

## OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE QUARTZO

E. A. Schenkel<sup>1</sup>, M. F. M. Santos<sup>1</sup>, E. Fujiwara<sup>1,2</sup>, C. K. Suzuki<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Materiais e Dispositivos Fotônicos, Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp.

<sup>2</sup>Departamento de Sistemas Integrados, Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp.

\*Laboratório de Materiais e Dispositivos Fotônicos, DEMA/FEM/Unicamp, R. Mendeleiev 200, 13083-970, Campinas, SP, Brasil. E-mail: egont@fem.unicamp.br.

### RESUMO

*Nanocristais de quartzo são materiais obtidos por processamento mecânico do pó de quartzo (moagem) ou por rota química (síntese hidrotermal), apresentando grande importância tanto para estudos em mineralogia como de aplicação tecnológica, como fabricação de atuadores e mecanismos em escala reduzida ou mesmo dispositivos ópticos nanoestruturados. Neste trabalho foram obtidos nanocristais de quartzo a partir do processo de moagem a úmido e separação de partículas por decantação. Após processamento, foram realizadas caracterizações por MEV e difração de raios-x, sendo aplicado o refinamento de Rietveld no difratograma obtido. Foi verificado que as partículas obtidas possuíam um diâmetro médio inferior a 60 nm e parâmetros de rede típicos, sendo que a dimensão e morfologia observadas por MEV corroboram com os resultados obtidos pelo refinamento de Rietveld.*

Palavras-chave: Nanocristais de quartzo, Moagem a úmido, Microscopia eletrônica de varredura, Difração de raios-X, Refinamento de Rietveld.

## INTRODUÇÃO

O quartzo natural é um dos minerais mais abundantes presentes na crosta terrestre<sup>(1, 2)</sup>. A forma mais comum, o quartzo- $\alpha$ <sup>(1, 2)</sup>, é a forma cristalina do dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) com estrutura romboédrica-trapezoidal, com parâmetros de rede  $a=b=4,91 \text{ \AA}$  e  $c=5,41 \text{ \AA}$ <sup>(1)</sup>. Esse material apresenta importância em diversas áreas, como geologia, física, engenharia<sup>(1, 2)</sup>, etc.

Nanocristais de quartzo são materiais de origem geralmente sintética, obtidos a partir de síntese hidrotermal por rota química, ou eventualmente obtidos mecanicamente através da moagem de quartzo<sup>(3)</sup>. Esses materiais costumam apresentar propriedades similares ao do quartzo- $\alpha$ , com dimensões preferencialmente inferiores a  $100\text{nm}$ <sup>(3)</sup>.

A obtenção de cristais de quartzo em escala nanométrica é de grande interesse científico e tecnológico. Estudando detalhadamente o comportamento dos nanocristais de quartzo, é possível obter informações sobre mecanismos de amorfização do  $\text{SiO}_2$  ou então dos mecanismos de transição das fases  $\alpha$ - $\beta$ <sup>(3-5)</sup>. Além disso, tais materiais têm especial importância tecnológica, como fabricação de mecanismos e atuadores em escala reduzida<sup>(3)</sup>, fabricação de vidros especiais e dispositivos nanoestruturados, entre outras possibilidades.

Neste trabalho, é proposta a obtenção de nanocristais exclusivamente por processamento mecânico de lascas naturais de quartzo- $\alpha$  através de moagem a úmido e separação granulométrica por decantação. Com o objetivo de mensurar as partículas e verificar suas propriedades estruturais, foram feitas análises por difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O difratograma obtido foi submetido ao Refinamento de Rietveld<sup>(6)</sup>, fornecendo dados importantes como parâmetros de rede e tamanho médio dos cristais. A análise por MEV forneceu dados complementares, como a distribuição dos tamanhos das partículas e sua morfologia. Dessa forma, é possível verificar a viabilidade da utilização do processo de moagem como forma simples de se obter o material em escala nanométrica sem recorrer a rotas químicas.

A grande vantagem em se utilizar a moagem a úmido é a simplicidade do processo, que não exige um rigoroso controle na obtenção dos nanocristais, diferentemente da rota química, onde cada etapa do processo deve ser

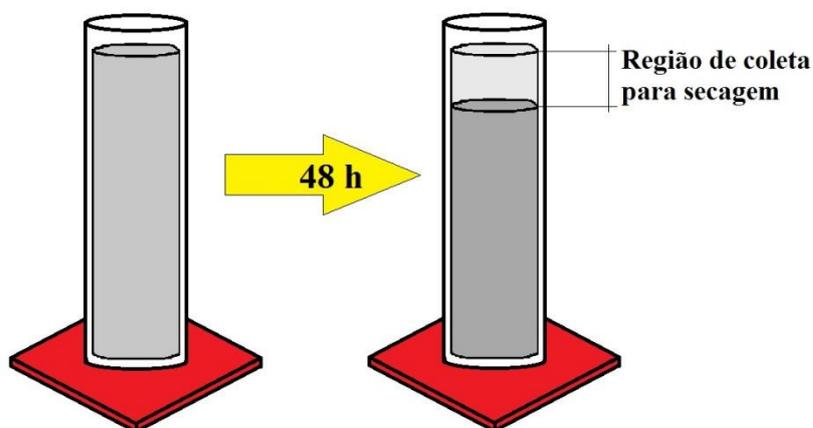
rigorosamente controlada (caso contrário, não há o crescimento dos nanocristais).

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Obtenção de nanocristais de quartzo

Inicialmente foram selecionadas lascas de quartzo natural provenientes de uma mina situada na cidade de Soledade-PB. Essas lascas foram trituradas pelo processo de moagem a úmido, que consiste na redução de tamanho das lascas até a formação de pó, utilizando um moinho de bolas rotativas<sup>(7)</sup>, com adição de água destilada, até que o conteúdo se torne uma massa homogênea. Neste trabalho, a etapa de moagem foi conduzida através de bateladas com duração de 48 h.

Após a moagem, a massa obtida foi misturada com de água destilada, e colocada em uma bureta com capacidade de 1000 mL, de maneira a preencher sua capacidade máxima. Após 48 h, observou-se que a mistura foi separada em duas fases, uma mais opaca situada no inferior da bureta e outra mais transparente situada na parte superior, como apresentado esquematicamente na Fig. 1, resultado da decantação do pó de quartzo. A fase transparente foi extraída da bureta e armazenada em um Becker. Com o auxílio de uma base térmica, a água contida no Becker foi evaporada, permanecendo apenas um fino pó branco.



**Fig. 1** - Desenho esquemático do processo de decantação. Região transparente (fase superior) é utilizada na obtenção dos nanocristais.

## Caracterização por Difração de Raios-X

Com o pó obtido a partir do processo de decantação e secagem da fase transparente, foi preparada uma amostra para caracterização em difratômetro de raios-X Rigaku, modelo DMAX 2200, equipado com tubo de cobre “fine focus” ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ), submetido a uma tensão de 40 kV e corrente de 20 mA. Com esse equipamento, foi obtido um difratograma da amostra no intervalo de  $15^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ , passo de  $0,004^\circ$  e tempo de exposição aos raios-X de 2,5 s por passo.

O difratograma foi analisado aplicando o Refinamento de Rietveld<sup>(6, 8)</sup>, que consiste no ajuste do difratograma teórico de uma estrutura cristalina a partir de dados cristalográficos ao difratograma experimental. A justaposição entre os difratogramas teórico e experimental, minimizados pela diferença das somas dos quadrados, resulta em um fator de escala que, juntamente com outros parâmetros de refinamento, possibilita uma análise detalhada da amostra a ser estudada, obtendo assim os valores do parâmetro de rede, tamanho médio das partículas, entre outros<sup>(6)</sup>. A avaliação do refinamento é feita analisando os índices  $R_{wp}$  (fator R ponderado) e  $R_{exp}$  (fator R esperado). Se a razão entre eles  $S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$  for próxima a 1,0, significa que foi feito um bom ajuste<sup>(6)</sup>. Para o refinamento de Rietveld, foi utilizado o Software MAUD<sup>(9, 10)</sup>.

A partir do ajuste de uma função tipo pseudo-Voigt<sup>(6, 11)</sup> ao pico principal do difratograma, foram obtidos os parâmetros necessários para calcular o tamanho médio das partículas a partir da fórmula de Scherrer<sup>(12)</sup> (Eq. 1), onde  $t$  é o tamanho médio das partículas,  $B$  a largura a meia altura e  $\theta$  o valor ângulo do pico principal. O valor calculado por esse método foi comparado ao obtido no Refinamento de Rietveld. Esse ajuste foi realizado utilizando o software Origin, da OriginLabs.

$$t = \frac{\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

## Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura

Com o objetivo de analisar a morfologia do material, foram obtidas imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio ZEISS, modelo EVO MA 15, equipado com canhão termoiônico de hexaboreto de lantânio (LaB<sub>6</sub>). A amostra foi preparada depositando em um porta amostra aproximadamente 1 mL da mistura da fase transparente obtida no processo de decantação. Com auxílio de uma base térmica, a água da mistura foi evaporada, permanecendo apenas uma fina camada de pó branco na superfície do porta-amostra. Após esse procedimento, foi depositado na superfície desse pó um filme fino de ouro utilizando a técnica de “sputtering”. Essa metalização é necessária em amostras não condutoras para que sejam gerados sinais para a formação de imagem em microscopia eletrônica<sup>(13, 14)</sup>.

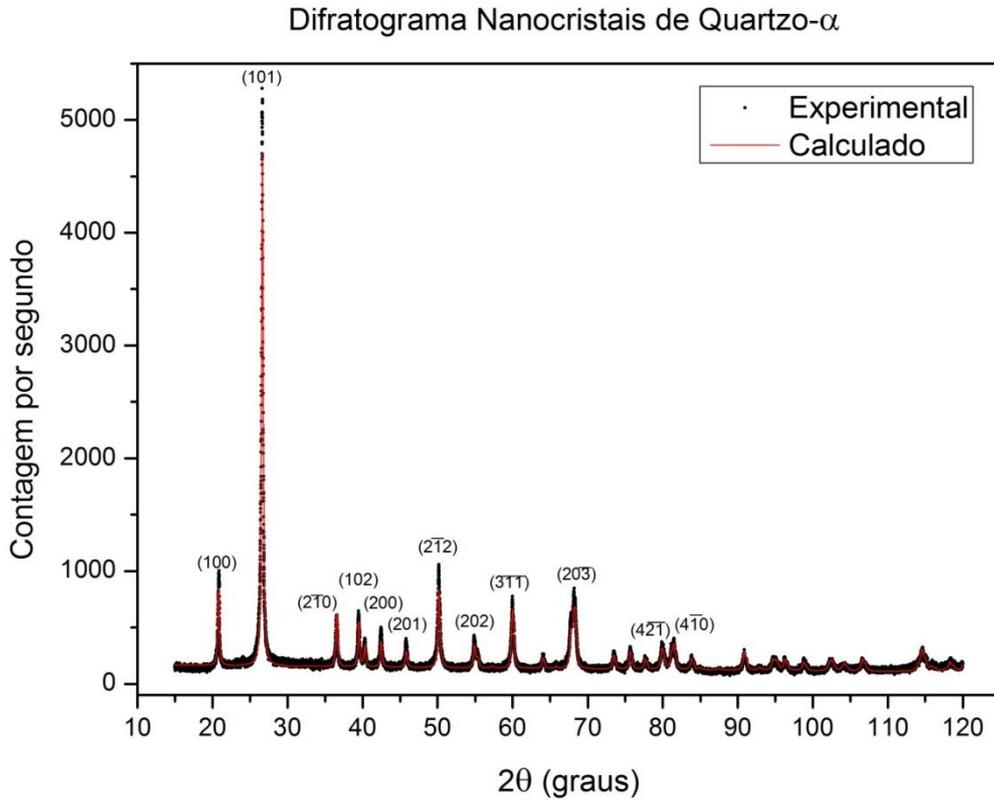
Após esse procedimento, foram obtidas imagens com feixe de elétrons de 20 kV e magnificação de  $\times 50.000$  utilizando sinais de elétrons secundários. As imagens foram analisadas com auxílio do software ImageJ<sup>(15)</sup>. Utilizando a função de escala, foi possível medir diretamente da imagem uma série de partículas, de maneira a ser possível construir, com auxílio do software Origin, um histograma da distribuição do tamanho de partículas e comparar com os resultados obtidos a partir do difratograma de raios-X.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

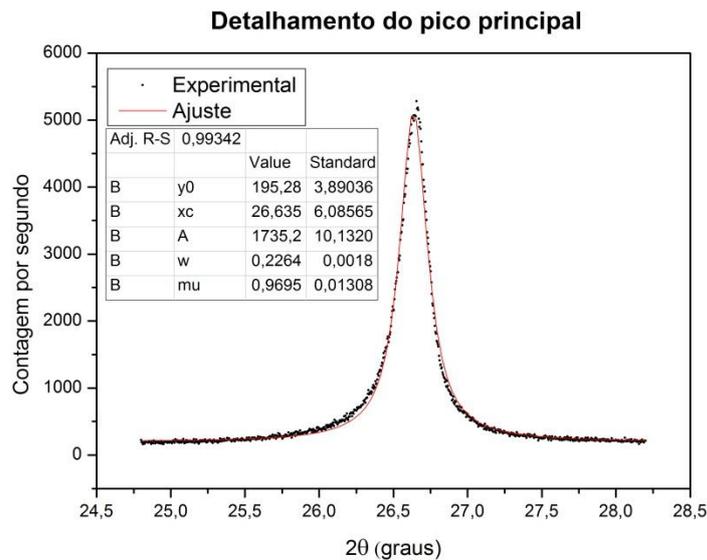
É apresentado na Fig. 1 o difratograma do pó obtido a partir da secagem da fase transparente recolhida na bureta. De maneira geral, é um difratograma típico de quartzo- $\alpha$ <sup>(16)</sup>. Os pontos correspondem à medida obtida experimentalmente, enquanto que a linha cheia é a curva calculada pelo Refinamento de Rietveld. É possível notar um alargamento dos picos, que é esperado quando se trata de partículas de tamanho reduzido<sup>(12)</sup>.

Com a análise processada no software MAUD, foi obtida a curva calculada, com os valores de  $S=1,452$ ,  $R_{wp}=10,51\%$ ,  $R_{exp}=7,24\%$ , que podem ser considerados adequados. Para a amostra, foram obtidos os parâmetros de rede  $a=b=4,914 \text{ \AA}$  e  $c=5,405 \text{ \AA}$ , valores muito próximos dos parâmetros de rede encontrados na literatura para quartzo- $\alpha$ <sup>(1, 16)</sup>. O tamanho médio das partículas obtidos pelo refinamento de Rietveld foi de  $(57\pm 1)\text{nm}$ .

É apresentado na Fig. 3 o detalhamento do pico principal (101), com o ajuste de uma função tipo pseudo-Voigt. Utilizando a Eq.1, foi calculado o tamanho médio das partículas, que é igual a  $(40,2 \pm 0,3)$ nm.

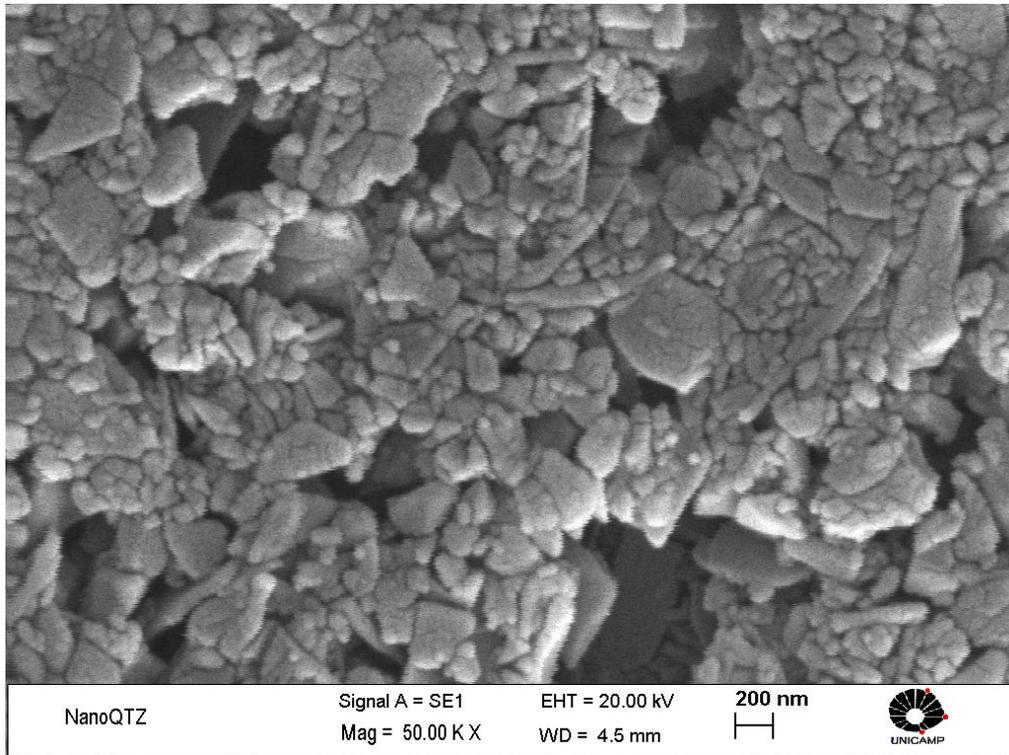


**Fig. 2** – Resultado da análise por difração de raios-X. Os pontos representam os dados experimentais e a linha cheia, em vermelho, o difratograma calculado com Refinamento de Rietveld.

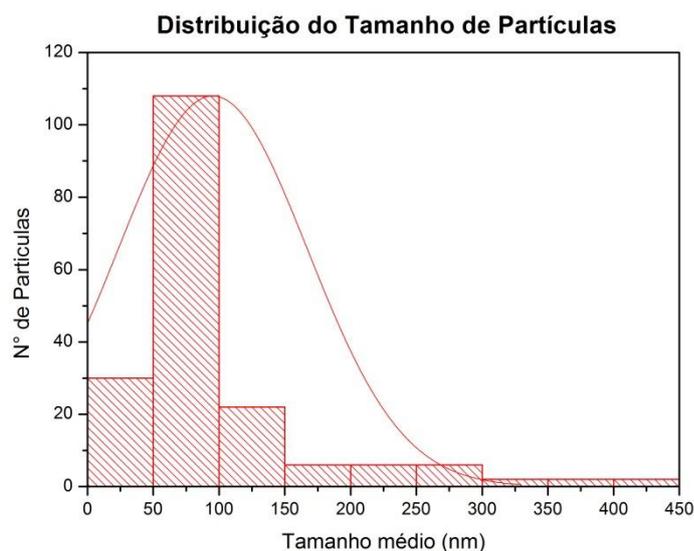


**Fig. 3** - Detalhamento do pico principal. Os pontos são os dados obtidos experimentalmente, enquanto a linha vermelha é o ajuste de uma curva tipo Pseudo-Voigt. O parâmetro “xc” é o valor do pico principal (em  $2\theta$ ) e “w” é a largura a meia altura.

É apresentada na Fig. 4 uma imagem representativa obtida por MEV. É observado que as partículas possuem geometrias bastante variadas, algumas com formato acicular, outras com formas e tamanhos irregulares. É apresentado na Fig. 5 o histograma da distribuição dos tamanhos, avaliado com o software ImageJ.



**Fig. 4** - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura. Magnificação de  $\times 50.000$ . Imagens obtidas por elétrons secundários.



**Fig. 5** - Histograma da distribuição de tamanho das partículas, resultado da análise da Fig. 4.

É observada no histograma uma concentração de partículas com tamanho entre 50 e 100 nm. De fato, o tamanho médio calculado é igual a 95nm, com desvio padrão de 72 nm.

A discrepância com relação às dimensões calculadas pela análise de MEV e por difração de raio-X pode ser justificada por diversos fatores. Primeiramente, na fórmula de Scherrer, é assumido que as partículas tenham uma geometria uniforme. Para os casos de partículas esféricas, há um fator de 0,9 que multiplica o resultado da Eq. 1<sup>(12)</sup>. No refinamento de Rietveld, que efetua o cálculo do tamanho das partículas levando em conta toda a extensão do difratograma, é possível incluir modelos mais sofisticados para o cálculo de tamanhos de partículas, refinando ainda mais o resultado<sup>(17)</sup>. Em ambos os casos, o resultado obtido sempre será um tamanho médio das partículas da amostra.

Por outro lado, as imagens de MEV foram obtidas no limite de resolução do microscópio, considerando o tipo da amostra estudada. É possível verificar na Fig. 4 que algumas regiões onde a imagem parece “serrilhada”, resultado do carregamento das partículas pelo feixe de elétrons ou então fruto de vibrações mecânicas. Esse efeito pode distorcer o tamanho real das partículas medidas. Além disso, o microscópio pode ter integrado o sinal gerado, de maneira que algumas partículas, a princípio grandes, são na realidade “clusters” de partículas menores. Para verificar essa hipótese, seria necessária a obtenção de imagens através de microscopia eletrônica de transmissão ou então microscopia eletrônica de varredura com microscópio equipado com canhão de emissão por campo (Field-Emission Gun).

Em todo caso, se for considerado o desvio padrão, os resultados obtidos por difração de raios-X e MEV são concordantes. A Tabela I resume os resultados obtidos.

**Tabela I** – Tamanho de partícula obtido pelas diferentes metodologias.

<b>Metodologia</b>	<b>Rietveld (DRX)</b>	<b>Scherrer (DRX)</b>	<b>MEV</b>
<b>Tamanho de partícula:</b>	57 nm	40,2 nm	97 nm
<b>Desvio:</b>	2 nm	0,3 nm	72 nm
<b>Faixa de tamanho:</b>	55 a 59 nm	39,9 a 40,5 nm	25 a 169 nm

## CONCLUSÃO

A partir do processo de moagem a úmido e decantação, foram obtidas partículas de quartzo- $\alpha$  natural em escala nanométrica com estrutura cristalina e parâmetros de rede praticamente inalterados. Através do Refinamento de Rietveld, e pelo cálculo do tamanho das partículas utilizando a fórmula de Scherrer, foi constatado um tamanho médio menor que 60 nm. Na análise por MEV, foi verificado que as partículas não apresentam tamanhos uniformes, com partículas que variam entre ~30 nm e ~450 nm, com tamanho médio de 95nm. Porém, por estar operando no limite de resolução para a amostra estudada, o microscópio pode ter integrado o sinal, de maneira a apresentar clusters de partículas pequenas como sendo apenas uma de tamanho grande. Desenvolvimentos futuros acerca deste trabalho incluem a melhoria no processo de decantação, visando obter partículas de tamanhos uniformes, aprimoramento no Refinamento de Rietveld, utilizando modelos mais sofisticados no que diz respeito ao cálculo do tamanho médio de partículas e análise de microscopia eletrônica de varredura com microscópio equipado com canhão de emissão por campo (Field-Emission Gun) e/ou microscópio eletrônico de transmissão.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Sr. Claudio R. Silveira pelo suporte na preparação de amostras e à Sra. Claudenete V. Leal pelas imagens de MEV, como também ao CNPq, CAPES e FAPESP pelo apoio financeiro. E. A. S. agradece a bolsa do CNPq.

## REFERÊNCIAS

1. GÖTZE, J., Chemistry, textures and physical properties of quartz-geological interpretation and technical application. Mineral. Mag., v.73, n.4, p.645-671, 2009

2. GUZZO, P. L., Quartzo. Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações, AB Luz e FF Lins,(editores), CETEM/MCT, Rio de Janeiro, p. 681-721, 2008.
3. BERTONE, J. F., et al., Hydrothermal Synthesis of Quartz Nanocrystals. Nano Letters, v. 3, n. 5, p. 655-659, 2003/05/01 2003. ISSN 1530-6984. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/nl025854r> >.
4. MCKNIGHT, R.E.A, et. al., Grain size dependence of elastic anomalies accompanying the  $\alpha$ - $\beta$  phase transition in polycrystalline quartz. Journal of Physics: Condensed Matter, v. 20, n. 7, p. 075229, 2008. ISSN 0953-8984.
5. RIOS, S.; SALJE, E. K. H.; REDFERN, S. A. T., Nanoquartz vs. macroquartz: a study of the  $\alpha \leftrightarrow \beta$  phase transition. The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems, v. 20, n. 1, p. 75-83, 2001/03/01 2001. ISSN 1434-6028. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s100510170286> >.
6. YOUNG, R. A., The Rietveld Method. Berlin, Alemanha: Wiley-VCH, 1995.
7. TORIKAI, D., Estudos experimentais de um processo de moagem de lascas de quartzo em moinho de bolas rotativo a seco e as características de fusão em quartz glass. 1990. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, Campinas-SP.
8. RIETVELD, H., A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. Journal of Applied Crystallography, v. 2, n. 2, p. 65-71, 1969. ISSN 0021-8898. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889869006558> >.
9. LUTTEROTTI, L., Maud: a Rietveld analysis program designed for the internet and experiment integration. Acta Crystallogr, v. 56, p. s54-s154, 2000.

10. LUTTEROTTI, L., MATTHIES, S., WENK, H. -R. MAUD (Material Analysis Using Diffraction): a user friendly Java program for Rietveld Texture Analysis and more. 1999.
11. KADUK, J. A.; REID, J., Typical values of Rietveld instrument profile coefficients. Powder Diffraction, v. 26, n. 01, p. 88-93, 2011.
12. CULLITY, B. D.; STOCK, S. R., Elements of X-ray Diffraction. Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, 2001.
13. REIMER, L. Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis. Measurement Science and Technology, v. 11, n. 12, p. 1826, 2000. ISSN 0957-0233.
14. GOLDSTEIN, J., et al., Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. Springer, 2003. ISBN 0306472929.
15. RASBAND, W. S., ImageJ: Image processing and analysis in Java. Astrophysics Source Code Library, v. 1, p. 06013, 2012.
16. POPA, N., The (hkl) Dependence of Diffraction-Line Broadening Caused by Strain and Size for all Laue Groups in Rietveld Refinement. Journal of Applied Crystallography, v. 31, n. 2, p. 176-180, 04/01 1998. ISSN 0021-8898. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889897009795> >.

## **PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF QUARTZ NANOCRSTALS**

### **ABSTRACT**

Quartz nanocrystals are materials obtained by mechanical processing of quartz powder (grinding) or by chemical route (hydrothermal synthesis), high relevance for scientific studies and technological applications, such as the fabrication of reduced scale actuators and mechanisms, or the fabrication of nanostructured optical devices. In this work quartz nanocrystals were obtained by wet grinding and separation of particles by sedimentation process. Characterizations were carried out by SEM and x -ray diffraction, and the Rietveld refinement was applied in the obtained diffractogram. It was obtained particles with diameter  $\leq$  60 nm and typical lattice parameters. The size and morphology observed by SEM confirms the results of the Rietveld refinement .

Keywords: Quartz Nanocrystals , Wet Grinding , Scanning electron microscopy , X- ray diffraction , Rietveld refinement .