



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

RINALDO MENDES SILVA

**SÍNTESE SOL-GEL PROTÉICA E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE Ni/NiO
COM ESTRUTURA CORE-SHELL**

TRABALHO FINAL DE CURSO

João Pessoa – PB
2021

RINALDO MENDES SILVA

**SÍNTESE SOL-GEL PROTÉICA E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE Ni/NiO
COM ESTRUTURA CORE-SHELL**

Trabalho Final de Curso apresentado à Coordenação do Curso de Engenharia Química, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências requeridas para aprovação na disciplina Trabalho Final de Curso (TFC) e para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.^a Dra. Andrea Lopes de Oliveira Ferreira
Co-orientador: Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo

João Pessoa – PB
2021

RINALDO MENDES SILVA

**SÍNTESE SOL-GEL PROTÉICA E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE Ni/NiO
COM ESTRUTURA CORE-SHELL**

Trabalho Final de Curso apresentado à
Coordenação do Curso de Engenharia
Química da Universidade Federal da
Paraíba como requisito parcial para
obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química.

APROVADO EM: 02/12/2021

Andrea L.O. Ferreira
Prof.^a Dra. Andrea Lopes de Oliveira Ferreira
(Orientadora - UFPB)

Daniel Araújo de Macedo
Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo
(Co-orientador - UFPB)

Pricila de Souza Araújo
Pricila de Souza Araújo
(Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - UFPB)

Mirelle Dayanne Freire de Lima
Mirelle Dayanne Freire de Lima
(Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - UFPB)

**Catalogação na publicação
Seção de Catalogação e Classificação**

S586s Silva, Rinaldo Mendes.

SÍNTSE SOL-GEL PROTÉICA E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE
Ni/NiO COM ESTRUTURA CORE-SHELL / Rinaldo Mendes Silva.
- João Pessoa, 2021.

40 f. : il.

Orientação: Andrea Lopes de Oliveira Ferreira.
Coorientação: Daniel Araújo de Macedo.
TCC (Graduação) - UFPB/CT.

1. Ni/NiO. Sol-Gel Protéico. Gelatina. Core-Shell. 2.
Propriedades Magnéticas. I. Ferreira, Andrea Lopes de
Oliveira. II. Macedo, Daniel Araújo de. III. Título.

UFPB/BS/CT

CDU 66.01(043.2)

“Cantai ao Senhor em toda a terra; anunciai de dia em dia a sua salvação. Contai entre as nações a sua glória, entre todos os povos as suas maravilhas. Porque grande é o Senhor, e mui digno de ser louvado, e mais tremendo é do que todos os deuses. Porque todos os deuses das nações são vaidades; porém o Senhor fez os céus. Majestade e esplendor há diante dele, força e alegria, no seu lugar. Dai ao Senhor, ó famílias das nações, dai ao Senhor glória e força. Dai ao Senhor a glória de seu nome; trazei presentes e vinde perante ele; adorai ao Senhor na beleza da sua santidade. Trema perante ele, trema toda a terra; pois o mundo se firmará, para que se não abale. Alegrem-se os céus, e regozije-se a terra; e diga-se entre as nações: O Senhor reina.”

AGRADECIMENTOS

A Deus, o Criador, que me deu o fôlego de vida, saúde e forças e ainda a oportunidade de ingressar e concluir uma graduação em uma Universidade Federal.

Aos meus pais e meus irmãos que, mesmo com dificuldades, sempre me deram forças, apoio e guarda, investindo em meu futuro profissional e acreditando na minha capacidade. São eles a minha motivação a perseverar e não desistir.

À Prof.^a Albanira Lucena, professora do ensino fundamental, que foi a primeira pessoa a investir em mim e se dedicou muito para que eu pudesse descobrir novos horizontes, ingressar no ensino técnico e consequentemente na graduação.

À UFPB por todo suporte à minha carreira acadêmica.

Ao ministério estudantil Chi Alpha Paraíba, que desde o início de vínculo com a UFPB me acolheu e foi um guia para me orientar nos caminhos da Universidade, auxiliando a estar em todo o momento conectado com Deus e com a comunidade universitária. No Chi Alpha fiz amigos ímpares com os quais convivi e conheci um pouco da felicidade da vida com Deus e os levarei até a eternidade. Alguns deles: Jesiel, Edgar, Daniel, Gyordano, Aynara, Silas, Smith, Artur, Mirelle, Darlisson, Alexandre, Thiago, Claudiomar, Rodrigo, Maiully, Maially, Débora, Jurandir, Mirela, William, Vinícius, Caline, Amália, Andressa, Nathanael, Rayane, Kananda, Vinicius, Jonas, Fátima, Natanael, Taíse, Romário, Lindolfo, Juliane, Giglyene e tantos outros que sei que esqueci de mencionar, mas que tomariam todo espaço dos agradecimentos.

À minha orientadora Prof.^a Andrea Lopes de Oliveira Ferreira, que foi uma ótima professora desde a primeira disciplina ministrada na instituição (Fermentação), se tornou uma preciosa amiga quando em um certo momento de desistência da graduação foi a única pessoa a me resgatar, a insistir e acreditar em mim e que com muito desvelo se disponibilizou a me orientar neste trabalho final de curso.

Ao Prof. Daniel Araújo de Macedo, que foi meu co-orientador neste trabalho, mas que é meu orientador em projetos de pesquisa desde 2015. Com ele pude descobrir e ingressar no ambiente científico, ser desafiado a inovar e a desenvolver minhas habilidades como pesquisador na iniciação científica. Com ele pude conhecer o ambiente de divulgação científica, o universo da criação de patente de invenção e outras atividades que a ciência nos oferece. Além de ser meu orientador

em diversos projetos é um instrumento de motivação, me inspirando a crescer e desenvolver minhas habilidades e talentos e a ser um pesquisador ou, se Deus permitir, um professor melhor para as futuras gerações.

Aos professores Genaro, Flávio, Sharline, Josi, Melânia, Leopoldo, Karla, Nagel, Vívian, Giovanilton, Alfredo (*In Memoriam*), Arioston, Kinut, Fernando, Afrânio, Ricardo, Tereza, Gabriela, Geraldo, Shirley, Aurélia, Flávia e Marta por todos os valiosos e exclusivos exemplos do pela vocação e com a vida.

Aos amigos de laboratório que compartilharam comigo momentos, conhecimentos, experimentos, alegrias, tristezas, vitórias e conquistas depois de muitas tentativas: Klivia, Erik, Thayse, Glageane, Fábio, Vinicius, Rafael, Luciena, Jakeline, Allan, Gabriela e Anderson.

Aos amigos da graduação que comigo enfrentaram batalhas e momentos inesquecíveis. Me ajudaram a ser mais humano ao enfrentar as batalhas da vida e serão eternos em minha história e memória: Pricila, Davi, Daniel, Daniele, Romário, Juliane, Lindolfo, Clara, Tatyana, Joyce e aos amigos mais próximos nesta reta final de curso: Eduarda e Manoel, que juntos desenvolvemos resiliência e empatia, o que nos fez conseguir chegar até aqui.

Aos meus amigos Silas, Emille, Prof. Wellington, Elane, Saulo e Klivia que foram indispensáveis à minha permanência no curso e me ajudaram a chegar até aqui com apoio moral, conversas motivadoras e mentoria em diversas atividades com precioso desvelo.

Aos professores do Departamento de Engenharia de Materiais que sempre me acolheram e estiveram disponíveis a me ensinar: Prof.^a Liszandra, Prof. Ramon, Prof. Ricardo e Prof. Daniel e especificamente ao Prof. Ricardo pela coordenação e orientação nos programas de extensão e ao Prof. Daniel pela coordenação e orientação nos programas de pesquisa, inovação e monitoria.

A Rafaelle, que sempre com muita boa vontade me auxiliou nos processos administrativos na coordenação da Engenharia Química. A todos os membros e colaboradores dos laboratórios e coordenação dos Departamentos de Engenharia de Materiais e Engenharia Química.

Ao CNPq e CAPES pelos financiamentos de bolsas de pesquisa.

A todos outros membros da UFPB que de alguma forma me auxiliaram direta ou indiretamente.

RESUMO

Este trabalho foi resultado de uma atividade experimental iniciada na disciplina de Materiais Particulados, ofertada pelo Departamento de Engenharia de Materiais do Centro de Tecnologia da UFPB. Trata-se do primeiro relato sobre a caracterização magnética de pós de Ni/NiO com estrutura *core-shell* sintetizados por um método sol-gel protéico que faz uso de gelatina (de origem animal) como agente quelante e polimerizante. Gelatina comercial e nitrato de níquel foram usados como materiais de partida. O material sintetizado foi calcinado a 500 °C em ar e posteriormente analisado por DRX, VSM e MET. Com o objetivo de investigar os efeitos da estrutura nas propriedades magnéticas, pós de NiO foram sintetizados por três outros métodos para fins de comparação: método citrato, método da calcinação de nitrato e método da combustão. Os resultados de DRX revelaram que o material com estrutura *core-shell* é composto por 84,8% em peso de NiO e 15,2% em peso de Ni, enquanto as amostras de outros métodos são de fase única (NiO). O ciclo de histerese em temperatura ambiente mostrou um forte comportamento ferromagnético para as amostras preparadas pelos métodos de sol-gel protéico e citrato. Pós que foram sintetizados pelos métodos da calcinação de nitrato e da combustão apresentaram comportamento ferromagnético fraco, provavelmente atribuído a momentos desemparelhados em suas nanopartículas. Os resultados gerais mostraram que o método sol-gel protéico é uma rota química versátil para a obtenção de pós ferromagnéticos de Ni/NiO com estrutura *core-shell*.

Palavras-chave: Ni/NiO. Sol-Gel Protéico. Gelatina. *Core-Shell*. Propriedades Magnéticas.

ABSTRACT

This work was the result of an experimental activity initiated in the discipline of Particulate Materials, offered by the Department of Materials Engineering at the UFPB Technology Center. This is the first report on the magnetic characterization of Ni/NiO powders with core-shell structure synthesized by a proteic sol-gel method that uses gelatin (of animal origin) as a chelating and polymerizing agent. Commercial gelatin and nickel nitrate were used as starting materials. The synthesized material was calcined at 500 °C in air and later analyzed by DRX, VSM and MET. In order to investigate the effects of structure on magnetic properties, NiO powders were synthesized by three other methods for comparison purposes: citrate method, nitrate calcination method and combustion method. The DRX results revealed that the material with core-shell structure is composed of 84.8% by weight of NiO and 15.2% by weight of Ni, while samples from other methods are single-phase (NiO). The hysteresis cycle at room temperature showed a strong ferromagnetic behavior for samples prepared by the proteic sol-gel and citrate methods. Powders that were synthesized by nitrate calcination and combustion methods showed weak ferromagnetic behavior, probably attributed to unpaired moments in their nanoparticles. The general results showed that the proteic sol-gel method is a versatile chemical route to obtain Ni/NiO ferromagnetic powders with core-shell structure.

Keywords: Ni/NiO. Proteic Sol-Gel. Gelatin. Core-Shell. Magnetic Properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Estrutura cúbica de face centrada do Ni e estrutura do NiO (semelhante à do NaCl).....	12
Figura 2:	Curva de magnetização representativa de um material ferromagnético.....	17
Figura 3:	Padrões de DRX refinados de amostras dos pós sintetizados pelos métodos citrate, calcinação de nitrato, combustão e sol-gel protéico.....	24
Figura 4:	Espectro FT-IR das amostras.....	26
Figura 5:	(A) Curvas de magnetização à temperatura ambiente de amostras sintetizadas pelos métodos de citrato, calcinação de nitrato, combustão e sol-gel protólico. O eixo para a direita é para a curva do material proveniente do sol-gel protólico. (B) Curvas de magnetização após subtrair uma contribuição antiferromagnética linear. O eixo à direita é para a curva de citrato modificada.....	27
Figura 6:	Imagen MET do material sintetizado pelo método sol-gel protólico (a) com detalhes mostrando a distribuição de tamanho de partícula. (b) Padrões DEAS do compósito Ni/NiO (b) e (c) partículas com estrutura <i>core/shell</i>	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tamanho de cristalito (D_{DRX}), parâmetros de rede (a), análises quantitativas de fase e índices de concordância Rietveld das amostras obtidas pelos diferentes métodos de síntese. Os dados entre colchetes correspondem à fração de massa de cada fase.....	25
Tabela 2: Valores estimados dos parâmetros magnéticos em temperatura ambiente.....	27

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
1.1	PROPOSTA DE TRABALHO	11
1.1.1	Objetivo Geral	11
1.1.2	Objetivos Específicos	11
1.1.3	Justificativa	11
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1	ÓXIDO DE NÍQUEL.....	12
2.2	MÉTODOS DE SÍNTESE QUÍMICA.....	13
2.2.1	Método citrato.....	13
2.2.2	Método da calcinação de nitrato.....	13
2.2.3	Método da combustão.....	14
2.2.4	Método sol-gel protóico.....	14
2.3	PROPRIEDADES MAGNÉTICAS.....	15
2.4	ESTRUTURA CORE-SHELL (NÚCLEO-CASCA)	17
2.5	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	19
2.5.1	Difração de Raios-X.....	19
2.5.2	Refinamento Rietveld.....	19
2.5.3	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....	20
2.5.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	20
2.5.5	Caracterização Magnética.....	21
3	METODOLOGIA.....	22
3.1	PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS.....	22
3.2	CARACTERIZAÇÕES.....	23
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
5	CONCLUSÃO.....	33
	REFERÊNCIAS.....	34

1 INTRODUÇÃO

O óxido de níquel (NiO) é um material versátil que encontrou aplicação tecnológica em catálise, sensores de gás, ânodos de células a combustível de óxido sólido, supercapacitores e janelas eletrocrônicas (TANG *et al.*, 2017; YAN *et al.*, 2017; PRASAD *et al.*, 2008; ZHANG *et al.*, 2016; DALAVI *et al.*, 2013). Apesar do fato de que NiO com partículas grandes (acima de 100 nm) é um material antiferromagnético (AF) abaixo de uma temperatura Néel de 523 K (SRINIVASAN; SEEHRA, 1984), AF + propriedades ferromagnéticas (FM) / asperomagnéticas ou superparamagnéticas são exibidas quando se encontra na forma de partícula em escala nanométrica (MAKHLOUF *et al.*, 1997; ICHIYANAGI *et al.*, 2003; KARTHIK *et al.*, 2011). Na literatura tem sido postulado que este comportamento é provavelmente causado por momentos magnéticos não compensados devido à ausência de periodicidade celular nas superfícies das nanopartículas e defeitos nos núcleos das nanopartículas (VAIDYA *et al.*, 2009; KODAMA *et al.*, 1997). Por outro lado, o NiO com partículas superiores a 100 nm exibe propriedades FM abaixo de uma transição de Curie a 627 K. Portanto, compósitos de Ni/NiO têm sido usados em várias aplicações tecnológicas combinando propriedades intrínsecas de cada fase (SARAVANAN *et al.*, 2015; PRABHU *et al.*, 2015).

Os efeitos de diferentes rotas de síntese no tamanho de partícula e nas propriedades magnéticas de NiO e compósitos Ni/NiO foram amplamente relatados na literatura (KARTHIK *et al.*, 2011; SARAVANAN *et al.*, 2015; PRABHU *et al.*, 2015; BABU *et al.*, 2015; MOROZOV *et al.*, 2013), mostrando que a composição de fase e a morfologia das partículas são parâmetros-chave para controlar o desempenho magnético. Gonçalves (2012) relatou um estudo estrutural de nanopartículas de NiO sintetizadas com gelatina comercial sem sabor como um precursor ambientalmente amigável. A gelatina é um polímero natural composto por uma mistura de polipeptídeos de alto peso molecular e proteínas geralmente obtidas pela hidrólise do colágeno (SCHRIEBER; GAREIS, 2007).

O presente trabalho é o primeiro relato sobre a caracterização magnética de pós do compósito Ni/NiO com estrutura *core-shell* (núcleo-casca) sintetizados pelo método sol-gel protólico usando gelatina como agente quelante e polimerizante. Para fins de comparação e com o objetivo de investigar os efeitos da estrutura nas

propriedades magnéticas, pós de NiO foram sintetizados por três outros métodos: método citrato, método da calcinação de nitrato e método da combustão.

1.1 PROPOSTA DE TRABALHO

1.1.1 Objetivo Geral

Sintetizar óxido de níquel (NiO) e investigar suas propriedades.

1.1.2 Objetivos Específicos

- a) Selecionar referências bibliográficas sobre o óxido de níquel.
- b) Preparar o NiO utilizando quatro diferentes métodos químicos de síntese: citrato, calcinação de nitrato, combustão e método de sol-gel protólico.
- c) Investigar a influência dos métodos de síntese química no tamanho das partículas, na composição da fase e no comportamento magnético.

1.1.3 Justificativa

Em primeira linha este trabalho contribui significativamente para a formação profissional e científica de um engenheiro químico e é a oportunidade para a aplicação de conhecimentos obtidos ao longo do curso, caracterizando os problemas, grandezas e fenômenos físicos, químicos e relacionados com a produção, análise e caracterização de materiais óxidos particulados. Além de relacionar áreas complexas fazendo uma multidisciplinaridade ao realizar estudos de áreas específicas da engenharia química, engenharia de materiais e da química.

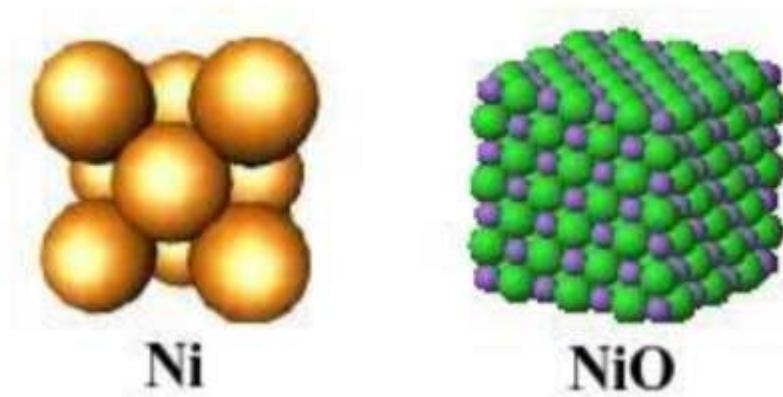
Estudar o óxido de níquel e obter resultados satisfatórios traz muitos benefícios para o desenvolvimento científico, pois dissemina informações importantes para a busca do estado da arte dos materiais, além de incentivar e motivar outros alunos de graduação a continuarem a desenvolver suas habilidades e talentos no laboratório e na pesquisa científica, que é o primeiro passo para obter conhecimento e desenvolvimento como recurso humano indispensável ao mercado de trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÓXIDO DE NÍQUEL

Os óxidos de níquel mais comuns são o NiO e o Ni₂O₃. O NiO possui estrutura cristalina semelhante ao NaCl, como visto na Figura 1, com simetria do grupo espacial 2/m (JÚNIOR, 2018).

Figura 1: Estrutura cúbica de face centrada do Ni e estrutura do NiO (semelhante à do NaCl).



Fonte: JÚNIOR (2018).

O óxido de níquel é um semicondutor transparente, antiferromagnético (com temperatura de Néel de 523 K) e apresenta um gap de energia no ultravioleta próximo (3.6 - 4.0 eV) (SASI *et al*, 2002). Como filme fino, algumas das aplicações se referem a dispositivos eletrônicos transparentes: diodos e transistores (LIU *et al*, 2017), sensores de gás (KARADUMAN *et al*, 2017), detectores e LEDs no UV (NAKAI *et al*, 2017) e janelas inteligentes (BROWNE *et al*, 2016).

O Ni reage diretamente com o oxigênio produzindo NiO sólido de acordo com a reação:



Essa reação é espontânea, pois sua variação de energia livre de Gibbs é negativa, com valor $\Delta G \sim - 7,9 \times 10^{+3}$ J (400 °C e 1 atm).

2.2 MÉTODOS DE SÍNTESE QUÍMICA

Num processo ideal de síntese de materiais cerâmicos espera-se obter materiais com alta pureza e homogeneidade, controle sobre a distribuição de tamanhos das partículas e tamanhos reduzidos de partículas. (AQUINO *et al*, 2017; SHAO *et al*, 2012).

Os efeitos de diferentes rotas de síntese no tamanho de partícula e nas propriedades magnéticas de compostos de NiO e Ni/NiO foram amplamente relatados na literatura (KARTHIK *et al*, 2011; SARAVANAN *et al*, 2015; PRABHU *et al*, 2015; BABU *et al*, 2015; MOROZOV *et al*, 2013), mostrando que a composição de fase e a morfologia das partículas são parâmetros-chave para controlar o desempenho magnético.

Para este trabalho, foram considerados quatro dos métodos de síntese para cerâmicas avançadas, e que serão explorados nas seções seguintes:

2.2.1 Método citrato

O método citrato foi desenvolvido para preparar pós homogêneos em temperaturas mais baixas. Neste método, os cátions reagentes são intimamente misturados em escala atômica, de modo que a taxa da reação é aumentada, levando a temperaturas de síntese mais baixas e partículas menores e consiste na complexação de íons provenientes de nitratos dissolvidos numa solução aquosa de ácido cítrico (YAN *et al*, 2006).

Este método é interessante, devido ao fato de favorecer a obtenção de partículas homogêneas, com alta pureza, bem dispersas e de pequeno tamanho (LIU *et al*, 2005).

2.2.2 Método da calcinação de nitrato

Este método consiste em dissolver (em água destilada) os sais precursores dos cátions de interesse e submeter a solução resultante a tratamentos térmicos em atmosfera oxidante. É um método rápido e simples para a obtenção de óxidos de meais de transição, tais como NiO, CuO e Co₃O₄.

2.2.3 Método da combustão

Almeida (2019) relatou recentemente sobre o método da combustão, que é um processo que utiliza a reação de combustão para produzir materiais sólidos e inorgânicos. Essa reação pode ser de oxirredução pura entre dois reagentes com adição de oxidantes, como nitratos, e de combustíveis, como sacarose, ácido cítrico, ureia e glicina, sendo esses dois últimos os mais utilizados. A vantagem da glicina e da ureia é que elas podem formar complexos estáveis com íons metálicos, aumentando a solubilidade e evitando a precipitação seletiva de íons metálicos durante a remoção de umidade. As cinzas resultantes dessa combustão são formadas por partículas muito finas. No processo de combustão, normalmente são utilizados fontes externas de calor, como mufla, placa aquecedora ou forno de micro-ondas. Para qualquer uma das fontes de calor, dióxido de carbono, água e gás nitrogênio são produtos gasosos estáveis. A teoria da síntese por combustão é baseada na química de propelentes.

2.2.4 Método sol-gel protéico

Recentemente, Araújo *et al* (2020) relatou que o método sol-gel protéico é um método Pechini modificado usando gelatina sem sabor como um precursor amigável ao meio ambiente e de baixo custo. O método Pechini original usa ácidos hidroxicarboxílicos, como ácido cítrico, para formar quelatos de ácido polibásico e um álcool poli-hidroxilado, por exemplo, etilenoglicol, para uma reação de poliesterificação, resultando em uma resina polimérica. Em contraste, a gelatina na rota sol-gel protéica atua como um agente quelante para cátions em solução (como ácido cítrico) e como um poli-hidroxiálcool (ou polimerizante) em um processo de esterificação padrão (como etilenoglicol). Em comparação ao método Pechini tradicional, o método sol-gel protéico se destaca pelo baixo custo e por ser uma via fácil, utilizando apenas gelatina em vez de ácido cítrico e etilenoglicol.

Este método já foi usado com sucesso para sintetizar vários outros materiais para com aplicações relacionadas à conversão e armazenamento de energia e à produção de catalisadores (CESÁRIO *et al*, 2012; MACEDO *et al*, 2016; SILVA *et al*, 2018).

2.3 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

Hernandéz (2003, p. 4-8) relata:

O entendimento do comportamento magnético de sistemas de pequenas partículas é um tema relevante na física e na ciência dos materiais devido à importância destes sistemas em algumas aplicações industriais, tais como meios de gravação magnética e magneto-ópticos, componentes ativos de ferrofluidos, materiais biomédicos, catalíticos, ímas permanentes e sistemas magnéticos nanocristalinos de alta permeabilidade. Paralelamente, estes sistemas proveem uma grande fonte para a pesquisa e o estudo de novos fenômenos na ciência dos materiais, a física, a química, a geologia, a biologia e a medicina [...].

Entende-se por pequenas partículas aquelas com diâmetro na larga faixa de 1 até 10^4 nm. Elas são obtidas por técnicas tão diversas como sol-gel, co-precipitação, reações em ambiente confinado, diminuição do tamanho de grão por ação de impacto mecânica, etc. Em geral, o comportamento magnético de um sistema de pequenas partículas está condicionado pelas propriedades intrínsecas das partículas individuais, pela sua história magnética e pelas interações entre elas. À medida que as dimensões das partículas diminuem, os mecanismos de inversão da magnetização e, portanto, as propriedades magnéticas do Sistema variam e tornam o magnetismo de pequenas partículas mais complicado.

Materiais magnéticos são formados por átomos ou íons que possuem momento magnético permanente. Estes momentos magnéticos interagem entre si através da interação dipolar (fraca, mas de longo alcance) e da interação de troca ou intercâmbio que é mais forte, porém de curto alcance, e favorece a formação de um certo tipo de ordenamento magnético. A agitação térmica desfavorece este ordenamento e a competição entre estes dois efeitos faz com que exista uma temperatura crítica abaixo da qual o sistema é ordenado magneticamente. Acima desta temperatura crítica o sistema será paramagnético e, na ausência de campo magnético aplicado, os momentos magnéticos estarão orientados ao acaso. O valor de temperatura onde ocorre esta transição (que é reversível) é chamado de temperatura de Curie T_C , ou de Neél T_N , para ordenamentos ferromagnéticos ou antiferromagnéticos, respectivamente. No ordenamento ferromagnético, os momentos magnéticos vizinhos ficam orientados de

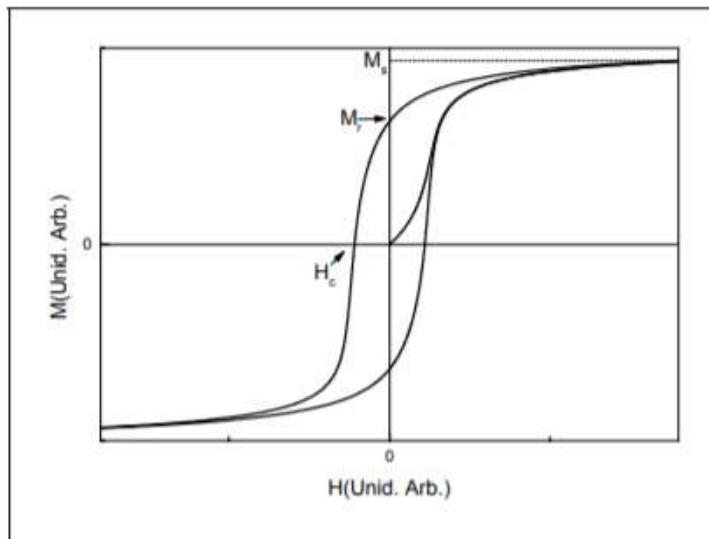
forma paralela, enquanto que no ordenamento antiferromagnético são produzidos alinhamentos antiparalelos.

Para descrever o ferromagnetismo, faz-se necessário falar de campo molecular de Wiess, domínios magnéticos e paredes de domínios. O campo molecular é a medida da interação de um momento magnético com o resto do sistema e é diretamente proporcional à magnetização do material. A magnetização do material é o momento magnético por unidade de volume. O conceito de domínio magnético aparece pelo fato de que um material ferromagnético, na ausência de campo magnético externo e abaixo de sua temperatura de Curie, pode apresentar magnetização nula. Num domínio magnético, os momentos se encontram alinhados na mesma direção. Cada domínio se orienta na forma energética mais favorável e entre eles existem regiões chamadas paredes de domínio onde a magnetização varia suavemente sua direção de um domínio para um outro vizinho. A magnetização do sistema todo será então a contribuição vetorial de cada domínio.

Na presença de um campo magnético que aumenta gradualmente, os domínios magnéticos orientados favoravelmente ao campo crescem em virtude do deslocamento das paredes de domínio ou sofrem uma rotação até a saturação magnética. A energia de troca favorece a magnetização uniforme através do cristal, enquanto as energias magnetostáticas tenderão a formar uma configuração não-homogênea da magnetização para diminuir a energia magnética total. Para cristais suficientemente pequenos, as interações de troca, que são de curto alcance, predominam sobre as forças magnetostáticas (de longo alcance). Por esta razão, quando as dimensões da partícula diminuem, elas contém um só domínio, pois a formação de uma parede iria requerer muita energia. O diâmetro crítico para esta configuração depende do material e está compreendido numa faixa de 10-100 nm [...].

Quando um material ferromagnético, inicialmente desmagnetizado é submetido à ação de um campo magnético variável, as curvas de magnetização têm uma forma similar à da Figura 2. Este comportamento deve-se à dinâmica do movimento das paredes de domínio ou, em caso de monodomínios, aos mecanismos que oferecem dificuldades no processo de inversão da magnetização.

Figura 2: Curva de magnetização representativa de um material ferromagnético.



Fonte: Hernandéz (2003)

Na figura 2 mostram-se algumas das magnitudes relevantes que caracterizam um ciclo de histerese. Quando o material ferromagnético é colocado num campo magnético que aumenta gradualmente, os momentos magnéticos tendem a se orientar em favor do campo. O valor da magnetização quando todos os momentos se encontram alinhados é a magnetização de saturação (M_s). Ao retirar o campo aplicado, ocorrem processos de relaxação que tentam levar o sistema ao seu estado inicial. Porém, devido a processos irreversíveis no movimento das paredes de domínio, o material fica com uma magnetização remanente (M_r) quando o campo magnético é anulado. Aplicando o campo magnético em sentido oposto e aumentando-o gradualmente, ocorre a diminuição da magnetização até zero no campo coercitivo, H_c .

2.4 ESTRUTURA CORE-SHELL (NÚCLEO-CASCA)

Tradicionalmente, os nanomateriais compostos construídos com núcleos (material interno) e cascas (material da camada externa), ambos em nanoescala, são amplamente definidos como nanopartículas *core-shell* (núcleo-casca) (GAWANDE *et al*, 2015).

Nanopartículas magnéticas *core-shell* são nanopartículas de múltiplas camadas concêntricas geralmente consistindo em dois ou mais materiais em que pelo menos um exibe propriedades magnéticas e onde várias funcionalidades

derivadas respectivamente de núcleos e cascas são espacialmente distribuídas em nanoescala e integradas em uma entidade (ADAMIANO *et al*, 2018).

Além disso, as nanopartículas *core-shell* podem ter propriedades que são sinérgicas entre os núcleos e cascas e/ou oferecer novas propriedades dependendo das interações entre os núcleos e cascas. Essas propriedades únicas, úteis e adaptáveis também têm as nanopartículas *core-shell* avançados como uma classe muito importante de nanomateriais emergentes para uma ampla gama de aplicações em, por exemplo, bionanotecnologia, dispositivos ópticos aprimorados, dispositivos magnéticos personalizados, dispositivos ópticos eletrônicos, sistemas de bioimagem, energia materiais de armazenamento, engenharia genética e células-tronco, células a combustível, células solares sensibilizadas com corante e muitos processos catalíticos importantes (GAWANDE *et al*, 2015).

A história dos materiais *core-shell* começa na década de 1980, com a descoberta de semicondutores heterogêneos e compostos e se propaga até a década de 1990, quando os pesquisadores procuravam novas maneiras de melhorar seu desempenho. Como já estava bem estabelecido que materiais em nanoescala exibiam propriedades inesperadas em relação ao bulk, eles começaram a investigar os efeitos de diferentes composições químicas por meio da síntese de nanomateriais compostos heterogêneos. Em 1982, o termo partículas *core-shell* foi empregado pela primeira vez para descrever semicondutores com multicamadas concêntricas dotados de melhores desempenhos e novas funcionalidades em relação às contrapartes de camada única (ADAMIANO *et al*, 2018).

A forma mais simples de obter cascas protetoras em torno de nanopartículas metálicas consiste em seu tratamento superficial por oxidação, redução, nitração ou carbonização levando à formação de uma camada inerte superficial de uma fase diferente do mesmo elemento que compõe o núcleo. A passivação da camada formada ao redor do núcleo evita o surgimento de reações descontroladas, mas como ela é formada pela reação dos átomos do núcleo, a própria dimensão do núcleo irá predeterminar o tamanho da casca. Além disso, como as fases de casca são produzidas pelo tratamento da superfície do núcleo, as escolhas possíveis de combinações de fases de núcleo e casca são limitadas às possíveis reações de passivação (ADAMIANO *et al*, 2018).

2.5 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

2.5.1 Difração de Raios-X

Uma das técnicas aplicadas em caracterização de materiais é a análise de difração de raios-X (DRX). Pode ser utilizada para avaliar a composição de um material, bem como a identificação de fases, estruturas moleculares, tamanho de partícula e até aspectos morfológicos (CARTER; NORTON, 2013). A técnica consiste na emissão de uma onda eletromagnética, de comprimento conhecido, a qual, uma vez que entra em contato com um átomo, é absorvida pelos elétrons e, em seguida, reemitida e detectada. O ângulo de difração (θ) é o mesmo de incidência e a intensidade da onda varia em função da densidade eletrônica do átomo (MEDEIROS, 2013).

Bragg foi o primeiro responsável pela determinação da estrutura de um cristalito por meio da técnica de DRX (CARTER; NORTON, 2013) e é o proposito da lei que relaciona o comprimento de onda emitido λ , o ângulo difracional e a distância interplanar (d), presente em retículos com espaçamento regular, de modo que:

$$2d (\operatorname{sen} \theta) = n\lambda \quad (2)$$

sendo n um número inteiro. A relação entre a intensidade dos raios emitidos pela partícula e o ângulo de difração pode ser expressado por um gráfico denominado difratograma, por meio do qual é possível realizar a leitura das propriedades do material (CARTER; NORTON, 2013).

2.5.2 Refinamento Rietveld

O método de refino de uma amostra submetida a DRX tem como objetivo a obtenção de informações a partir dos perfis difratométricos construídos pela leitura dos dados de difração. Dentre os métodos utilizados, o método Rietveld se apresenta como viável, pois fornece uma correlação adequada dos dados experimentais aos calculados teoricamente (LADD; PALMER, 2013).

Este método faz uso da técnica dos mínimos quadrados, ou seja, busca a adequação do modelo aos dados reais por meio da minimização da soma dos

quadrados das diferenças entre valor real e calculado. Como consequência, surgem parâmetros por meio dos quais é possível avaliar a qualidade do refino, tais como Rp (fator de confiabilidade), Rwp (fator de confiabilidade ponderado) e χ^2 (qualidade do ajuste). Inicialmente desenvolvida por Rietveld, hoje esta metodologia encontra-se disponível em diferentes programas de refino, tais como o GSAS (LADD; PALMER, 2013) ou o TOPAS (HORTA *et al*, 2013).

2.5.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia é usada para identificar um composto, pesquisar a composição de uma amostra ou suas alterações químicas. É baseada no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, cada qual correspondendo a níveis de energia das moléculas (DILLY, 2016).

A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) caracteriza os materiais poliméricos por meio da radiação infravermelha na amostra onde um detector identifica o somatório das interferências individuais de cada radiação conforme o deslocamento do espelho móvel gerando um gráfico e com essas medições relaciona a resposta do detector e a diferença de caminho óptico, esse gráfico é chamado de interferograma. A partir do interferograma o computador realiza a transformada de Fourier para obter o espectro IR natural, que consiste no perfil espectral de intensidade versus número de ondas (CANEVAROLO, 2007).

A partir da análise dos picos e bandas pode-se identificar a estrutura química dos materiais, sendo possível acompanhar os processos de degradação oxidativa ou termooxidativa dos materiais poliméricos por meio das alterações na característica dos espectros do material (DILLY, 2016).

2.5.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) utiliza um feixe de elétrons como fonte de “iluminação” sobre uma amostra a ser observada, ao invés de luz visível, onde é possível a obtenção de imagens com resoluções espaciais da ordem de centenas a milhares de vezes. Esta incidência de elétrons produz diversas interações passíveis de serem coletadas, fazendo esta técnica ir muito além da

simples obtenção de imagens. Instrumentos de microscopia eletrônica modernos oferecem um grau detalhado de caracterizações estruturais, espectroscópicas, compostionais e cristalográficas, em diferentes materiais tais como metais, ligas metálicas, cerâmicas, semicondutores, vidros, polímeros, madeira, têxteis, concreto, amostras biológicas, etc.

Na técnica de MET, o feixe de elétrons interage com uma amostra suficientemente fina à medida que a atravessa. A amostra é disposta entre a fonte de elétrons e um anteparo, onde a imagem ampliada é formada pelo impacto dos elétrons transmitidos e difratados. A imagem gerada é uma projeção bidimensional da amostra, em campo claro ou escuro, ou ainda de difração de elétrons, dependendo do modo de operação do equipamento.

2.5.5 Caracterização Magnética

Um magnetômetro de amostra vibrante (Vibrating Sample Magnetometer – VSM) tem como princípio de operação a lei de indução de Faraday. A amostra magnética de interesse é colocada em uma região de campo magnético ajustável que faz com que ela se magnetize. A peça onde a amostra é fixada é posta para vibrar em uma frequência conhecida fazendo com que a sua magnetização gere um campo magnético variável no tempo. Tal variação do campo acarreta em uma variação no fluxo magnético que por sua vez gera uma diferença de potencial induzindo correntes em bobinas colocadas próximas da amostra. Estas correntes são uma medida relativa que precisam ser transformadas em informações sobre sua magnetização, através de calibração do sinal das bobinas com uma amostra de momento magnético conhecido. Com isso, variando o campo magnético é possível medir as curvas de histerese. Além disso é possível variar o ângulo entre a mostra e o campo magnético a fim de verificar a existência de eixos preferenciais de magnetização (EMURA, 1999; YONAMINE, 2000).

3 METODOLOGIA

3.1 PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS

Amostras de pó de óxido de níquel (NiO) foram sintetizadas por quatro métodos diferentes, a saber: citrato, calcinação de nitrato, combustão e sol-gel protóico.

A síntese pelo método citrato começou pela dissolução de nitrato de níquel hexahidratado [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, 99%] em água destilada e posterior complexação com ácido cítrico [$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$], usando uma razão molar de ácido para Ni de 3,5. A solução resultante foi agitada numa faixa de temperatura de 80-90 °C durante 2 h para permitir a formação de quelatos de Ni. Em seguida, foi aplicado um tratamento térmico consistindo em um aquecimento a 350 °C ao ar, por 1 h com taxa de aquecimento de 1 °C·min⁻¹.

Para a obtenção do NiO por calcinação do nitrato, uma solução aquosa de nitrato de níquel foi tratada termicamente a 350 °C nas mesmas condições utilizadas no método do citrato: aquecimento a 350 °C ao ar, por 1 h com taxa de aquecimento de 1 °C·min⁻¹.

Para o terceiro método, o método da combustão, foram utilizadas quantidades equimolares de nitrato de níquel e uréia como materiais precursores, misturados em água destilada sob agitação constante a uma temperatura na faixa de 60-80 °C. A solução foi misturada em um cadrinho de sílica vítreia e submetida a aquecimento direto em uma placa quente à temperatura, ocorrendo a autoignição (combustão) em 3 min.

O quarto método de síntese (sol-gel protóico) foi preparado em solução aquosa de gelatina sem sabor (Farmafórmula, Brasil) a 50 °C. Em seguida, nitrato de níquel foi adicionado a esta solução, a qual foi agitada a 90 °C durante 1 h. Em seguida, o gel foi tratado termicamente a 350 °C por 2 h com taxa de aquecimento de 1 °C·min⁻¹.

Depois da preparação dos pós precursores, os pós preparados pelos métodos de citrato, calcinação do nitrato e da rota sol-gel protóica foram macerados e posteriormente tratados termicamente a 500 °C por 2 h no ar, enquanto o material sintetizado pelo método da combustão foi tratado termicamente a 500 °C por 3 min.

3.2 CARACTERIZAÇÕES

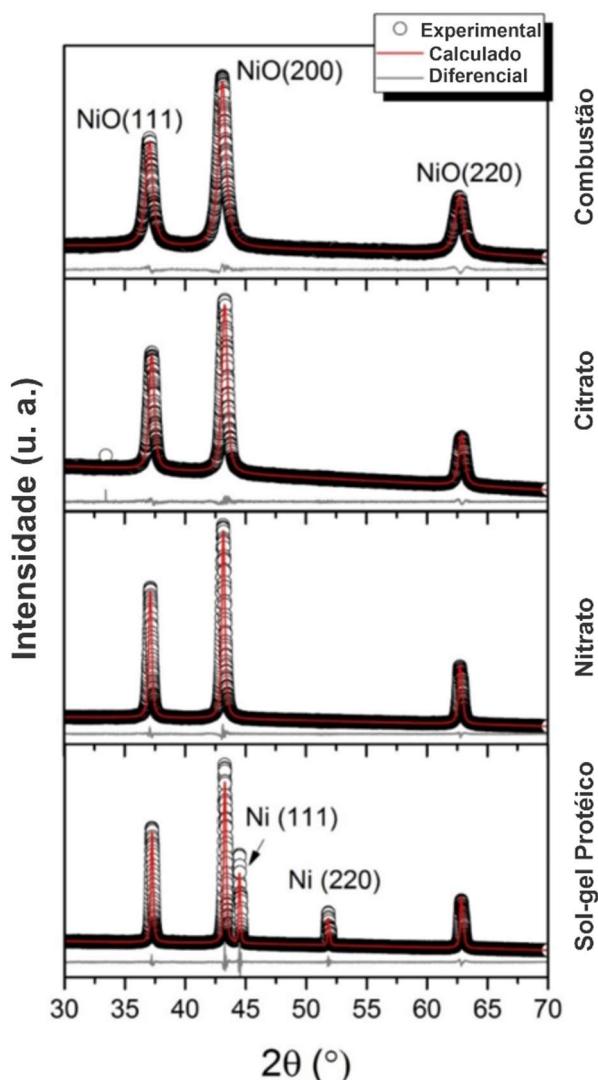
A fim de examinar a estrutura cristalina dos materiais sintetizados, dados de difração de raios-X em dos materiais na forma de pó (DRXP) foram coletados por um difratômetro Bruker D2 Phaser equipado com Linxeye PSD usando um porta-amostra de silício (zero background, orientado em apenas uma direção). Os dados foram coletados no intervalo teta entre 30 a 70° 2θ com passos de 0,02°, 3 segundos cada passo, usando radiação Cu K_{α1,2} ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). A quantificação das fases, os parâmetros de rede e tamanho de cristalito foram obtidos a partir do refinamento Rietveld do DRXP usando o software TOPAS com abordagem de parâmetros fundamentais.

Os espectros de FT-IR foram obtidos usando um espetrômetro Shimadzu IRAffinity-1. As medições magnéticas foram realizadas em temperatura ambiente em um magnetômetro de amostra vibrante (Vibrating Sample Magnetometer – VSM) comercial, Lakeshore 7400. Antes de iniciar as medições, o suporte de amostra VSM foi cuidadosamente limpo usando uma solução diluída de HCl e lavado várias vezes com água destilada em um banho ultrassônico. Em seguida, o tamanho de partícula e o padrão de difração de elétrons de área selecionada (DEAS) do material sintetizado pelo método de sol-gel protólico foram obtidos a partir de imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Hitachi H9000.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Padrões de DRX refinados dos pós sintetizados pelos métodos de citrato, calcinação de nitrato e combustão revelaram uma única fase de NiO com picos de difração pertencentes à fase cúbica (Fm-3m, arquivo da carta JCPDS nº 47-1049), como vistos na Figura 3, com estrutura cristalina tipo de cloreto de sódio. No entanto, o material obtido pelo método sol-gel protéico exibe uma fase adicional de Ni metálico (Fm-3m, arquivo da carta JCPDS nº 04-0850), sugerindo que o método sol-gel protéico usando gelatina pode provavelmente ser uma rota química adequada para preparar compósitos Ni/NiO.

Figura 3: Padrões de DRX refinados de amostras dos pós sintetizados pelos métodos citrato, calcinação de nitrato, combustão e sol-gel protéico.



Fonte: Adaptado de SILVA, R. M. et al (2018).

Apesar do tratamento térmico em ar a 500 °C, a formação de partículas zerovalentes de Ni é provavelmente devido à redução de Ni^{+2} , que pode ser causada por um hidrogênio local de grupos amina na gelatina e por uma atmosfera rica em CO/CO₂ produzida a partir da decomposição do material precursor (GARCÍA-CERDA et al, 2011; LI et al, 2006).

Pela Tabela 1, pode-se notar que os valores de $\chi^2 = R_{wp}/R_{exp}$ indicam boa concordância entre os dados experimentais e calculados. Apesar de não haver diferença substancial nos parâmetros de rede da fase cúbica de NiO pode ser visto, independentemente do método de síntese, que está de acordo com os relatados anteriormente (GRILLO et al, 2017), os tamanhos de cristalito (D_{DRX}) da fase NiO variaram de 16 a 78 nm, com o menor tamanho obtido pelo método da combustão (16 nm). Uma vez que o pó obtido pelo método protéico exibiu um teor de Ni de 15,2% em peso, é importante mencionar que as concentrações das fases obtidas são maiores do que o limite de detecção de DRX, que normalmente é da ordem de alguns por cento da cristalinidade em massa (NEWMAN et al, 2015). Portanto, fases cristalinas com massas menores do que alguns por cento não aparecem no difratograma.

Tabela 1: Tamanho de cristalito (D_{DRX}), parâmetros de rede (a), análises quantitativas de fase e índices de concordância Rietveld das amostras obtidas pelos diferentes métodos de síntese. Os dados entre colchetes correspondem à fração de massa de cada fase.

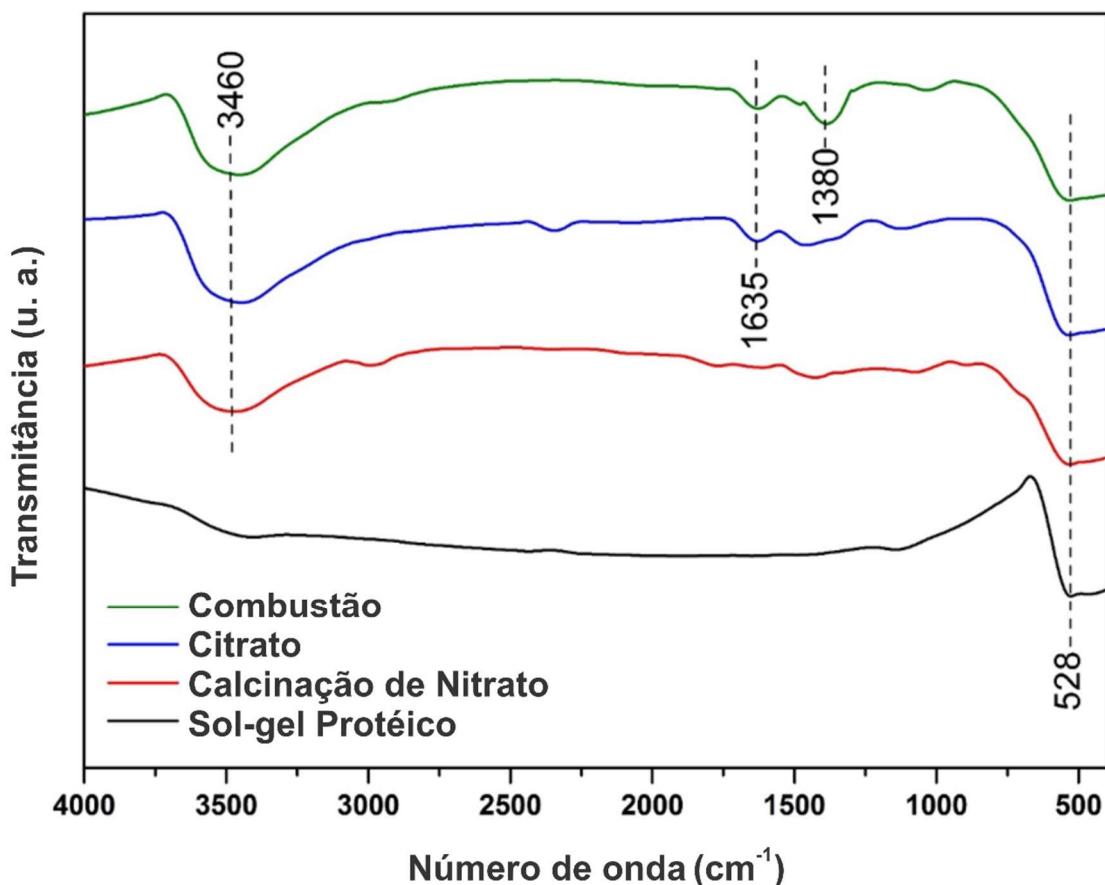
Método de Síntese	Fase NiO		Fase Ni		Índices de Concordância		
	D_{DRX} (nm)	a (Å)	D_{DRX} (nm)	a (Å)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ^2
Citrato	30 [100%]	4.18	-	-	1.62	1.20	1.35
Calcinação do Nitrato	47 [100%]	4.18	-	-	1.51	0.90	1.68
Combustão	16 [100%]	4.17	-	-	1.44	0.91	1.58
Sol-gel protéico	78 [84.8%]	4.18	266.8 [15.2%]	3.53	2.95	1.04	2.84

Fonte: Adaptado de SILVA, R. M. et al (2018).

Os espectros de infravermelho FT-IR revelam ausência de ligações C-N, C-H e N-H, confirmando a remoção de espécies orgânicas, como visto na Figura 2. A banda em 1380 cm⁻¹, atribuída ao trecho O-C=O simétrico de CO₂, pode resultar da decomposição da matéria orgânica (KEMARY et al, 2013), no entanto as bandas em 3460 e 1635 cm⁻¹ são devidas ao (O-H) vibrações de alongamento da água

adsorvida e vibrações de deformação (O-H), respectivamente. Por último, o pico em torno de 528 cm^{-1} confirma a presença da ligação Ni-O (SHIRIA; AGHAZADEH, 2012).

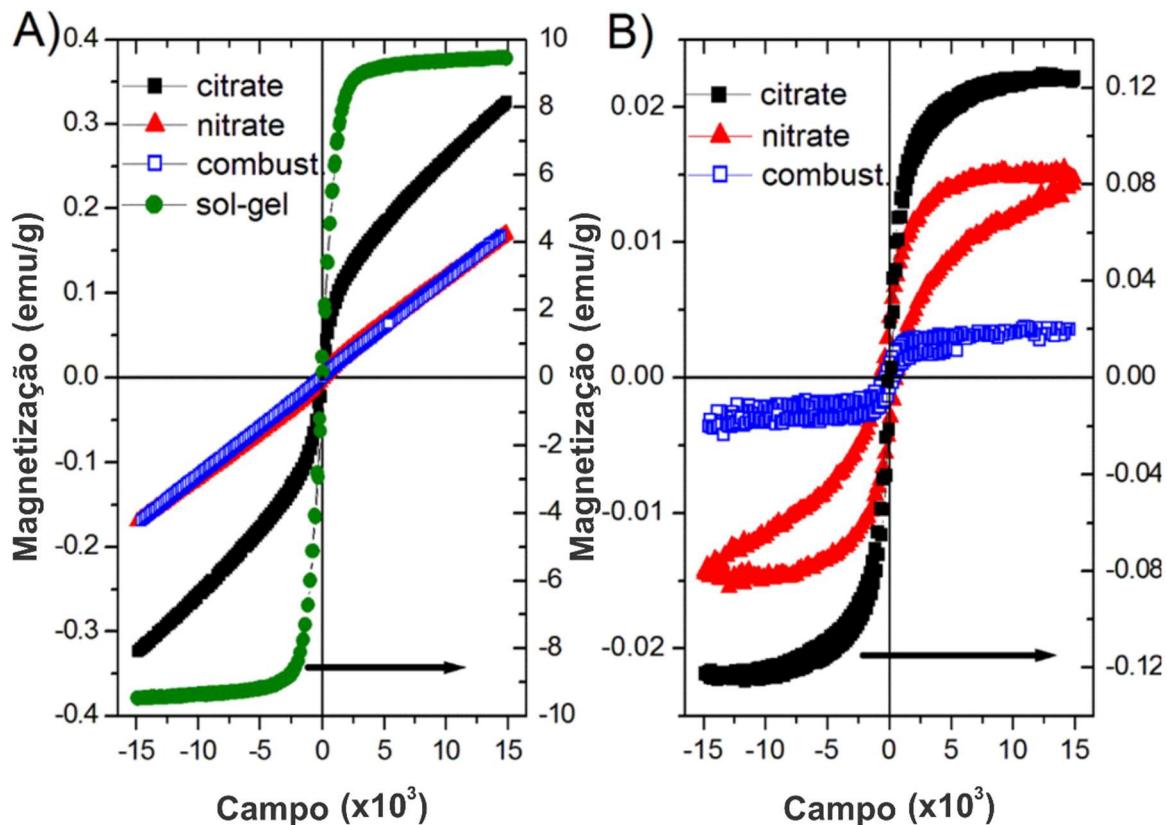
Figura 4: Espectro FT-IR das amostras.



Fonte: Adaptado de SILVA, R. M. et al (2018).

A seguir temos na Figura 5 o gráfico com as curvas de magnetização para cada amostra, onde pode ser visto que as curvas de histerese de amostras de citrato, calcinação de nitrato e combustão não saturam no campo aplicado máximo de 15 kOe [Figura 5(A)]. Por outro lado, a amostra preparada pelo método sol-gel protólico exibe um regime ferromagnético saturado. Também temos na Tabela 2 os valores estimados dos parâmetros magnéticos em temperatura ambiente para cada amostra.

Figura 5: (A) Curvas de magnetização à temperatura ambiente de amostras sintetizadas pelos métodos de citrato, calcinação de nitrato, combustão e sol-gel protóico. O eixo para a direita é para a curva do material proveniente do sol-gel protóico. (B) Curvas de magnetização após subtrair uma contribuição antiferromagnética linear. O eixo à direita é para a curva de citrato modificada.



Fonte: Adaptado de SILVA, R. M. et al (2018).

Tabela 2: Valores estimados dos parâmetros magnéticos em temperatura ambiente.

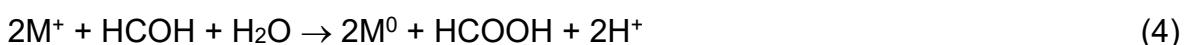
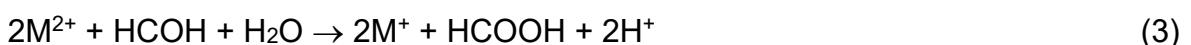
<i>Método de Síntese</i>	<i>Ms</i> (emu/g)	<i>Mr/Ms</i>	<i>Hc</i> (Oe)
Citrato	0.125	0.123	107
Calcinação de Nitrato	0.015	0.267	222
Combustão	0.004	0.238	69
Sol-Gel Protóico	8.35	0.061	56

Fonte: Adaptado de SILVA, R. M. et al (2018).

Apesar de, à primeira vista, parecer que as amostras à base de combustão e calcinação de nitrato têm suas curvas de magnetização aumentando linearmente

com o campo aplicado, sem exibir ciclo de histerese, sugerindo um comportamento antiferromagnético, como esperado para NiO com partículas maiores (MOROZOV *et al*, 2013), uma análise cuidadosa de ciclos de histerese pode revelar sinais ferromagnéticos fracos com campos de baixa coercividade (H_c) das amostras provenientes da calcinação de nitrato e da combustão. No entanto, um sinal ferromagnético moderado é exibido pela amostra sintetizada usando o método do citrato. Assim, para as amostras derivadas das rotas de calcinação de nitrato, da rota da combustão e da rota de citrato, os sinais ferromagnéticos foram extraídos subtraindo uma linha reta devido ao sinal antiferromagnético dos dados experimentais.

Uma vez que o tamanho de partícula e a magnetização de saturação da amostra de calcinação de nitrato são maiores do que aqueles do material derivado da combustão, o sinal ferromagnético nessas amostras pode estar relacionado a vacâncias de Ni no núcleo de nanopartículas, permitindo que momentos magnéticos de Ni descompensados desenvolvam um sinal ferromagnético local (KODAMA *et al*, 1997; SARAVANAN *et al*, 2015). Portanto, pela correlação dos resultados estruturais com os parâmetros magnéticos estimados da temperatura ambiente, apresentados na Tabela 2, pode-se notar que provavelmente não pode haver tendência da magnetização em direção à diminuição do tamanho do cristalito. No entanto, a amostra obtida pelo método do citrato tem um M_s 30 vezes maior do que o encontrado para o material derivado da combustão. Vale ressaltar que esta amostra (sintetizada pelo método citrato) apresentou um tamanho de partícula maior do que o material sintetizado pela combustão. Além disso, sua magnetização não parece estar relacionada a momentos magnéticos de Ni desemparelhados na superfície das partículas de NiO, o que poderia ser explicado pela presença de nanopartículas de Ni muito pequenas. Talvez essa fase pode estar relacionada à capacidade do ácido cítrico em reduzir cátions (M^{2+}) a metais (M^0). Uma vez em solução aquosa em altas temperaturas, o ácido cítrico oxida com formação de ácido fórmico (POMOGAILO; DZHARDIMALIEVA, 2014) e formaldeído, que, em meio ácido, induz a redução dos íons metálicos M^{2+} de acordo com as seguintes reações (BYERLEY; TEO, 1969).



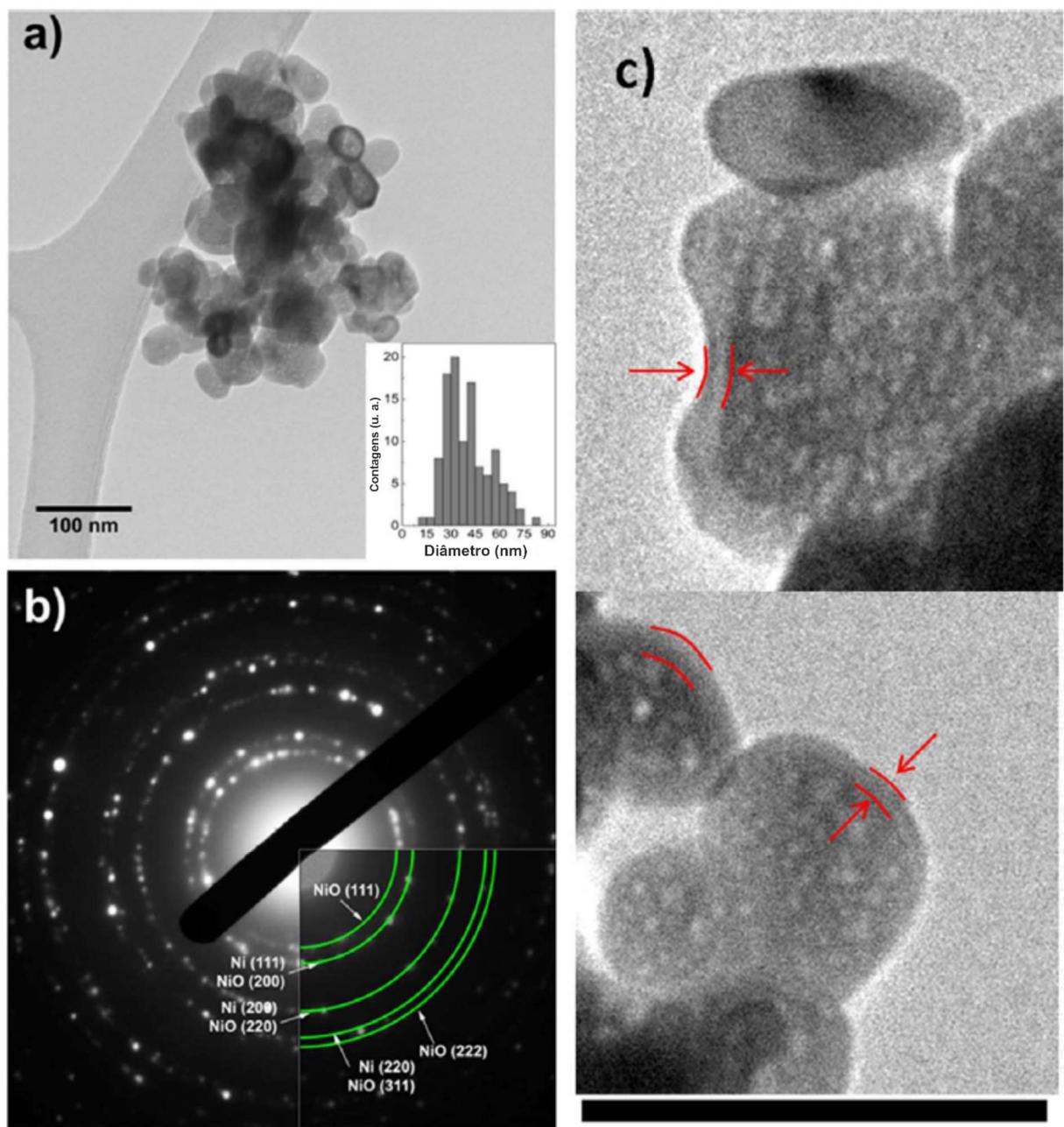
A supersaturação da solução de Ni que ocorre durante a evaporação da água permite a condensação de átomos de NiO para formar grãos de metal, que crescem para formar pequenas partículas. Então, com a evaporação completa da água, as partículas de Ni são expostas ao ar formando uma camada de NiO. Assim, a amostra sintetizada pelo método do citrato provavelmente poderia ser composta por uma estrutura *core-shell*. Portanto, uma vez que o ciclo de histerese da amostra de citrato envelhecida ou exposta ao ar por várias semanas foi muito semelhante ao material recém preparado, sua estabilidade talvez seja devido à passivação química produzida pela casca de NiO, que possivelmente poderia impedir a oxidação do núcleo.

A curva de magnetização à temperatura ambiente do material obtido pela rota sol-gel protéica [Figura 5(A)] exibiu um ciclo de histerese ferromagnético típico. A magnetização de saturação (M_s) foi obtida ajustando os dados de alto campo à lei de abordagem da saturação (CULLITY; GRAHAM, 2011), $M=M_s(1+A/H+B/H^2)+\chi H$, onde A, B e χ são parâmetros relacionadas à não homogeneidades magnéticas, anisotropia magnética efetiva e susceptibilidade paramagnética / antiferromagnética, respectivamente. Portanto, o valor relativamente alto de M_s (8,55 emu/g) pode ser atribuído à presença de 15,2% em peso de níquel metálico, uma vez que a magnetização por grama de Ni daria um valor de M_s de 54,9 emu/g_{Ni} que está de acordo com o valor esperado de Ni com partículas de tamanho superior a 100 nm (CULLITY; GRAHAM, 2011). Além disso, esta amostra pode provavelmente ser multidomínio magnético, uma vez que o tamanho limite para partículas de monodomínio é de aproximadamente 60 nm (KITTEL, 1998).

O estudo por MET foi realizado com o objetivo de obter maiores informações sobre a morfologia das partículas do material sintetizado pelo método sol-gel protéico. Conforme mostrado na Figura 6(a), partículas aglomeradas podem ser vistas claramente. Nenhuma evidência de resíduos orgânicos foi observada. Embora a inserção na Figura 4(a) mostre uma distribuição de tamanho de partícula com um tamanho médio de 35 nm, a imagem de difração de elétrons de área selecionada (DEAS) na Figura 6(b) revela a presença de fases NiO e Ni, de acordo com os dados de DRX. Além disso, a Figura 6(c) exibe várias partículas com uma estrutura *core-shell*, cuja espessura é de cerca de 5 nm. Portanto, as medições magnéticas do material sintetizado pelo método sol-gel protéico, realizadas vários dias após a

medição inicial, mostraram um ciclo semelhante, indicando que o sinal ferromagnético do fcc-Ni não mudou. Consequentemente, esses resultados implicam que a casca de NiO possivelmente evita a oxidação do núcleo fcc-Ni.

Figura 6: Imagem MET do material sintetizado pelo método sol-gel protéico (a) com detalhes mostrando a distribuição de tamanho de partícula. (b) Padrões DEAS do compósito Ni/NiO (b) e (c) partículas com estrutura *core/shell*.



Fonte: Adaptado de SILVA, R. M. et al (2018).

No presente trabalho, os métodos usados para produzir pó de NiO envolveram tratamentos térmicos na presença de ar. No entanto, a condição da atmosfera não garantiu a formação de NiO puro. Conforme apresentado acima, os métodos citrato e sol-gel protéico apresentaram maior rendimento da fase Ni. De fato, estudos anteriores sobre a síntese de nanopartículas bimetálicas de Au e Ag-Au em gelatina mostraram que a licina (RAVINDRA, 2009) e o ácido glutâmico (LIU *et al*, 2011) atuaram como redutores de Au^{3+} e Ag^{1+} . Portanto, grupos funcionais de amina desempenham um papel ativo na síntese de nanopartículas de Ni. As aminas transferem elétrons para o Ni^{2+} levando à formação de Ni zerovalente, então, os átomos de Ni reduzidos se agregam para formar grãos de Ni. Os grãos posteriormente podem atuar como centros de captura para outros átomos de Ni, resultando no crescimento cristalográfico de nanopartículas. No estágio inicial da síntese, a gelatina atua como uma barreira de proteção contra a oxidação dos grãos de Ni. No entanto, a oxidação se torna um problema quando a gelatina é calcinada. Por outro lado, a produção de nanopartículas de Ni pelo método do citrato ocorre na ausência de uma barreira polímero/sólida (como o etilenoglicol). Este fato leva a uma oxidação aumentada dos grãos de Ni quando a água é evaporada.

O método sol-gel protéico usando gelatina é um método Pechini modificado. Para entender seu mecanismo de síntese, é necessário revisar o método tradicional dos precursores poliméricos proposto por Pechini em 1967 (PECHINI, 1967). O método Pechini envolve a formação de complexos estáveis de quelato de metal com certos ácidos alfa-hidroxicarboxílicos, como o ácido cítrico, seguida por uma reação de poliesterificação na presença de um álcool poli-hidroxilado, como o etilenoglicol, resultando em uma resina polimérica. Os cátions metálicos são distribuídos homogeneamente na resina polimérica, que é então calcinada para produzir os óxidos desejados. O mecanismo de síntese da rota sol-gel protéica pode ser explicado em três etapas básicas. As duas primeiras etapas simultâneas são caracterizadas pela ação da gelatina como agente quelante, para remover os íons metálicos da solução e a hidrólise de gelatina, uma reação dependente da temperatura que corresponde à quebra de ligações peptídicas na presença de água. Na terceira etapa, as proteínas agem como amidas e reagem com a hidroxila livre do ácido carboxílico presente no aminoácido. A hidroxila reage como a hidroxila de um álcool em um processo de esterificação padrão. Durante esta reação ocorre a substituição da amida hidroxila por um radical alcoxi (-OR). Este mecanismo resulta

em longas cadeias contendo cátions metálicos fortemente unidos e uniformemente distribuídos. Em comparação ao método Pechini tradicional, a rota sol-gel protéica aqui utilizada se destaca pela simplicidade e baixo custo, utilizando apenas gelatina em vez de ácido cítrico e etilenoglicol.

Após obter os resultados deste trabalho, todos os resultados foram reunidos e publicados na forma de artigo no periódico *Ceramics International*, contribuindo indubitavelmente para o desenvolvimento científico e enriquecimento do currículo e da experiência do autor.

5 CONCLUSÃO

É possível observar que todos os objetivos deste trabalho foram alcançados. Pós com diferentes tamanhos de partículas de NiO foram sintetizados pelos métodos citrato, calcinação de nitrato e combustão e pós do compósito Ni/NiO com estrutura *core-shell* pelo método de sol-gel protóico. Foi investigada a influência dos métodos de síntese e as análises de caracterizações estruturais e magnéticas indicaram uma forte influência no tamanho das partículas, na composição da fase e no comportamento magnético. Sinais ferromagnéticos fracos foram observados em pós derivados de calcinação e combustão de nitrato. Esses métodos podem induzir uma rede de NiO altamente defeituosa que favorece a presença de momentos magnéticos desemparelhados de Ni. Os métodos de síntese citrato e sol-gel protóico são rotas químicas adequadas para preparar compósitos Ni/NiO com magnetização de saturação aprimorada em temperatura ambiente. Imagens MET da amostra feita pelo método sol-gel protóico mostraram uma camada de 5 nm circundando o núcleo interno. A estabilidade química desses materiais confirma que suas partículas têm uma estrutura do tipo *core-shell*.

Após todo o trabalho experimental e análises, este trabalho foi divulgado por meio de artigo publicado no periódico *Ceramics International*, confirmando a justificativa aplicada a essa investigação e ainda contribuindo para o desenvolvimento científico.

O trabalho final de curso contribuiu intensamente e foi indispensável à formação acadêmica, profissional e técnica do autor, sendo uma experiência exclusiva e muito gratificante, abordando conceitos da química, da engenharia química e da ciência e tecnologia dos materiais. Também foi um caminho para aprendizado e desenvolvimento profissional, já que foi possível aplicar os conhecimentos obtidos ao longo dos estudos da graduação e da pesquisa na Ciência dos Materiais, permitindo ao autor explorar com mais ênfase seu potencial de busca por resultados, raciocínio, a maneira de lidar com problemas e resolvê-los, as habilidades em trabalhar em equipe, expor e defender as ideias e opiniões sabendo analisá-las e argumentá-las e ainda acima de tudo desenvolver resiliência.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, T. O. **Influência dos métodos de síntese na microestrutura e nas características elétricas do cátodo compósito de $\text{SrCoO}_{3-\delta}\text{-Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ para células a combustível de óxido sólido.** Dissertação (Mestrado). Universidade Federal da Paraíba, 2019.

ARAÚJO, A. J. M *et al.* **Proteic sol–gel synthesis of Gd-doped ceria: a comprehensive structural, chemical, microstructural and electrical analysis.** Journal of Materials Science, v. 55, p. 16864–16878, 2020.

AQUINO, F. M.; PIMENTEL, P. M.; MELO, D. M. A. **A Review on Synthesis Methods of Functional SOFC Materials.** In: CESÁRIO, M. R; MACEDO, D. A. (Ed.). Frontiers in Ceramic Science – Functional Materials for Solid Oxide Fuel Cells: Processing, Microstructure and Performance. v. 1, p. 70-87, 2017.

BABU, G.A. *et al.* **Microwave synthesis and magnetic investigations of surfactant assisted NiO nanostructures.** Mater. Lett. v. 149, p. 54-57, 2015.

BROWNE, M. P.; NOLAN, H.; BERNER, N. C.; *et al.* **Electrochromic nickel oxide films for smart window applications.** International Journal of Electrochemical Science, v. 11, p. 6636-6647, 2016.

BYERLEY, J.J.; TEO, W.K. **Oxidation of formaldehyde by copper (II) in aqueous solution,** Can. J. Chem. v. 47, p. 3355-3360, 1969.

CANEVAROLO JR, Sebastião Vicente. **Técnica de Caracterização de Polímeros.** Artiliber editora, São Paulo, 2007.

CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials: science and engineering.** 2. ed. Nova York: Springer, 2013.

CESÁRIO, M.R. *et al.* **Synthesis, structure and electrochemical performance of cobaltite-based composite cathodes for IT-SOFC.** Cryst. Res. Technol. v. 47, p. 723- 730, 2012.

CULLITY, B.D.; GRAHAM, C.D. **Introduction to magnetic materials.** John Wiley & Sons, New Jersey, 2011.

DALAVI, D.S. *et al.* **Electrochromic performance of sol–gel deposited NiO thin film.** Mater. Lett. v. 90, p. 60-63, 2013.

EMURA, M. **Propriedades magnéticas de ímãs aglomerados e nanocristalinos.** Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo, 2000.

GARCÍA-CERDA, L.A. *et al.* **Preparation of hcp and fcc Ni and Ni/NiO Nanoparticles Using a Citric Acid Assisted Pechini-Type Method.** J. Nanomater. p. 1-6, 2011.

- GONÇALVES, N.S. et al. **Size-strain study of NiO nanoparticles by X-ray powder diffraction line broadening.** Mater. Lett. v. 72 , p. 36–38, 2012.
- GRILLO, J.P.G. et al. **Effect of composition on the structural development and electrical conductivity of NiO-GDC composites obtained by one-step synthesis.** Ceram. Int. v. 43, p. 8905-8911, 2017.
- HERNÁNDEZ, E. P. **Propriedades estruturais e magnéticas de pósnanocristalinos de MnO/FeCo obtidos por mecano-síntese.** Dissertação (Mestrado). Universidade de Pernambuco, 2003.
- HORTA, D.G.1 , ANTONIO, S.G.2 , LEAL FILHO, L.S. **Efeito da cristalinidade na flotação de carbonatos.** XXV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa & VIII Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology, Goiânia, 2013.
- ICHIYANAGI, Y. et al. **Magnetic properties of NiO nanoparticles.** Physica B. v. 329, p. 862 – 863, 2003.
- INSTITUTO DE QUÍMICA – USP. **Microscopia eletrônica: varredura e transmissão - MEV e MET.** Disponível em: <http://ca.iq.usp.br/novo/paginas_view.php?idPagina=16>. Acesso em: 25 de nov. 2021
- JÚNIOR, R. P. M. **Fabricação e caracterização de óxidos de níquel, ferro, cobalto e gálio para aplicações fotônicas.** Tese (Doutorado). Universidade Federal de Pernambuco, 2018.
- KARADUMAN, I. et al. **Hydrogen gas sensing characteristics of nanostructured NiO thin films synthesized by SILAR method.** Journal of Electronic Materials, v. 46, n. 7, p. 4017-4023, 2017.
- KARTHIK, K. et al. **Particle size effect on the magnetic properties of NiO nanoparticles prepared by a precipitation method.** J. AlloysCompd. v. 509, p. 181–184, 2011.
- KEMARY, M.E. et al. **Nickel oxide nanoparticles: Synthesis and spectral studies of interactions with glucose.** Mater. Sci. Semicond. Process. v. 16, p. 1747–1752, 2013.
- KITTEL, C. **Fifty years of ferromagnetic single-domain theory.** J. Geophys. Res. Solid Earth. v. 103, p. 30533-30536, 1998.
- KODAMA, R.H. et al. **Finite size effects in antiferromagnetic NiO nanoparticles.** Phys. Rev. Lett. v. 79, p. 1393–1396, 1997.
- LADD, M.; PALMER, R. **Structure Determination by X-ray Crystallography: analysis by x-rays and neutrons.** 5. ed. Nova York: Springer, 2013.

- LI, Y. et al. **Glycerol-mediated synthesis of Ni and Ni/NiO core-shell nanoparticles**, Mater. Lett. v. 60, p. 750-753, 2006.
- LIMA, C.G.M. et al. **Proteic sol-gel synthesis of copper doped misfit Ca-cobaltites with potential SOFC application**. Mater. Chem. Phys. v. 187, p. 177-182, 2017.
- LIU, A., et al. **Solution combustion synthesis: low-temperature processing for p-type Cu: NiO thin films for transparent electronics**. Advanced Materials, v. 29, n.34, p. 1701599, 2017.
- LIU, Y. et al. **Biomimetic synthesis of gelatin polypeptide-assisted noble-metal nanoparticles and their interaction study**. Nanoscale Res. Lett. v.6, p. 1-11, 2011.
- LIU, Z. et al. **Formation and characterization of PrGa_{0.9}Mg_{0.1}O₃ synthesized by a citric acid method**. Journal of Alloys and Compounds, v. 393, p. 274-278, 2005.
- MACEDO, D.A. et al. **Synthesis of Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} solid electrolyte by a proteic sol-gel green method**. Cryst. Res. Technol. v. 51, p. 400–404, 2016.
- MAKHLOUF, S. A. et al. **Berkowitz, Magnetic anomalies in NiO nanoparticles**. J. Appl. Phys. v. 81, p. 5561-5563, 1997.
- MOROZOV, Y.G. et al. **Some peculiarities in the magnetic behavior of aerosol generated NiO nanoparticles**. J. Alloys Compd. v. 572, p. 150-157, 2015.
- PRABHU, V.G. et al. **Magnetic properties of Ni/NiO nanocomposites synthesized by one step solution combustion method**. J. Phys. Chem. Solids v. 87, p. 238–243, 2015.
- MEDEIROS, I. A. F. **Obtenção de Ferrita de Cobalto através de dois métodos de síntese: Método de Complexação combinando EDTA/Citrato e Método Hidrotérmico**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2013.
- NAKAI, H., SUGIYAMA, M., CHICHIBU, S. F. **Ultraviolet light-absorbing and emitting diodes consisting of a p-type transparent-semiconducting NiO film deposited on an n-type GaN homoepitaxial layer**. Applied Physics Letters, v. 110, n. 18, p. 181102-1-181102-6, 2017.
- NEWMAN, J.A. et al. **Parts per million powder X-ray diffraction**. Anal. Chem. v. 87, p. 10950-10955, 2015.
- PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to from a capacitor**. US Patent 3,330,697, 1967.
- POMOGAILO, A.D.; DZHARDIMALIEVA, G. I. **Nanostructured materials preparation via condensation ways**. Springer, Netherlands, 2014.

PRASAD, D. H. et al. **Single step synthesis of nano-sized NiO–Ce0.75Zr0.25O2 composite powders by glycine nitrate process.** Mater. Lett. v. 62, p. 587-590, 2008.

RAVINDRA, P. **Protein-mediated synthesis of gold nanoparticles.** Mater. Sci. Eng., B.163, p. 93-98, 2009.

SARAVANAN, P. et al. **Synthesis of Ni/NiO nanocomposites by hydrothermal-assisted polyol process and their magnetic properties as a function of annealing temperature.** Powder Technol. v. 274, p. 98–104, 2015.

SASI, B., GOPCHANDRAN, K. G., MANOJ, P. K., KOSHY, P., RAO, P. P. VAIDYAN, V. K., **Preparation of transparent and semiconducting NiO films.** Vacuum, v. 68, n. 2, p. 149-154, 2002.

SCHRIEBER, R.; GAREIS, H. **Introduction. Gelatine Handbook.** p. 1–44, 2007.

SHIRIA, H.M.; AGHAZADEH, M. **Synthesis, characterization and electrochemical properties of capsule-like NiO nanoparticles.** Journal of The Electrochemical Society. v. 159, n. 6, p.132-138, 2012.

SHAO, Z.; ZHOU, W.; ZHU, Z. **Advanced synthesis of materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells.** Progress in Materials Science. v. 57, p. 804-874, 2012.

SILVA, R. M. et al. **Proteic sol-gel synthesis, structure and magnetic properties of Ni/NiO core-shell powders.** Ceramics International. v. 44, n. 6, p. 6152-6156, 2018.

SRINIVASAN, G.; SEEHRA, M. **Magnetic susceptibilities, their temperature variation, and exchange constants of NiO.** Phys. Rev. B. v. 29, p. 6295 – 6298, 1984.

TANG, C. et al. **Solid state preparation of NiO-CeO₂ catalyst for NO reduction.** Catal. Today. v. 281, p. 575-582, 2017.

VAIDYA, S. et al. **Synthesis of homogeneous NiO@SiO₂ core–shell nanostructures and the effect of shell thickness on the magnetic properties.** Cryst. Growth Des. v. 9, p. 1666–1670, 2009.

YAN, C. et al. **Synthesis of porous NiO-In₂O₃ composite nanofibers by electrospinning and their highly enhanced gas sensing properties,** J. Alloys Compd. v. 699, p. 567-574, 2017.

YONAMINE, T. **Estudo do Ferro, Ferri e Sperimagnetismo em bicamadas e filmes amorfos de R-Co (R=Y, Gd, Tb).** Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo, 2000.

ZHANG, Y. et al. **Hydrothermal synthesis of hierarchical mesoporous NiO nanourchins and their supercapacitor application.** Mater. Lett. v.162, p. 67-70, 2016.

ZHANG, Y. F. et al. **Synthesis and characterization of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ nanoparticles by citrate sol-gel method.** Materials Letters v. 60, p. 2443–2446, 2006.