

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE CROMO A PARTIR DO MÉTODO SOL-GEL PROTÉICO

Angela Maria de Lemos Medeiros¹

Erandir Brasil da Silva²

Wladimir Hernandes Flores²

José Marcos Sasaki²

ang_lemos@hotmail.com

erandirbrasildasilva@yahoo.com.br

whflores@fisica.ufc.br

sasaki@fisica.ufc.br

¹ Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, CP 12144, 60455-760, Fortaleza - Ceará, Brasil

² Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, CP 6030, 60455-760, Fortaleza - Ceará, Brasil

Resumo. *Em termos tecnológicos, uma primeira motivação para o desenvolvimento de materiais na escala nanométrica está associada à possibilidade de que um número cada vez maior deles venha a ser reunido em dispositivos de dimensões muito pequenas, aumentando assim a compactação e sua capacidade para o processamento de informações. Esse empenho reside no fato de que novas e incomuns propriedades físicas e químicas, ausentes no mesmo material em tamanho macro e microscópico, são observadas nessa nova escala. O direcionamento desse estudo é voltado à obtenção de nanopartículas de óxidos de cromo (Cr_2O_3) utilizando o método sol-gel protéico, tendo gelatina comercial como precursor orgânico. Esse processo surge como uma nova alternativa para obtenção de óxidos com alta eficiência e baixo custo. O interesse nesse material é devido às diversas aplicações como pigmentos verdes, revestimentos de materiais para proteção térmica e principalmente como catalisador de inúmeros produtos oriundos da indústria do petróleo, entre outras. Resultados utilizando a técnica de Difração de Raios-X e refinamento de estrutura pelo método Rietveld em diversas amostras preparadas em diferentes temperaturas mostram que o tamanho de partícula varia entre 30nm e 45nm, utilizando sais como fonte de cromo. Outras técnicas serão utilizadas para complementar a caracterização, como MEV, BET, TEM.*

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

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas a nanotecnologia tem se tornado o grande foco de pesquisadores no intuito de descobrir novos materiais ou mesmo melhorar as propriedades de outros já existentes. Aliado a esse estudo, as inúmeras aplicações do Cr_2O_3 são devido ao fato de ser um importante material refratário devido ao alto ponto de fusão e ebulição, 2330°C e 3000°C, respectivamente (Patnaik, 2003).

Além de resistência ao desgaste (Kitsunai et al., 1991) e proteção térmica o Cr_2O_3 possui ainda uma grande variedade de aplicações dependendo do tamanho das nanopartículas. Pós com partículas de aproximadamente 200nm são preferidas para fabricação de pigmentos verdes (Balachandran et al., 1995), pois além da facilidade de uso possui alto poder de cobertura e baixa absorção de óleo. Partículas com tamanho menor que 50nm podem ser usadas como corantes transparentes. Estudos mais recentes mostram que o Cr_2O_3 também pode ser usado em reações catalíticas de CO (El-Shobaky et al, 1999), H_2S (Uhm et al, 1999), oxidação de SO_2 , catalisador de inúmeros produtos oriundos da indústria do petróleo (York et al., 1999).

O método utilizado nesse trabalho, sol-gel protéico, tem se mostrado uma alternativa eficiente e de baixo custo. Da idéia de usar água de coco (Macedo, 2002) como um precursor para obter um óxido metálico, utilizamos gelatina comercial tendo em vista que a composição desses dois precursores é formada de proteína. Seguindo esse mesmo procedimento, nanopartículas de Cr_2O_3 (usando sulfatos) (Medeiros et al., 2004), Fe_2O_3 (Menezes, 2003), NiO (Maia, 2005; Maia et al., 2006), NiAl_2O_4 (Souza, 2005) foram obtidas por gelatina com um tamanho de partícula que variaram de 10 a 100nm.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Preparação das amostras

Foram preparadas duas séries de amostras. Para cada série foram mantidas fixas as concentrações e o tempo de calcinação, variando a temperatura. Na primeira série, o sal de cloreto ($\text{CrCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, SIGMA 98%) e gelatina comercial foram dissolvidos em água destilada, agitados constantemente à temperatura ambiente, seguindo a proporção em massa de 1:2, respectivamente. As temperaturas de calcinação trabalhadas foram de 300°C até 500°C, variando de 50°C.

Na segunda série, utilizando o cloreto de cromo, as amostras foram preparadas da mesma forma descrita anteriormente diferenciada apenas pela introdução de hidróxido de sódio (NaOH), as temperaturas de calcinação foram de 300°C até 500°C, variando de 50°C.

Todas as amostras foram secas na temperatura de 85°C por aproximadamente dois dias. A solução seca apresentou aparência de resina e foi aquecida até uma temperatura de calcinação permanecendo por 30min. Após a calcinação, os produtos finais foram lavados com peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , Synth 29%), aproximadamente 20ml, para completa retirada de matéria orgânica e, em seguida, água destilada para eliminar fases cristalinas indesejáveis, que são formadas essencialmente por sais.

2.2. XRPD

Para as medidas de difração de raios-x as amostras foram maceradas e depositadas em um substrato de silício (zero background) utilizando uma pequena quantidade de pasta de silicone. Os padrões de difração foram obtidos em um difratômetro para amostras policristalinas da marca Rigaku com radiação angular de Cu proveniente de tubo operado a 40KV/25mA num intervalo de 20 a 80°, com uma velocidade de 0,25°/min em modo contínuo. Refinamento Rietveld (Rietveld, 1967) foi aplicado em todos os padrões de difração. A largura a meia altura dos picos de difração (FWHM) foi utilizado para o cálculo do tamanho de partícula. A análise do tamanho de partícula, L, foi feito nas amostras cristalinas usando a equação de Scherrer (Azároff, 1968),

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

onde k (escolhemos $k=1$) é o coeficiente de forma do ponto da rede recíproca, λ é o comprimento de onda (1,540Å), β é a largura do pico á meia altura (FWHM) e θ é o ângulo de Bragg. O parâmetro β foi corrigido para a largura instrumental usando a seguinte equação:

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

onde β_{exp} é a largura experimental e β_{inst} é a largura instrumental extraída de uma amostra padrão de LaB₆ (SRM660 – National Institute of Standart Technology).

Para termos de comparação, utilizamos o gráfico de Williamson-Hall (Williamsom and Hall, 1953) é um método onde pode-se extrair parâmetros estruturais pelos coeficientes linear e angular, o tamanho de partícula e a microdeformação, respectivamente. Sua homogeneidade a partir das larguras angulares dos picos de difração representada pela seguinte equação:

$$\frac{\beta \cdot \cos \theta}{\lambda} = \frac{k}{D} + \frac{4\varepsilon}{\lambda} \sin \theta \quad (3)$$

onde: β é a largura a meia altura do pico de difração (FWHM); λ é o comprimento de onda dos raios-x; k é uma constante (de valor 1) que determina a forma do ponto da rede recíproca; D é o tamanho médio de partícula; ε é a microdeformação.

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 a 1000°C com taxa de aquecimento de 10°/min. Uma massa de 15 mg de solução líquida foi colocada em uma base de platina.

3. RESULTADOS

O estudo de decomposição dos materiais, através de TGA, foi feito com o intuito de definir quais as temperaturas que serão utilizadas na calcinação. Na Figura (1), nos mostra que a sua decomposição começando em torno de 300°C, portanto a formação do óxido inicia-se em torno de 350°C.

Na primeira série a formação do óxido começa a partir de 450°C, conforme mostra a Fig. (2a), com tamanho médio de 42nm. Entretanto, pelo gráfico de Williamsom-Hall da Fig. (2b), verifica-se que não houve uma homogeneidade no tamanho e na microdeformação. A média, não muito precisa, foi de 116nm e 0,123% para o tamanho de partícula e microdeformação, respectivamente.

Na segunda série as amostras foram preparadas com o intuito de diminuir o tamanho da partícula, para isso foi introduzido hidróxido de sódio (NaOH) na solução. Foi observado que o hidróxido de sódio reduz a temperatura de formação do óxido. Para a amostra calcinada a 350°C, observa-se o padrão de difração do óxido de Cr, como é mostrado na Fig. (3a). O gráfico da Fig. (3b) nos mostra que não há homogeneidade, interferindo no cálculo do tamanho médio da partícula e na microdeformação. Observamos que a amostra em particular ora apresenta inclinação negativa e ora positiva, mostrando que em algumas regiões há contração da rede cristalina e em outras expansão. Para um melhor resultado o gráfico deve ser feito para uma família de planos a fim de verificar a uniformidade no tamanho das partículas.

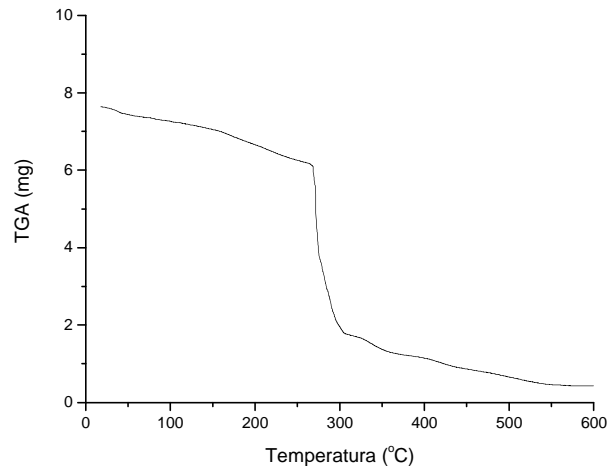


Figura 1. TGA para a amostra com sal de cloreto.

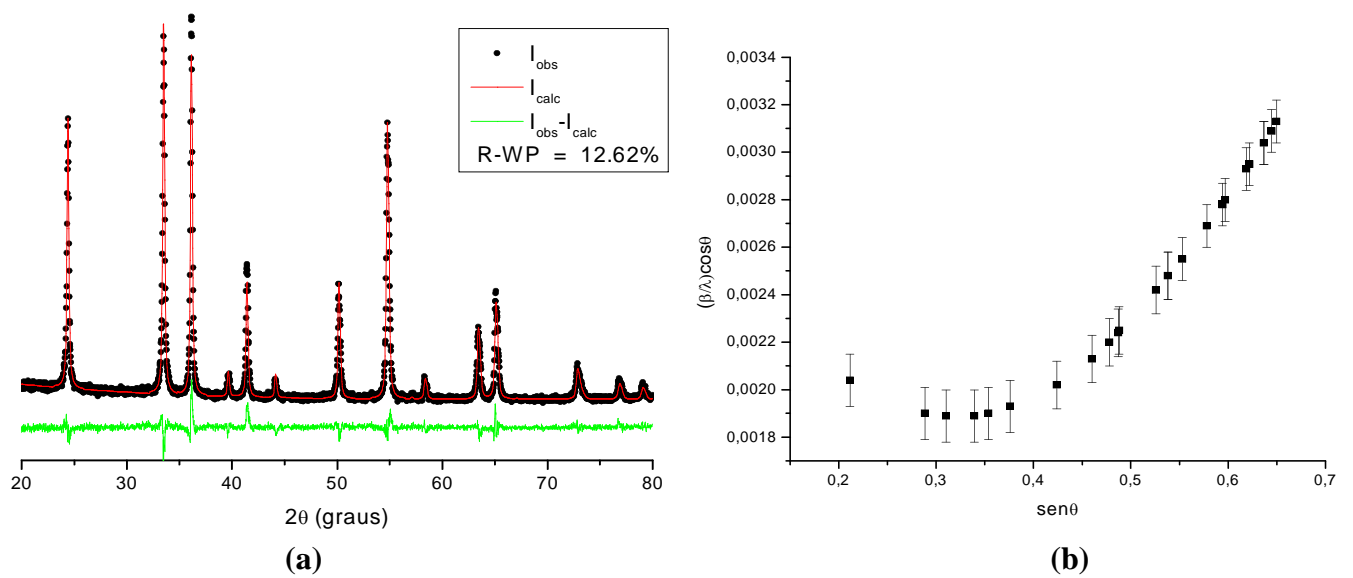


Figura 2. Refinamento de uma amostra preparada com cloreto de cromo e calcinada a 450°C (a) e o gráfico de Williamson-Hall (b).

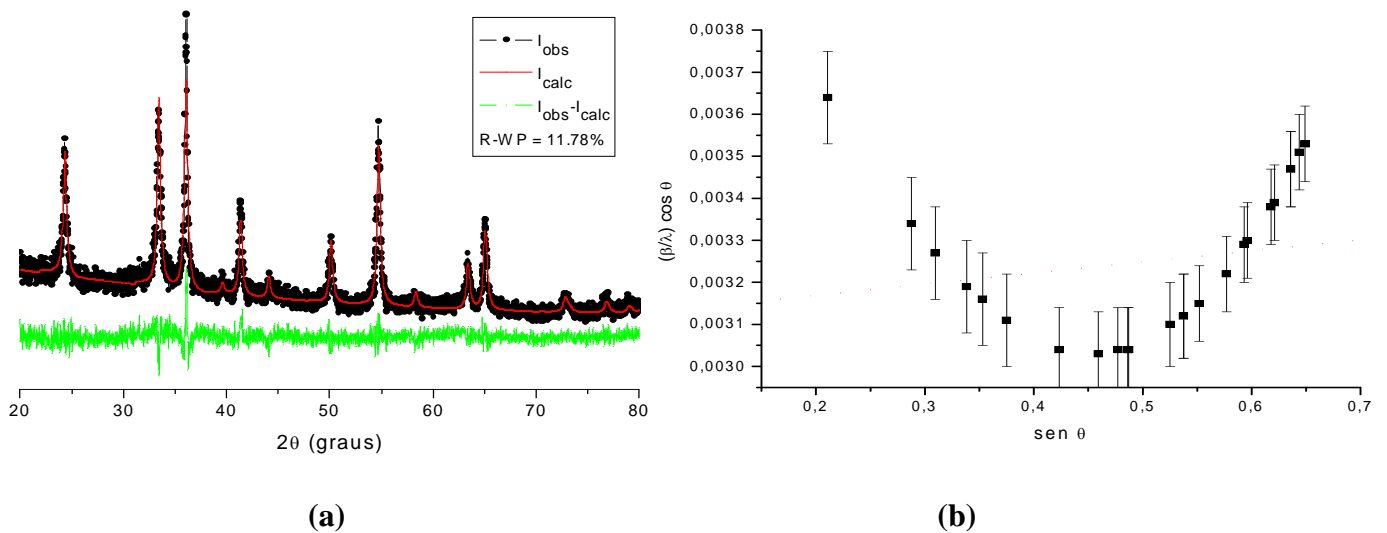


Figura 3. Refinamento de uma amostra preparada com cloreto de cromo e NaOH, calcinada a 350°C (a) e o gráfico de Williamson-Hall (b).

A tabela (1) mostra um resumo de tamanhos médios com cloreto de cromo em solução, comparando as amostras com e sem hidróxido de sódio (NaOH). Para as amostras sem NaOH, o início de formação se dá apenas a partir de 450°C. Para uma melhor comparação entre as amostras que utilizam NaOH e as que não utilizam estas devem ser calcinadas nas temperaturas de 550-700°C. Apesar do gasto excessivo de tempo na obtenção do óxido, a adição de NaOH mostrou-se satisfatória, pois houve uma diminuição na temperatura de formação. A amostra que apresentou o menor tamanho de partícula foi aquela calcinada a 450°C.

Tabela 1. Resumo dos tamanhos médios obtidos com o cloreto de cromo.

T(°C)	Tamanho médio (nm)			
	Sem NaOH		Com NaOH	
	Scherrer	Williamsom-Hall	Scherrer	Williamsom-Hall
300	-	-	-	-
350	-	-	31(2)	32(1)
400	-	-	36(5)	24(5)
450	42(1)	116(1)	26(1)	24(5)
500	52(1)	42(1)	38(3)	30(3)

Através desses resultados, podemos assegurar que o método utilizado é adequado e de baixo custo por trabalhar em baixas temperaturas. Além disso, a adição de NaOH mostrou-se eficiente tanto na obtenção a temperaturas menores quanto na redução do tamanho médio das partículas.

4. AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao CNPq, FUNCAP e CAPES pelo apoio financeiro.

5. REFERÊNCIAS

- Azároff, L.V., 1968, "Elements of X-ray Crystallography", McGraw-Hill Book Company.
- Balachandran, U.; Siegel, R.W.; Liao, Y.X. and Askew, T.R., 1995, "Synthesis, sintering, and magnetic properties of nanophase Cr₂O₃" Nanostruct. Mater., Vol. 5, pp. 505-512.
- El-Shobaky, H.G.; Ghozza, A.M.; El-Shobaky, G.A., Mohamed, G.M., 1999, "Physicochemical surface and catalytic properties of Cr₂O₃/Al₂O₃ system", Coloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 152, pp. 315-326.
- Kitsunai, H.; Hokkirigawa, K.; Tsumaki, N. and Kato, K., 1991, "Transitions of microscopic wear mechanism for Cr₂O₃ ceramic coatings during repeated sliding observed in a scanning electron microscope tribosystem" Wear, Vol. 151, n^o2, pp. 279-289.
- M. A. Macedo and J. M. Sasaki, 2002, "Processo de Fabricação de pós Nanoparticulados", PI 0203876-5/BR,.
- Maia, A.O.G., "Sinterização de nanopartículas de NiO por gelatina comestível", Dissertação de Mestrado, UFC-Fortaleza, CE (2005).
- Maia, A.O.G.; Meneses, C.T.; Menezes, A.S.; Flores, W.H.; Melo, D.M.A.; Sasaki, J.M., Aceito 2006, "Synthesis and X-ray structural characterization of NiO nanoparticles obtained through gelatin", Journal of Non-Crystalline Solids.

Medeiros, A.M.L., Miranda, M.A.R., Menezes, A.S., Jardim, P.M., Silva, L.R.D., Gouveia, S.T., Sasaki, J.M., 2004, "Synthesis and characterization of Cr₂O₃ nanoparticles obtained by gelatin", Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials, Vol. 20-21, pp. 399-406.

Menezes, A.S.; Miranda, M.A.R.; Remédios, C.M.R.; Sasaki, J.M.; Da Silva, L.R.D.; Góes, J.C. and Jardim, P. M., 2003, "Sinterização de partículas de α-Fe₂O₃ por gelatina comestível", Submetido ao J. Colloid and Interface Science.

Patnaik, P., 2003, "Handbook of inorganic chemicals", MGH.

Rietveld, H.M., 1967, "Line profile of neutron powder-diffraction peaks for structure Refinement", Acta Crystallographica, 22, 151.

Souza N.A., 2005, "Sinterização de nanopartículas de NiAl₂O₄ por gelatina comestível", Dissertação de Mestrado, UFC-Fortaleza, CE.

Uhm, J.H.; Shin, M.Y.; Zhidong, J. and Chung, J.S., 1999, "Selective Oxidation of H₂S to Elemental Sulfur over Chromium Oxide Catalysts", Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 22, pp. 293-303.

Williamsom, G.K., Hall, W.H., 1953, "X-ray line broadening from fided aluminium and wolfram", Acta Metallurgica, 1, 22-31.

York, S.C.; Abee, M.W. and Cox, D.F., 1999, "α-Cr₂O₃ (1012): surface characterization and oxygen adsorption", Surface Science, Vol. 437, pp. 386-396.

5. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho. Distribuição de cópias inalteradas é permitida desde que citada como fonte.

SYNTHESIS OF CHROMIUM OXIDE NANOPARTICLES (Cr₂O₃) BY SOL-GEL PROTEIC PROCESS

Angela Maria de Lemos Medeiros¹

Erandir Brasil da Silva²

Wladimir Hernandes Flores²

José Marcos Sasaki²

ang_lemos@hotmail.com

erandirbrasildasilva@yahoo.com.br

whflores@fisica.ufc.br

sasaki@fisica.ufc.br

¹ Department of Metallurgical Engineering and Materials, Federal University of Ceara, Campus do Pici, CP 12144, 60455-760, Fortaleza - Ceará, Brazil

² Department of Physics, Federal University of Ceara, Campus do Pici, CP 6030, 60455-760, Fortaleza - Ceará, Brazil

Abstract. *A first motivation for the development of materials in the nanometric scale is associated to the possibility that a larger number of them comes to be gathered in devices of very small dimensions, increasing miniaturization and capacity for processing information. This research reside in the fact that new and uncommon physical and chemical properties, absent in the same material in macro and microscopic size, are observed in this new scale. The subject of this study is obtaining chromium oxide nanoparticles (Cr₂O₃) by sol-gel proteic process using commercial gelatin as an organic precursor. This process appears as a new alternative for the synthesis of oxides for great applications with high*

efficiency and low cost. The interest in that material is due to the several applications such as green pigments, coverings of materials for thermal protection and mainly as catalyst of countless products originating from of the industry of the petroleum, among others. Results using the X-Ray Diffraction technique and structure refinement by Rietveld method in several samples prepared in different temperatures show that the particle size varies between 30nm and 45nm, using salts as source of chrome. Other techniques will be used to complete the characterization: MEV, BET and TEM.

Keywords: *chromium oxide, nanoparticles, characterization.*