

# SINTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE CROMO UTILIZANDO GELATINA COMERCIAL E SUA CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

## **Angela Maria de Lemos Medeiros**

Departamento de Engenharia Mecânica e de Produção, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, CP 12144, 60455-760, Fortaleza - Ceará, Brasil, [ang\\_lemos@hotmail.com](mailto:ang_lemos@hotmail.com)

## **Marcus Aurélio Ribeiro Miranda**

Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, CP 6030, 60455-760, Fortaleza - Ceará, Brasil, [marcus@fisica.ufc.br](mailto:marcus@fisica.ufc.br)

## **Alan Silva de Menezes**

Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, CP 6030, 60455-760, Fortaleza - Ceará, Brasil, [alanmenezes81@hotmail.com](mailto:alanmenezes81@hotmail.com)

## **José Marcos Sasaki**

Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, CP 6030, 60455-760, Fortaleza - Ceará, Brasil, [sasaki@fisica.ufc.br](mailto:sasaki@fisica.ufc.br)

**Resumo.** O interesse em nanoestruturas - materiais com escala de tamanho maior que o átomo e menor que o “bulk” - tem aumentado nas últimas décadas porque foi descoberto que as propriedades desses materiais são geralmente diferentes que aquelas sinterizadas no estado sólido convencional. As nanopartículas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  têm muitas aplicações como pigmentos verdes, resistência ao desgaste e materiais de revestimento para proteção térmica. Muitos métodos para produzir essas nanopartículas têm sido estudados como: condensação de gás, “microwave plasma”, “laser induced pyrolysis”, sol-gel e métodos de radiação gama. Contudo, a aplicação industrial dos métodos está limitada devido a problemas de aglomeração dos grãos, larga distribuição de tamanho de partícula e principalmente o alto custo para a implementação. Existem muitas aplicações para este tipo de material dependendo do tamanho da partícula. Por exemplo, partículas de aproximadamente 200nm são preferíveis como pigmento devido sua opacidade e abaixo de 50nm podem ser usadas como pigmento transparente. Esse trabalho tem o objetivo de fazer uma caracterização precisa e completa das nanopartículas de óxido de cromo crescidas utilizando gelatina comercial, e assim confirmar que esse é um método eficiente e de baixo custo para a produção dessas nanopartículas. Experimentos com raios-x já foram realizados e os resultados mostram que foram obtidas nanopartículas com tamanho de grão na faixa 15nm-150nm. Resultados dos experimentos com BET e microscopia de elétrons por transmissão (TEM), na determinação de área superficial e tamanho de grão, respectivamente, serão apresentados para ratificar os resultados obtidos com raios-x.

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

## 1. INTRODUÇÃO

O interesse em nanopartículas tem aumentado muito nas últimas décadas devido as diferentes propriedades encontradas nos materiais nanocristalinos e seu “bulk” correspondente.

As nanopartículas de óxido de cromo têm muitas aplicações como catálise de CO (El-Shobaky et al, 1999) e H<sub>2</sub>S (Uhm et al, 1999), pigmentos verdes (Hua, 1992), proteção térmica (Berdahl, 1995), resistência ao desgaste (Kitsunai et al, 1991 e Pawlowski, 1991) bem como um sistema avançado de gravação digital (Bijker et al, 2003) que depende do tamanho e da morfologia do grão. Reduzir o tamanho da partícula também é necessário para melhorar as técnicas de obtenção das amostras, que significa reduzir as temperaturas de sinterização e aumentar a densidade dos pós sinterizados (Balachandram et al, 1995).

Vários métodos foram implementados para obtenção de nanocristais de óxido de cromo, incluindo “microwave plasma” (Vollath et al, 1996), sol-gel (Chatterjei et al, 1995 e Kawabata et al, 1995) e processamento mecano-químico (Tsuzuki et al, 2000). Da idéia de usar água de coco (Macedo, 2002) como um precursor para obter, um óxido metálico, neste trabalho nós usamos gelatina comercial tendo em vista que existe proteína em sua composição. Recentemente, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi obtido por gelatina com um tamanho de partícula de 100 nm (Menezes et al, 2003). A gelatina foi utilizada, também, como uma nova aplicação na medicina para obter drogas com dimensões nanométricas.

## 2. EXPERIMENTAL

Para fazer a caracterização das nanopartículas de óxido de cromo utilizamos vários métodos; Difração de Raios-X (XRD), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Técnica de Adsorção de Gás (BET), Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), Análise Termogravimétrica (TGA).

### 2.1. Preparação da amostra.

Sulfato de cromo e potássio (KCr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 12H<sub>2</sub>O, MERCK 99%) e gelatina comercial foi dissolvida em água destilada, agitada constantemente à temperatura ambiente, na proporção de 1:2 em peso. Então, secamos na temperatura de 80°C por aproximadamente dois dias. A solução seca tem aparência de uma resina e é aquecida até uma temperatura final permanecendo por 30min. Cinco amostras foram preparadas nas seguintes temperaturas: 400, 500, 600, 700 e 800°C. Após a sinterização, os produtos finais foram lavados com água destilada para eliminar fases cristalinas indesejáveis, que são formadas essencialmente por sais.

### 2.2. XRD

O experimento de Difração de Raios-X foi realizado em um difratômetro de pó da marca Rigaku usando a geometria Bragg-Brentano em um modo contínuo com velocidade de 0.5°/min. Foi utilizado um tubo de Cu operando a 40kV e 25mA, submetido a uma radiação K $\alpha$ . Os padrões de difração de Raios-X foram feitos no intervalo de 10-80° com o objetivo de cobrir os picos mais intensos do óxido de cromo. Refinamento Rietveld (Rietveld, 1967) foi executado nos testes padrões de difração e utilizamos o FWHM para calcular o tamanho de partícula. A análise do tamanho de grão, L, foi feito nas amostras cristalinas usando a equação de Scherrer (Azároff, 1968),

$$L = \frac{k\lambda}{b \cos \theta} \quad (1)$$

onde k (escolhemos k=1) é o coeficiente de forma,  $\lambda$  é o comprimento de onda (1.540Å),  $\beta$  é a largura do pico à meia altura (FWHM) e  $\theta$  é o ângulo de Bragg. O parâmetro  $\beta$  foi corrigido para a largura instrumental usando a seguinte equação:

$$b = \sqrt{b_{\text{exp}}^2 - b_{\text{inst}}^2} \quad (2)$$

onde  $\beta_{\text{exp}}$  é a largura experimental e  $\beta_{\text{inst}}$  é a largura instrumental, onde nós consideramos os picos de difração como uma distribuição gaussiana.  $\beta_{\text{inst}}$  foi obtida por uma amostra de  $\text{LaB}_6$  (SRM660-National Institute of Standard Technology) padrão usando a Eq. (3) (Caglioti, 1958):

$$b_{\text{inst}} = \sqrt{U \tan^2 q + V \tan q + W} \quad (3)$$

onde U, V e W foram obtidos do arquivo de saída do refinamento Rietveld da amostra  $\text{LaB}_6$ .

### 2.3. TGA

O Shimadzu Differential Thermal Analyzer foi utilizado para obter a Análise Termogravimétrica (TGA) medidas em fluxo de ar (numa razão de 50 mL/min) com variação de temperatura de 25 to 1000°C com taxa de aquecimento de 10°/min. Foi utilizada uma massa de 16.13 mg de solução líquida foi colocada em uma base de platina para realização do TGA.

### 2.4. BET

As curvas isotérmicas de adsorção de nitrogênio foram estabelecidas à temperatura do nitrogênio líquido com um "Quantachrome Autoabsorb" na amostra pré-calcinada a 600°C e purgado a vácuo *in situ* por 4 h a 110°C. A área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ) foi obtida do BET no intervalo de pressão relativa de 0.1-0.3. O volume do microporo ( $V_{\mu}$ ), diâmetro do poro ( $D_{\text{poro}}$ ) e volume total ( $V_{\text{TOT}}$ ) também foram determinados.

### 2.5. TEM

Para esta análise foi utilizado um JEOL 2010 operando a 200 kV.

### 2.6. SEM

Para esta análise um Philips XL-30.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Como nós usamos um sulfato de cromo e potássio, era esperado encontrar uma outra fase cristalina junto com o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Na Figura (1) nós mostramos um padrão de difração para a amostra preparada a 700°C, antes e depois de ser feito a lavagem, bem como as referências padrões do óxido de cromo e do sulfato de potássio. Ele indica a presença da fase  $\text{K}_2\text{SO}_4$  na amostra não lavada. A evolução das estruturas formadas durante o processo de sinterização, das amostras lavadas, é mostrada na Fig. (2). A primeira característica importante é que em temperaturas abaixo de 500°C a estrutura é amorfa e em temperaturas superiores, a solução se cristaliza em  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

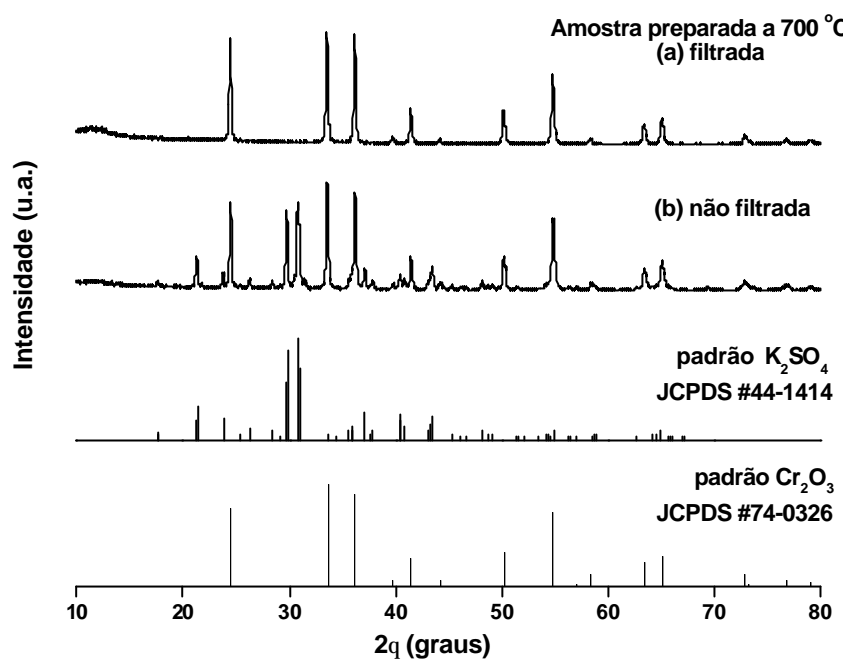


Figura 1. Padrões de XRD para a amostra de 700°C

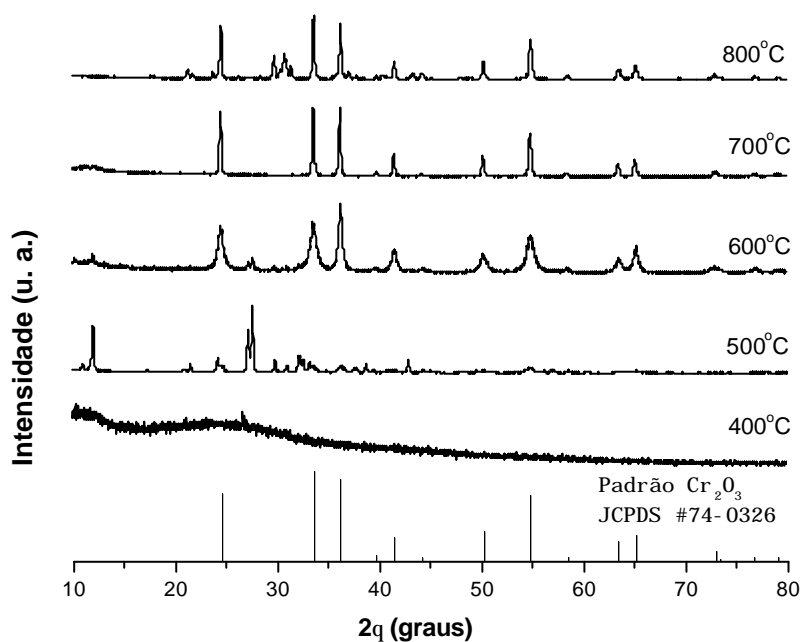


Figura 2. Padrões de XRD para as amostras lavadas

Para a amostra aquecida a 500°C nós observamos uma fase extra, indicado por "x" no gráfico, mas ainda não encontramos no banco de dados. Esta fase ainda permanece presente na amostra sinterizada a 600°C após a lavagem indicando que não é solúvel em água. Os resultados do tamanho de grão para o óxido de cromo estão mostrados na Tab. (1).

Tabela 1. Tamanho de partículas obtidas por XRD para 4 direções cristalográficas.

Amostra	Tamanho da partícula [nm]			
	Direção cristalográfica			
	[012]	[104]	[110]	[116]
500	19.8	20.1	20.2	21.4
600	16.3	16.1	16.0	15.7
700	60.8	53.7	52.4	45.7
800	60.3	56.6	55.4	53.6

O tamanho de grão foi calculado para quatro diferentes direções cristalográficas para ver a uniformidade como mostrada na tabela. Pode ser observado que os tamanhos variam de 15nm - 60nm e a amostra com o menor tamanho de grão foi sinterizada a 600°C, e acreditamos que esta é a melhor temperatura para produzir o pó com tamanho de partícula pequena. A reprodutibilidade de sinterização foi proposta neste trabalho. Nós preparamos 6 amostras mantendo a mesma temperatura de 600°C. O tamanho da partícula calculado para essas amostras considerando as mesmas direções cristalográficas tem pequenas variações nos valores, significando que a morfologia é quase uniforme, entretanto, os valores para estas amostras variam entre 12 - 38 nm. A micrografia SEM para a amostra sinterizada a 700°C revelou uma morfologia esférica distribuída em alguma parte da amostra mostrada na Fig. (3).

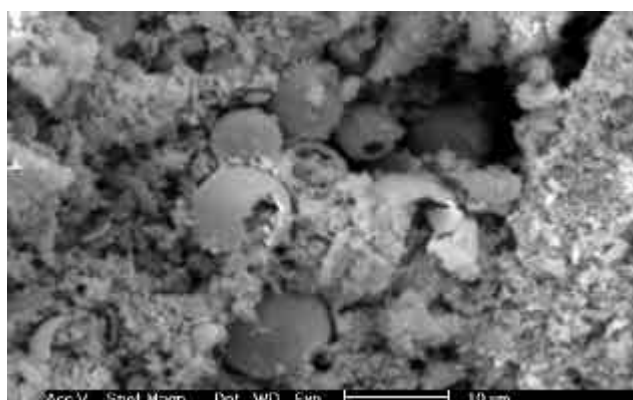


Figura 3. Micrografia SEM para a amostra sinterizada a 700°C

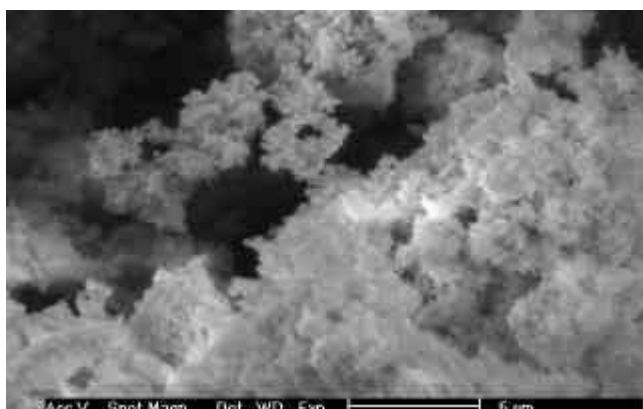


Figura 4. Micrografia SEM para a amostra sinterizada a 800°C

As formações esféricas provocadas pela gelatina foram explicadas por Sugimoto 1996, como inibidor de coagulação da solução. Na maioria das amostras aparece uma distribuição dispersa de nanopartículas como mostrado na Fig. (4). O tamanho médio das nanopartículas obtidas pelo TEM

foi de 10nm e tem uma pequena variação com o resultado obtido pela técnica de XRD como pode ser verificado na Fig. (5).

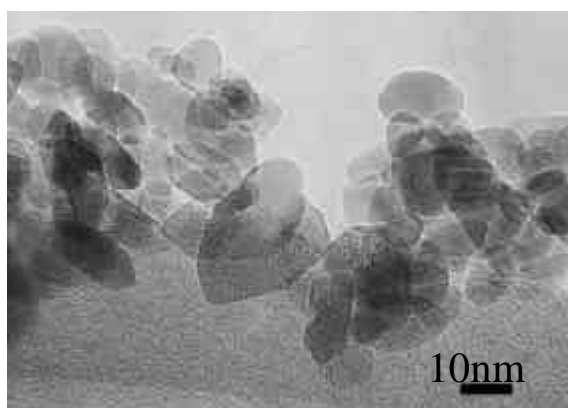


Figura 5. Micrografia TEM para a amostra sinterizada a 600°C

A decomposição termogravimétrica (TGA) e a Análise Diferencial (DTA) são mostradas na Fig. (6).

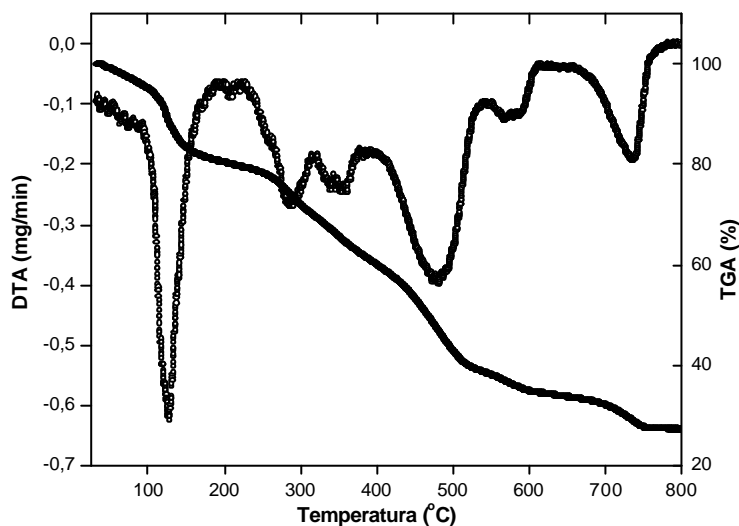


Figura 6. TGA e DTA para a solução gelatina/  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (1:2).

A perda de massa a 740°C pode ser atribuída pela eliminação do  $\text{SO}_2$  e posterior formação do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Certamente, abaixo de 740°C podem existir vários eventos térmicos, que são associados à perda de massa do composto: gelatina + sal de cromo, e são atribuídos aos fragmentos de aminoácidos temporários (Glicina, Prolina e Hidroxiprolina), tanto coordenados ao Cr como não coordenados. Para o primeiro caso, os fragmentos poderiam ser oxidados à 290°C e para o segundo caso, à 125°C e 180°C. Os resultados do BET apresentados na Tab. (2) mostram que o aumento na temperatura de sinterização tem ligação com o decréscimo progressivo na área superficial  $S_{\text{BET}}$  e conseqüentemente no aumento do tamanho da partícula como mostrado na Tab. (1).

Tabela 2. Propriedades de textura obtidas por curvas isotérmicas de adsorção de nitrogênio para  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

Amostra	$S_{\text{BET}}$ [ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ]	$V_{\text{TOT}}$ [ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ]	$V_{\mu}$ [ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ]	$D_{\text{poro}}$ [Å]
500	47.0	0.019	0.002	32.6
600	25.4	0.010	0	32.1
700	15.6	0.006	0	32.1
800	13.2	0.005	0	32.1

A diminuição do tamanho da partícula para amostras sinterizadas a 600°C não muda suas características de textura quando comparado com aquelas sinterizadas a 700 e 800°C. Os valores encontrados para o volume total ( $V_{\text{TOT}}$ ) são menos expressíveis e o diâmetro do poro  $D_{\text{poro}}$  permanece constante iniciando que o óxido de cromo não apresenta poros. Em relação à otimização do processo de sinterização que é proposto por nós, todos os resultados como tamanho de partícula e área superficial podem ser melhoradas pela introdução do fluxo de  $\text{O}_2$  e temperaturas de sinterização abaixo de 500°C. Certamente, nanopartículas com dimensões nanométricas podem ser produzidas.

#### 4. AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a Fernando Luna pela medida de BET e, também, ao CNPq, FUNCAP e CAPES pelo apoio financeiro.

#### 5. REFERÊNCIAS

- Azároff, L. V., 1968, Elements of X-ray crystallography. McGraw-Hill Book Company, New York.
- Balachandram, U., Siegel, R. W., Liao, Y. X. and Askew, T. R., 1995, Nanostruct. Mater., Vol. 5, pp. 505
- Berdahl, P., 1995, Trans. ASME J. Heat Transfer., Vol. 117, pp. 355
- Bijker, M. D., Bastiaens, J. J. J., Draaisma, E. A., Jong, L.A.M. de, Sourty, E., Saied, S. O. and Sullivan, J. L., 2003, Tribology International, Vol. 36, pp. 227–233
- Caglioti, M. J., Paoletti, A., e Ricci, F. P., 1958, Nucl. Instrum. Methods, Vol. 35, pp. 223–228
- Chatterjei, M., Siladitya, B., e Ganguli, D., 1995, Mater. Lett., Vol. 25, pp. 261
- El-Shobaky, H. G., Ghosza, A. M., El-Shobaky, G. A. e Mohamed, G. M., 1999, Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects Vol. 152, pp. 315-326
- Hua, Z., 1992, J. Propul. Technol., Vol. 58, pp. 47
- Kawabata, A., Yoshinaka, M., Hirota, K. e Yamaguchi, O. J. J., 1995, Am. Ceram. Soc., Vol. 78, pp. 2271
- Kitsunai, H., Hokkirigawa, K., Tsumaki, N. e Kato, K., 1991, Wear, Vol. 151, pp. 279
- Leroux, J. C., Allemann, E., Doelker, E., e Gurny, R., 1995, European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, Vol. 41(1), pp. 14–18
- Macedo, M. A., 2002, Patente Pendente 9804719-1/BR, Macedo, M. A. e Sasaki, J. M., PI 0203876-5/BR.
- Menezes, A. S. de, Miranda, M. A. R., Remédios, C. M. R., Sasaki, J. M., Silva, L. R. D. da, Góes, J. C., e Jardim, P. M., 2003, Submetido ao J. Colloid and Interface Science.
- Pawłowski, L., 1991, Powder Metall. Int., Vol. 23, pp. 57
- Rietveld, H. M., 1967, Acta Crystallogr., Vol. 22, pp. 151
- Sugimoto, T., Dirige, G.E., e Muramatsu, A.T., 1996, J. Colloid Interface Sci., Vol. 180, pp. 305-308
- Tsuzuki, T. e McCormick, P. G., 2000, Acta Mater., Vol. 48, pp. 2795–2801

Uhm, J. H., Shin, M. Y., Zhidong, J. e Chung, J. S., 1999, Applied Catalysis B: Enviromental, Vol. 22, pp. 293–303.

Vollath, D., Szabó, D. V., e Willis, J. O., 1996, Materials Letters, Vol. 29, pp. 271–279.



# ***SINTERIZATION OF CHROMIUM OXIDE NANOPARTICLES OBTAINED BY GELATIN AND CHARACTERIZATION USING X- RAY DIFFRACTION TECHNIQUES***

**Angela Maria de Lemos Medeiros**

Departamento de Engenharia Mecânica e de Produção, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, CP 12144, 60455-760, Fortaleza - Ceará, Brazil, [ang\\_lemos@hotmail.com](mailto:ang_lemos@hotmail.com)

**Marcus Aurélio Ribeiro Miranda**

Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, CP 6030, 60455-760, Fortaleza - Ceará, Brazil, [marcus@fisica.ufc.br](mailto:marcus@fisica.ufc.br)

**Alan Silva de Menezes**

Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, CP 6030, 60455-760, Fortaleza - Ceará, Brazil, [alanmenezes81@hotmail.com](mailto:alanmenezes81@hotmail.com)

**José Marcos Sasaki**

Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, CP 6030, 60455-760, Fortaleza - Ceará, Brazil, [sasaki@fisica.ufc.br](mailto:sasaki@fisica.ufc.br)

**Abstract.** *The interest in nanoparticles has increased in the last decades, due to the realization that the properties of these materials are often different than those of the conventional solid-state sintering. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles has many applications like green pigments, wear resistance, and coating materials for thermal protection. Several methods to produce chromium oxide nanoparticles have already been studied, gas condensation, laser induced pyrolysis, microwave plasma, sol-gel and gamma radiation methods. Many applications for this kind of material can be provide concerning the particle size. For instance, particle size approximately of 200nm are preferable as pigment due to its opacity and below 50nm can be used as transparent pigment. In this work we devise a simple method to obtain chromium oxide nanoparticles by gelatin. X-ray diffraction (XRD) show that mean particle size of 15-150nm were obtained for several temperature of sintering. Thermal Gravimetry Analysis (TGA) obtained from this solution confirm the most principal phases appeared in the XRD powder patterns.*

**Keywords.** *chromium oxide, nanoparticles, characterization.*