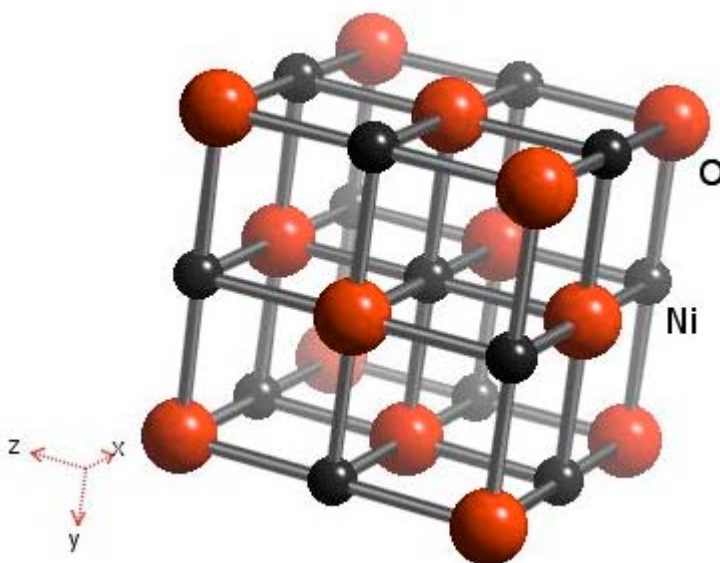


Figura 5.1 – Estrutura cúbica de face centrada do NiO

Na figura 5.2 temos um *cluster* de NiO com 172 átomos mostrando como é sua organização tridimensional.

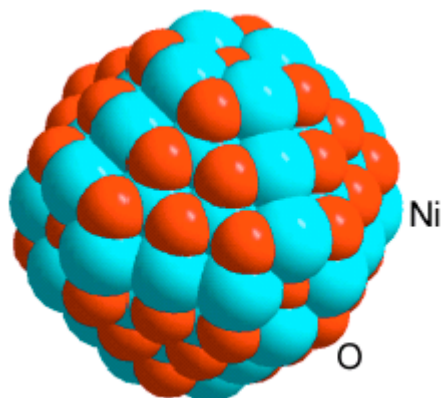


Figura 5.2 – *Cluster* de NiO com 171 átomos

- Grupo espacial: Fm3m – N° 225
- Parâmetros de rede (célula): $a = b = c = 4,178 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
- Posições atômicas: Ni ($x = 0,5$, $y = 0,5$ e $z = 0,5$); O ($x = 0$, $y = 0$ e $z = 0$).
- Volume da célula unitária: 72,88 u.v.
- Densidade: 6,81 g/cm³.
- Posição dos picos

Quadro 5.1 – Picos do NiO

N°	hkl	2 θ (graus)	d(Å)*	I(%)
1	111	37,249	2,41200	61,0
2	002	43,276	2,08900	100,0
3	022	62,879	1,47680	35,0
4	113	75,416	1,25940	13,0
5	222	79,409	1,20580	8,0
6	004	95,059	1,04430	4,0
7	133	106,99	0,95830	3,0
8	024	111,12	0,93400	7,0

* $d = 1,54056 / (2 \cdot \sin\theta)$ – Lei de Bragg

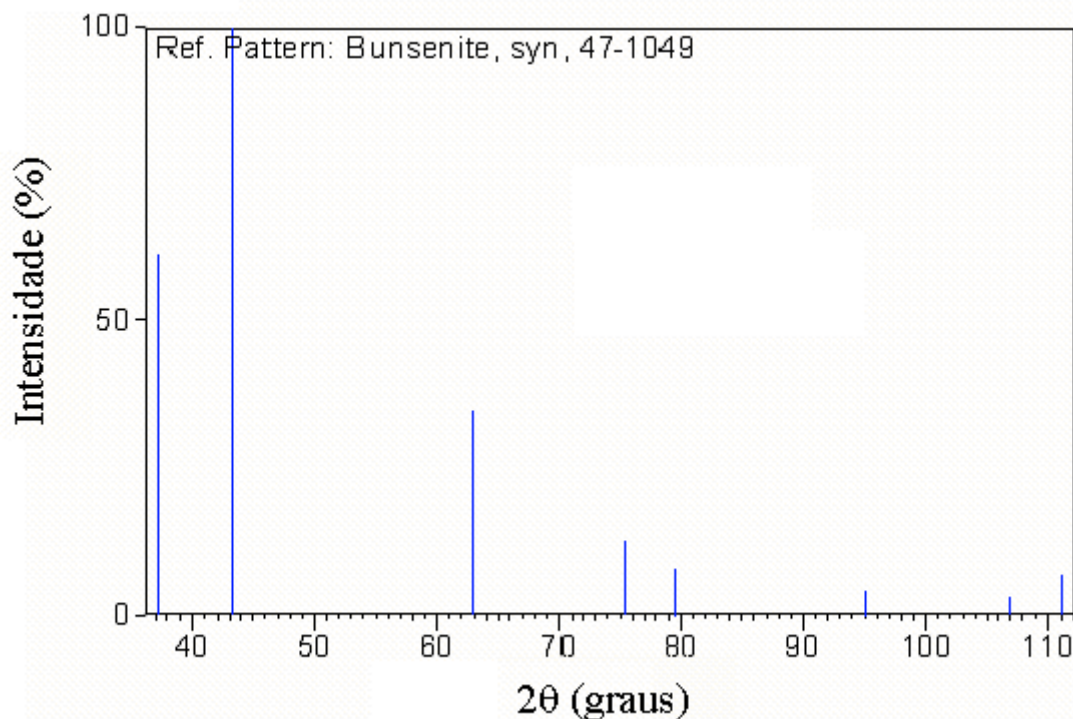


Figura 5.3 – Posição e intensidade relativa dos picos do NiO cúbico

5.2. Preparação das amostras

As séries de 1 à 5 foram preparadas dissolvendo-se inicialmente 1,25 g de gelatina Royal (sem sabor) em 20 ml de água destilada à aproximadamente 40°C em constante agitação, em seguida foi adicionado 0,5 g de NiCl₂.6H₂O (cloreto de níquel hexahidratado). A solução era colocada para secar em uma estufa a uma temperatura de aproximadamente 90°C durante 2 dias. Depois, cada resina (solução já seca), era colocada para sinterizar em um forno nas temperaturas de 400°C, 500°C, 600°C e 700°C. A taxa de aquecimento do forno era de 10°C/min e o tempo em que cada amostra ficava sinterizando em determinada temperatura era de 5 min, 12 min, 20 min, 1h ou 2h, dependendo da série. Estas séries serão chamadas de “simples” e abaixo segue o seu esquema de preparação.

Simples:

20 ml água + 1,25g de gelatina + 0,5 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ → secagem → sinterização

A série 6 foi preparada de maneira que antes da sinterização, mas depois da secagem, era conseguido um estado de *puff* aquecendo cada amostra à 300°C durante 4h. Em seguida foi feita uma moagem e depois foi feita a sinterização. Essa série foi sinterizada nas temperaturas de 400°C, 500°C, 600°C e 700°C durante 2h para cada amostra. Esta série será chamada de *puff* e abaixo segue o seu esquema de preparação.

Puff:

20 ml de água + 1,25g de gelatina + 0,5 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ → secagem → *puff*(300°C/4h) → moagem → sinterização

A série 7 foi preparada quase da mesma maneira que as séries de número 1 à 5, sendo que ao invés de utilizarmos 1,25 g de gelatina usamos 0,5 g. Depois foi feito a sinterização das amostras nas temperaturas de 400°C, 500°C, 600°C e 700°C durante 2h para cada amostra. Esta série será chamada de “0,5g de gelatina” e abaixo segue o seu esquema de preparação.

0,5g de gelatina:

20 ml de água + 0,5g de gelatina + 0,5 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ → secagem → sinterização

A série 8 também foi preparada quase da mesma maneira que as séries de número 1 à 5 sendo que após adicionarmos a gelatina e o cloreto de níquel adicionamos também 0,17 g de NaOH. A sinterização das amostras foi feita nas temperaturas de 400°C, 500°C, 600°C e 700°C durante 2h para cada amostra. Depois de sinterizada as amostras foram lavadas para retirar possíveis sais (NaCl por exemplo) produzidos na reação. Esta série será chamada de “NaOH” e abaixo segue o seu esquema de preparação.

NaOH:

20 ml de água + 1,25g de gelatina + 0,5 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 0,17g de NaOH → secagem →
→ sinterização

As séries 9 e 10 foram preparadas da seguinte maneira: primeiro utilizamos apenas 10 ml de água destilada e depois dissolvemos 0,5 g de gelatina Royal à 40°C, depois adicionamos 0,5 g de cloreto de níquel e por fim 0,1g de NaOH. Nenhuma das amostras dessa série foi colocada para secar, logo o tempo de sinterização deveria ser maior, por isso escolhemos para essas amostras sinterizá-las durante 12h nas temperaturas de 350°C, 400°C, 500°C, 600°C e 700°C. A série de número 10 foi sinterizada de maneira diferente das outras, nela fixamos a temperatura e variamos o tempo de sinterização, no caso fixamos a temperatura em 350°C, pois da série 9 a amostra sinterizada nessa temperatura foi a que apresentou o menor tamanho de partícula, e variamos o tempo de sinterização, no caso fizemos 12h, 11h, 10h e 9h. Estas séries serão chamadas de “Extra 1 e Extra 2” e abaixo segue o seu esquema de preparação.

Extra 1 e Extra 2

10 ml de água + 0,5 g de gelatina + 0,5 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 0,1g de NaOH → sinterização

Na Figura 5.4 temos um esquema simplificado da preparação das amostras.

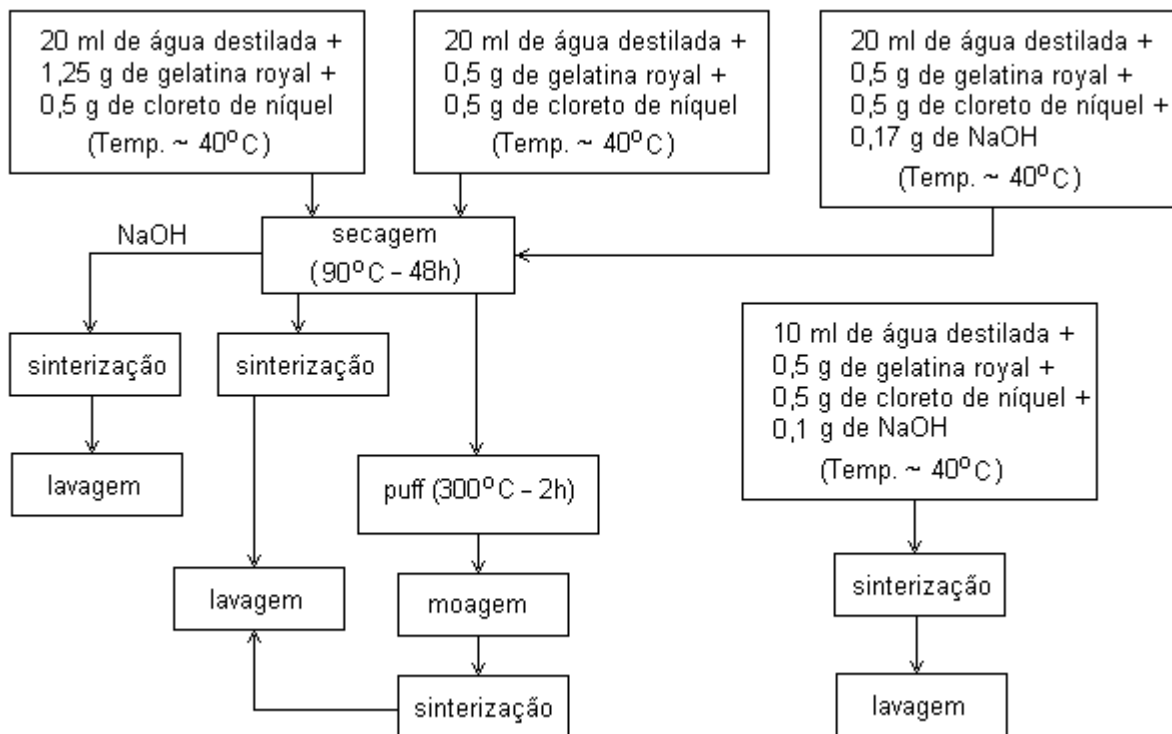


Figura 5.4 – Esquema de preparação das amostras

As amostras depois de sinterizadas tinham colorações preta ou verde. A coloração preta era devido ao excesso de matéria orgânica que restou da sinterização e a coloração verde é devido ao próprio NiO [PALCHIK *et al*, 1999]. Na figura 5.5 temos uma fotografia da série 6, onde podemos perceber as duas colorações e mais ainda, tonalidades diferentes do verde em amostras diferentes.



Figura 5.5 – Foto da série 6

5.3. A gelatina comestível como precursor orgânico no processo sol-gel protéico

Ao aquecermos a gelatina à 40°C aproximadamente, para poder dissolvê-la, estamos desnaturando suas proteínas, quebrando as ligações mais fracas (pontes de hidrogênio, pontes de sulfetos e *cross-linked*) e fazendo com que o metal (Ni) se ligue na estrutura primária da proteína. No instante da secagem, como a temperatura na estufa chega a 90°C, as ligações peptídicas são quebradas. Já no instante da sinterização, a alta quantidade de calor (energia) faz soltar a hidroxila da carboxila presentes nos aminoácidos (amina + ácido carboxílico) fazendo com que o oxigênio se ligue com o metal do sal e forme o óxido. Veja o esquema abaixo (Figura 5.6).

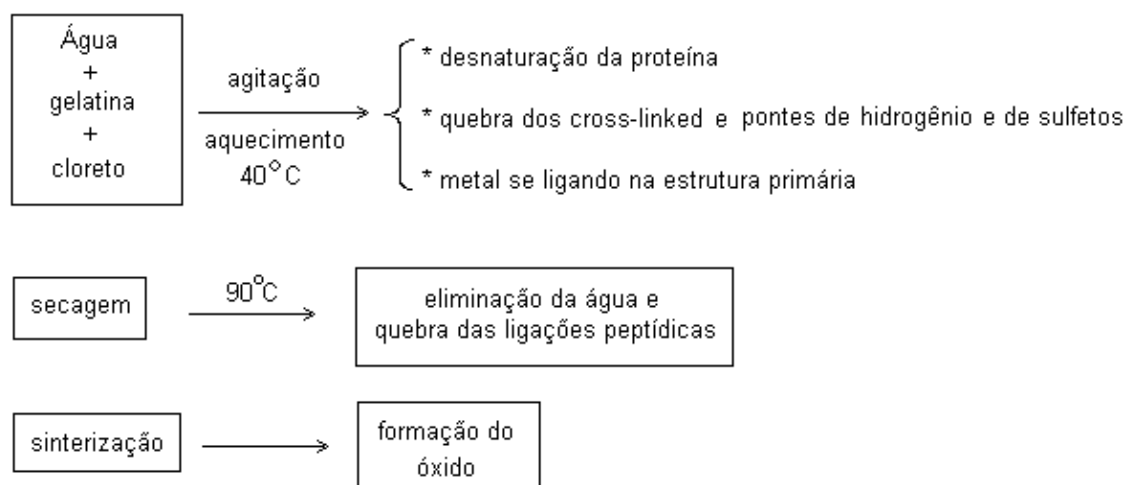


Figura 5.6. – Preparação das soluções

A formação do óxido também é devido ao oxigênio do ar, pois a alta temperatura no instante da sinterização faz com que haja uma maior quantidade de colisões entre as moléculas do ar e as moléculas da amostra. Isso ocorre pelo fato do oxigênio ser um elemento muito eletronegativo logo, há uma tendência maior que ele se ligue com o metal do sal e forme o óxido. Suspeitamos que a maior parte do óxido formado seja devido ao oxigênio do ar e uma pequena parte devido ao oxigênio presente na hidroxila do ácido carboxílico dos aminoácidos, em especial da hidroxiprolina. Ainda não temos certeza disso, pois necessitamos de um estudo detalhado da cinética da reação no instante da sinterização.

Como já foi mencionada, a gelatina que usamos para preparar as amostras deste trabalho é da marca Royal. Uma análise ICP com a composição das impurezas dessa gelatina, datado de 24/06/2003, foi feita pelo departamento de Química da UFC e é mostrado na Quadro 5.2.

Quadro 5.2 – ICP com a composição das impurezas encontradas na gelatina Royal (emissão: 24/06/2003)

	Gelatina Royal
	µg/g
Cr	2,85 ± 0,12
Cu	6,64 ± 0,08
Mn	0,91 ± 0,01
Zn	1,19 ± 0,36
Co	–
Ni	1,18 ± 0,11
V	0,73 ± 0,09
Fe	20,08 ± 0,20
Ca	1174,95 ± 1,18
Mg	103,99 ± 0,46
K	15,60 ± 0,38
Al	20,16 ± 2,17
Na	1366,74 ± 18,98

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

5.4. O forno

O forno utilizado para a preparação das amostras foi um forno resistivo da marca EDG Equipamentos, modelo 3000, cujas dimensões externas são (30 x 40 x 47cm), dimensões internas (15 x 10 x 20cm) equivalendo a um volume de 3 litros, potência máxima de 1700 W, tensão 110/220V, corrente elétrica de 15,4/7,7A e uma faixa de temperatura de 100-1200°C. Já o controlador de temperatura é um modelo EDG3P-S com até 3 patamares, com taxa de aquecimento (rampa) constante (uma para cada transição de patamares) e com um cronômetro para cada patamar.

5.5. Medidas de difração de raios-X (DRX)

Em todas as amostras foram feitas medidas de DRX num difratômetro a pó da marca Rigaku (Figura 5.7) controlado por um computador. Em um outro computador foram feitos o processamento de dados e as análises quantitativas.

Este difratômetro utiliza a geometria *Bragg-Brentano* [AZÀROFF, 1968] também conhecida como geometria focalizante, mostrado na Figura 5.8, onde o plano da amostra é colocado no centro do círculo focalizante do difratômetro, ou seja, a fonte de raios-X, a amostra e o foco estarão sempre tocando o círculo focalizante durante a medida. Numa varredura normal, o ângulo entre o feixe incidente e o plano da amostra é θ , enquanto que o ângulo entre o feixe transmitido e o feixe difratado forma um ângulo 2θ . A relação da rotação dos dois eixos, entre o detector e a amostra deve sempre ser mantida de 2:1. Um monocromador curvo de grafite é posicionado entre a amostra e o detector com o objetivo de focalizar os feixes difratados, provenientes da amostra.

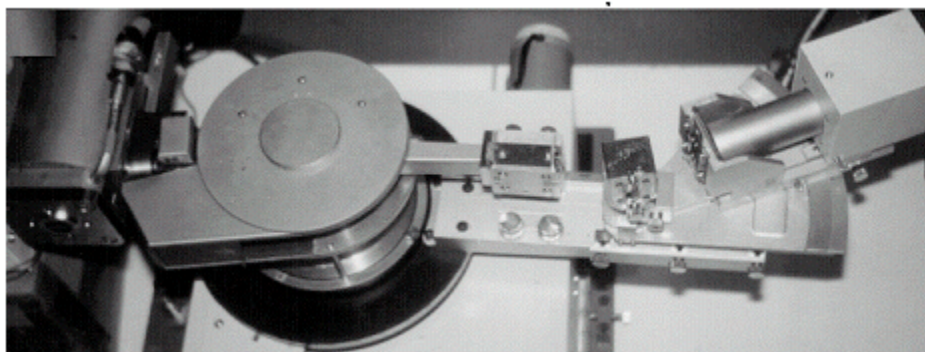


Figura 5.7 – Difratômetro de raios-X a pó da marca Rigaku

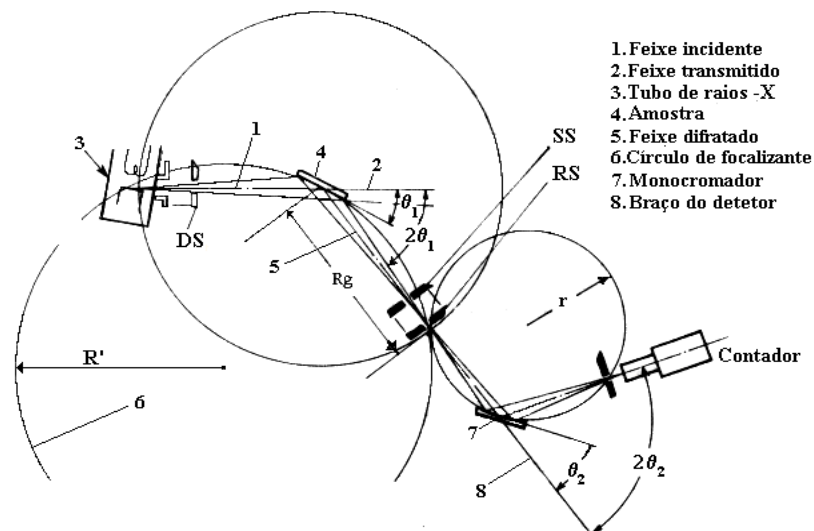


Figura 5.8 – Geometria do difratômetro de raios-X

A resolução de difratômetros convencionais a pó é relativamente baixa quando comparada com aqueles, de alta resolução, que usam fonte de radiação síncrotron. Na geometria Bragg-Brentano, usando feixes monocromatizados, chega-se a uma resolução de $0,062^\circ(2\theta)$ [LOUËR *et al*, 1988] e para difratômetros com fonte de radiação síncrotron chega-se até uma resolução de $0,029^\circ(2\theta)$ [COX *et al*, 1983]. Segundo Young (1992), uma resolução de $0,08^\circ(2\theta)$ é considerada boa para um difratômetro com feixe monocromatizado, que é o nosso caso.

5.5.1. Condições experimentais das medidas de DRX

As medidas de DRX foram realizadas à temperatura ambiente ($\sim 22^\circ\text{C}$) sendo que a voltagem de aceleração e a corrente no filamento foi de 40 kV e 25 mA respectivamente. O passo foi de $0,02^\circ$, a velocidade angular do feixe de raios-X foi de $0,25^\circ/\text{min}$ no modo contínuo e o intervalo angular (2θ) em que foi feita todas as medidas foi de 35° – 115° , escolhida convenientemente após uma pesquisa na literatura sobre a posição dos picos do NiO (Figura 5.3). A radiação utilizada foi o da linha $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ do cobre que possuem comprimentos de onda aproximadamente igual a $1,54056 \text{ \AA}$ e $1,54439 \text{ \AA}$, respectivamente.

Vale ressaltar que num difratômetro convencional, como o que foi utilizado neste trabalho, são produzidos raios-X com vários comprimentos de onda, sendo que dois comprimentos de onda, K_{α} (1 e 2) e K_{β} são os mais intensos (veja a Figura 5.9). Essa faixa contínua de comprimentos de onda produzido é chama de *brehmsstrahlung*. Na Figura 5.9 é mostrado um gráfico da *intensidade relativa* versus *comprimento de onda* da radiação emitida por um difratômetro de raios-x que utiliza um alvo de cobre, como o que foi utilizado neste trabalho. Observam-se dois picos mais intensos: o da radiação K_{α} e o da radiação K_{β} ($\lambda = 1,39221 \text{ \AA}$).

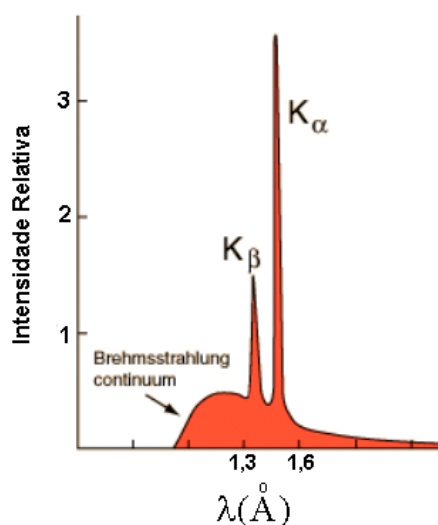


Figura 5.9 – *Brehmsstrahlung* e radiação característica de um alvo de cobre

5.6. A amostra padrão LaB_6 (hexa-borato de lantânio)

O motivo pelo qual escolhemos o LaB_6 [LaB₆, 1989] como amostra padrão para correção dos valores calculados é o fato de suas partículas serem da ordem de micrômetros, para ser mais preciso é cerca de $9\mu\text{m}$ [LaB₆, 1989]. Como essas partículas são muito grandes elas possuem microdeformações bem pequenas, pois partículas grandes possuem a razão (área superficial)/(volume) bem pequena [BIJU *et al*, 2000], já que essa razão é inversamente proporcional ao diâmetro médio da partícula ($A/V \propto D^{-1}$) e está diretamente relacionado com as deformações nos parâmetros de rede. Logo, a contribuição para a

largura do pico devido ao tamanho da partícula e microdeformação são bem pequenas, por isso os picos são bem estreitos (Figura 5.11), deste modo, a contribuição da divergência do feixe é a mais significativa. Assim, podemos dizer que, com uma boa aproximação, a largura dos picos da amostras de LaB₆ contribuirá somente com divergência do feixe.

Na Figura 5.10 temos o gráfico da função (FWHM) *versus* 2θ para a amostra padrão LaB₆, utilizada neste trabalho, onde a linha vermelha (cheia) representa o gráfico da equação (4) do capítulo 4 e as constantes: $U = 0,01127(6)^*$, $V = -0,01277(8)$ e $W = 0,01270(2)$ foram obtidos pelo refinamento de estrutura da amostra padrão de LaB₆. 2θ variou de 30° até 120°. Os pontos (quadrados) pretos em destaque representam as picos do NiO identificados pela respectiva família de planos. Esse gráfico foi confeccionado para que o leitor possa Ter uma idéia da contribuição da divergência do feixe incidente na largura dos picos de difração. Observando tal gráfico, podemos concluir que para as reflexões destacadas, a contribuição da divergência do feixe na largura total do pico não é desprezível. Por exemplo, a contribuição da divergência do feixe na largura dos picos da família de planos {133} é de 0,12° que não é desprezível porque a largura total, com todas as contribuições possíveis (tamanho da partícula + microdeformação + divergência) variou em todas as amostras de 0,13° para os primeiros picos até 0,50° para os últimos picos.

*0,01127(6) = 0,01127 ± 0,00006

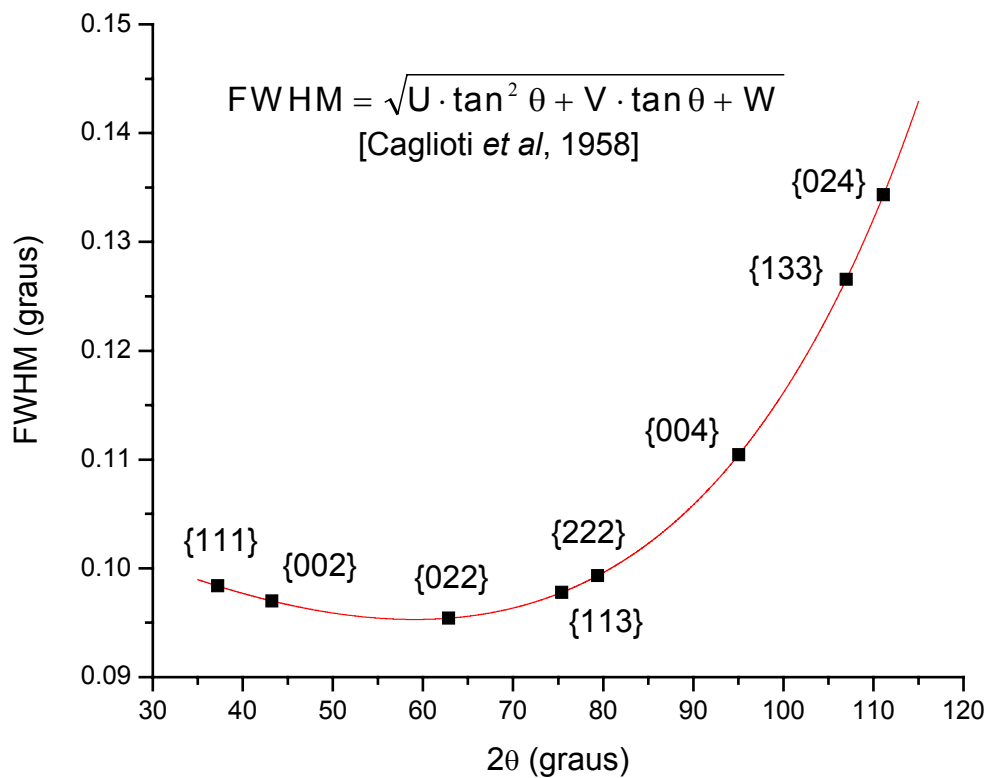


Figura 5.10 – FWHM a amostra padrão LaB₆ em função de 2θ

Na Figura 5.11 é mostrada a medida do padrão de difração de raios-x de uma amostra de LaB₆, ou seja, os pontos experimentais (pontos pretos), o ajuste desses pontos feito pelo programa DBWS-9807 (linha cheia vermelha) e a diferença entre os valores experimentais e calculado (linha cheia verde). Observamos que o ajuste está compatível com os dados experimentais. O fator de confiança (R-WP) foi cerca de 12 %.

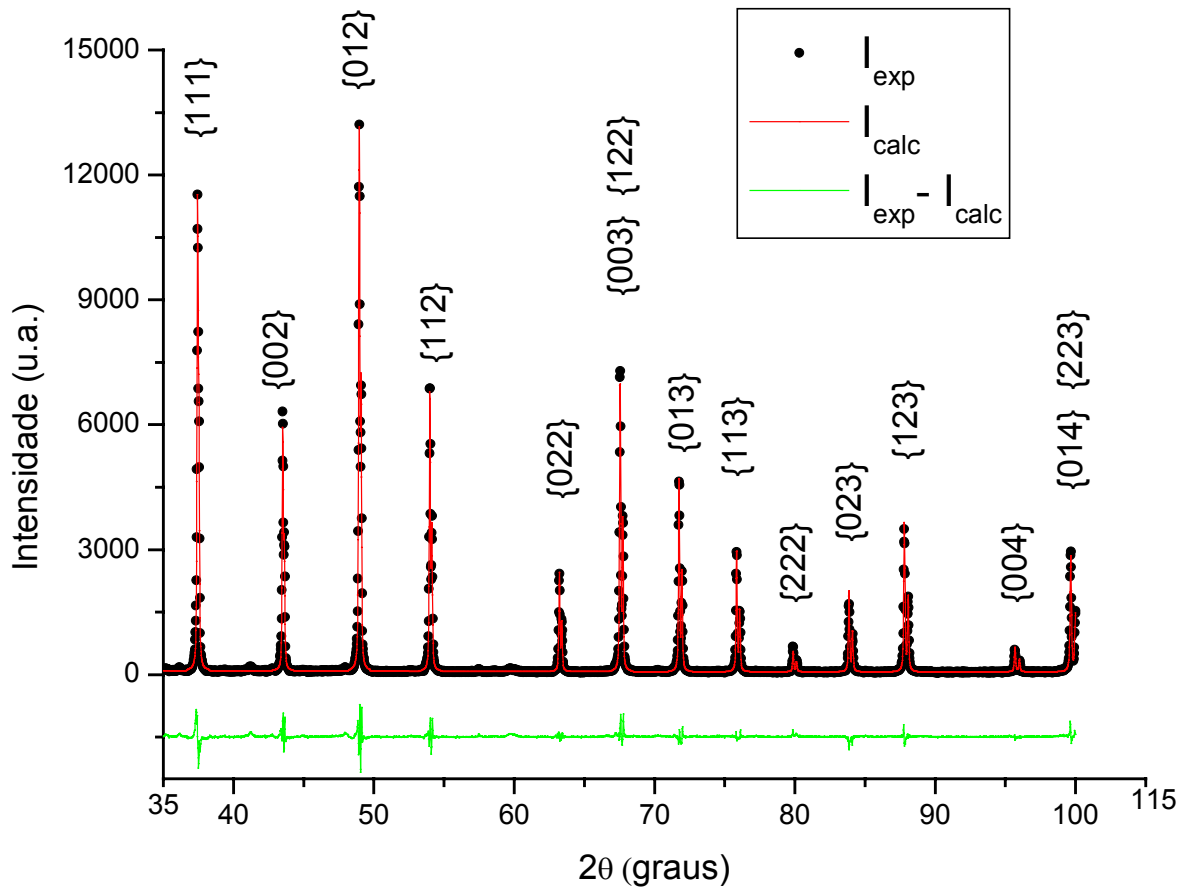


Figura 5.11 – Refinamento da amostra padrão LaB₆

5.7. Análise térmica – TGA

Essa análise mostra a evolução da perda de matéria orgânica com a temperatura, ou seja, por essas análises podemos saber em que intervalo de temperatura essa perda é mais intensa. Também podemos saber a partir de qual temperatura a matéria orgânica está em quantidades desprezíveis na nossa amostra.

O equipamento utilizado para a medida de TGA (thermal gravimetric analyzer) foi um analisador térmico diferencial Shimadzu. As medidas foram feitas com fluxo de oxigênio e nitrogênio (vazão de 50 ml/min) e no intervalo de temperatura de 25°C até 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°/min.

CAPÍTULO 6

Resultados e discussões

6.1. Medidas de TGA

Baseado na Figura 6.1 observa-se que o intervalo no qual a perda da matéria orgânica é mais intensa se encontra entre 20°C (temperatura ambiente) e 600°C (cerca de 90%), e que a partir de 600°C grande parte de toda a matéria orgânica desapareceu restando apenas o óxido desejado (10%). Entre 20°C (temperatura ambiente) a 200°C temos a primeira grande perda de massa (cerca de 30%), isso se deve a eliminação de toda água, já que o TGA foi feito da solução de gelatina com o cloreto de níquel. Depois observamos mais uma queda significativa entre as temperaturas de 200°C e 400°C (cerca de 30%) e uma última entre as temperaturas de 400°C e 600°C (também cerca de 30%). Vale ressaltar que após a temperatura de 300°C o óxido de níquel começa a se formar, consumindo parte dos reagentes para a formação da fase desejada.

Pelo gráfico em azul (DrTGA) percebemos que aproximadamente nas temperaturas de 130°C, 290°C e 520°C a perda de matéria orgânica é mais acentuada, e que a partir de 600°C toda matéria orgânica já desapareceu.

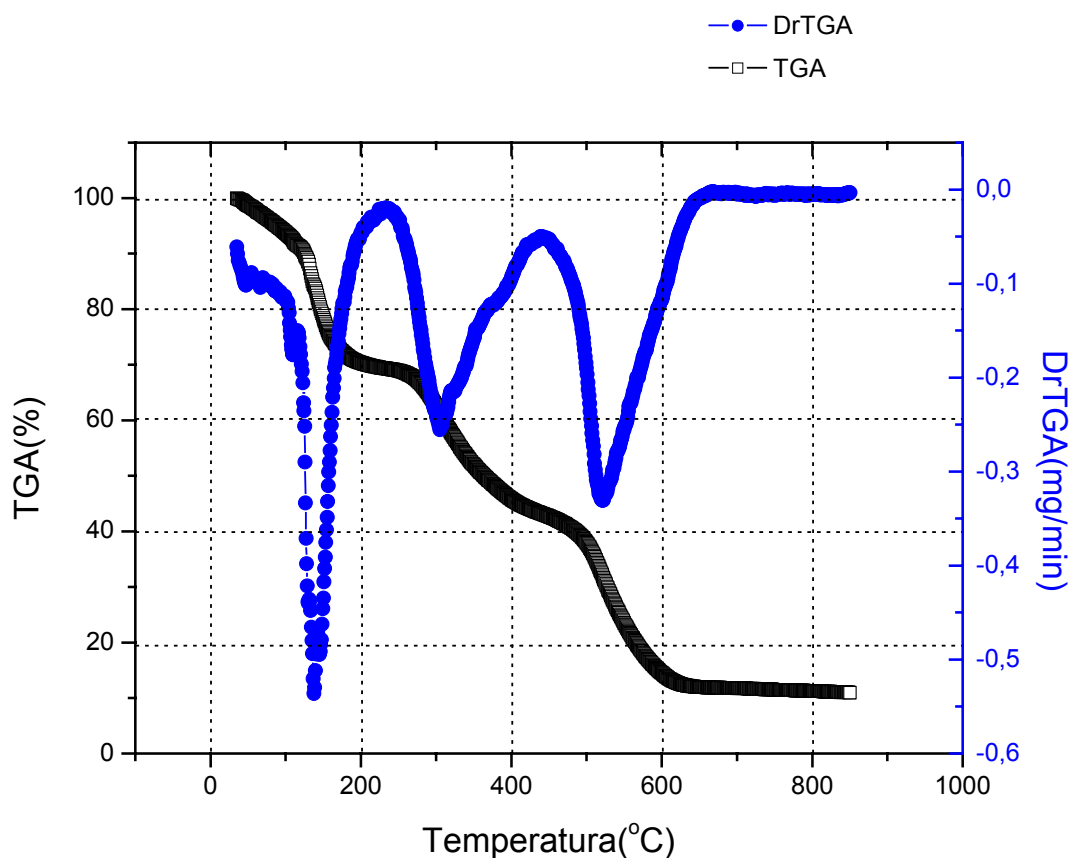


Figura 6.1 – Análise de TGA e DrTGA da solução

6.2. Difração de raios-X

6.2.1. Refinamento

No gráfico da Figura 6.2 é mostrado o ajuste da intensidade (linha vermelha) feito com o programa DBWS-9807, aplicado nos pontos experimentais (pontos pretos) da amostra sinterizada a 500°C da série 9, com um valor de R-WP igual a 12% com a presença de 100% da fase do NiO. Em todas as medidas que apresentaram a fase do Ni metálico, seguiu-se os mesmos procedimentos de refinamento utilizados para a fase do NiO.

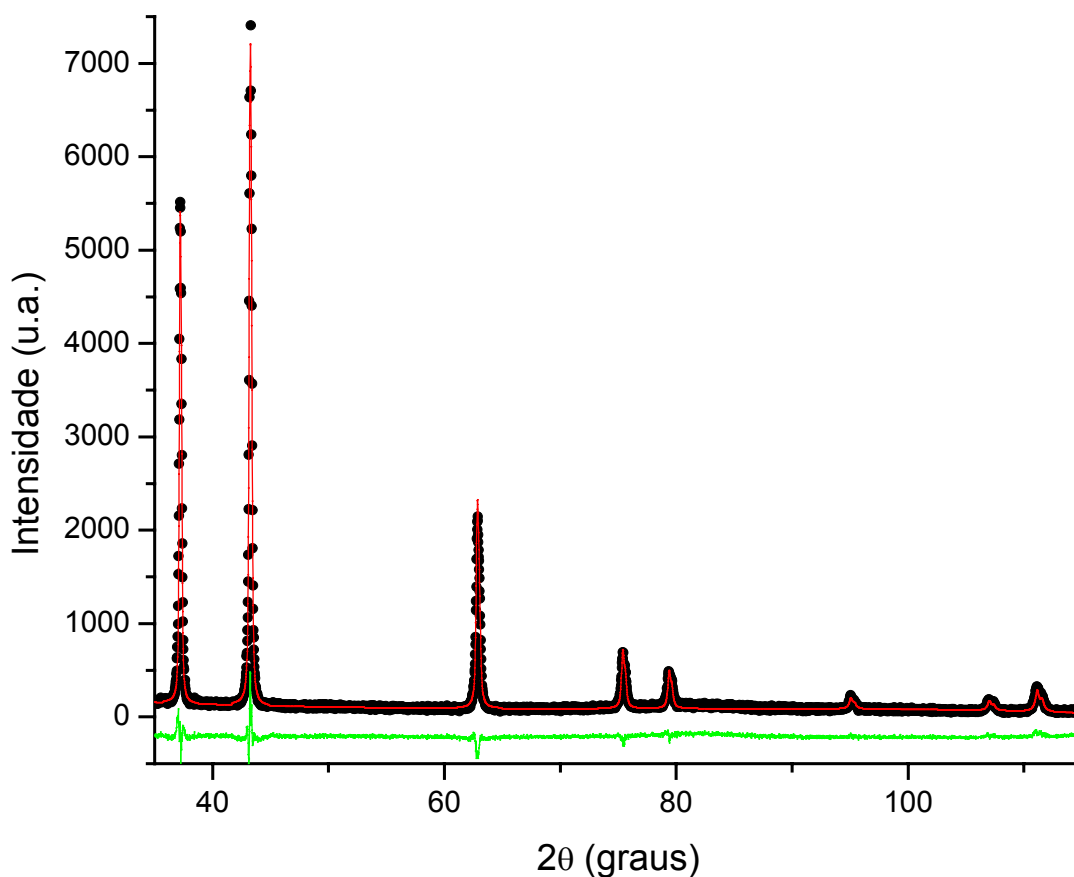


Figura 6.2 – Refinamento da amostra de 500°C da série 9

Vale ressaltar que o R-WP é o fator estatisticamente mais significativo de todos os outros fatores e reflete melhor o progresso do refinamento, pois a sua expressão analítica envolve o método dos mínimos quadrados, entre as intensidades calculadas e a intensidade observada (veja a equação (11) do capítulo 4).

Em todas as outras amostras o R-WP não ultrapassou o valor 13%, chegando a ter algumas amostras com valor inferior a 8%. As amostras que apresentaram os menores valores do R-WP foram as que tiveram uma maior quantidade de matéria orgânica remanescente, pois como já foi dito, além dos raios-X serem bastante absorvidos por ela, os padrões de difração do pó apresentaram um alto “background”.

A estratégia utilizada para o refinamento destas amostras, bem como de todas as outras amostras foi refinar primeiramente os parâmetros instrumentais: o fator de escala, o fator de deslocamento da amostra, o background, o parâmetro W da FWHM, o fator de assimetria, o NA e o NB. Logo em seguida foram refinados os parâmetros estruturais: parâmetros de rede (ou célula), as posições atômicas, os parâmetros térmicos (primeiro tentamos os parâmetros térmicos isotrópicos individuais, caso não desse certo tentávamos o parâmetro térmico isotrópico global, caso ainda não desse certo, tentávamos os parâmetros térmicos anisotrópicos) e por fim os parâmetros V e U da FWHM, tudo nesta ordem.

6.2.2. Concentração das fases

Na maioria das amostras foi presenciada somente a fase do NiO, como é o caso da amostra de 500°C da série 9 (Figura 6.2) cuja a concentração de NiO foi de 100%, mas tiveram algumas amostras (poucas) em que a fase do Ni metálico estava presente na medida, como é o caso da amostra de 600°C da série 8 (Figura 6.3). No caso dessa amostra específica a concentração em massa de cada fase foi determinada como sendo: [NiO] = 97% e [Ni] = 3%.

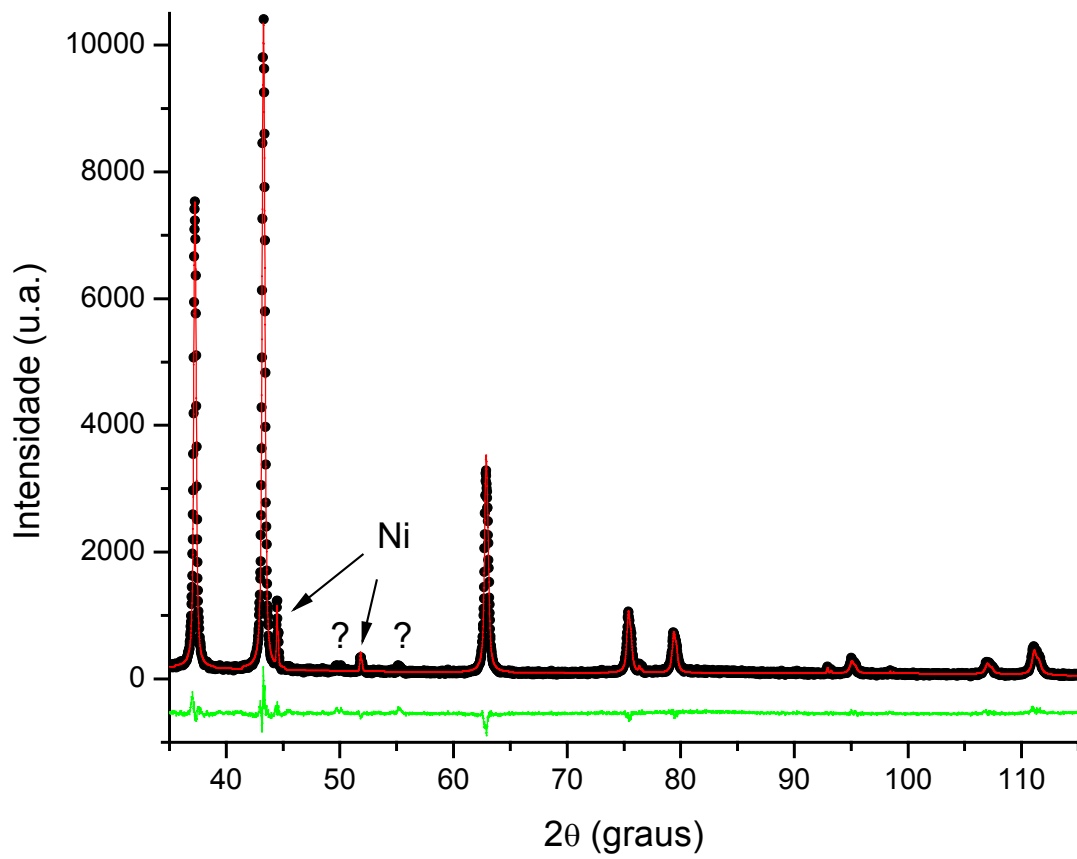


Figura 6.3 – Refinamento da amostra de 600°C da série 8

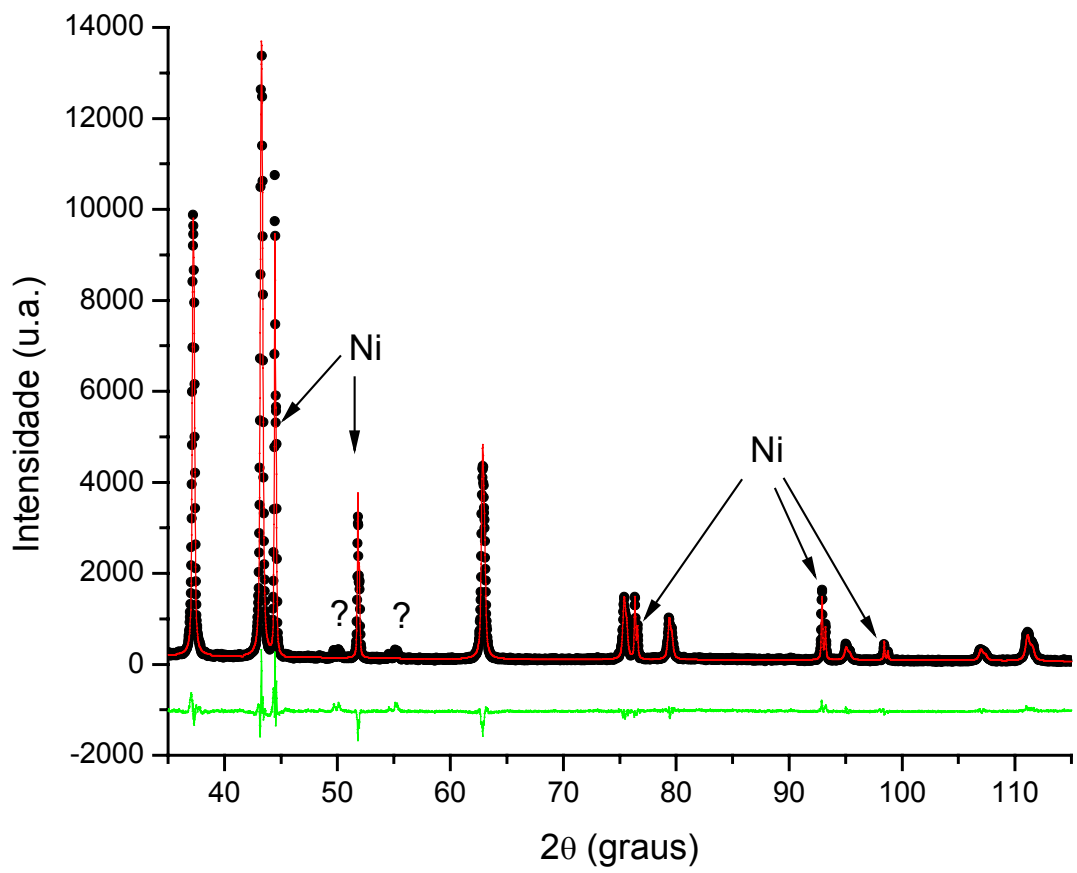


Figura 6.4 – Refinamento da amostra de 700°C da série 8

Todas as outras amostras em que apareceram a fase do NiO juntamente com a fase do Ni metálico, a concentração deste último não ultrapassou 5%, com exceção da amostra de 700°C da série 8 que apresentou uma concentração de 20% (Figura 6.4). Observa-se que pelo fato da concentração da fase do Ni metálico ter sido maior nesse caso, a intensidade dos picos do Ni são mais intensos que nos outros casos. Isto é uma evidência de que a intensidade dos picos está diretamente relacionada com a concentração da fase.

Vale ressaltar que em quase todas as amostras, apareceram nos difratogramas outras fases que não são de NiO e Ni (indicado pelo símbolo ?, nas Figuras 6.3 e 6.4). Isto se deveu ao fato de que no instante da sinterização o gás que era liberado (HCl) degradava as paredes internas do forno, as quais depois de um certo tempo de uso passava a soltar um pó (fuligem) preto(a). Suspeitamos então que essa(s) fase(s) extra(s) seja devido a esse pó. Inicialmente suspeitávamos também de cloro ou algum composto com cloro, mas no processo de identificação das fases não foram encontradas fases que tivesse Cl na sua composição química.

6.2.3. Tamanho de partícula *versus* temperatura de sinterização

Os resultados do tamanho de partícula serão apresentados por família de planos cristalográficos e pela média desses valores. Essa forma de apresentação tem como intuito, nos dar uma idéia da morfologia das nanopartículas, já que vamos ter a dimensão da partícula naquela determinada direção.

Vale ressaltar que trabalhamos com a família de planos e não com um único plano, pois não é só um plano que entra em condição de difração, e sim todos aqueles planos que possuem a mesma distância interplanar (d) dado pela lei de Bragg [AZÀROFF, 1968], [CULLITY, 1978]. Como exemplo podemos mencionar a família de planos $\{002\}$. O plano (002) não é o único a entrar em condição de difração, outros planos, tais como o (020), o (200), o $(00\bar{2})$, o $(0\bar{2}0)$ e o $(\bar{2}00)$ irão contribuir para a intensidade do mesmo pico. Vale

lembrar que os outros planos com a mesma condição de difração são encontrados apenas permutando os índices hkl. Isso é verdade, pois o NiO possui uma estrutura cúbica.

Novas rotas para a produção da nanopartícula, produzir o estado de *puff*, reduzir a quantidade de gelatina na solução inicial e adicionar NaOH, foram escolhidas criteriosamente. Fazer o estado de *puff* antes de sinterizar [OLIVEIRA, 2003] foi escolhido, pois acreditávamos que ao homogeneizar a amostra antes da sinterização, uma maior quantidade de oxigênio reagiria com a amostra e assim seriam formadas nanopartículas menores de NiO. A redução da quantidade de gelatina, fonte de matéria orgânica, foi necessária, pois os raios-X são bastante absorvidos pela matéria orgânica e as nanopartículas, com baixa concentração, estarão muito disperso no pó. E por fim, com a adição de NaOH na solução de gelatina pode-se produzir NiO a partir do hidróxido de níquel Ni(OH)₂ formado pela mistura de NiCl₂.6H₂O com NaOH. Trabalhos têm demonstrado que, nanopartículas de NiO a partir de Ni(OH)₂ podem ser obtidas com tamanho bem reduzidos (3 – 5 nm) [ICHIYANAGI *et al*, 2003]. A introdução de uma pequena quantidade de NaOH poderá na sinterização, suprir a falta de oxigênio na solução.

Série 1 (5min)

Nesta série (Tabela 6.1) foi observado que na temperatura de 400°C não houve a formação da fase de NiO. Provavelmente ela foi formada só que com uma concentração muito pequena. Isso ocorre, pois a grande quantidade de matéria orgânica remanescente após a sinterização absorve muito o feixe de raios-X, assim a fase do NiO ficou encoberta. Por esse motivo conclui-se que existe uma quantidade excessiva de gelatina na solução. Evidências da presença de NiO nesta temperatura foi verificada por medidas de absorção de raios-X realizadas no LNLS.

De maneira geral (média) houve uma diminuição do tamanho da partícula com o aumento da temperatura. Nenhum comportamento comum a todas as reflexões é observado.

Sobre a morfologia das partículas podemos afirmar que possui um formato bastante irregular, mas não chegando a ter regiões pontiagudas muito proeminentes.

Temp.	Tamanho da partícula (nm)								Média
	Família de planos cristalográficos {hkl}								
	{111}	{002}	{022}	{113}	{222}	{004}	{133}	{024}	
400°C	X*	X	X	X	X	X	X	X	X
500°C	95(4)**	87(4)	73(3)	69(3)	69(2)	70(2)	74(2)	77(2)	77(3)
600°C	108(5)	98(4)	76(3)	67(2)	65(2)	57(2)	53(1)	52(1)	72(3)
700°C	87(4)	83(3)	70(3)	65(2)	63(2)	59(2)	56(1)	55(1)	67(2)

*não formou a fase do NiO

**95(4) = 95 ± 4

Tabela 6.1 – Resultados da série 1 (tamanho de partícula – fórmula de Scherrer)

Série 2 (12min)

Nesta série (Tabela 6.2) também observamos a ausência da fase do NiO pelo mesmo motivo explanado na série 1. Já sobre o comportamento do tamanho da partícula com a temperatura observamos que de maneira geral (média) de 500°C (70 nm) para 600°C (55 nm) houve uma diminuição e em seguida um aumento na amostra sinterizada a 700°C (73 nm), de tal modo que o tamanho da partícula a 700°C é maior do que em 500°C. Observa-se também que é na temperatura de 600°C que as partículas estão com a sua morfologia mais isotrópica.

Temp.	Tamanho da partícula (nm)								Média
	Família de planos cristalográficos {hkl}								
	{111}	{002}	{022}	{113}	{222}	{004}	{133}	{024}	
400°C	X	X	X	X	X	X	X	X	X
500°C	92(4)	85(3)	70(3)	65(2)	64(2)	61(2)	60(2)	60(1)	70(2)
600°C	53(2)	54(2)	55(2)	56(2)	56(2)	56(2)	56(1)	56(1)	55(2)
700°C	98(4)	92(4)	77(3)	70(2)	69(2)	63(2)	60(2)	59(1)	73(3)

Tabela 6.2 – Resultados da série 2 (tamanho de partícula – fórmula de Scherrer)

Série 3 (20min)

Nesta série (Tabela 6.3) novamente não foi observada a presença da fase do NiO na temperatura de 400°C, pelo mesmo motivo das série 1 e 2. Com respeito ao comportamento do tamanho da partícula com a temperatura observamos que de maneira geral (média) de 500°C (69 nm) para 600°C (71 nm) não houve uma mudança substancial. O mesmo ocorrendo na temperatura de 600°C (71 nm) para 700°C (67 nm), com exceção nas famílias de planos {111} e {002} onde se observa uma diminuição no tamanho da partícula nestas direções de 600°C para 700°C.

Sobre a morfologia das partículas podemos afirmar que possui um formato bastante irregular, mas não chegando a ter regiões pontiagudas muito proeminentes.

Temp.	Tamanho da partícula (nm)								
	Família de planos cristalográficos {hkl}								
	{111}	{002}	{022}	{113}	{222}	{004}	{133}	{024}	Média
400°C	X	X	X	X	X	X	X	X	X
500°C	99(4)	88(3)	69(2)	64(2)	62(2)	59(1)	58(1)	57(1)	69(2)
600°C	96(4)	89(4)	74(3)	67(2)	65(2)	60(2)	58(1)	57(1)	71(2)
700°C	83(3)	80(3)	72(3)	66(2)	65(2)	60(2)	57(1)	56(1)	67(2)

Tabela 6.3 – Resultados da série 3 (tamanho de partícula – fórmula de Scherrer)

Série 4 (1h)

Nesta série (Tabela 6.4) é visível o fato do tamanho da partícula aumentar com o aumento da temperatura de sinterização. Este resultado é mais fácil de entender, pois é esperado que com o aumento da energia fornecida (calor) as partículas fiquem cada vez maiores. Observa-se também que esse crescimento não é constante, ou seja, de 400°C (53 nm) para 500°C (68 nm) há um aumento significativo, já de 500°C (68 nm) para 600°C (73 nm) esse crescimento é mais tímido e de 600°C (73 nm) para 700°C (75 nm) quase não há crescimento. Note que essa é uma tendência que se observa em cada família de planos {hkl} separadamente.

Sobre a morfologia das partículas podemos afirmar que possui um formato bastante irregular, mas não chegando a ter regiões pontiagudas muito proeminentes.

Temp.	Tamanho da partícula (nm)								
	Família de planos cristalográficos {hkl}								
	{111}	{002}	{022}	{113}	{222}	{004}	{133}	{024}	Média
400°C	72(3)	66(2)	54(2)	49(1)	48(1)	45(1)	44(1)	43(1)	53(2)
500°C	96(4)	88(4)	71(3)	64(2)	62(2)	56(2)	53(1)	53(1)	68(2)
600°C	99(4)	93(4)	76(3)	69(2)	67(2)	62(2)	59(1)	58(1)	73(2)
700°C	101(4)	94(4)	78(3)	72(3)	70(2)	64(2)	61(2)	60(1)	75(3)

Tabela 6.4 – Resultados da série 4 (tamanho de partícula – fórmula de Scherrer)

Série 5 (2h)

Nesta série (Tabela 6.5) observamos que de 400°C (52 nm) para 500°C (64 nm) houve um crescimento no tamanho da partícula tanto de maneira geral (média) como em cada família de planos separadamente. Já de 500°C (64 nm) para 600°C (56 nm) houve uma diminuição quando se observa de maneira global (média), mas quando observamos cada família de planos separadamente observamos que isso não ocorre para as famílias de planos {004}, {133} e {024}. De 600°C (56 nm) para 700°C (72 nm) houve um crescimento global (média), mas quando olhamos para cada reflexão separadamente vemos que esse crescimento é mais acentuado para as primeiras reflexões e vai ficando mais tímido para as outras. Observa-se também que é na temperatura de 600°C que as partículas estão com a sua morfologia mais isotrópica.

Temp.	Tamanho da partícula (nm)								
	Família de planos cristalográficos {hkl}								
	{111}	{002}	{022}	{113}	{222}	{004}	{133}	{024}	Média
400°C	67(2)	66(2)	59(2)	53(2)	51(1)	44(1)	40(1)	39(1)	52(2)
500°C	84(3)	78(3)	65(2)	60(2)	59(2)	56(2)	54(1)	54(1)	64(2)
600°C	55(2)	55(2)	57(2)	57(2)	57(2)	57(2)	57(1)	56(1)	56(2)
700°C	94(4)	88(4)	74(3)	68(2)	70(2)	62(2)	60(2)	59(1)	72(3)

Tabela 6.5 – Resultados da série 5 (tamanho de partícula – fórmula de Scherrer)

Série 6 (2h com puff a 300°C durante 4h)

Nesta série (Tabela 6.6) também observamos um crescimento global (média) do tamanho da partícula com a temperatura (Figura 6.4), e que do mesmo modo que a série 4 esse crescimento não é constante, ou seja, é mais significativo de 400°C (58 nm) para 500°C (66 nm) e de 500°C (66 nm) para 600°C (74 nm) e quase inexistente de 600°C (74 nm) para 700°C (76 nm). Já se olharmos para cada família de planos separadamente não vamos perceber isto muito claramente, sendo que em alguns casos ocorre exatamente o contrário, como por exemplo nas família de planos {111} e {002} de 400°C para 500°C, ao invés de aumentar fez foi diminuir. Observamos também que na temperatura de 400°C as partículas possuem a morfologia mais anisotrópica.

Temp.	Tamanho da partícula (nm)								Média
	Família de planos cristalográficos {hkl}								
	{111}	{002}	{022}	{113}	{222}	{004}	{133}	{024}	
400°C	126(6)	123(6)	60(2)	42(1)	38(1)	29(1)	24(1)	23(1)	58(2)
500°C	84(3)	79(3)	68(2)	64(2)	62(2)	59(2)	57(1)	57(1)	66(2)
600°C	101(4)	94(4)	78(3)	70(2)	69(2)	63(2)	60(2)	59(1)	74(3)
700°C	112(5)	101(4)	79(3)	71(3)	69(2)	63(2)	59(1)	58(1)	76(3)

Tabela 6.6 – Resultados da série 6 (tamanho de partícula – fórmula de Scherrer)

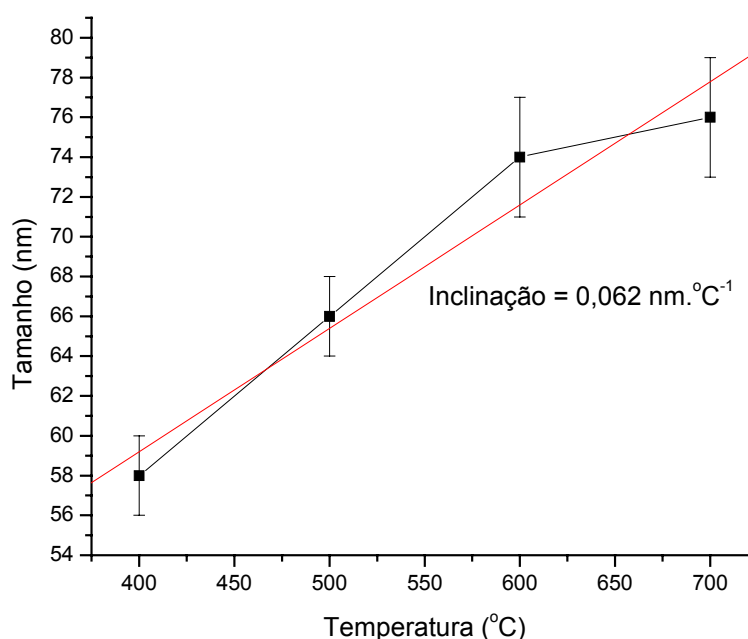


Figura 6.5 – Evolução do tamanho médio da partícula com a temperatura (série 6)

Na figura 6.5 é mostrado o gráfico da evolução do tamanho médio da partícula em função da temperatura de sinterização. A taxa de crescimento das partículas com um tempo fixo de sinterização de 2h foi de 0,062 nm/°C. Observamos que esse crescimento é aproximadamente linear entre 400°C e 600°C, mas que a partir da temperatura de 600°C esse crescimento vai diminuindo, fazendo com que o tamanho da partícula tenda para um valor limite. Provavelmente isso se deve ao fato de que essas amostras foram preparadas a partir do estado de *puff* antes da sinterização.

Somente será apresentado o gráfico desta série, pois a evolução das demais séries ficou com os pontos muito dispersos.

Série 7 (2h com redução de gelatina (0,5 g))

Nesta série (Tabela 6.7) observamos que, de maneira geral (média), o tamanho da partícula teve uma diminuição de 400°C (70 nm) para 500°C (64 nm), praticamente não houve mudanças de 500°C (64 nm) para 600°C (62 nm) e de 600°C (62 nm) para 700°C (78 nm) houve um aumento significativo, de tal maneira que podemos afirmar que o tamanho da partícula aumentou com o aumento da temperatura. No entanto, se olharmos para cada reflexão separadamente, percebe-se que essa análise não se verifica bem de 500°C para 600°C, onde para algumas reflexões houve um crescimento ao passo que em outras houve uma diminuição, de tal modo que um efeito anulou o outro. Também se observa que nas famílias de planos {004}, {133} e {024} de 400°C para 500°C o aumento foi bastante tímido.

Sobre a morfologia das partículas podemos afirmar que possui um formato bastante irregular, mas não chegando a ter regiões pontiagudas muito proeminentes.

Temp.	Tamanho da partícula (nm)								Média
	Família de planos cristalográficos {hkl}								
	{111}	{002}	{022}	{113}	{222}	{004}	{133}	{024}	
400°C	96(4)	90(4)	75(3)	68(2)	66(2)	59(2)	55(1)	54(1)	70(2)
500°C	76(3)	74(3)	67(2)	64(2)	62(2)	59(2)	58(1)	56(1)	64(2)
600°C	82(3)	78(3)	65(2)	59(2)	58(2)	53(1)	50(1)	50(1)	62(2)
700°C	116(5)	104(5)	80(3)	72(3)	69(2)	63(2)	60(1)	59(1)	78(3)

Tabela 6.7 – Resultados da série 7 (tamanho de partícula – fórmula de Scherrer)

Série 8 (2h com a adição de NaOH)

Esta série (Tabela 6.8) foi a que nos deu um dos melhor resultados, foi onde conseguimos partículas como o menor tamanho e com uma morfologia bastante isotrópica, principalmente a amostra que foi sinterizada a 400°C. Fazendo uma análise global (média), percebemos que houve um crescimento significativo de 400°C (18 nm) para 500°C (38 nm), praticamente não houve mudança de 500°C (38 nm) para 600°C (39 nm) e novamente de 600°C (39 nm) para 700°C (46 nm) houve um crescimento significativo. Esta tendência também se observa em cada família de planos individualmente, com exceção das famílias {004}, {133} e {024} que se mostraram mais tímida em todas as evoluções.

Temp.	Tamanho da partícula (nm)								
	Família de planos cristalográficos {hkl}								
	{111}	{002}	{022}	{113}	{222}	{004}	{133}	{024}	Média
400°C	21(1)	20(1)	18(1)	17(1)	17(1)	16(1)	16(1)	16(1)	18(1)
500°C	48(2)	45(1)	39(1)	36(1)	36(1)	33(1)	32(1)	32(1)	38(1)
600°C	46(1)	44(1)	39(1)	37(1)	37(1)	36(1)	36(1)	36(1)	39(1)
700°C	56(2)	54(2)	47(1)	45(1)	44(1)	41(1)	40(1)	40(1)	46(1)

Tabela 6.8 – Resultados da série 8 (tamanho de partícula – fórmula de Scherrer)

Séries Extras

As próximas duas séries foram preparadas como uma tentativa de produzir uma nanopartícula com tamanho ainda mais reduzido. As rotas utilizadas foram concebidas a partir de uma análise criteriosa dos resultados já obtidos e mostrados anteriormente. Observaremos que na série 10 encontram-se as amostras que apresentaram os melhores resultados deste trabalho.

Série 9 (12h com a adição de NaOH e 0,5g de gelatina)

Nesta série (Tabela 6.9) não observamos, de maneira geral (média), mudança significativa na amostra sinterizada a 350°C (27 nm) com a amostra sinterizada a 400°C (27 nm), mas em todas as outras amostras observamos que o tamanho da partícula aumentou com o aumento da temperatura de sinterização. Sendo que de 500°C (47 nm) para 600°C (50 nm) esse aumento foi mais tímido. Essa tendência é observada em cada uma das famílias de planos separadamente. Esta série também foi uma das que apresentou reduzidos valores para o tamanho da partícula.

Sobre a morfologia das partículas, todas as amostras possuem uma boa uniformidade, sendo que à medida que se aumenta a temperatura de sinterização essa uniformidade diminui. Isso ocorre devido ao aumento de energia fornecida as partículas (calor), que proporciona um aumento no tamanho médio e conseqüentemente no formato.

Temp.	Tamanho da partícula (nm)								Média
	Família de planos cristalográficos {hkl}								
	{111}	{002}	{022}	{113}	{222}	{004}	{133}	{024}	
350°C	34(1)	31(1)	25(1)	24(1)	24(1)	24(1)	26(1)	26(1)	27(1)
400°C	37(1)	34(1)	28(1)	25(1)	25(1)	23(1)	22(1)	22(1)	27(1)
500°C	55(2)	52(2)	46(1)	44(1)	44(1)	43(1)	44(1)	44(1)	47(1)
600°C	65(2)	61(2)	52(2)	48(1)	47(1)	44(1)	43(1)	42(1)	50(1)
700°C	73(3)	70(3)	62(2)	58(2)	57(2)	54(1)	52(1)	52(1)	60(2)

Tabela 6.9 – Resultados da série 9 (tamanho de partícula – fórmula de Scherrer)

Série 10 (350°C com a adição de NaOH e 0,5g de gelatina)

Esta série (Tabela 6.10) foi a que nos deu os melhores resultados no tamanho da partícula e com uma morfologia bastante isotrópica, juntamente com série 8. A amostra que foi sinterizada durante 10 h nos deu o melhor resultado deste trabalho (15 nm).

Fazendo uma análise global (média), percebemos que houve uma diminuição no tamanho de 12h (27 nm) para 11h (20 nm), e de 11h (20 nm) para 10h (15 nm) essa diminuição foi bem mais expressiva. Já na transição de 10h (15 nm) para 9h (35 nm) houve um aumento significativo. Esta tendência também se observa em cada família de planos separadamente.

Temp.	Tamanho da partícula (nm)								
	Família de planos cristalográficos {hkl}								
	{111}	{002}	{022}	{113}	{222}	{004}	{133}	{024}	Média
12h	34(1)	31(1)	25(1)	24(1)	24(1)	24(1)	26(1)	26(1)	27(1)
11h	25(1)	23(1)	20(1)	19(1)	19(1)	18(1)	17(1)	17(1)	20(1)
10h	18(1)	16(1)	13(1)	13(1)	13(1)	14(1)	15(1)	16(1)	15(1)
9h	37(1)	35(1)	33(1)	32(1)	33(1)	34(1)	37(1)	39(1)	35(1)

Tabela 6.10 – Resultados da série 10 (tamanho de partícula – fórmula de Scherrer)

6.2.4. Microdeformação *versus* temperatura

Nesta sessão serão apresentados os resultados extraídos do gráfico Williamsom-Hall para cada série apresentada anteriormente. A partir do coeficiente linear e da declividade da reta foram calculados os valores do tamanho médio da partícula (*size*) e as microdeformações na direção das famílias de planos {00 ℓ }, {02 ℓ } e {hhh}. Foram calculadas as microdeformações nas direções 00 ℓ , 02 ℓ e hhh o valor médio, utilizando a equação (27) do capítulo 4. Para não ficar muito extenso será mostrado apenas as tabelas com os resultados e dois gráficos Williamsom-Hall: um com todas as famílias de planos e um outro com a família {hhh}.

Vale ressaltar que essas informações dadas pelo gráfico Williamsom-Hall não são valores precisos, pois os pontos experimentais não estão perfeitamente alinhados, ou seja, fizemos uma regressão linear de pontos experimentais que possuem uma certa dispersão, e que algumas vezes essa dispersão é muito acentuada comprometendo assim os resultados finais. Não foi o caso deste trabalho, a dispersão em todas as amostras teve um nível

aceitável, pelo menos visualmente. No caso do tamanho da partícula, o valor mais confiável é o dado pela fórmula de Scherrer. Já não podemos dizer o mesmo para a microdeformação, pois só a calculamos via gráfico Williamsom-Hall, mas como já foi dito anteriormente, serve para termos uma idéia desse valor.

Para efeito de comparação vamos utilizar uma amostra padrão de silício, onde a microdeformação de suas nanopartículas foi calculada através do gráfico Williamsom-Hall e obteve-se como valor médio $\varepsilon = 0,01\%$ [RAI, 2004]. Já podemos adiantar que todos os resultados saíram próximos desse valor padrão, com algumas poucas exceções. Vale ressaltar que de maneira geral a microdeformação diminui com o aumento da temperatura, pois a partícula aumenta seu tamanho com o aumento da temperatura, e uma partícula de tamanho elevado possui um valor pequeno para a razão (área superficial)/(volume) [BIJU, 2000], pois esse valor é inversamente proporcional ao diâmetro médio da partícula ($A/V \propto D^{-1}$). Sabe-se que, quando a razão A/V é pequena, é pequena também as deformações nos parâmetros de rede da estrutura cristalina da amostra. Essas deformações nos parâmetros de rede é o que chamamos de microdeformações.

Série 1 (5min)

Observa-se (Tabela 6.11) que o resultado do tamanho médio de partícula dado pelo gráfico Williamsom-Hall não dá um resultado muito coerente com aqueles valores calculados pela fórmula de Scherrer, o que era esperado. Também se observa que onde a diferença entre os dois valores de tamanho médio de partícula é maior obtemos valores grandes para a microdeformação (veja a amostra sinterizada a 600°C: pela fórmula de Scherrer = 72 nm, gráfico Williamsom-Hall = 108 nm e $\varepsilon = 0,053\%$). Essa discordância poderia ser solucionada com medidas de TEM (microscopia eletrônica de transmissão), mas como o NiO é um material que possui propriedades magnéticas, não foi possível realizar tais medidas, pois a amostra sofreria a influência do campo magnético produzido pelo aparelho. Observamos também uma baixa uniformidade (anisotropia) na morfologia das partículas, com exceção da amostra de 700°C, pela análise Williamsom-Hall.

Temp.	Tamanho da partícula (nm)				Microdeformação (%)				
	Scherrer (médio)	Williamson-Hall			médio	{00ℓ}	{02ℓ}	{hhh}	média
		{00ℓ}	{02ℓ}	{hhh}					
400°C	X	X	X	X	X	X	X	X	X
500°C	77	70	55	77	66	0,012	0,012	0,023	0,007
600°C	72	105	133	96	108	0,051	0,063	0,044	0,053
700°C	67	79	84	76	80	0,034	0,038	0,030	0,034

Tabela 6.11 – Resultados da série 1 (análise de *size-strain*)

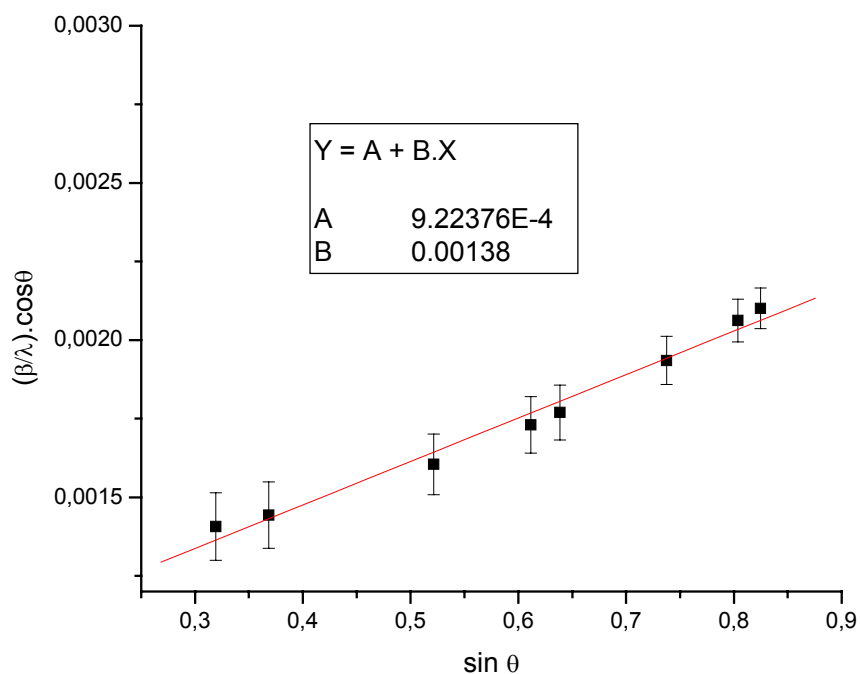


Figura 6.6 – Gráfico Williamson-Hall da amostra de 600°C da série 1

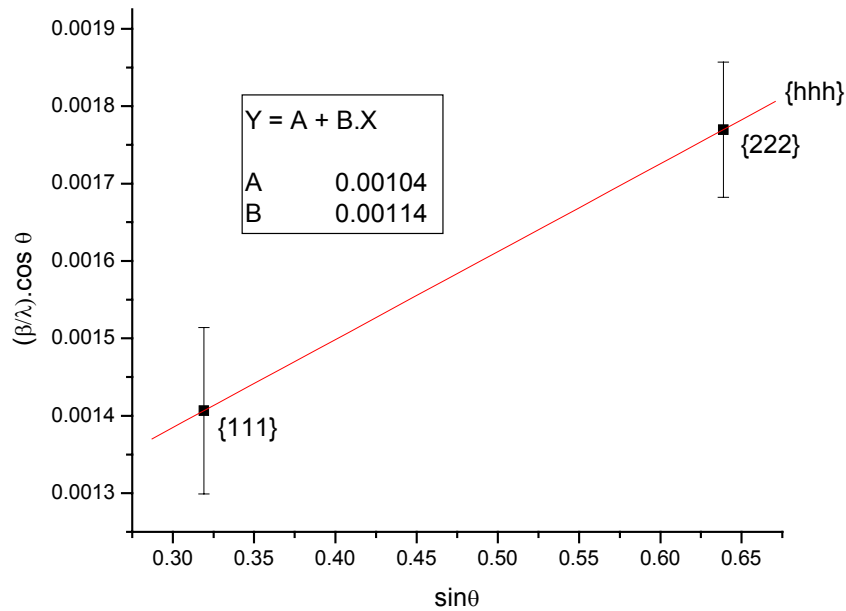


Figura 6.7 – Gráfico Williamsom-Hall da amostra de 600°C da série 1 para a família de planos {hhh}

No gráfico da Figura 6.6 observamos que os pontos experimentais possuem realmente um caráter linear ($y = A + B.x$) e baixa dispersão. O coeficiente linear A é igual a $1/D$ onde D é o diâmetro médio da partícula e o coeficiente angular B é igual a $4\varepsilon/\lambda$ onde ε é a microdeformação e λ é o comprimento de onda dos raios-X, que no nosso caso é igual a 1,54056 Å. Já na Figura 6.7 a dispersão é nula pois como só existe duas famílias de planos {hhh}, que são as famílias {111} e {222} a reta de regressão linear é a própria reta que une os dois pontos.

Série 2 (12min)

Nesta série (Tabela 6.12), a diferença entre os dois valores de tamanho médio de partícula é menos discrepante, mas continuamos observando que quanto maior essa diferença maior a microdeformação. Observamos também uma certa uniformidade (isotropia) na morfologia das partículas em todas as amostras, pela análise Williamsom-Hall. Também se observa um comportamento contrário da microdeformação com a

temperatura de sinterização, ao invés de diminuir com o aumento da temperatura a microdeformação está aumentando. Isso talvez se deva ao fato de que o tempo de sinterização seja muito baixo ainda, provocando assim deformações extras na estrutura.

Temp.	Tamanho da particular (nm)				Microdeformação (%)				
	Scherrer (média)	Williamsom-Hall			médio	{00ℓ}	{02ℓ}	{hhh}	média
		{00ℓ}	{02ℓ}	{hhh}					
400°C	X	X	X	X	X	X	X	X	X
500°C	70	79	72	81	77	0,030	0,023	0,033	0,028
600°C	55	44	47	43	44	0,017	0,006	0,022	0,029
700°C	73	83	92	80	85	0,031	0,038	0,027	0,064

Tabela 6.12 – Resultados da série 2 (análise de *size-strain*)

Série 3 (20min)

Observa-se (Tabela 6.13) que, do mesmo modo que as séries anteriores, há uma razoável diferença entre os resultados do tamanho médio da partícula calculado pelos dois métodos e que por isso a microdeformação deu valores altos. Também se observa uma certa uniformidade (isotropia) na morfologia das partículas das quatro amostras, pela análise Williamsom-Hall. Observe que nesse caso a microdeformação diminui com o aumento da temperatura de sinterização, como era esperado.

Temp.	Tamanho da partícula (nm)				Microdeformação (%)				
	Scherrer (média)	Williamsom-Hall			médio	{00ℓ}	{02ℓ}	{hhh}	média
		{00ℓ}	{02ℓ}	{hhh}					
400°C	X	X	X	X	X	X	X	X	X
500°C	69	86	76	91	84	0,039	0,029	0,048	0,074
600°C	71	85	91	83	86	0,037	0,041	0,034	0,074
700°C	67	74	88	70	76	0,028	0,040	0,021	0,060

Tabela 6.13 – Resultados da série 3 (análise de *size-strain*)

Série 4 (1h)

Novamente uma razoável diferença entre os dois valores de tamanho médio e quanto maior essa diferença maior a microdeformação (Tabela 6.14). Observamos também, uma boa uniformidade (isotropia) na morfologia das partículas das quatro amostras, pela análise Williamsom-Hall. Outra vez observamos que a microdeformação diminui com o aumento da temperatura, como era esperado.

Temp.	Tamanho da partícula (nm)				Microdeformação (%)				
	Scherrer (média)	Williamsom-Hall			médio	{00ℓ}	{02ℓ}	{hhh}	média
		{00ℓ}	{02ℓ}	{hhh}					
400°C	53	78	72	79	76	0,056	0,051	0,059	0,110
500°C	68	92	98	89	93	0,043	0,049	0,043	0,093
600°C	73	87	93	89	87	0,035	0,039	0,031	0,071
700°C	75	87	93	81	86	0,031	0,038	0,027	0,065

Tabela 6.14 – Resultados da série 4 (análise de *size-strain*)

Série 5 (2h)

Mais uma vez os dois resultados com uma razoável diferença e quanto maior essa diferença maior a microdeformação (Tabela 6.15). Novamente se observa uma certa uniformidade (isotropia) na morfologia das partículas das quatro amostras, pela análise Williamsom-Hall. Também observamos a microdeformação diminuir com o aumento da temperatura de sinterização, a exceção fica entre a temperatura de 600°C ($\varepsilon = 0,011\%$) e 700°C ($\varepsilon = 0,030\%$) que ao invés de diminuir fez foi aumentar.

Temp.	Tamanho da partícula (nm)				Microdeformação (%)				
	Scherrer (média)	Williamsom-Hall			médio	{00ℓ}	{02ℓ}	{hhh}	média
		{00ℓ}	{02ℓ}	{hhh}					
400°C	52	81	95	79	88	0,061	0,100	0,036	0,067
500°C	64	85	91	85	76	0,046	0,049	0,044	0,035
600°C	56	45	50	44	46	0,014	0,023	0,021	0,011
700°C	72	81	84	78	81	0,030	0,033	0,027	0,030

Tabela 6.15 – Resultados da série 5 (análise de *size-strain*)

Série 6 (2h com puff a 300°C durante 4h)

Novamente os dois resultados com uma razoável diferença e quanto maior essa diferença maior a microdeformação (Tabela 6.16). Pela análise Williamsom-Hal percebemos uma anisotropia muito grande na morfologia da amostra de 400°C, uma boa uniformidade na amostra de 500°C e uma razoável uniformidade nas amostras de 600°C e 700°C.

Sobre a microdeformação temos o valor mais alto para a amostra com temperatura de sinterização mais baixa, como era esperado, mas com um valor muito alto quando comparado com o valor padrão (0,01%). Nesta série não observamos a diminuição da microdeformação com o aumento da temperatura.

Temp.	Tamanho da partícula (nm)				Microdeformação (%)				
	Scherrer (média)	{00ℓ}	{02ℓ}	{hhh}	médio	{00ℓ}	{02ℓ}	{hhh}	média
400°C	58	101	41	91	93	0,240	0,221	0,173	0,245
500°C	66	75	76	74	75	0,030	0,030	0,028	0,029
600°C	74	86	94	83	87	0,033	0,038	0,030	0,034
700°C	76	96	105	93	97	0,040	0,045	0,037	0,041

Tabela 6.16 – Resultados da série 6 (análise de *size-strain*)

Série 7 (2h com redução de gelatina (0,5 g))

Outra vez os dois resultados com uma razoável diferença e quanto maior essa diferença maior a microdeformação (Tabela 6.17). Pela análise Williamsom-Hall percebemos uma baixa isotropia na morfologia das partículas da amostra de 400°C e uma razoável uniformidade na morfologia das partículas das demais amostras.

Sobre a microdeformação, novamente um resultado estranho. Nesse caso a microdeformação praticamente não variou, a exceção fica com a amostra sinterizada na temperatura de 500°C, enquanto todas as outras ficaram em torno de 0,04% esta ficou em 0,02%.

Temp.	Tamanho da partícula (nm)				Microdeformação (%)				
	Scherrer (média)	Williamsom-Hall			médio	{00ℓ}	{02ℓ}	{hhh}	média
		{00ℓ}	{02ℓ}	{hhh}					
400°C	70	89	115	82	93	0,041	0,056	0,032	0,044
500°C	64	67	72	65	67	0,021	0,058	0,017	0,022
600°C	62	82	90	78	83	0,045	0,051	0,040	0,045
700°C	78	100	104	95	100	0,042	0,044	0,039	0,042

Tabela 6.17 – Resultados da série 7 (análise de *size-strain*)

Série 8 (2h com a adição de NaOH)

Novamente uma razoável diferença entre os dois valores e quanto maior essa diferença maior é a microdeformação (Tabela 6.18). Pela a análise Williamsom-Hall observa-se uma boa uniformidade (isotropia) na morfologia das partículas de todas as amostras.

Sobre a microdeformação o resultado está próximo do previsto. Nesta série a microdeformação diminui com o aumento da temperatura de sinterização, a exceção fica com as amostras de 600°C ($\varepsilon = 0,039\%$) e 700°C ($\varepsilon = 0,045\%$).

Temp.	Tamanho da partícula (nm)				Microdeformação (%)				
	Scherrer (média)	Williamsom-Hall			médio	{00ℓ}	{02ℓ}	{hhh}	média
		{00ℓ}	{02ℓ}	{hhh}					
400°C	18	26	20	27	25	0,123	0,065	0,142	0,115
500°C	38	57	55	57	56	0,140	0,135	0,071	0,070
600°C	39	48	55	50	46	0,044	0,028	0,051	0,039
700°C	46	59	59	59	59	0,046	0,046	0,045	0,045

Tabela 6.18 – Resultados da série 8 (análise de *size-strain*)

Série 9 (12h com a adição de NaOH e apenas 0,5g de gelatina)

Mais uma vez os dois resultados com uma razoável diferença e quanto maior essa diferença maior a microdeformação (Tabela 6.19). Também observamos uma boa uniformidade na morfologia das partículas de todas as amostras, pela análise Williamsom-Hall.

Sobre a microdeformação observamos que de maneira geral os menores valores são para as maiores temperaturas, mas não se observa bem uma diminuição da microdeformação com o aumento da temperatura. Os resultados ainda estão um pouco confusos, talvez pela baixa temperatura de sinterização e pela grande quantidade de orgânico remanescente.

Temp.	Tamanho da partícula (nm)				Microdeformação (%)				
	Scherrer (média)	{00 ℓ }	{02 ℓ }	{hhh}	médio	{00 ℓ }	{02 ℓ }	{hhh}	média
350°C	27	38	23	51	34	0,081	0,024	0,138	0,060
400°C	27	55	48	58	53	0,137	0,141	0,145	0,134
500°C	47	53	44	57	51	0,032	0,007	0,043	0,026
600°C	50	69	68	70	69	0,051	0,050	0,051	0,051
700°C	60	67	70	67	68	0,028	0,031	0,027	0,029

Tabela 6.19 – Resultados da série 9 (análise de *size-strain*)

Série 10 (350°C com a adição de NaOH e 0,5g de gelatina)

Mais uma vez os dois resultados com uma razoável diferença e quanto maior essa diferença maior a microdeformação (Tabela 6.20). Novamente observamos uma boa uniformidade na morfologia das partículas de todas as amostras, pela análise Williamsom-Hall. Observa-se também que, mesmo pelo gráfico Williamsom-Hall, o tamanho da partícula é bem pequeno e próximo do valor calculado pela fórmula de Scherrer e que para

a amostra sinterizada durante 10h (o melhor resultado deste trabalho) o valor calculado pelo gráfico Williamsom-Hall e pela fórmula de Scherrer dão resultados quase iguais.

Sobre a microdeformação, igualmente à série 9, observa-se que os menores valores estão para as maiores temperaturas, a exceção fica com a amostra sinterizada durante 12h, mas que não se observa uma diminuição da microdeformação com o aumento da temperatura. Os resultados ainda estão um pouco confusos, talvez pela baixa temperatura de sinterização e pela grande quantidade de orgânico remanescente.

Tempo	Tamanho da partícula (nm)				Microdeformação (%)				
	Scherrer (média)	{00ℓ}	{02ℓ}	{hhh}	médio	{00ℓ}	{02ℓ}	{hhh}	média
12h	27	38	29	51	34	0,081	0,024	0,138	0,085
11h	20	32	29	33	31	0,133	0,113	0,142	0,128
10h	15	19	10	28	16	0,101	0,170	0,243	0,043
9h	35	33	24	37	30	0,011	0,077	0,022	0,056

Tabela 6.20 – Resultados da série 10 (análise de *size-strain*)

6.2.5. Tamanho da partícula *versus* tempo de sinterização

Neste tópico serão apresentados os valores obtidos do tamanho de partícula das nove séries obtidas, colocando-os em ordem de tempo de sinterização para uma dada temperatura de sinterização, para que possamos observar a evolução da formação da nanopartícula de NiO com o tempo.

400°C

Como já foi comentado anteriormente, nesta série (Tabela 6.21) observa-se que em 5 min, 12 min e 20 min não houve a formação a fase do NiO. Pelas duas últimas amostras, sinterizadas com 1h (53 nm) e 2h (52 nm), observamos que de maneira global (média) não

houve mudança significativa no tamanho da partícula nem na morfologia das nanopartículas.

Tempo	Tamanho da partícula (nm)								
	Família de planos cristalográficos {hkl}								Média
	{111}	{002}	{022}	{113}	{222}	{004}	{133}	{024}	
5 min	X	X	X	X	X	X	X	X	X
12 min	X	X	X	X	X	X	X	X	X
20 min	X	X	X	X	X	X	X	X	X
1h	72(3)	66(2)	54(2)	49(1)	48(1)	45(1)	44(1)	43(1)	53(2)
2h	67(2)	66(2)	59(2)	53(2)	51(1)	44(1)	40(1)	39(1)	52(2)

Tabela 6.21 – Resultados a 400°C

500°C

Nesta série (Tabela 6.22) observa-se que, de maneira geral (média), o tamanho da partícula diminui quando aumentamos o tempo de sinterização. Podemos notar que para cada família de planos cristalográficos separadamente não observaremos a mesma tendência. Percebemos uma evolução muito heterogênea em cada família de planos. Vale ressaltar que os menores tamanhos de partícula foram observados na amostra de 2h (64 nm).

Tempo	Tamanho da partícula (nm)								
	Família de planos cristalográficos {hkl}								Média
	{111}	{002}	{022}	{113}	{222}	{004}	{133}	{024}	
5 min	95(4)	87(4)	73(3)	69(3)	69(2)	70(2)	74(2)	77(2)	77(3)
12 min	92(4)	85(3)	70(3)	65(2)	64(2)	61(2)	60(2)	60(1)	70(2)
20 min	99(4)	88(3)	69(2)	64(2)	62(2)	59(1)	58(1)	57(1)	69(2)
1h	96(4)	88(4)	71(3)	64(2)	62(2)	56(2)	53(1)	53(1)	68(2)
2h	84(3)	78(3)	65(2)	60(2)	59(2)	56(2)	54(1)	54(1)	64(2)

Tabela 6.22 – Resultados a 500°C

600°C

Nesta série (Tabela 6.23) observamos, de maneira geral (média), uma diminuição significativa no tamanho da partícula da amostra sinterizada em 5 min (72 nm) para a sinterizada em 12 min (55 nm). Na amostra sinterizada em 12 min (55 nm) para a sinterizada em 20 min (71 nm) observamos um significativo crescimento. Também é observado um crescimento (tímido) da amostra sinterizada em 20 min (71 nm) para a sinterizada em 1h (73 nm) e por fim uma diminuição significativa é observada na amostra sinterizada em 1h (73 nm) para a amostra sinterizada em 2h (56 nm). Esta tendência é observada em cada família de planos separadamente, as exceções são para as famílias {133} e {024}. Vale ressaltar que as amostras sinterizadas em 12 min e em 20 horas ficaram com uma morfologia bem isotrópica (diferentemente das demais amostras) e possuem os menores tamanho de partícula da série.

Tempo	Tamanho da partícula (nm)								Média
	Família de planos cristalográficos {hkl}								
	{111}	{002}	{022}	{113}	{222}	{004}	{133}	{024}	
5 min	108(5)	98(4)	76(3)	67(2)	65(2)	57(2)	53(1)	52(1)	72(3)
12 min	53(2)	54(2)	55(2)	56(2)	56(2)	56(2)	56(1)	56(1)	55(2)
20 min	96(4)	89(4)	74(3)	67(2)	65(2)	60(2)	58(1)	57(1)	71(2)
1h	99(4)	93(4)	76(3)	69(2)	67(2)	62(2)	59(1)	58(1)	73(2)
2h	55(2)	55(2)	57(2)	57(2)	57(2)	57(2)	57(1)	56(1)	56(2)

Tabela 6.23 – Resultados à 600°C

700°C

Nesta série (Tabela 6.24) observamos, de maneira geral (média), um aumento no tamanho da partícula da amostra sinterizada em 5 min (67 nm) para a amostra sinterizada em 12 min (73 nm). Da amostra sinterizada em 12 min (73 nm) para a amostra sinterizada em 20 min (67 nm) um aumento no tamanho da partícula, de maneira que a amostra sinterizada em 5 min (67 nm) possui morfologia praticamente igual a sinterizada em 20 min (67 nm) (observe a semelhança nos resultados das famílias de planos separadamente). Da

amostra sinterizada em 20 min (67 nm) para a amostra sinterizada em 1 hora (75 nm) também houve um crescimento no tamanho da partícula. Da amostra sinterizada em 1 hora (75 nm) para a amostra sinterizada em 2 horas (72 nm), observamos uma leve diminuição e poucas variações na morfologia da nanopartícula.

Tempo	Tamanho da partícula (nm)								Média
	Família de planos cristalográficos {hkl}								
	{111}	{002}	{022}	{113}	{222}	{004}	{133}	{024}	
5 min	87(4)	83(3)	70(3)	65(2)	63(2)	59(2)	56(1)	55(1)	67(2)
12 min	98(4)	92(4)	77(3)	70(2)	69(2)	63(2)	60(2)	59(1)	73(3)
20 min	83(3)	80(3)	72(3)	66(2)	65(2)	60(2)	57(1)	56(1)	67(2)
1h	101(4)	94(4)	78(3)	72(3)	70(2)	64(2)	61(2)	60(1)	75(3)
2h	94(4)	88(4)	74(3)	68(2)	70(2)	62(2)	60(2)	59(1)	72(3)

Tabela 6.24 – Resultados a 700°C

6.2.6. Evolução do tamanho da partícula com a temperatura fixa e o tempo de sinterização (novas rotas de produção do NiO)

Neste tópico novamente vamos utilizar os dados das nove séries já feitas, colocando numa mesma tabela as amostras sinterizadas numa mesma temperatura e com o mesmo tempo de sinterização, para que possamos comparar a formação da nanopartícula de NiO produzida por diferentes rotas. Agora o que irá variar é a maneira como foi preparada a solução ou a resina. Vale ressaltar que sempre estaremos comparando as demais amostras com a primeira (simples) que foi a idéia inicial.

As séries que aparecerão neste tópico estão batizadas de acordo com a maneira com que foram preparadas. Veja as definições no tópico 5.2 do capítulo 5.

2h(400°C)

Nesta série (Tabela 6.25) observamos que a amostra em que foi adicionada NaOH obteve o melhor resultado (18 nm), ou seja, uma partícula com tamanho reduzido e com morfologia bem isotrópica. Também se percebe que o fato de diminuirmos a quantidade de gelatina ou fazer o “puff” não melhorou os resultados.

Amostra	Tamanho da partícula (nm)								
	Família de planos cristalográficos {hkl}								
	{111}	{002}	{022}	{113}	{222}	{004}	{133}	{024}	Média
Simples	67(2)	66(2)	59(2)	53(2)	51(1)	44(1)	40(1)	39(1)	52(2)
Puff	126(6)	123(6)	60(2)	42(1)	38(1)	29(1)	24(1)	23(1)	58(2)
0,5g de gelatina	96(4)	90(4)	75(3)	68(2)	66(2)	59(2)	55(1)	54(1)	70(2)
NaOH	21(1)	20(1)	18(1)	17(1)	17(1)	16(1)	16(1)	16(1)	18(1)

Tabela 6.25 – Resultados à 2h (400°C)

2h(500°C)

Da mesma forma que na série anterior, nesta série (Tabela 6.26) a amostra em que foi adicionado NaOH apresentou os melhores resultados (38 nm). Já a amostra em que foi feito o “puff” praticamente não mudou nada e aquela em que foi reduzida a quantidade de gelatina teve um resultado levemente melhor.

Amostra	Tamanho da partícula (nm)								
	Família de planos cristalográficos {hkl}								
	{111}	{002}	{022}	{113}	{222}	{004}	{133}	{024}	Média
Simples	84(3)	78(3)	65(2)	60(2)	59(2)	56(2)	54(1)	54(1)	64(2)
Puff	84(3)	79(3)	68(2)	64(2)	62(2)	59(2)	57(1)	57(1)	66(2)
0,5g de gelatina	76(3)	74(3)	67(2)	64(2)	62(2)	59(2)	58(1)	56(1)	64(2)
NaOH	48(2)	45(1)	39(1)	36(1)	36(1)	33(1)	32(1)	32(1)	38(1)

Tabela 6.26 – Resultados à 2h (500°C)

2h(600°C)

Novamente, nesta série (Tabela 6.27), a amostra em que foi adicionada NaOH apresentou os melhores resultados (39 nm). Estranhamente a amostra com “puff” e com redução de gelatina, apresentaram resultados bem piores.

Amostra	Tamanho da partícula (nm)								
	Família de planos cristalográficos {hkl}								
	{111}	{002}	{022}	{113}	{222}	{004}	{133}	{024}	Média
Simple	55(2)	55(2)	57(2)	57(2)	57(2)	57(2)	57(1)	56(1)	56(2)
Puff	101(4)	94(4)	78(3)	70(2)	69(2)	63(2)	60(2)	59(1)	74(3)
0,5g de gelatina	82(3)	78(3)	65(2)	59(2)	58(2)	53(1)	50(1)	50(1)	62(2)
NaOH	46(1)	44(1)	39(1)	37(1)	37(1)	36(1)	36(1)	36(1)	39(1)

Tabela 6.27 – Resultados à 2h (600°C)

2h(700°C)

Novamente, a amostra com NaOH apresentou os melhores resultados (46 nm) (Tabela 6.28). Estranhamente a amostra com “puff” e com redução de gelatina, apresentaram resultados piores nas duas primeiras famílias de planos, enquanto que nas demais famílias os resultados ficaram compatíveis.

Amostra	Tamanho da partícula (nm)								
	Família de planos cristalográficos {hkl}								
	{111}	{002}	{022}	{113}	{222}	{004}	{133}	{024}	Média
Simple	94(4)	88(4)	74(3)	68(2)	70(2)	62(2)	60(2)	59(1)	72(3)
Puff	112(5)	101(4)	79(3)	71(3)	69(2)	63(2)	59(1)	58(1)	76(3)
0,5g de gelatina	116(5)	104(5)	80(3)	72(3)	69(2)	63(2)	60(1)	59(1)	78(3)
NaOH	56(2)	54(2)	47(1)	45(1)	44(1)	41(1)	40(1)	40(1)	46(1)

Tabela 6.28 – Resultados à 2h (700°C)

6.2.7. Formação de NiO em função da temperatura e do tempo de sinterização

Nesta sessão é mostrado o gráfico (Figura 6.8) que apresenta a evolução da formação das nanopartículas de NiO em função da temperatura de sinterização. Nesses padrões dá para se notar o alargamento do pico, ou seja, dá para perceber em qual temperatura foi produzida a amostra com tamanho de partícula reduzido. Escolhemos não apresentarmos todas as séries para não estendermos demais esse capítulo.

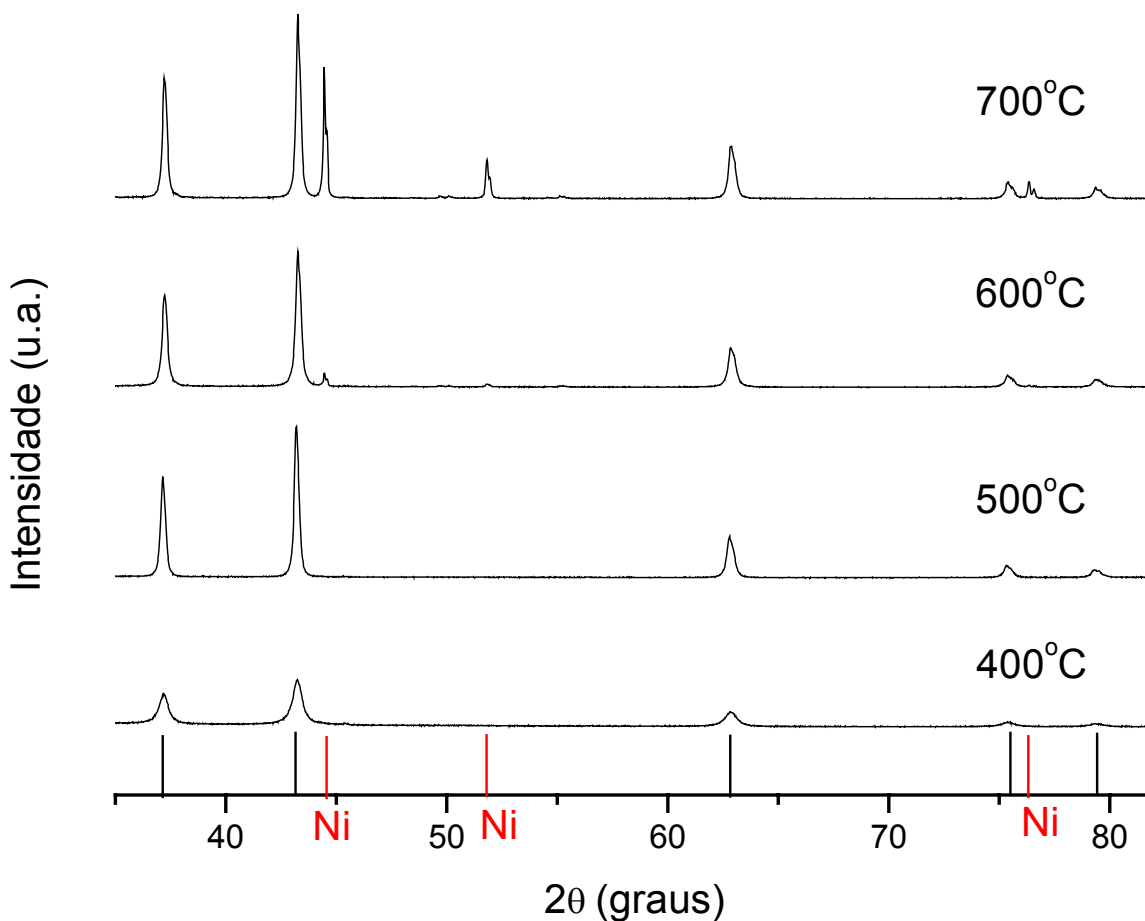


Figura 6.8 – Série 8 (evolução da formação do NiO e estreitamento dos picos com o aumento da temperatura de sinterização)

Esta série (Figura 6.8) foi feita com a adição de NaOH, por isso percebemos que o padrão referente a amostra sinterizada em 400°C possui o pico bem largo e a medida que aumenta a temperatura diminui a largura do pico. Isso já era esperado, pois já vimos que nessa série o tamanho da partícula aumenta com o aumento da temperatura de sinterização e como já se sabe, a largura do pico é inversamente proporcional ao tamanho médio da partícula (fórmula de Scherrer).

CAPÍTULO 7

Conclusões

Dos resultados mostrados, podemos concluir que:

O processo sol-gel protéico mostrou-se uma eficiente técnica para a obtenção de óxido nanoparticulado.

A adição de NaOH no preparo das soluções é uma eficiente rota para produzir partículas nanométricas de tamanho bem reduzidos. Isso pode ter acontecido pelo fato de que a hidroxila presente no NaOH esteja suprindo uma possível carência de hidroxila na gelatina.

O *puff* não auxiliou na diminuição do tamanho da partícula. Os resultados mostrados da série 6 quando comparados com a série 5, não apresentou uma diminuição no tamanho da partícula.

O aparecimento da fase de níquel metálico pode estar associado com a redução do nível de oxigênio no forno e que pode ser minimizado com a adição de O₂ ou com a homogeneização das amostras durante o aquecimento. Esta observação reforça a idéia de se obter a fase de Ni metálico com uma atmosfera de gases (por exemplo, N₂) durante o aquecimento e fazer o controle do seu tamanho pelos parâmetros já estabelecidos neste trabalho. Fica então isso, como uma sugestão para trabalhos futuros.

Pelos resultados mostrados pelas Tabelas 6.9 e 6.10 observa-se que a fase do NiO já se formou na temperatura de 350°C. Logo, nas amostras sinterizadas a 400°C o NiO se encontra presente com baixa concentração e com alta dispersão. Medidas de absorção de raios-X foram realizadas [MENESES *et al*, 2005] e confirmaram tal fato. Na verdade essas

medidas indicaram que na temperatura de 300°C já há a formação de NiO. Um trabalho sobre isto está sendo desenvolvido atualmente no LNLS por dois pesquisadores do Laboratório de Raios-X da UFC, o professor Wladimir Hernandez Flores e o aluno de doutorado em física da UFC, Cristiano Teles de Meneses.

As discrepâncias obtidas no tamanho da partícula podem estar relacionadas com a composição e a preparação das soluções de gelatina. A construção de um forno que permita a rotação do pó durante a sinterização seria uma tentativa de diminuir tais discrepâncias, logo fica aqui como uma outra sugestão para futuros trabalhos. Possivelmente uma quantidade menor de gelatina pode ser o suficiente, desse modo, tentar descobrir a quantidade necessária de gelatina na solução também é uma sugestão para trabalhos futuros.

Foi observado uma diminuição da microdeformação com o aumento da temperatura (Tabelas 6.4, 6.6, 6.8 e 6.9), um aumento do tamanho da partícula com o aumento da temperatura e também com a adição de NaOH (Tabelas 6.25, 6.26, 6.27 e 6.28).

Por último, podemos afirmar que a dissertação alcançou o objetivo, que era a produção de NiO nanoparticulado via processo sol-gel protéico, mas precisa de uma atenção maior na procura das melhores condições de sinterização para se obter partículas com tamanho médio da ordem de unidades de nanômetro, como as obtidas por Ichianagi *et al* (2003), Biju *et al* (2001), Bonacchi *et al* (2004), Bodker *et al* (2000) entre outros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARMSTRONG, F. B., *Biochemistry*, 2ª edição, Oxford University Press, 1983.

AZÁROFF, L. V.; BUERGUER, M. J., *The Powder Method in X-Ray Crystallography*, McGraw-Hill, 1958.

BIJU, V.; KHADAR, M. A., DC conductivity of consolidated nanoparticles of NiO, *Materials Research Bulletin*, v. 36, p. 21-33, 2001.

BODKER, F.; HANSEN, M.F.; KOCH, C.B.; MORUP, S., Particle interaction effects in antiferromagnetic NiO nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 221, p. 32-36, 2000.

BONACCHI, D. ; CANESCHI, A.; GATTESCHI, D.; SANGREGORIO, C.; SESSOLI, R., FALQUI, A., Synthesis and characterisation of metal oxides nanoparticles entrapped in cyclodextrin, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 65(4), p. 719-722, 2004.

CAGLIOTI, G.; PAOLETTI, A.; RICCI, F. P., Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction, *Nuclear Instruments*, v. 3(4), p. 223-228, 1958.

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

COX, D. E.; HASTINGS, J. B.; THOMLINSON, W.; PREWITT, C. T., Application of synchrotron radiation to high resolution powder diffraction and rietveld refinement, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, v. 208 (1-3), p. 573-578, 1983.

CULLITY, B. D., *Elements of x-ray diffraction*, Addison-Wesley, 1978.

DELHEZ, R.; KEIJSER, T. H.; MITTMEIJER, E. J., Determination of cristallite size and lattice distortions through X-Ray diffraction line profile analysis, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, v. 312, p. 1-16, 1982.

GELITA – The gelatine group. Disponível em www.gelita.com, Acesso em: 13/set/2004.

HAN, D. Y.; YANG, H. Y.; SHEN, C.B.; ZHOU, X.; WANG, F. H., Sintesis and size control of NiO nanoparticles by water-in-oil microemulsion, *Powder Technology*, v. 147, p. 113-116, 2004.

HILL, R.J.; HOWARD, C.J., Quantitative phase-analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method, *Journal of Applied Crystallography*, v. 20, p. 467-474 parte 6, 1987.

ICHIYANAGI, Y.; WAKABAYASHI, N.; YAMAZAKI, J.; YAMADA, S.; KIMISHIMA, Y.; KOMATSU; TAJIMA, H., Magnetic properties of NiO nanoparticles, *Physica B*, v. 329-333, p. 862-863, 2003.

ICSD for WWW – Inorganic Crystal Structure Database. Disponível em: <http://www.xtal.iqfr.csic.es/dif/icsd>. Acesso em: 15/dez/2004.

JAMES, R. W., *The optical principle of the diffraction of X-ray*, Bell – London (1950).

LaB₆ – CERTIFICATE OF ANALYSIS. STANDARD REFERENCE MATERIAL 660 – National Institute of Standards & Technology (1989)

LEHNINGER, A.L., *Princípios de bioquímica*, São Paulo, SARVIER, 1986.

LEI, J.H.; SUN, Y.B.; CHEN, Y.X.; WANG, J.R.; XUE, L.H., Sol-gel synthesis of normal spinel LiMn₂O₄ and its characteristics, *Journal of Wuhan University of Technology – Materials Science*, v. 17(3), p. 1-4, 2002.

LIVAGE, J.; SANCHEZ, C., HENRY, M.; DOEUFF, S., The chemistry of the sol-gel process, *Solid State Ionics*, v. 32-33, p. 633-638, 1989.

LOUËR, D. ; LANGFORD, J. I., Peak shape and resolution in conventional diffractometry with monochromatic X-rays, *Journal of Applied Crystallography*, v. 21, p. 430-437, 1988.

MACKIE, P. E.; YOUNG, R. A., Profile-fitting-structure-refinement applied with X-ray powder data, *Acta Crystallographica*, A31, S198, (1975).

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 Cr₂O₃ 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 pelo departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe, 2003.

MENESES, C. T.; FLORES, W. H.; SASAKI, J. M., Direct observation of the formation of NiO nanoparticles by time-resolved X-ray absorption spectroscopy, *Nanoletters*, 2005.

MENEZES, J. C. A., *Filmes finos de LiMn₂O₄ via processo sol-gel protéico*, Dissertação de Mestrado pelo departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe, 2004.

MIRANDA, M. A. R., *Quantificação das fases austeníticas e ferríticas no aço inoxidável duplex submetido a vários tratamentos térmicos*, Dissertação de Mestrado pelo departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, 2003.

MONTES, P. J. R.; VALERIO, M. E. G.; MACEDO, M. A.; CUNHA, F.; SASAKI, J. M., Yttria thin films doped with rare earth for applications in radiation detectors and thermoluminescent dosimeters, *Microelectronics Journal*, v. 34, p. 557-559, 2003.

OLIVEIRA, V. G., *Preparação, caracterização e propriedades luminescentes do titanato de lítio e zinco dopado com níquel*, Dissertação de mestrado pelo departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2003.

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

PALCHIK, O.; AVIVI, S.; PINKERT, D.; GEDANKEN, A., Preparation and characterization of Ni/NiO composite using microwave irradiation and sonication, *NanoStructured*, v. 11(3), p. 415-420, 1999.

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, 1967.

RAI, S. K.; KUMAR, A.; SHANKAR, V.; JAYAKUMAR, T.; RAO, K. 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.

SANTOS, J. V. A.; MACEDO, M. A.; CUNHA, F.; SASAKI, J. M.; DUQUE, J. G. S., BaFe₁₂O₁₉ thin film grown by an aqueous sol-gel process, *Microelectronics Journal*, v. 34, p. 1-3, 2003.

SILVA, M. N. B.; DUQUE, J. G. S.; GOUVEIA, D. X.; PAIVA, J. A. C., MACEDO, M. A., Novel route for the preparation of nanosized NiFe₂O₄ powders, *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 43(8A), p. 5249-5252, 2004.

SOL-GEL CHEMISTRY. Disponível em: <http://www.psrc.usm.edu/mauritz/solgel.html>. Acesso em: 10/ago/2004.

SOUZA, M. A. F.; CANDEIA, R. A.; SOUZA, S. C.; CHAVES, A. C.; LIMA, S. J. G.; LONGO, E.; SOLEDADE, L. E. B.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G., Synthesis and characterization of $Sr_{1-x}Mg_xTiO_3$ obtained by the polymeric precursor method, *Materials Letters*, v. 59(5), p. 549-553, 2005.

TAN, S.X.; YUE, J.; LIU, S.W.; HUANG, B.X.; SONG, L., Characterization of AgBrI nanoparticles prepared in fish gelatin, *Journal of Imaging Science and Technology*, v. 46 (2), p.112-116, 2002.

TAO, D. ; WEI, F., New procedure towards size-homogeneous and well-dispersed nickel oxide nanoparticles of 30 nm, *Materials Letters*, v. 58, p. 3226 – 3228, 2004.

TORRESI, S. I. C.; TORRESI, R. M.; OLIVEIRA, S. C., Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: a busca de novos materiais e desenhos mais simples, *Química Nova*, v. 23(1), p. 79-87, 2000.

VOIGHT, W. ; SITZUNGSBER. K. Bayer, *Akad. Wiss.*, v. 42, p. 603-620, 1912.

WANG, W. N.; ITOH, Y.; LENGGORO, I. W.; OKUYAMA, K., Nickel and nickel oxide nanoparticles prepared from nickel nitratehexahydrate by a low pressure spray pyrolysis. *Materials Science and Engineering*, v. B111, p. 69-76, 2004.

WILES, D. B.; YOUNG, R. A., A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns, *Journal of Applied Crystallography*, v. 14, p. 149-151, 1981.

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

XIANG, L.; DENG, X. Y.; JIN, Y., Experimental study on synthesis of NiO nanoparticles, *Scripta Materialia*, v. 47 (4), p. 219-224, 2002.

XU, F.; YUE, J.; LI, X.; WANG, Y., Some factors influencing growth of nano-sized AgBrI particles in aqueous gelatin solution, *Imaging Science Journal*, v. 52(2), p. 65-72, 2004.

XU, Z. H.; LI, Y. X.; LIU, Z. F.; XIONG, Z., Low-temperature synthesis of nanocrystalline ZnGa₂O₄:Tb³⁺ phosphors via the Pechini method, *Materials Science and Engineering B*, v. 110(3), p. 302-306, 2004.

YOUNG, R. A., *Using the Rietveld Method AT RSS-92*, CPB Publication 129, 1992.

YOUNG, R. A., *The Rietveld Method*, Oxford Science Publications, 1993.

YOUNG, R.A.; SAKTHIVEL, A.; MOSS, T.S.; PAIVA-SANTOS, C.O., DBWS-9411, an Upgrade of the DBWS – Programs for Rietveld Refinement with PC and Mainframe Computers, *Journal of Applied Crystallography*, v. 28, p. 366-367, 1995.

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).

ZHANG, H.; Fu, X.; NIU, S.; SUN, G.; XIN, Q., Synthesis and characterization of ZrO₂:Eu nanopowder by EDTA complexing sol-gel method, *Materials Chemistry and Physics*, v. 91 (2-3), p. 361-364, 2005.