

Universidade Federal do Ceará

Departamento de Física

**Estudo da cristalização de nanopartículas de NiO
por difração e absorção de raios-X**

Cristiano Teles de Meneses

Orientador: Prof. Dr. José Marcos Sasaki

Co-orientador: Dr. Wladimir Hernandez Flores

Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física.

Fortaleza, janeiro de 2007

*Dedico este trabalho ao meu pai Gileno, minha mãe Adenivalda e aos meus irmãos Marcelo,
Leonardo, Márcio e Isaías.*

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador, Prof. José Marcos Sasaki, pelo apoio durante o desenvolvimento dessa tese e pela sua preocupação com a minha formação profissional.

Agradeço aos meus pais, Gileno e Adenivalda, e aos meus irmãos, Marcelo, Leonardo, Márcio e Isaías, os quais sempre estiveram ao meu lado apoiando-me e incentivando-me nos meus estudos. A todos eles os meus sinceros agradecimentos.

Ao Wladimir Hernandez Flores pela ajuda no desenvolvimento das medidas e discussões sobre as análises de XAS.

Ao Flávio Garcia pelo apoio constante no desenvolvimento do meu trabalho quando estava estagiando no LNLS e pela sua amizade.

A minha namorada Juliana que em todo momento teve a paciência de estar ao meu lado apoiando-me nos momentos mais difíceis. Obrigado por tudo.

Aos colegas (e amigos) do grupo de raios-X Angela, Erandir, Vana que ainda permanecem e outros que estão em outras universidades Alan, Cláudio, Girão, Maxwell, Marcus e em particular ao Ricardo que me deu apoio quando cheguei à Fortaleza.

Aos amigos da grande Macambira Cuco, Dedé e Jomarks que mesmo distante de uma forma ou de outra contribuíram para a conclusão desse trabalho. Aos amigos e irmãos meus sinceros agradecimentos.

Agradeço aos colegas e professores da pós-graduação pela contribuição na minha formação e pelas amizades conquistadas.

Aos colegas (e amigos) da casa Erlânia, Francisco, Jusciane, Marília e Roberval pela companhia e amizade.

Aos amigos Edvaldo e Sandra, Gerivaldo e Rosana pelo apoio quando estava em Campinas. Principalmente a Gerivaldo pelas medidas iniciais de magnetização.

Ao pessoal do LNLS Tamura, Simone, Makoto e Rodrigo pelo apoio quando estagiei no LNLS, em particular a Anna e Luiz pela ajuda na elaboração e construção do forno.

Ao LNLS pelo suporte financeiro e acesso às estações experimentais de DRX, XAS e DXAS.

Ao grupo LME-LNLS, em particular ao Sidnei e Paulinho pelo apoio e treinamento em microscopia.

A profa. Dulce Melo do departamento de química da UFRN pelas medidas de análise térmica.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

Resumo

Técnicas de caracterização estrutural, em particular a absorção de raios-X (XAS) e difração de raios-X (DRX) foram aplicadas para estudar a cristalização de nanopartículas de NiO. Na primeira parte do trabalho estudamos o processo de cristalização de nanopartículas (NP's) de NiO crescidas a partir de um método de baixo custo, em diferentes condições físicas e químicas (concentração do precursor orgânico, temperatura e tempo de síntese), no qual se usa uma solução aquosa de gelatina com o cloreto de níquel. Foram abordadas também amostras obtidas com adição de NaOH (na solução precursora das NP's) para estudar o efeito do pH no crescimento das nanopartículas. Esses resultados indicaram uma redução no tamanho da partícula com o aumento do pH e uma mudança na morfologia da partícula de piramidal (baixo pH) para quase esférica (alto pH) mostrada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para obter todas as informações estruturais relacionadas à caracterização por DRX foi usado refinamento Rietveld. Resultados calculados usando equação de Scherrer mostraram partículas com tamanhos menores que 5nm. Na segunda parte do trabalho abordamos o processo de cristalização e crescimento *in situ* das NP's de NiO. Nesta parte do trabalho foi estudado o efeito da taxa de aquecimento na formação e crescimento das partículas. Esses resultados mostraram que o aumento da taxa de aquecimento retarda a formação do NiO e conseqüentemente reduz o tamanho das partículas. Realizamos também um estudo comparativo através dos resultados experimentais de absorção de raios-X próximo à borda (XANES) e cálculos *ab initio* usando um modelo de espalhamento múltiplo (Feff 8).

Abstract

Techniques of structural characterization, in particular X-ray absorption Spectroscopy (XAS) and X-ray Diffraction (XRD) were applied to study the crystallization of NiO nanoparticles. In the first part of the work we study the process of crystallization of NiO nanoparticles (NP's) growing from a low cost method, in different physics and chemical condition (concentration of the organic precursor, synthesis time and temperature). The method is based on a gelatin solution with nickel chloride. The effect of the pH was studied with the addition of NaOH (in the precursor solution of the NP's). These results showed a reduction in the particle size with the increase of pH and change particle shape from pyramidal (low pH) to almost spherical (high pH) observed by scanning electronic microscopy (SEM). Rietveld refinement has been applied to all X-ray powder diffraction patterns. Calculated results using Scherrer equation had shown particles with sizes great than 5nm. In the second part of the work we study *in situ* the process crystallization and growth of NiO NP's. The effect of the heating rate in the formation and growth of particles have been done. These results showed that the increase of the heating rate delays the formation of the NiO NP's and reduces the particles size. We realize also comparative study through the experimental results X-ray Absorption of rays-X next edge (XANES) and *ab initio* calculations using a multiple-scattering model (code Feff 8).

Índice

Resumo.....	v
Abstract.....	vi
1 Introdução	1
2 Gelatina	5
2.1 Composição da gelatina.....	5
2.2 Estrutura da gelatina.....	6
3 Processo de Síntese e Técnicas Experimentais	11
3.1 Preparação das Amostras.....	11
3.2 Difração de raios-X.....	14
3.2.1 Condições experimentais para difração de raios-X.....	17
3.3 Método Rietveld de refinamento	20
3.3.1 Análise Rietveld.....	26
3.4 Tamanho das partículas calculado por difração de raios-X.....	29
3.5 Absorção de raios-X.....	33
3.5.1 XANES.....	37
3.5.2 EXAFS.....	38
3.5.3 Condições experimentais para absorção de raios-X.....	41
3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	44
3.7 Magnetização.....	45
4 Experimentos <i>ex situ</i>	46
4.1 O Processo de síntese.....	46
4.2 Análise Térmica.....	52
4.3 Caracterização estrutural por difração de raios-X usando método	

Rietveld.....	56
4.3.1 Diferentes concentrações de gelatina.....	57
4.3.2 Diferentes temperaturas e tempos de síntese.....	60
4.3.3 Diferentes temperaturas e tempos de síntese com adição de NaOH.....	67
4.3.4 Efeito do pH em solução.....	73
4.4 Caracterização estrutural por absorção de raios-X.....	78
5 Experimentos <i>in situ</i>	87
5.1 Estudo da influência de isothermas na cinética de formação do NiO.....	87
5.2 Estudo da concentração de gelatina em diferentes taxas aquecimento.....	91
5.3 Influência das taxas aquecimento da formação do NiO nas amostras preparadas com NaOH.....	94
5.4 Cinética de DRX nas amostras com NaOH.....	98
6 Conclusões e Perspectivas	104
Referências Bibliográficas	107
Apêndice 1	114
Apêndice 2	117
Apêndice 3	120
Apêndice 4	122
Publicações no período do doutorado	125

Lista de Figuras

1.1 Microscopia eletrônica de nanopartículas de: (a) NiO, (b) Cr ₂ O ₃ e (c) NiAl ₂ O ₄ , todas elas obtidas por gelatina.....	2
1.2 Ilustração de materiais nos quais o NiO é utilizado na produção. Acima (pigmentação), no centro (células solares e janelas eletrocrômicas) e abaixo (pontos quânticos e termoresistores).....	2
2.1 Ilustração de materiais que a gelatina é aplicada.....	5
2.2 Ilustração da estrutura da tripla hélice (a) filamento (b) modelo compacto.....	7
2.3 Estrutura química dos principais aminoácidos contidos na estrutura do colágeno.....	9
3.1 Representação esquemática do processo de obtenção das nanopartículas de NiO usando gelatina.....	13
3.2 A difração de raios-X no ponto de vista de Bragg.....	15
3.3 Ilustração da esfera de Ewald para um plano hkl em condição de difração.....	16
3.4 Aparato experimental dos experimentos <i>in situ</i> de DRX usando o modo de detecção (a) convencional e (b) placa de imagem e (c) componentes do detector de placa de imagem.....	19
3.5 Padrão de DRX com seu respectivo refinamento e um gráfico da FWHM do LaB ₆ em função do ângulo 2θ. I _{exp} corresponde à intensidade experimental e I _{cal} a intensidade calculada.....	28
3.6 Modelo de Scherrer para o cálculo do tamanho da partícula.....	31
3.7 Esquema da órbita da radiação Síncrotron no LNLS.....	34
3.8 Modos de detecção em experimentos de absorção de raios-X, (a) transmissão e (b) contagem de elétrons.....	35
3.9 Exemplo de um espectro de absorção de raios-X na borda K do Ni. Pré-borda; região 1, região 2; espectro XANES e região 3; oscilações EXAFS.....	36
3.10 Ilustração dos potenciais atômicos com aproximação a geometria muffin-tin....	38
3.11 Representação do retroespalhamento do fóton-elétron se propagando como uma onda esférica pelos átomos vizinhos.....	39

3.12 Imagem da linha de luz DXAS no momento a realização dos experimentos <i>in situ</i> . Na figura temos as identificações monocromador (1), saída do feixe (2), forno (3), mesa xyz (4), detector sensível a posição (5), termopar (6), porta-amostra de molibidênio (7), amostra (8) em forma de sanduíche com janelas de mica e um suporte cerâmico para o porta-amostra.....	43
3.13 Princípio de funcionamento da linha D06A-DXAS do LNLS; (1) feixe, (2) conjuntos de fendas, (3) espelho, (4) cristal curvo, (5) amostra, (6) CCD.....	43
3.14 Programas das rampas de aquecimentos usadas nos experimentos de cinética, todos as cuvas possuem uma taxa de aquecimento de 5 °C.min ⁻¹ (a) rampas com isotermas e (b) uma rampa até 500 °C.....	43
4.1 Espectros XANES e oscilações EXAFS de monocristais de aminoácidos dopados com níquel, e do material precursor das nanopartículas O detalhe dos espectros XANES mostra a estrutura pré-borda característica de uma coordenação octaedral.....	48
4.2 Estruturas iniciais na formação do material precursor das nanopartículas, (a) solução de gelatina, (b) solução de gelatina com o sal, (c) xerogel.....	49
4.3 Imagem de microscopia óptica de um xerogel obtido a partir de gelatina e cloreto de níquel.....	50
4.4 Microscopia eletrônica de varredura do material precursor no estado esponjoso (<i>puff</i>).....	51
4.5 Microscopia eletrônica de varredura do material precursor no estado esponjoso (<i>puff</i>) em forma de bolhas dispersa com pequenas partículas.....	51
4.6 Imagem de nanopartículas de NiO imersas numa bolha da matriz precursora. Ao lado, nanopartículas de NiO na parte interna de uma casca da bolha.....	52
4.7 Análise TG da solução de gelatina com NiCl ₂ .6H ₂ O (preto), xerogel apenas de gelatina (vermelho), xerogel gelatina com NiCl ₂ .6H ₂ O (azul).....	54
4.8 Análise TG (eixo da direita) de resina obtida da secagem da solução da gelatina com o NiCl ₂ .6H ₂ O. As isotermas de temperatura que a amostra foi submetida estão no eixo da esquerda.....	55
4.9 Análise DSC da resina obtida da secagem da solução da gelatina com o	

NiCl ₂ .6H ₂ O usando uma taxa de 10 °C.min ⁻¹	56
4.10 Padrões de DRX das amostras obtidas da série 1 com diferentes concentrações de gelatina. (a) 0,2g, (b) 0,3g, (c) 0,4g, (d) 0,5, (e) 0,75g, (f) 1,0g e (g) 1,25g; abaixo: região 2θ (40-50°), a seta indica a fase do níquel metálico.....	58
4.11 Imagem MEV de nanopartículas NiO da amostra preparada com 1,0g de gelatina e 0,5g de cloreto de níquel calcinadas em 500 °C durante 2 horas.....	60
4.12 Padrões de DRX das amostras obtidas após síntese por duas horas nas temperaturas (a) 400 °C, (b) 450 °C, (c) 500 °C e (d) 550 °C; as barras em azul corresponde aos picos do de DRX do padrão de NiO.....	61
4.13 Padrões de DRX das amostras calcinadas em 350 °C durante (a) 9 horas, (b) 12 horas e (c) 15 horas.....	62
4.14 MEV das amostras calcinadas em 350 °C durante (a) 9 horas, (b) 12 horas e (c) 15 horas, (d) espectroscopia de raios-X da amostra (a).....	64
4.15 MEV das amostras calcinadas em 350 °C durante 12 horas sem lavagem (a) e lavadas com H ₂ O ₂ (b); EDX das respectivas amostras (c) não lavada e (d) lavada com H ₂ O ₂	66
4.16 Padrões de DRX das amostras calcinadas nas temperaturas (a) 350 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C e (d) 600 °C durante 3 horas. As setas correspondem aos picos de DRX da fase cúbica do níquel metálico.....	68
4.17 Gráfico Williamson-Hall das amostras calcinadas durante 3 horas em diferentes temperaturas (a) 350 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C e (d) 600 °C.....	70
4.18 MEV das amostras calcinadas durante 3 horas nas temperaturas (a) 400 °C, (b) 500 °C e (c) 600 °C com EDX.....	71
4.19 Padrões de DRX das amostras calcinadas em 350 °C durante (a) 9 horas, (b) 12 horas e (c) 15 horas. As setas indicam a fase cúbica do Ni metálico.....	72
4.20 Padrões de DRX das amostras calcinadas em 400°C durante 3 horas, preparadas em diferentes valores de pHs (a) 4,2, (b) 5, (c) 6, (d) 7, (e) 8, (f) 9, (g) 10 e (h) 11. Os números na figura correspondem às fases do níquel metálico (1) cúbica e (2) hexagonal.....	75
4.21 Imagens de MEV das amostras calcinadas a 400 °C durante 3 horas e	77

preparadas com diferentes pHs (a) 4, (b) 5, (c) 6, (d) 8, (e) 9 e (f) 10.....	
4.22 Espectros XANES amostras padrões na borda K do Ni, obtidos na linha dispersiva.....	79
4.23 Espectros XANES na borda K do Ni, realizadas na linha dispersiva, em amostras preparadas em diferentes temperaturas. (a) 85 °C, (b) 250 °C, (c) 350 °C, (d) 450 °C, (f) 550 °C, (g) 650 °C e (h) 750 °C.....	79
4.24 (a) Espectro XANES na resina em temperatura ambiente e a 25K, (b) Transformada de Fourier da resina em temperatura ambiente e a 25K.....	80
4.25 (a) EXAFS na resina em temperatura ambiente e a 25K, (b) sinal EXAFS da resina em 25 K e simulações de 4 oxigênios na vizinhança do Ni e do cloreto de níquel.....	81
4.26 (a) Espectros de XAS em amostras preparadas com 0,5g de gelatina e 0,5g de cloreto de níquel calcinadas em diferentes temperaturas. (b) Magnitude da TF com peso 1 do sinal EXAFS das amostras calcinadas em diferentes temperaturas.....	82
4.27 (a) Espectros de XAS em amostras preparadas com 0,5g de gelatina e 1,25g de cloreto de níquel calcinadas em diferentes temperaturas. (b) Magnitude da TF com peso 1 do sinal EXAFS das amostras calcinadas em diferentes temperaturas.....	84
4.28 (a) Espectros de XAS em amostras preparadas com 0,5g de gelatina e 1,25g de cloreto de níquel calcinadas em diferentes temperaturas. (b) Magnitude da TF com peso 1 do sinal EXAFS das amostras calcinadas em diferentes temperaturas.....	85
4.29 (a) Espectros de XAS em amostras preparadas com 0,5g de gelatina e 1,25g de cloreto de níquel calcinadas em diferentes temperaturas. (b) Magnitude da TF com peso 1 do sinal EXAFS das amostras calcinadas em diferentes temperaturas.....	86
5.1 Resultados XANES das cinéticas utilizando a rampa de aquecimento com taxa de 5° C.min-1 com isoterma em diferentes (a) temperaturas e (b) tempos na isoterma de 400 °C. (c) Transformada de Fourier dos sinais EXFAS em diferentes tempos da isoterma me 400 °C.....	89
5.2 Resultados de XANES simulados para um cluster de NiO. (a) Uma camada de coordenação, (b) com duas camadas, (c) com três camadas e (d) todas as quatro camadas.....	90
5.3 Resultados XAS e TF das cinéticas utilizando a rampa de aquecimento com	

taxa de 5 °C.min ⁻¹ até 500 °C nas amostras obtidas com (a) 0,5g de gelatina e (b) com 1,25 g de gelatina.....	92
5.4 Resultados XAS das cinéticas utilizando a rampa de aquecimento com taxa de 10 °C.min ⁻¹ até 500 °C, nas amostras obtidas com (a) 0,5g de gelatina e (b) com 1,25 g de gelatina.....	93
5.5 (a) Resultados de XAS e (b) TF com peso 2 da cinética utilizando a rampa de aquecimento com taxa de 5 °C.min ⁻¹ até 500 °C de amostras obtidas com NaOH.....	95
5.6 (a) Resultados de XAS e (b) TF com peso 2 da cinética utilizando a rampa de aquecimento com taxa de 10 °C.min ⁻¹ até 500 °C de amostras obtidas com NaOH.....	96
5.7 (a) Resultados de XAS e (b) TF com peso 2 da cinética utilizando a rampa de aquecimento com taxa de 20 °C.min ⁻¹ até 500 °C de amostras obtidas com NaOH.....	97
5.8 Padrões de DRX da amostras da cinética obtidas após aquecimento até 500 °C com taxa de aquecimento de 5 °C.min ⁻¹	99
5.9 Padrões de DRX da amostras da cinética obtidas após aquecimento até 500 °C com taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹	99
5.10 Inverso da largura à meia altura do pico de DRX {002} em função da temperatura de síntese para as duas taxas de aquecimento 5 e 10 °C.min ⁻¹	100
5.11 Imagem digitalizada da cinética de DRX detectada por placa de imagem.....	101
5.12 Padrões de DRX obtidas após detecção de placa de imagem da amostra da cinética obtidas após aquecimento até 500 °C com taxas de aquecimentos de (a) 5 °C.min ⁻¹ e (b) 10 °C.min ⁻¹	102
5.13 Inverso da largura à meia altura dos picos de DRX {111} e {002} em função da temperatura de síntese para as duas taxas de aquecimento 5 e 10 °C.min ⁻¹	103
A.1: Desenho projetado do forno usado nos experimentos de cinéticas (a) com os seus componentes (b). (1) Chapa de aço, (2) manta de vidro, (3) cerâmica de modelagem, (4) placa cerâmica, (5) lâmpadas alógenas e (6) chapa refletora.....	114
A.2: Desenho projetado do forno (parte interna) usado nos experimentos de cinéticas.....	115
A.3: Componentes e aparato experimental usado nos experimentos de XAS <i>in situ</i> ..	116
A.4: Curvas de aquecimento obtidas através do forno usado nos experimentos.....	116
A.5: Curvas de susceptibilidade em função da temperatura para amostra	

preparadas com NaOH com pré-tratamento térmico em 300 °C por uma hora.....	120
A.6: Curvas de histereses magnéticas para amostra preparadas com NaOH com pré-tratamento térmico em 300 °C por uma hora.....	121
A.7: Padrões de difração de raios-X das amostras obtidas da série 1, (a) 400 °C, (b) 450 °C, (c) 500 °C, (d) 600 °C, (e) 650 °C.....	122
A.8: Padrões de difração de raios-X das amostras obtidas da série 2, (a) 400 °C, (b) 450 °C, (c) 500 °C, (d) 600 °C, (e) 650 °C. A seta indica ao plano {111} do Ni metálico	124

Lista de Tabelas

2.1 Informações de moles para cada 100 moles de aminoácidos na gelatina hidrolisadas.....	10
3.1 Quantidade de impurezas contidas nas duas gelatinas obtidas por medidas de ICP.....	12
3.2 Informações estruturais do óxido de níquel e do níquel metálico.....	18
3.3 Sequência dos parâmetros refinados nas medidas de difração de raios-X.....	27
4.1 Tamanhos das partículas das amostras obtidas com diferentes concentrações de gelatina, calcinadas em 500 °C durante 2 horas.....	59
4.2 Tamanhos das partículas das amostras calcinadas durante 2 horas em diferentes temperaturas.....	62
4.3 Tamanhos das partículas das amostras calcinadas em 350 °C durante (a) 9 horas, (b) 12 horas e (c) 15 horas.....	63
4.4 Tamanho e microdeformação das partículas das amostras calcinadas nas temperaturas (a) 350 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C e (d) 600 °C durante 3 horas.....	71
4.5 Tamanho e microdeformação da partícula das amostras calcinadas em 350 °C durante (a) 9 horas, (b) 12 horas e (c) 15 horas.....	73
4.6 Tamanho e microdeformação da partícula das amostras obtidas com diferentes pHs.....	76
A.1: Tamanho e microdeformação da partícula das amostras da série A.....	123
A.2: Tamanho e microdeformação da partícula das amostras da série B.....	124

Prólogo

Esta Tese descreve meu trabalho de doutorado no Laboratório de Raios-X do departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, sob orientação do professor Dr. José Marcos Sasaki, com apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), processo nº 141074/2003-5 no período de março de 2003 até a presente data. Durante o período de realização do projeto foi feito um estágio de Doutorado sanduíche no país no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron sob orientação do pesquisador Dr. Flávio Garcia. Neste período (financiado pelo CNPq com nº processo 308358/2004-0) foi desenvolvido um forno destinado a estudos *in situ* de absorção de raios-X. O objetivo desta tese foi estudar o processo de síntese de nanopartículas de óxido de níquel (NiO) procurando dar ênfase no estudo *in situ* de cristalização e crescimento das partículas, analisando as propriedades estruturais através de diferentes técnicas. O conteúdo desta Tese está distribuído da seguinte forma:

Capítulo 1 – **Introdução:** Será apresentado de forma sucinta o objetivo do estudo do método de obtenção dessas nanopartículas, assim como o principal enfoque da tese.

Capítulo 2 – **Gelatina:** Neste capítulo será apresentado uma descrição do material precursor (gelatina) apresentando sua estrutura e sua composição orgânica assim como informações das propriedades físicas e químicas.

Capítulo 3 – **Processo de Síntese e Técnicas Experimentais:** Neste capítulo será descrito em detalhes como foram preparadas e obtidas as nanopartículas, assim como as técnicas e aparatos experimentais usados para as medidas de cinética de cristalização e crescimento destas.

Capítulo 4 - **Resultados obtidos para as nanopartículas:** Serão apresentados e discutidos os resultados experimentais da caracterização estrutural das nanopartículas, considerando os efeitos dos precursores utilizados para produção, assim como os efeitos térmicos aplicados em cada síntese, com ênfase em absorção e difração de raios-X. Serão apresentadas também, imagens de microscopia mostrando os detalhes da morfologia e da distribuição de tamanhos das partículas.

Capítulo 5 - **Resultados in situ:** Serão apresentados e discutidos os resultados de absorção e difração de raios-X das partículas mostrando o efeito do tratamento térmico no processo de cristalização e crescimento das nanopartículas.

Capítulo 6 - **Conclusões gerais e Perspectivas**

Capítulo 1 – Introdução

Nos últimos anos o estudo da produção e caracterização em materiais nanométricos (10^{-9}m) tem ganhado o interesse de vários pesquisadores em áreas multidisciplinares envolvendo a física, química, ciências dos materiais e a biologia [1-6]. Neste sentido, métodos de como obter materiais com essas dimensões de modo controlado tem crescido a cada ano. Dentre os métodos de obtenção de materiais nanoestruturados mais estudados, destacam-se: sol-gel [7], co-precipitação [8], pechini [9], além de outros métodos químicos [10]. Recentemente métodos envolvendo sistemas de origem biológica (biopolímero) vêm sendo estudados para obtenção de materiais nanoestruturados [2,11-14]. Entretanto, no final da década passada foi descoberto um novo método para obter materiais óxidos, o qual ganhou a atenção de alguns grupos de pesquisa em materiais no Brasil, sobretudo por ser um método de baixo custo quando comparado com os tradicionais, e eficaz na produção de nanopartículas [14]. Este método foi denominado por sol-gel protéico, devido à presença de aminoácidos contidos na composição química dos materiais orgânicos de partida, principalmente a água de coco. Uma rota que também utiliza um precursor orgânico rico em aminoácidos (gelatina) tem iniciado um estudo na síntese de nanopartículas de óxidos metálicos, que por sua vez mostrou-se bastante eficiente na obtenção de nanopartículas de óxidos monometálicos Cr_2O_3 [15], NiO [16-17], e óxidos bimetálicos tal como o aluminato de níquel (NiAl_2O_4) [16] além de outros óxidos (vê Figura 1.1). O uso da gelatina ganhou interesse do Grupo do Laboratório de Raios-X da UFC, porque a gelatina além de ser um material orgânico abundante, é também um material de baixo custo comparado aos métodos tradicionais.

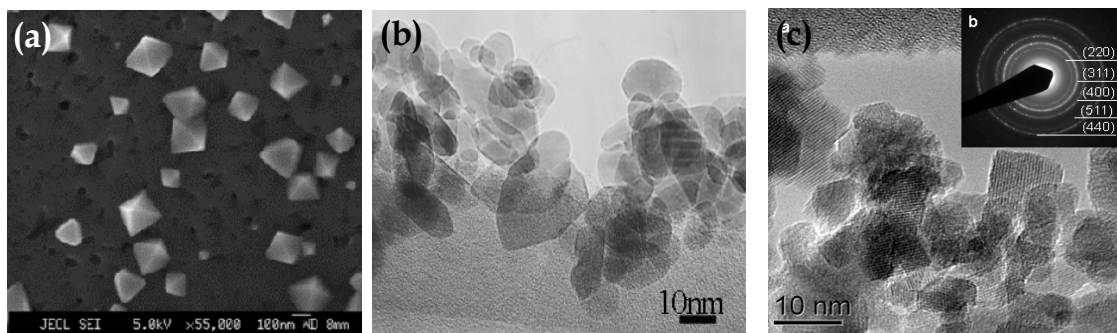


Figura 1.1: Microscopia eletrônica de nanopartículas de: (a) NiO [14-15] , (b) Cr₂O₃ [13] e (c) NiAl₂O₄ [16], todas elas obtidas por gelatina.

O interesse em estudar o NiO é devido as diversas aplicações que o mesmo tem na área de eletrocromismo[19], pode ser aplicado como substrato para implatação de pontos quânticos [20], semicondutor tipo-p [21], termoeletrônicos (termoresistores) [22], células solares [23] e pigmentação de vários materiais [24], quando em forma de filmes finos ou de pó. Além dessas aplicações, sistemas catalíticos baseados de NiO tem sido bastante estudados, quando o mesmo está nanoestruturado [6]. Recentemente, o NiO em forma de nanopartículas tem ganhado a atenção de pesquisadores em magnetismo devido o mesmo apresentar anomalias magnéticas [8, 10]. Por esses motivos temos utilizado este material como objeto de nosso estudo.

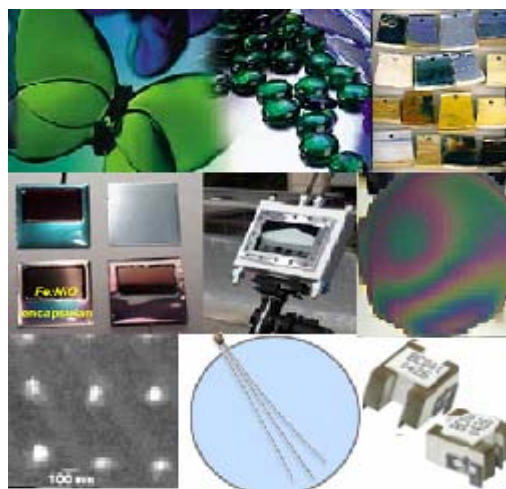


Figura 1.2: Ilustração de materiais nos quais o NiO é utilizado na produção. Acima (pigmentação), no centro (células solares e janelas eletrocromicas) e abaixo (pontos quânticos e termoresistores).

Esta tese apresenta um novo estudo de como obter e controlar o crescimento de nanopartículas de óxido de níquel (NiO) usando a gelatina como o material precursor. Este método foi derivado do método sol-gel convencional [25] e consiste na dissolução controlada da gelatina juntamente com o cloreto de níquel. Esta solução é submetida a um processo de secagem e em seguida submetida a diferentes tratamentos térmicos. Para tais estudos foram utilizadas técnicas convencionais de caracterização térmica, e caracterização estrutural e microestrutural. As análises térmicas empregadas neste trabalho foram: análises termogravimétrica (TG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). E as técnicas estruturais utilizadas foram: difração de raios-X em pó (DRX), absorção de raios-X (XAS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Os estudos de análises térmicas foram empregados para verificar as possíveis regiões de perdas de massa, e das reações exotérmicas e endotérmicas que ocorrem no aquecimento quando o material precursor das nanopartículas entra no processo de cristalização.

Já as técnicas de caracterização estrutural foram aplicadas para extrair informações da estrutura das nanopartículas. A técnica de difração de raios-X em amostras policristalinas foi usada para identificar as fases cristalinas das nanopartículas e através do refinamento Rietveld foi possível confirmar teoricamente a estrutura e extrair informações cristalográficas das amostras na forma de pó. Foi realizado também um estudo da cristalização e crescimento das nanopartículas, usando medidas *in situ* de difração de raios-X no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

Uma outra técnica aplicada para caracterizar as amostras, a qual vem sendo bastante utilizada na caracterização de materiais, por ser uma técnica com seletividade química, é a absorção de raios-X próximo à borda de absorção (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*, XANES) ou das oscilações que ocorrem além da borda de absorção (*Extend X-Ray Absorption Fine Structure*, EXAFS). Neste sentido foram realizadas medidas na borda K do Ni usando absorção de raios-X convencional e no modo dispersivo. O primeiro modo de detecção foi usado para estudo de amostras calcinadas em diferentes condições térmicas. Já o segundo caso foi aplicado somente para estudo do crescimento

das nanopartículas resolvido no tempo.

Um estudo de microscopia eletrônica de varredura foi realizado para obter as informações sobre distribuição de tamanho e morfologia das partículas.

Capítulo 2 – Gelatina

Neste capítulo apresentaremos algumas informações já conhecidas na literatura sobre a gelatina. Primeiramente, introduziremos informações sobre a sua composição e em seguida sua estrutura.

2.1 Composição da gelatina

A gelatina é composta essencialmente da proteína de colágeno, sendo a maior e a principal proteína estrutural no tecido conjuntivo da pele e dos ossos. A gelatina está contida em inúmeros produtos que usamos em nossa vida diária, sejam em produtos alimentícios, medicamentos ou em aplicações para indústria fotográfica [26] (Figura 2.1). Quando usada como alimento pode ser considerada como insubstituível, por possuir um grande número de aminoácidos benéfico a metabolismo do organismo humano. Por esse e outros motivos somente nos últimos anos a gelatina tem ganhando a atenção devido as suas propriedades multifuncionais, e principalmente devido a sua aplicação como produto biodegradável [27].



Figura 2.1: Ilustração de materiais que a gelatina é aplicada [26].

O processo de obtenção da gelatina é dado por procedimentos que tem o objetivo de separar as ligações do colágeno, nos quais influenciam diretamente as propriedades físicas e químicas da gelatina. Com isso, as gelatinas comerciais podem ser agrupadas de acordo com a sua origem, e principalmente pelo processo de fabricação, sendo as mais comuns entre elas, a do tipo A e a do tipo B. A gelatina do tipo A é obtida, principalmente, a partir de peles suínas nas quais passam por um tratamento em meio ácido (com pH 5,5); já a gelatina do tipo B é obtida a partir de ossos ou pele bovina, que passa por um tratamento em meio alcalino com pH próximo de 9. Em seguida, os dois tipos de gelatinas passam por vários processos até a obtenção de pós. Esta quando seca, para fins de comercialização, usualmente contém em torno de 88% de proteína, 10% de água e 2% de sais [28]. Outros tipos de fontes de colágenos, tais como os peixes, também são adequados para obtenção de gelatina, mas raramente são usados na produção de gelatina, sendo a pele bovina e pedaços de ossos as principais matérias primas utilizadas. Neste trabalho foi utilizada a gelatina tipo A de marca Sargel fornecida pelo grupo da Gelita® no Brasil [26].

2.2 Estrutura da gelatina

A seguir serão descritas informações sobre a estrutura da gelatina e sua composição química.

Como a gelatina é produzida diretamente a partir de matérias primas ricas em colágeno, suas estruturas são semelhantes. Por isso, a gelatina é uma mistura de simples ou multiemaranhados de vários aminoácidos, nos quais, geralmente, têm seqüências idênticas, predominando sempre duas cadeias iguais designadas por $\alpha 1$, e uma terceira por $\alpha 2$. Elas são enroladas em torno de um eixo comum, e por ter essa estrutura é conhecida como tripla hélice (em particular as cadeias $\alpha 1$ e $\alpha 2$ da tripla hélice da gelatina do tipo A tem largura de aproximadamente 1,5 nm e comprimento de $\sim 0,3 \mu\text{m}$) [29]. Cada hélice contém entre 300 e 4000 resíduos de aminoácidos, incluindo o

aminoácido glicina, representado por Gly, que corresponde a quase 1/3 dos aminoácidos totais. A Figura 2.2 ilustra a estrutura de uma tripla hélice do colágeno.

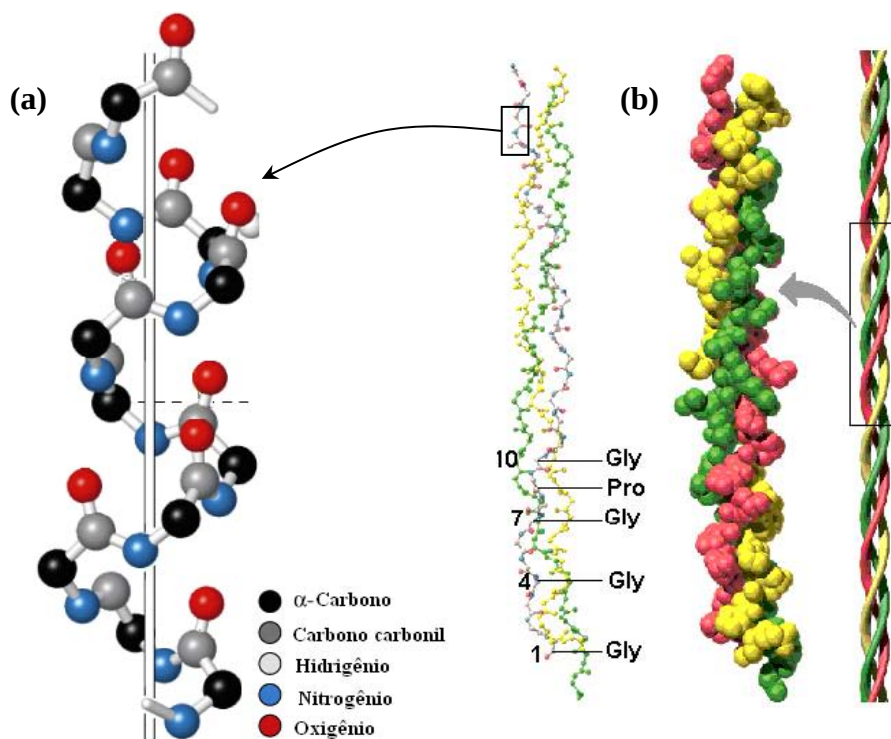


Figura 2.2: Ilustração da estrutura da tripla hélice (a) filamento (b) modelo compacto [30].

A sequência dos aminoácidos na estrutura de uma tripla hélice pode ser representada como a sequência Gly-X-Y, onde Gly é o aminoácido glicina e os resíduos X e Y são na maior parte aminoácidos de prolina (Pro), alanina (Ala) e hidroxiprolina¹ (Hyp), respectivamente. A importância dos iminoácidos (Hyp) na estrutura está relacionada principalmente a estabilidade da estrutura da tripla hélice. A estabilidade da tripla hélice de colágeno é mantida por ligações de hidrogênio entre grupos dos NH de resíduos dos aminoácidos de glicina e grupos do CO da estrutura central dos resíduos em posições de X, seja prolina ou hidroxiprolina [28,31]. A Figura 2.3 ilustra a estrutura química dos principais aminoácidos contidos na estrutura da gelatina, dentre eles o iminoácido de hidroxiprolina, que possui um radical CO livre [32]. No colágeno, a

¹ A Hidroxiprolina é chamado de iminoácido por não possuir o grupo amino na sua estrutura química.

seqüência Gly-Pro-Hyp é a mais comum dos tripeptídeos² e são em torno de 12% do total, enquanto que seqüências de Gly-Pro-Y e Gly-X-Hyp (neste caso X e Y diferente de prolina e hidroxiprolina) representam 44% de tripeptídeos [33, 34]. Sendo que 40% dos 44% da Gly-X-Y são de resíduos ionizáveis de alanina (Ala), lisina(Lis), arginina(Arg), ácido glutâmico (Glu) e ácido aspártico (Asp). Estes últimos resíduos constituem entre 15-20% de todos resíduos. Uma das características típica dos aminoácidos X e Y na cadeia colagênica (Gly-X-Y) são as distribuições assimétricas de resíduos carregados, sendo que resíduos carregados negativamente são predominantemente na posição X, e positivamente na posição Y. Um exemplo de uma estrutura típica desta descrita anteriormente é a seguinte: ...-Ala-Gly-Pro-Arg-Gly-Glu-4Hyp-Gly-Pro-....

² Nome dado à seqüência de três resíduos de aminoácidos ou iminoácidos.

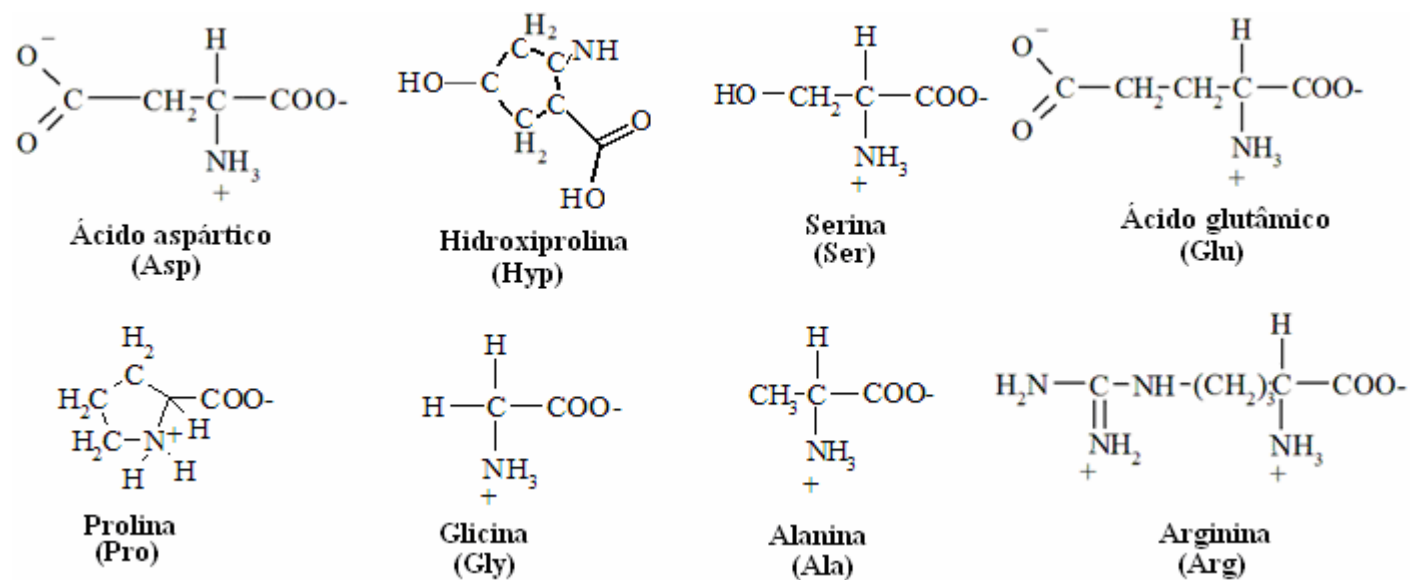


Figura 2.3: Estrutura química dos principais aminoácidos contidos na estrutura do colágeno [35].

Em termos quantitativos a Tabela 2.1 mostra a quantidade dos principais aminoácidos para diferentes gelatinas obtidas a partir de fontes de colágenos de alguns animais. Ressaltando a forte semelhança na quantidade de cada aminoácido nas gelatinas obtidas através de fonte suína e bovina; principais fontes das gelatinas comerciais.

Tabela 2.1.: Informações de moles para cada 100 moles de aminoácidos na gelatina hidrolisadas [35].

	Moles/100 moles de aminoácidos				
Aminoácido	Foca	Baleia	Suíno	Bovino	Peixe
Ácido Aspártico	4,5	4,8	4,4	4,3	5,2
Hidroxiprolina	10,1	8,5	10,9	9,6	6,6
Serina	3,8	4,0	3,3	3,2	6,3
Ácido Glutâmico	7,6	8,0	7,8	7,4	8,0
Prolina	12,0	12,6	12,7	12,4	10,8
Glicina	31,6	30,2	30,8	33,3	31,5
Alanina	10,8	10,4	11,1	11,5	10,2
Arginina	5,2	5,3	5,1	4,6	5,6
Outros (*) (10)	14,4	16,2	13,9	13,7	15,8

Capítulo 3 – Processo de Síntese e Técnicas Experimentais

Neste capítulo será descrito detalhadamente a preparação das amostras descrevendo os principais fatores que foram variados na obtenção das mesmas, a teoria das técnicas utilizadas para caracterizar e analisar seus respectivos resultados. Serão discutidos os métodos experimentais utilizados nos experimentos *in situ* de absorção de raios-X e de difração de raios-X realizados nas linhas de luz do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS.

3.1 Preparação das Amostras

No início do trabalho foram produzidas nanopartículas de NiO a partir da gelatina comercial da marca Royal³. A análise química, em duas gelatinas diferentes (gelatina de marca Sargel⁴ e Royal), por espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio induzido ICP-OES (mostrado na Tabela 3.1), revelou que a gelatina Royal continha impurezas e foi substituída pela Sargel que apresenta uma menor quantidade de impurezas. Os resultados de DRX *ex situ* que serão apresentados neste trabalho foram de amostras obtidas com esses dois tipos de gelatina, predominando resultados de amostras obtidas com a gelatina Sargel. Os demais resultados são de amostras obtidas somente com a gelatina Sargel.

³ Gelatina comercial que pode ser encontrada em quase todo estabelecimento de produtos alimentícios.

⁴ A gelatina Sargel foi fornecida pela empresa Gelita do Brasil LTDA; ela é uma das principais fornecedoras de gelatina para indústria alimentícia do Brasil.

Tabela 3.1: Quantidade de impurezas contidas nas duas gelatinas obtidas por medidas de ICP.

Elementos	Marca da gelatina	
	Royal ($\mu\text{g/g}$)	Sargel ($\mu\text{g/g}$)
Na	$1366,74 \pm 18,98$	$367,53 \pm 4,02$
Ca	$1174,95 \pm 1,18$	$247,63 \pm 1,06$
Mg	$103,99 \pm 0,46$	$28,20 \pm 0,09$
Al	$20,16 \pm 2,17$	$0,95 \pm 3,05$
Fe	$20,08 \pm 0,20$	-
K	$15,60 \pm 0,38$	$31,40 \pm 0,32$
Cu	$6,64 \pm 0,08$	-
Cr	$2,85 \pm 0,12$	-
Zn	$1,19 \pm 0,36$	-
Ni	$1,18 \pm 0,11$	$0,36 \pm 0,05$
Mn	$0,91 \pm 0,01$	-
V	$0,73 \pm 0,09$	$0,36 \pm 0,05$
Co	-	$0,23 \pm 0,05$

Inicialmente a quantidade do sal ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) foi previamente calculada de acordo com a quantidade fixa de gelatina, baseando-se numa quantidade média de um dos aminoácidos existentes na estrutura da gelatina (resultados estimados). Usando o resultado do cálculo fixamos a quantidade de cloreto de níquel, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, como sendo de 0,5 g para uma quantidade de 1,25g da gelatina. Posteriormente foi verificado que esta quantidade calculada não era real para a obtenção das nanopartículas.

Na Figura 3.1 é mostrado um fluxograma de como foram obtidas as nanopartículas.

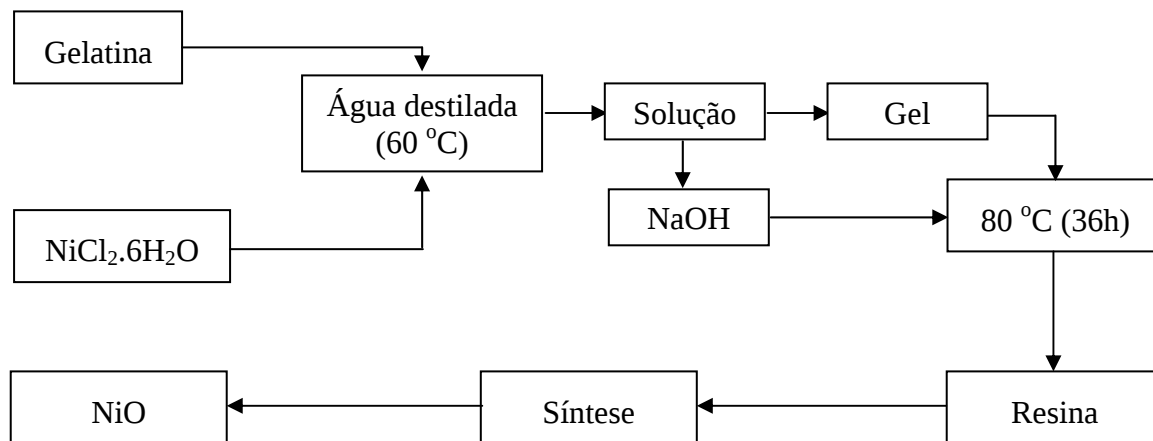


Figura 3.1: Representação esquemática do processo de obtenção das nanopartículas de NiO usando gelatina.

O processo de obtenção das nanopartículas tem seu início pela dissolução da gelatina em água destilada aquecida a 60 °C. Nesse estágio as ligações mais fracas presentes na estrutura da gelatina são quebradas, tais como as ligações de hidrogênio. Isto causa um desenovelamento completo a tripla hélice. Depois da gelatina completamente dissolvida foi adicionado o sal (NiCl₂.6H₂O) na mesma temperatura que a gelatina foi dissolvida, fazendo com que o metal se ligue, provavelmente, aos radicais de hidroxilas ou carboxilatos dos aminoácidos formando as primeiras estruturas e possivelmente oligômeros de metal-aminoácido. Após a preparação das soluções, estas são resfriadas lentamente e em seguida colocada numa estufa em temperatura aproximada 80 °C durante 36 horas para que ocorresse a remoção da água. Após esse processo de secagem da solução, como no processo sol-gel convencional, é formado o xerogel (resina). A resina foi submetida a um processo de síntese em diferentes temperaturas e tempos. Percebeu-se que em torno de 300 °C ocorre uma expansão do material com uma aparência esponjosa, denominado de *puff* (citado no capítulo 4.1). A maioria das amostras foi calcinada após este estado esponjoso para homogeneizar os tamanhos das partículas. Em seguida, várias partículas com diversos tamanhos são obtidas após a síntese.

Para estudar o processo de obtenção e caracterização das amostras, várias técnicas foram aplicadas. Estas serão descritas a seguir.

3.2 Difração de raios-X

Uma outra técnica bastante utilizada neste trabalho foi à difração de raios-X aplicadas nas amostras policristalinas. Nesta seção descreveremos a teoria de difração de raios-X, em seguida as condições experimentais utilizadas nas medidas para este tipo de análise, tanto para os experimentos *ex situ* quanto para os *in situ*. Será também apresentada a teoria sobre Método de Rietveld, no qual foi utilizado para analisar os resultados experimentais e obter informações das amostras.

O fenômeno de difração de raios-X pode ser interpretado como a interação dos raios-X, que podem ser produzidos usando um tubo de raios-X ou através de um acelerador síncrotron, com a estrutura cristalina dos materiais⁵. Antes mesmo da descoberta da estrutura dos cristais, pesquisadores, principalmente os mineralogistas, tinham acumulados conhecimentos sobre os cristais, principalmente sobre suas propriedades físicas e químicas. Somente posteriormente, foi descoberto que o cristal possuía uma estrutura periódica de algumas unidades de Angstrom ($\text{\AA}$). Nesta mesma época, surgiram indicações que os raios-X deveriam ser uma onda eletromagnética com comprimento de onda (λ) próximo de Angstroms. Foi somente a partir dessa descoberta que começaram os estudos sobre o fenômeno de difração que foi entendido somente depois de alguns anos por Von Laue e P. P. Ewald concebendo que o movimento das ondas ao passar por uma estrutura periodicamente espaçada permanecia em ordem de magnitude igual entre os centros espalhadores (os átomos). Em seguida percebeu-se que os raios-X espalhados por planos produziam interferência construtiva na direção do detector gerando feixes relativamente intensos [36]. A primeira relação da DRX foi formulada por W. L. Bragg, conhecida até os dias de hoje como a lei de Bragg. Para

⁵ São sete formas geométricas de estruturas cristalinas, com 14 redes cristalinas.

descrever a relação, Bragg deduziu que o feixe incidente normal ao plano de difração produz um feixe difratado que é sempre coplanar e que o ângulo entre o feixe difratado e o transmitido é sempre 2 duas vezes o ângulo incidente normal a superfície. Na Figura 3.2 pode-se verificar melhor a dedução de Bragg. Extraíndo a relação de que a diferença de um caminho é o número inteiro de comprimento de onda que é igual a soma das distâncias $\overline{12}$ e $\overline{23}$. A soma dos dois caminhos, quando há interferência construtiva, dará um número inteiro de comprimento de onda.

Como $|\overline{12}| = |\overline{23}| = 2d \sin \theta$, logo:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (3.1)$$

Onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência.

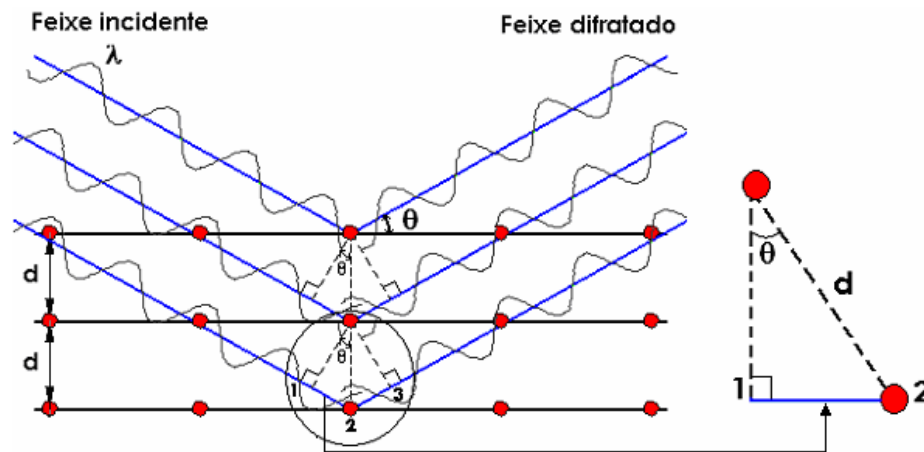


Figura 3.2: A difração de raios-X no ponto de vista de Bragg.

Uma outra abordagem sobre difração de raios-X foi descrita, por Ewald, através da esfera de Ewald. Nessa abordagem é possível visualizar no espaço real e recíproco da difração gerada por um cristal. É sabido que um vetor da rede recíproca $\mathbf{H}$ é uma combinação de três vetores bases $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$ e $\mathbf{c}^*$ com os índices de Miller (h,k,l) ⁶ conforme

⁶ Esses índices referem-se aos planos da estrutura cristalina.

equação abaixo.

$$\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*,$$

onde h, k e l são números inteiros. Para encontrar a relação que Ewald usou para deduzir a difração de raios-X é conveniente introduzir os vetores $\mathbf{S}_0$ e $\mathbf{S}$ como sendo os vetores para o feixe incidente e o difratado, respectivamente, tendo módulo igual a $1/\lambda$, ou seja:

$$|\mathbf{S}_0| = 1/\lambda \text{ (incidente)} \quad |\mathbf{S}| = 1/\lambda \text{ difratado.} \quad (3.2)$$

Utilizando a forma mais simples de posicionamento inicial, o cristal é posicionado no centro da esfera de Ewald como pode ser observado na Figura 3.6. Ao incidirmos um feixe de raios-X, com um comprimento de onda λ , o ponto onde o vetor $\mathbf{S}_0$ cruza a esfera, após ter passado pelo cristal, é chamado de origem da rede recíproca, conseqüentemente, se houver difração gerada pelo cristal, o vetor $\mathbf{S}$ tocará a esfera originando um segundo ponto. O vetor que une o segundo ponto e o primeiro ponto quando toca a esfera é chamado de vetor da rede recíproca. Com esta dedução, Ewald mostrou claramente que para que a difração ocorra é necessário que pelo menos dois vetores toquem (ou cruzem) a esfera (ver Figura 3.3).

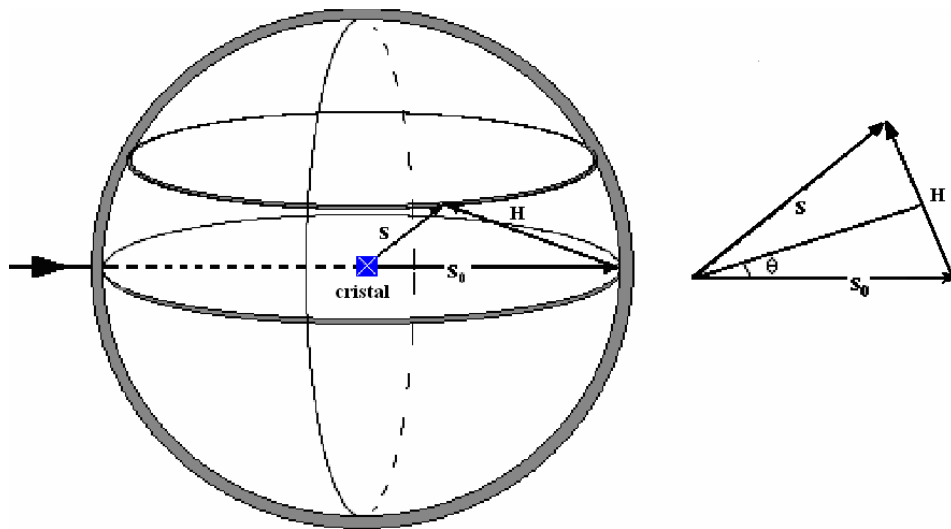


Figura 3.3: Ilustração da esfera de Ewald para um plano hkl em condição de difração.

Geometricamente temos que

$$H = \frac{\mathbf{S} - \mathbf{S}_0}{\lambda}. \quad (3.3)$$

Para um dado cristal com simetria triclinica, a distância interplanar d_{hkl} pode ser calculada pela seguinte relação $|H| = 1/d_{hkl}$, onde d_{hkl} para simetria triclinica é expressa por:

$$d_{hkl} = (1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma)^{\frac{1}{2}} \times \left[\frac{h^2 \sin^2 \alpha}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2 \sin^2 \gamma}{c^2} + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{2hl}{ac} (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) \right]^{\frac{-1}{2}}. \quad (3.4)$$

Para maior detalhes de como chegar tal equação, consultar referência [29]. Onde a , b , c , α , β e γ são chamados parâmetros de rede cristalina. Para o caso específico de simetria cúbica, onde temos $a = b = c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ a equação (3.4) se torna:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \quad (3.5)$$

3.2.1 Condições experimentais para difração de raios-X

As medidas de difração de Raios-X foram realizadas em três conjuntos experimentais; um para experimento *ex situ* e dois para experimentos *in situ*. No primeiro caso foi utilizado um difratômetro convencional para amostras policristalinas da marca Rigaku configurado numa geometria *Bragg-Brentano* ou geometria focalizante [37]. Os parâmetros de operação do equipamento foram os seguintes: potência no tubo

de raios-X de 1 kW (40 kV:25 mA), com radiação $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ do cobre (1,54056 Å e 1,54439 Å, respectivamente); o intervalo angular 2θ foi de 35 a 85° com um passo de 0,02° e uma velocidade angular de 1/4°.min⁻¹. A identificação das fases foi feita usando um programa comercial da Phillips (X'Pert HighScore), associado com um banco de dados PDF-2 ICDD⁷. As fases de níquel e óxido de níquel foram identificadas pelas microfichas do banco de dados JCPDS 01-1258 e 73-1523, respectivamente. As informações estruturais do NiO e Ni metálico *bulk* estão contidas nos trabalhos das referências [38, 39], respectivamente. Os dados cristalográficos extraídos desses dois trabalhos foram utilizados como estrutura inicial para o refinamento de estrutura usando o método de Rietveld.

Tabela 3.2: Informações estruturais do óxido de níquel e do níquel metálico [38, 39].

Material	Grupo espacial (número)	a, b e c (Å)	α, β e δ (graus)	Elemento	Sítio	Posições atômicas (x; y; z)
NiO	F m 3 m (225)	4.18	90	Ni	4b	0,5; 0,5; 0,5
				O	4a	0; 0; 0
Ni	F m 3 m (225)	3.5238	90	Ni	4a	0; 0; 0

Os experimentos *in situ* foram realizados na linha de luz de difração de raios-X para policristais (D10B-XPD) do LNLS. Foi usado neste experimento um difratômetro de seis círculos (Huber) com analisador para o feixe difratado posicionado no “braço” 2θ . Como citado anteriormente, estes experimentos foram realizados usando dois conjuntos experimentais, os quais diferem entre si apenas na forma de detecção. O primeiro utiliza um detector cintilador Cyberstar como mostra a Figura 3.4a. Neste experimento a temperatura é estabilizada, e em seguida é realizada uma varredura contínua θ - 2θ entre 20: 39-45°, com objetivo de obter o padrão de difração do plano mais intenso do NiO (002).

⁷ A sigla ICDD significa International Centre for Diffraction Data.

Já o segundo utiliza um detector de placa de imagem (image-plate) cujos padrões de difração foram coletados após exposições de 5 minutos na mesma temperatura (Fig. 3.4b). Este último experimento consegue obter um padrão de DRX no alcance 2θ : 20° próximo de 150° . Para tais experimentos foram aplicadas duas taxas de aquecimento (5 e $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) permanecendo em 500°C durante uma hora. Esse tipo de análise foi usado para investigar a formação e o crescimento controlado das nanopartículas de NiO, pois fornecem informações úteis que poderão ser aplicadas para melhorar o controle da formação e do tamanho das partículas.

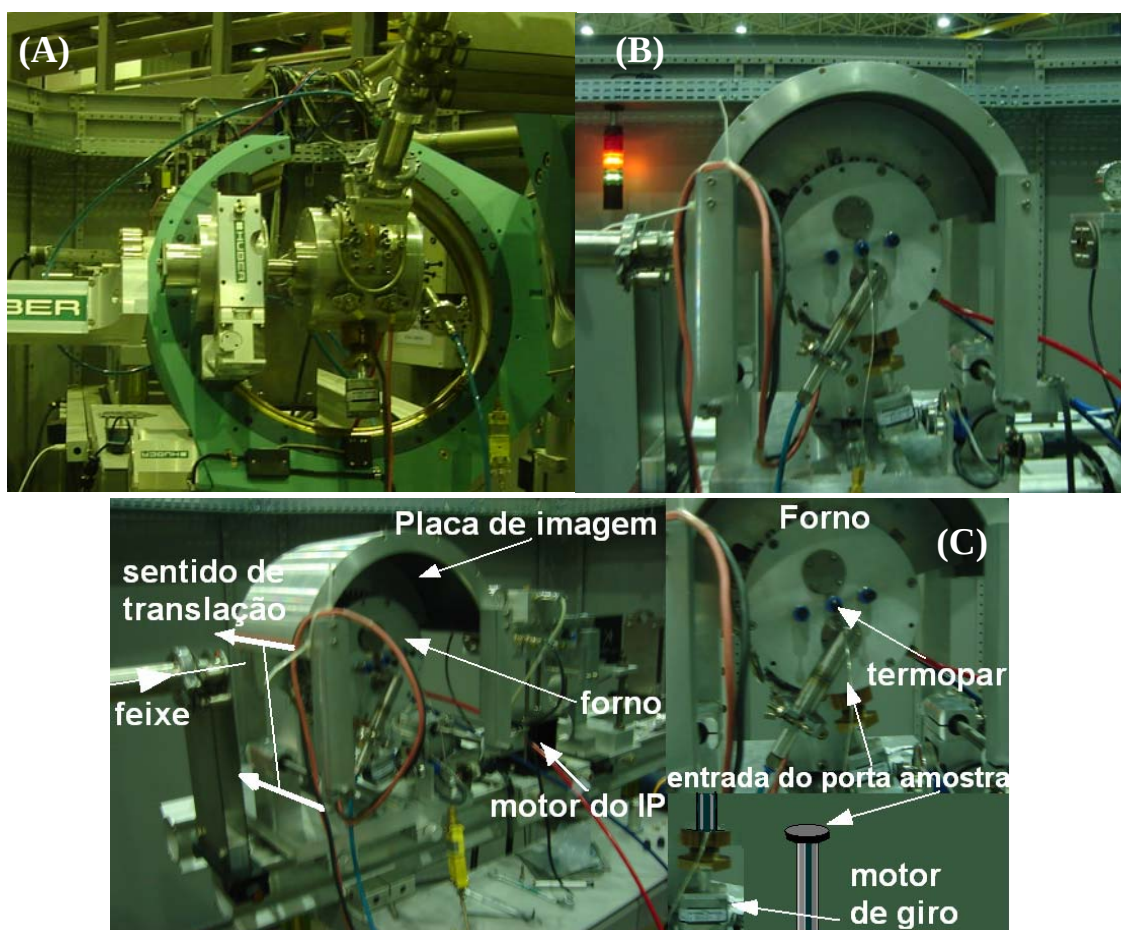


Figura 3.4: Aparato experimental dos experimentos *in situ* de DRX usando o modo de detecção (a) convencional e (b) placa de imagem e (c) componentes do detector de placa de imagem.

Neste sistema de detecção por *image-plate* um forno de alta temperatura é acoplado, onde se encontra a amostra. A amostra é posicionada de tal forma que o feixe

incidente é refletido para uma determinada região da placa de imagem contida no sistema de detecção conforme mostra a Fig. 3.4c. A amostra é submetida ao aquecimento em determinadas temperaturas, e quando estabilizadas, a amostra é exposta a feixe de raios-X durante 5 minutos. Após cada exposição do feixe de raios-X a placa de imagem translada 5 mm.

3.3 Método Rietveld de refinamento

Existem outros fatores importantes na difração que não foram descritos nem mostrados neste trabalho, são eles: fator de estrutura, fator de multiplicidade, fator de Lorentz, fator de absorção, e o fator de temperatura que são de extrema importância nos programas utilizados para refinar parâmetros estruturais pelo método Rietveld. A referência [36] mostra como chegar às relações de tais fatores, descrevendo de maneira bem clara a influência deles no padrão de difração. A seguir serão descritos os princípios de fundamentação do método Rietveld e sua importância em análises estruturais de difração de raios-X.

O método Rietveld recentemente foi reconhecido ser um importante método para análise estrutural de quase todas as classes de materiais cristalinos na forma de pó. Este método tem como principal objetivo produzir o refinamento dos parâmetros de uma estrutura cristalina a partir de dados obtidos do padrão de difração do material na forma policristalina.

Quando Rietveld [40] desenvolveu o primeiro programa de refinamento as intensidades nas medidas de difração não corrigiam o *background*. Só a partir 1969, depois de uma publicação no qual a intensidade já era corrigida é que o método Rietveld ganhou adeptos no mundo inteiro [41]. Inicialmente, o Método Rietveld foi aplicado no refinamento dos parâmetros estruturais de amostras analisadas por difração de nêutrons com comprimento de onda fixo, sugerindo que o método também podia ser aplicado em dados de difração de raios-X, mas foi somente em 1977 que Malmros and

Thomas [42], Young *et al* [43-44], Khattak e Cox [45] desenvolveram programas que poderiam ser aplicados tanto para difração de nêutrons quanto para difração de raios-X. A partir desses trabalhos foram sendo implementados novos parâmetros nas funções perfis para melhorar os ajustes no padrão de difração calculado com o experimental. As principais modificações nos programas de refinamento foram realizadas em 1981 por Wiles e Young [46] que incluíram no programa polinômios para ajustar o *background*, e em 1986 por Hill e Howard [47] que incluíram no programa a determinação da concentração de fases, e Riello *et al* (1998) [48] o cálculo da fração de fase amorfa contida no material.

Durante todo esse tempo foram criados diversos programas de refinamento Rietveld, onde alguns deles ganharam diversas versões. Dentre os quais cabe citar o DBWS, GSAS, Fullprof, que hoje são os programas mais utilizados pela comunidade científica. Existem também outros programas que foram criados mais recentemente com interface gráfica, são eles: Philips PC-Rietveld, Riqas, Rietan entre outros [49].

Nesta tese foi usado apenas o programa DBWS9807 [50] escrito em linguagem Fortran IV. Este programa teve várias versões que foram otimizadas e nelas foram incluídas diferentes rotinas. A última versão permite refinamento de padrões de difração de nêutrons, difração de raios-x usando luz síncrotron e a difração convencional com fendas fixas na geometria Bragg-Brentano.

O método Rietveld baseia-se na minimização por mínimos quadrados residual (eq. 3.6). O programa procura minimizar a função S_y que corresponde à soma sobre todos os pontos do padrão de difração da diferença entre a intensidade observadas e calculadas.

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (3.6)$$

onde y_i é a intensidade observada para o i -ésimo ponto, y_{ci} é a intensidade calculada no i -ésimo ponto e $w_i=1/y_i$.

As intensidades calculadas, y_{ci} , implementadas no programa a cada passo são determinadas a partir do módulo ao quadrado do fator de estrutura ($|F_k|^2$) do modelo estrutural somando com as contribuições das reflexões de Bragg vizinhas mais o *background*, e pode ser resumida pela seguinte equação:

$$y_{ci} = S \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \quad (3.7)$$

onde S é fator de escala, k representa os índices de Miller, L_k é uma função que inclui o fator de Lorentz de polarização e multiplicidade, ϕ é a função perfil da reflexão, P_k é a função de orientação preferencial, A é o fator de absorção⁸, F_k é o fator de estrutura da k -ésima reflexão e y_{ci} é a intensidade do background para o i -ésimo ponto.

$$L_k = \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \left(\frac{1}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \right) \quad (3.7a)$$

O fator de estrutura é definido pela equação:

$$F_k = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp(-2M_j) \quad (3.8)$$

onde h , k e l são os índices de Miller, N_j é a multiplicidade de ocupação do sítio, f_j é o fator de espalhamento, x_j , y_j e z_j , são as posições dos átomos na célula unitária para os j -ésimos átomos e $2M_j$ o fator de Debye-Waller, que pode ser expressa por:

$$M_j = 4\pi^2 \overline{u_s^2} \sin^2 \theta / \lambda^2, \quad (3.9)$$

⁸ Este fator é usualmente considerando constante para maioria dos difratômetros de raios-X.

onde $\overline{u_j^2}$ é o deslocamento térmico quadrado médio do j-ésimo átomo ao longo do vetor recíproco H.

Outro parâmetro de extrema importância no refinamento é a função *background*. A função *background* (polinômio de até grau 5) que foi utilizado no trabalho está bem descrita no trabalho de Wiles e colaboradores [46] e sua expressão é dada por:

$$y_{bi} = \sum_{n=0}^5 B_n \left[\left(\frac{(2\theta_i)}{BKPOS} \right) - 1 \right]^n, \quad (3.10)$$

Onde BKPOS é o valor inicial que deve ser especificado pelo usuário no arquivo de entrada.

Um outro parâmetro importante no refinamento incluso na equação 3.7 é a função perfil usada para ajustar os perfis dos picos em todo o padrão de difração. Esta função depende fortemente do alinhamento do equipamento e principalmente do tipo de fonte de radiação. Esta função é bastante importante porque extrairá as informações contidas na largura dos picos de difração H_k , por exemplo, a largura a meia altura (FWHM) contém contribuições do tamanho dos cristalitos e de *microstrain*⁹, e sua expressão foi deduzida por Caglioti e colaboradores [51], que é dada por:

$$\beta_k^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (3.11)$$

onde U, V e W são parâmetros refináveis.

As funções perfis que estão implementadas nos programas de refinamento são utilizadas de acordo com a fonte de radiação utilizada no experimento de difração e a melhor escolha pode ser encontrada no trabalho de Young [50].

Neste presente trabalho foi utilizada a função pseudo-Voigt (pV) definida como

⁹ O microstrain é a deformação nos cristalitos da amostra causada por distorções na rede cristalina.

uma combinação de uma Lorentziana L e Gaussiana G, ou seja:

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (3.12)$$

onde η é um parâmetro que nos fornece a contribuição percentual da função Lorentziana (L) e da função Gaussiana (G) que contribuem para o perfil do pico. O fator η pode ser refinado como uma função linear de 2θ , onde os parâmetros refináveis são descritos na equação 3.13.

$$\eta = NA + NB * 2\theta \quad (3.13)$$

As funções de Gauss e Lorentz são definidas pelas equações 3.14-1 e 3.14-2, respectivamente.

$$G = \frac{C_0^{1/2}}{\pi H_k} \exp \left[-C_0 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right] \quad (3.14-1)$$

$$L = \frac{C_1^{1/2}}{\pi H_k} \cdot \left[1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]^{-1} \quad (3.14-2)$$

onde $C_0 = 4 \ln 2$ e $C_1 = 4$.

No processo de refinamento vários parâmetros são envolvidos até que o mínimo da função S_y (eq. 3.6) seja atingido. Ao longo de anos, critérios de confiabilidade no refinamento foram definidos. Esses critérios são descritos a fim de determinar a convergência dos parâmetros refinados e são chamados de fator de confiança no refinamento (R's). Um desses fatores é o fator de confiança, R_{Bragg} (R de Bragg). Sua expressão contém a intensidade integrada dos picos calculados e observada. Como as intensidades integradas estão relacionadas com a estrutura cristalina, este índice avalia a qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina.

$$R_{bragg} = \frac{\sum_i |\mathbf{I}_i('obs') - \mathbf{I}_i('calc')|}{\sum_i \mathbf{I}_i('obs')} \quad (3.15-1)$$

Um outro fator de confiança é o R_{wp} (o mais usado pelas pessoas que usam o refinamento Rietveld) e pode ser considerado um bom fator de confiança durante o refinamento quando este reduz a cada passo. Ou seja, se esse fator está convergindo para valores percentuais pequenos é uma boa indicação de que o refinamento está sendo bem sucedido. Sua expressão é a seguinte:

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum_i w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum_i w_i (y_i(obs))^2} \right\}^{1/2} \quad (3.15-2)$$

Um outro fator de confiança R_e , bastante usado como parâmetro de confiabilidade é o de fator de confiança esperado (equação 3.15-3). Este indica através do perfil do padrão, principalmente pelas condições das medidas, o limite mínimo que a simulação pode atingir, ou seja, o limite mínimo em que o R_{wp} pode atingir. O R_e é utilizado para extrair o fator de confiança mais utilizado que o *Goodness-of-fit*, representado geralmente por S ou χ^2 , esse fator extraído simplesmente pela divisão do fator R_{wp} pelo R_e (R_{wp}/R_e). Por isso, a cada passo esse fator tende a um valor próximo de 1.

$$R_e = \left[\frac{(N - P)}{\sum_i w_i y_i(obs)} \right]^{1/2}, \quad (3.15-3)$$

onde N é o número de observações, e P é o número de parâmetros refinados.

3.3.1 Análise Rietveld

O procedimento para realização do refinamento consiste primeiramente em ajustar parâmetros instrumentais, que consiste do deslocamento da amostra com relação ao plano do cristal, *background* e orientação preferencial; esses fatores estão relacionados diretamente com o posicionamento da amostra no equipamento a função perfil que está sendo utilizada no refinamento e as condições de preparação da amostras. Em seguida são ajustados os parâmetros estruturais das fases contidas na amostra, tais como: posições atômicas, parâmetros de rede, parâmetros térmicos (isotrópico e anisotrópico), fator de ocupação do átomo no seu respectivo sítio e alguns parâmetros da função perfil usada.

O programa usado para a análise Rietveld, DBWS, tem um arquivo de entrada no formato de texto que contém todos os dados da estrutura de um material similar ao da amostra em estudo, principalmente os dados citados na Tabela 3.3. Dentro deste arquivo existem seqüências de *codewords*, que determinam quais os parâmetros instrumentais e estruturais a serem refinados.

A seqüência de refinamento deve seguir a seguinte ordem: primeiro são refinados os parâmetros instrumentais tais como: o fator de escala (está relacionado com a intensidade coletada, ou seja, está diretamente ligada a potência aplicada no equipamento), deslocamento da posição da amostra, parâmetros de background, W e os parâmetros de assimetria. Estes dois últimos são parâmetros que estão inclusos nas funções perfis e estão relacionados diretamente com a largura à meia-altura do pico. Em seguida são refinados os parâmetros estruturais: os parâmetros de rede (a, b, c) e os parâmetros térmicos. A Tabela 3.3 mostra a seqüência usada no processo de refinamento.

Tabela 3.3: Seqüência dos parâmetros refinados nas medidas de difração de raios-X.

<i>Codeword</i>	Parâmetros
-----------------	-------------------

1	Fator de escala
2	Deslocamento da amostra
3	Coeficientes (3) ¹⁰ <i>background</i>
4	W (função perfil)
5	NA, NB
6	A, B, C (parâmetro de rede)
7	B's do Ni e O (coeficiente térmico isotrópico)
8	So's do Ni e O (fator de ocupação do átomo no sítio)
9	V (função perfil)
10	U (função perfil)

As posições atômicas de cada elemento não foram refinadas devido ao fato de que o NiO e o Ni apresentam somente posições especiais, tais como, valores semi-inteiros, 1/3, 2/3 e outros. Os ângulos também não foram refinados, pois os ângulos (α , β e γ) da estrutura cúbica são de 90°.

Os resultados dos refinamentos, que são extraídos através do arquivo de saída gerado pelo próprio programa DBWS, foram usados para calcular o tamanho da partícula do óxido de níquel. Antes de obter os valores dos tamanhos das partículas, foi necessário realizar uma medida de um padrão de hexaborato de lantânio (LaB₆) para “subtrair” a divergência do feixe de raios-X contida na largura do pico das amostras, através dos valores de W, V e U obtidos do refinamento do padrão LaB₆ [52]. Este padrão foi escolhido por apresentar no seu padrão de difração vários picos e principalmente por ter tamanhos de partículas médios de 10 μ m, que possibilita um baixo nível de microdeformação, conseqüentemente mostra apenas a largura instrumental, que corresponde aos erros causados pelo equipamento, principalmente pela divergência do feixe. A Figura 3.5 mostra o padrão de difração do LaB₆, que foi

¹⁰ Em geral as medidas de DRX foram refinadas usando somente polinômios até de ordem 3 (3 coeficientes) exceto para as amostras que possuía um *background* alto. Nesse caso, foi utilizado polinômios de quarta ordem.

utilizado para obter os valores U, V e W (figura à direita), que foram usados para calcular largura instrumental (β_{ins}) em cada reflexão do padrão de difração de raios-X da amostra.

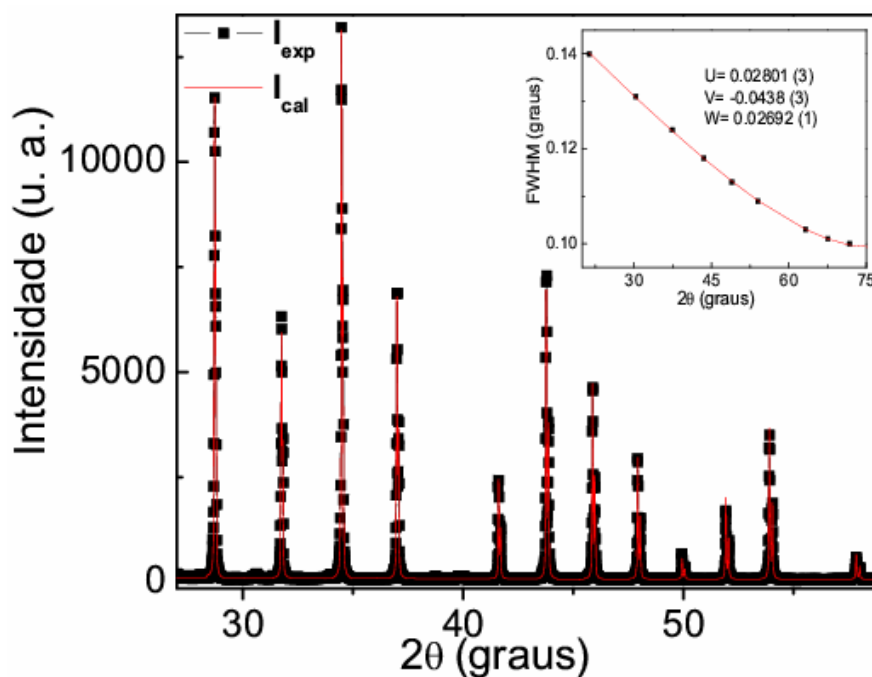


Figura 3.5: Padrão de DRX com seu respectivo refinamento e um gráfico da FWHM do LaB_6 em função do ângulo 2θ . I_{exp} corresponde à intensidade experimental e I_{cal} a intensidade calculada.

Extraídos os valores de U, V e W da amostra, β_{exp} , e da amostra padrão, β_{ins} , foram calculados os valores reais da largura à meia altura do pico (FWHM – Full Width Half Maximum), calculados pela eq. 3.11. Esses valores foram utilizados na equação de Scherrer para calcular o tamanho das partículas para cada família de planos através da equação 3.17.

Na equação de Scherrer adotamos o valor da constante k sendo igual a um para todos os planos cristalinos do NiO ; considerando que a forma dos pontos na rede recíproca possui a forma de uma esfera.

Uma outra informação extraída do refinamento foi à percentagem das fases existentes nas amostras, quando as mesmas possuíam o óxido de níquel e a fase do

níquel metálico.

3.4 Tamanho das partículas calculado por difração de raios-X

Diversos fatores podem afetar a estimativa do tamanho da partícula quando calculamos seu tamanho através da FWHM dos picos de difração. Entre eles, a divergência do feixe causada pelas condições experimentais (fator instrumental) dos equipamentos e a não uniformidade dos tamanhos das partículas, que afeta consideravelmente a largura dos picos de difração. Para que esse efeito não prejudique os cálculos dos tamanhos das partículas e na microdeformação, é realizada uma medida de uma amostra padrão com partículas com tamanhos grandes e homogêneos, como já foi citado anteriormente. As microdeformações nas partículas são causadas por imperfeições na superfície das partículas. Este efeito é evidenciado em pequenas alterações no alargamento dos picos de difração, que é mais intenso quando o tamanho da partícula é bem pequeno.

Diversos métodos já foram desenvolvidos para determinar o tamanho e a microdeformação das partículas. O método de Fourier de Warren e Averbach foi inicialmente desenvolvido para investigar distorções em metais com e sem a presença de pequenos cristais. Hipoteticamente, Warren e Averbach formularam que a deformação na linha de perfil da reflexão obedecia a uma distribuição Gaussiana, e quando não há contribuição da microdeformação o perfil da curva da reflexão obedecia a uma função Lorentziana. Daí a sugestão dos programas usarem funções Lorentzianas e gaussianas para o cálculo do tamanho e da microdeformação do cristalito.

Atualmente a equação mais utilizada para calcular tamanho da partícula através da FWHM do pico de difração é a equação de Scherrer. Este deduziu uma forma simplificada para o cálculo do tamanho de partícula e iremos a seguir deduzir esta equação.

Na Figura 3.6a, os raios A, D, M irão formar um ângulo θ_B com relação aos planos de difração, no entanto os raios B e C irão formar os ângulos θ_1 e θ_2 , respectivamente. O raio D', espalhado pelos átomos do primeiro plano da rede abaixo da superfície corresponde a um comprimento de onda em fase com A', e o raio M', espalhado pelo m-ésimo plano de átomos abaixo da superfície, nesta consideração o último plano, corresponde m comprimentos de onda em fase com A'. Fazendo as condições acima mencionadas temos que tamanho do cristalito, t , será o produto do número de planos pela a distância interatômica d ; md .

Na Fig. 3.6 é visível que os raios-X incidentes que produz ângulos suavemente diferente de θ_B , produz interferência destrutiva incompleta. O raio B', por exemplo, produz um ângulo suavemente maior do que θ_B , θ_1 , tal que o raio L' do m-ésimo plano abaixo da superfície é $(m+1)$ comprimentos de onda em fase com B', o raio da superfície plana. Isto significa que no meio do caminho no cristal existe um plano com átomos espalhando raios-X que é metade do comprimento de onda da fase com raio B' dos átomos do plano da superfície, esses raios cancelam entre si, e a intensidade do feixe difratado no ângulo $2\theta_1$ é zero. Ele é também zero num ângulo $2\theta_2$, onde θ_2 é tal que o raio N' do m-ésimo plano abaixo da superfície é $(m-1)$ comprimentos de onda da fase com raio C' da superfície plana. Isto define os dois ângulos limite, $2\theta_1$ e $2\theta_2$, em que a intensidade deve ser zero nesses dois pontos, e possuindo um máximo de intensidade do feixe difratado em $2\theta_B$, conforme mostra a Figura 3.6(b).

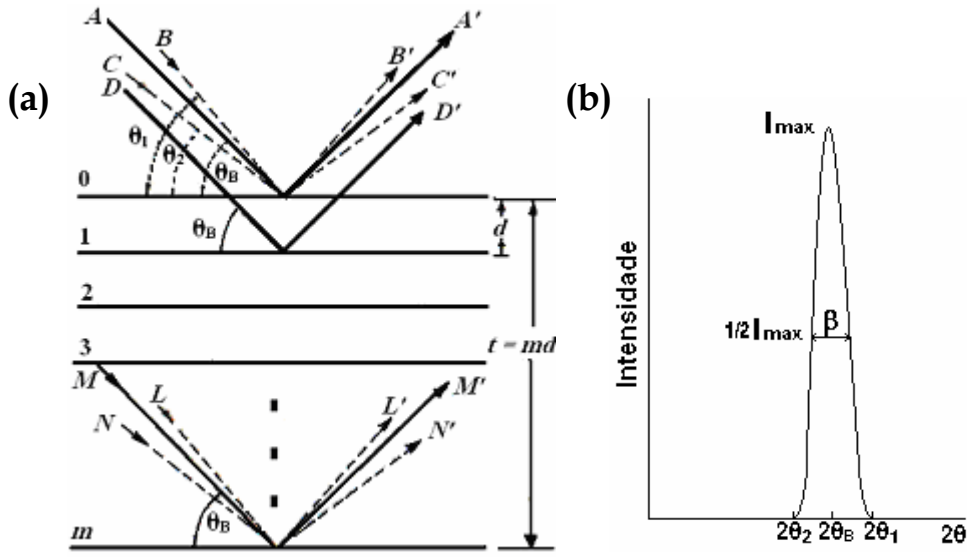


Figura 3.6: Modelo de Scherrer para o cálculo do tamanho da partícula.

Da Figura 3.6b, temos que a largura meia altura, β , em radianos, é a metade da diferença dos dois ângulos extremos, no qual a intensidade é zero, logo $\beta = \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2) = (\theta_1 - \theta_2)$.

Da equação de Bragg (eq. 3.1 aplicada para esses dois ângulos θ_1 e θ_2), chegaremos ao seguinte sistema de equações:

$$\begin{cases} 2t \sin \theta_1 = (m+1)\lambda \\ 2t \sin \theta_2 = (m-1)\lambda \end{cases} \quad (3.16)$$

$$t(\sin \theta_1 - \sin \theta_2) = \lambda \quad (3.16-1)$$

Utilizando algumas relações geométricas, teremos:

$$2t \cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \lambda \quad (3.16-2)$$

Por aproximação, temos que $\theta_1 + \theta_2 = 2\theta_B$, e como $\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right)$ é bastante pequeno, podemos escrever:

$$\sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \cong \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \quad (3.16-3)$$

Com isso, temos a relação.

$$2t\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right)\cos\theta_B \cong \lambda \quad (3.16-4)$$

Como $\beta = \theta_1 - \theta_2$, a equação de Scherrer se resume a seguinte equação:

$$t \cong \frac{\lambda}{\beta \cos\theta_B} \quad (3.16-5)$$

A forma mais precisa da equação é descrita como

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta_B} \quad (3.17)$$

onde K é uma constante que dependerá da forma do ponto quando o feixe toca a esfera de Ewald (referência); esta forma está relacionado com a morfologia do cristal. Um exemplo é quando o ponto é esférico; nesse caso o valor de K será igual a um. Na derivação da equação de Scherrer original foi levado em consideração de que o perfil do pico de difração era uma Gaussiana e que os cristais eram cúbicos, pequenos e de tamanho uniforme. No entanto, Stokes e Wilson desenvolveram um tratamento mais geral para o tamanho do cristalito que é independente da distribuição da forma do

cristalito e de sua simetria. Sua derivação leva a uma **dimensão efetiva do cristalito** t , que leva a uma equação igual àquela encontrada por Scherrer, e o valor de $K=0,89$. O valor de K pode variar entre 0,89 e 1,39, e quando consideramos este K igual a 1 (um), o erro no valor do tamanho é da ordem de $\pm 10\%$ [37].

Uma outra forma de obter o tamanho da partícula pode ser usando a relação de Williamson-Hall (W-H) [44]. Esta relação desconvoluciona todo o perfil do pico através de uma função Lorentziana que corresponde ao tamanho da partícula, e uma função Gaussiana que extrai a microdeformação. Esta relação é mostrada na equação 3.18, na qual utilizaremos para calcular o tamanho e a microdeformação quando as amostras apresentarem tamanhos bem pequenos.

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

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{K}{t} + \frac{4\varepsilon}{\lambda} \sin \theta \quad (3.18)$$

Onde t é o tamanho da partícula e ε é a microdeformação.

3.5 Absorção de raios-X

Os primeiros experimentos de absorção de raios-X foram iniciados logo após a descoberta dos raios-X por Rontgen em 1895 (citado por [53]). Mas foi apenas na década de 70, concomitante a criação dos laboratórios de radiação síncrotron, que o desenvolvimento da absorção de raios-X, como uma técnica de caracterização, foi estabelecido. A radiação síncrotron é produzida quando partículas carregadas, em particular elétrons e pósitrons (dentro de um sistema de ultra alto vácuo), são aceleradas com velocidades relativísticas e suas órbitas são alteradas. Elas são alteradas a partir de deflexões que são feitas por campos magnéticos (dipolos magnéticos). Nesses pontos de deflexões forma-se a radiação síncrotron que consiste em um feixe de luz. Este feixe tem uma forma de um cone estreito que é direcionado para fora da órbita que é aproveitada

pela estação experimental, onde são realizados os experimentos. A Figura 3.7 ilustra como é produzida a radiação síncrotron. As principais características das fontes de radiação síncrotron além da alta intensidade (centenas de milhares de vezes mais intensas que tubos de raios-X convencionais), elas possuem uma radiação altamente polarizada e um largo espectro de energia [54]. Essas características fazem com que obtenhamos medidas de alta precisão comparadas com as fontes de raios-X convencionais.

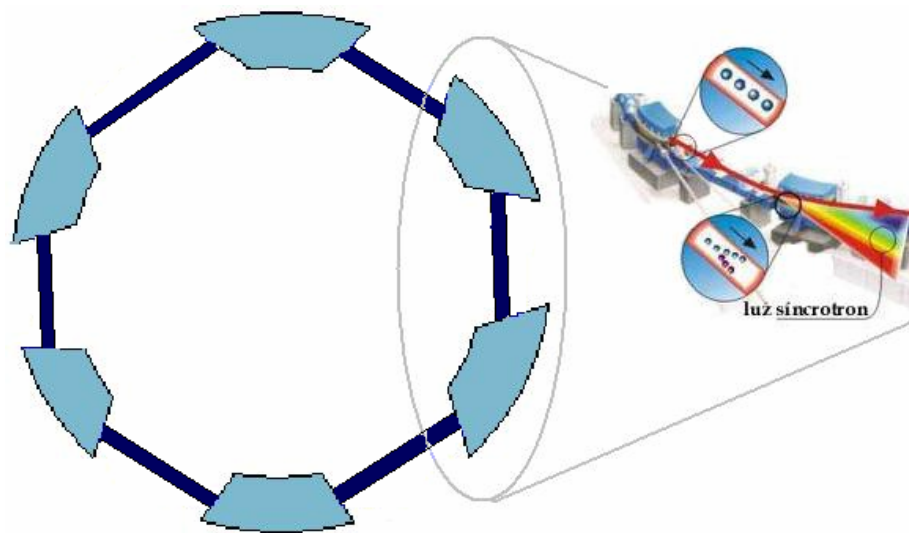


Figura 3.7: Esquema da órbita da radiação Síncrotron no LNLS.

Só a partir de 1971 que os estudos usando espectroscopia de raios-X ganharam interesse de diversos pesquisadores [54]. As técnicas de absorção de raios-X (XAS) que mais se destacaram foram: XANES, espectroscopia de absorção de raios-X próximo à borda (*X-Ray Absorption near edge structure*) e EXAFS, espectroscopia de absorção de raios-X da estrutura fina estendida (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*). Estas técnicas serão descritas detalhadamente em separado.

O fenômeno de absorção de raios-X se dá quando um fóton de raios-X com uma dada energia, interage com os átomos (que compõe um determinado material) excitando um elétron de um nível ligado para um estados desocupado, criando assim um fotoelétron. A Figura 3.8(a) ilustra um exemplo de como é realizado um experimento de absorção de raios-X usando o modo de transmissão. Neste caso, a intensidade é medida

antes (I_0) e depois (I) do material a ser utilizado no experimento. O modo de transmissão é geralmente mais utilizado para raios-X duros (raios-X de alta energia) enquanto que para raios-X moles (baixa energia) e amostras muito espessas, o modo mais utilizado é o de rendimento de elétrons (total ou parcial). Neste último caso, os elétrons gerados devido ao processo excitação/decaimento do átomo absorvedor são proporcionais a absorção de raios-X (Fig. 3.8(b)). Para o caso de amostras diluídas, medidas de raios-X característicos (fluorescência), também são empregadas, usando uma geometria parecida com a da Fig. 3.8(b).

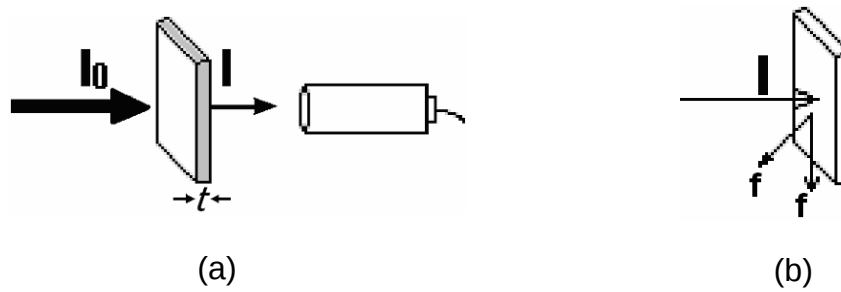


Figura 3.8: Modos de detecção em experimentos de absorção de raios-X, (a) transmissão e (b) rendimento de elétrons.

Cada material possui um coeficiente de absorção, μ , que depende da densidade de elétrons. Esse coeficiente é definido como:

$$I = I_0 e^{-\mu \cdot t} \quad (3.19)$$

O produto $\mu \cdot t$ é designado como a absorbância e é uma grandeza adimensional. A Figura 3.9 mostra um espectro de absorção de raios-X por um tipo de átomo selecionado dentro de um material.

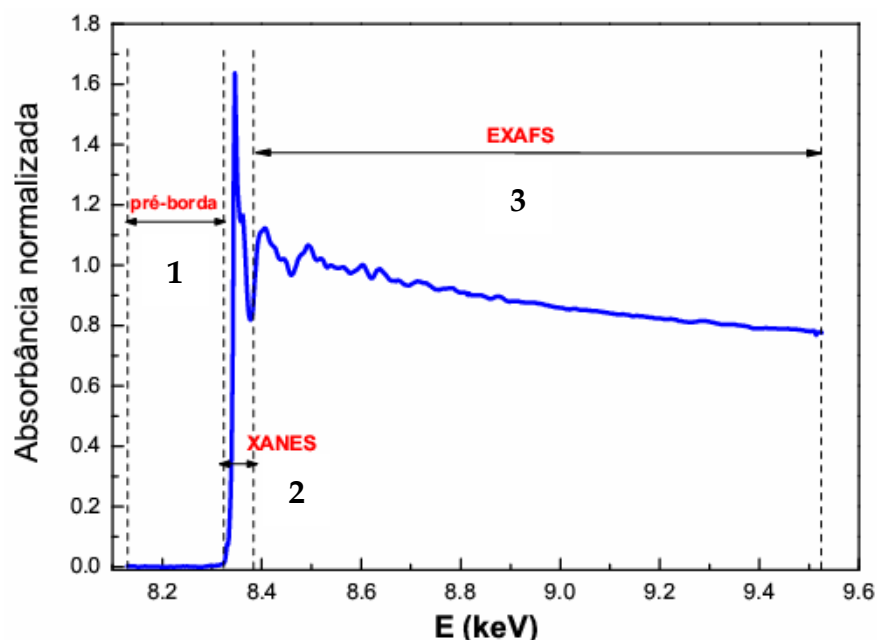


Figura 3.9: Exemplo de um espectro de absorção de raios-X na borda K do Ni. Pré-borda; região 1, região 2; espectro XANES e região 3; oscilações EXAFS.

Neste caso, o espectro de absorção é dividido em três regiões, como pode ser observado pela Figura 3.9. A primeira região abaixo da borda de absorção é chamada de pré-borda. Em alguns metais de transição, nesta região pode ocorrer transições proibidas ($1s \rightarrow 3d$). Na segunda região o espectro é chamado de XANES que se caracteriza por um salto no espectro de absorção. Isso acontece quando a energia do fóton incidente é suficiente para excitar um elétron dos níveis mais internos do átomo (níveis K ou L). Esse salto é chamado de borda de absorção (no caso particular, é a transição $1s \rightarrow 4p$). A região XANES está localizada entre o final da pré-borda até aproximadamente 50 eV além da borda de absorção. Já a terceira corresponde à região EXAFS que são oscilações variando de aproximadamente 50 eV após a borda até 800 eV (ou mais). Essas oscilações nos fornecem informações estruturais do material, destacando-se a distância e o número de átomos vizinhos em torno do átomo absorvedor, e a desordem local.

3.5.1 XANES

Esta região do espectro XAS é bastante rica em informações estrutural e química tais como: estados eletrônicos do átomo absorvedor e a estrutura cristalina. No entanto, o tratamento teórico que está envolvido nesta região de absorção é de difícil compreensão. Na região XANES a energia cinética dos fotoelétrons é pequena e o espalhamento sobre os átomos vizinhos tende a ser bastante forte, permitindo que o fotoelétron seja espalhado várias vezes, caracterizando assim um espalhamento múltiplo entre os átomos vizinhos.

Como a análise XANES para tratamento de informações locais não é fácil devido ao espalhamento múltiplo, algumas informações estruturais são tomadas de forma mais qualitativa, como por exemplo, a comparação dos espectros de absorção de padrões já conhecidos. Isto é realizado principalmente para o caso da análise do estado de oxidação (quando ocorre um deslocamento de energia na borda de absorção) e o mesmo ocorre para quantificação de fases. Neste trabalho, utilizamos a abordagem comparativa das amostras estudadas com estruturas conhecidas, e também através de um estudo teórico usando o cálculo do espectro. O programa utilizado para realizar tais análises foi o código FEFF [55, 56], o qual usa teoria *ab initio* para o cálculo do espectro de absorção e usa uma aproximação de cálculos dos potenciais de espalhamento como uma superposição de densidade de átomos livres.

O programa FEFF calcula inicialmente o potencial para cada átomo livre usando uma teoria relativística Dirac-Fock-Slater, e em seguida calcula para uma densidade de cargas do átomo livre e, finalmente constrói o potencial esférico numa aproximação muffin-tin (Fig. 3.10). As distâncias entre os átomos são calculadas automaticamente a partir das posições atômicas no espaço real. As aproximações feitas com potencial esférico muffin-tin são importantes na região da borda de absorção. Esse potencial pode ser descrito pela equação:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_L V_L(r) Y_L(\Omega), \quad (3.20)$$

onde r é a distância radial ao centro do átomo, Ω é a posição angular e $Y_L(\Omega)$ são os harmônicos esféricos reais [57].

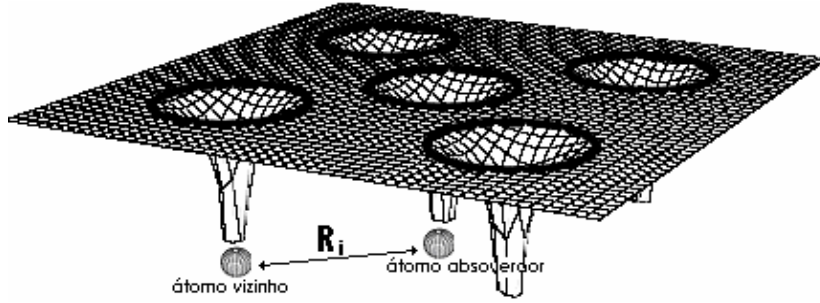


Figura 3.10: Ilustração dos potenciais atômicos com aproximação a geometria muffin-tin [58].

3.5.2 EXAFS

A região EXAFS é produzida pela interferência entre as ondas originadas do entre a interação dos fótons com o átomo absorvedor, e a onda espalhada em torno de sua vizinhança, como mostra a Figura 3.11. Este processo de interferência está diretamente ligado à desordem, à distância e a quantidade de átomos vizinhos em relação a átomo absorvedor.

O sinal (oscilações) EXAFS é extraído através do coeficiente de absorção total do material ($\mu(E)$), conforme descrito na equação:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (3.21)$$

onde $\mu(E)$ é a absorção medida e $\mu_0(E)$ é a absorção que seria observada para mesma energia sem a presença das oscilações, como no caso de um átomo isolado. Exceto no caso de um gás monoatômico, $\mu_0(E)$ não pode ser medido experimentalmente devido à impossibilidade de se isolar os átomos da amostra no espaço. Deste modo, $\mu_0(E)$ é aproximado por uma linha determinada numericamente.

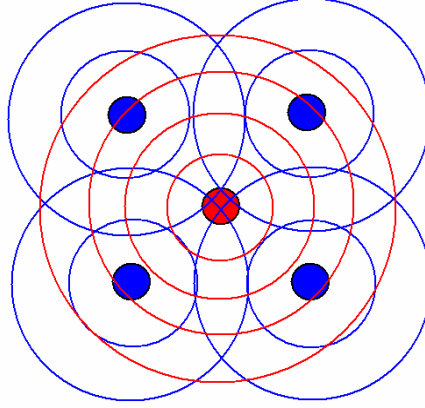


Figura 3.11: Representação do retroespalhamento do fóton-elétron se propagando como uma onda esférica pelos átomos vizinhos.

Para analisar os resultados de EXAFS é necessário que se faça mudança do espectro em energia para o módulo do vetor de onda do fotoelétron $k (= \frac{p}{\hbar})$. Para isso, é necessário utilizar a equação

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}}, \quad (3.22)$$

para converter tais valores, onde m é a massa do elétron, E é a energia do fóton absorvido e E_0 é a energia de ligação do elétron que foi excitado. A partir de algumas considerações e algumas manipulações matemáticas, é possível encontrar a **equação EXAFS**, descrita na forma:

$$\chi(k) = \sum_i N_i S_0^2 F_i(k) e^{-2R_i/\lambda} e^{-2k^2 \sigma_i^2} \frac{\text{sen}(2kR_i + \Phi(k))}{kR_i^2}, \quad (3.23)$$

onde

$\chi(k)$: Coeficiente de absorção normalizado.

i : índice de cada esfera de vizinhos do átomo absorvedor;

N_i : Número de átomos na i -ésima camada;

S_0 : Fator de redução da amplitude;

$F_i(k)$: Amplitude retroespalhada de cada átomo vizinho;

σ_i : Fator de Debye-Waller (desordem numa distância R_i do absorvedor);

$\Phi_i(k)$: Defasagem total devida a i -ésima esfera de vizinho e o absorvedor;

λ : Caminho livre do fotoelétron;

R_i : Distância entre átomo absorvedor e o átomo vizinho i .

Da equação (3.23) temos os parâmetros estruturais (N_i , σ_i , R_i) e os parâmetros atômicos ($F_i(k)$, $\Phi_i(k)$, λ). A partir desta equação, conhecendo um dos dois conjuntos de parâmetros, é possível modelar os dados experimentais e obter o outro conjunto de parâmetros desejado.

Em geral a absorção de raios-X não é conceitualmente muito difícil, mas para extrair informações precisas dos resultados, os experimentos devem ser otimizados. As análises de XAS podem ser divididas dentro de 3 categorias:

1. A primeira consiste simplesmente em comparar o espectro da amostra com os espectros de uma série de compostos de referência (amostras padrões). A idéia dessa análise é desenvolver uma forma da estrutura local em termos de uma referência similar. Este tipo de procedimento direciona-se principalmente para análises dos resultados XANES.
2. A análise para obter apenas informações que estão diretamente ligadas ao átomo absorvedor. A distância e o número de vizinhos são geralmente as informações mais importantes. Neste tipo de análise os dados passam por um processo que extrai, inicialmente, as oscilações EXAFS.
3. Um outro tipo de análise atenta em extrair o máximo de informação possível dos dados de EXAFS. Algumas vezes isso envolve somente a determinação de parâmetros estruturais de uma simples camada isolada com alta precisão.

Os procedimentos para uma análise completa de XAS estão divididos em duas

partes; a primeira é a normalização dos dados, que inclui além da normalização do espectro com salto na borda igual a um, o alinhamento da escala de energia, remoção de *glitching*¹¹ e remoção do background. A outra parte é simplesmente da análise dos dados para extrair os parâmetros de interesse. A maioria dos procedimentos é tomar a transformada de Fourier das oscilações EXAFS, incluindo efeitos de pesos, uso de janelas, o filtro em espaço r e análise direta do espaço k . No capítulo 2 e 6 da referência [43] podem ser encontradas mais informações sobre a teoria e análise de EXAFS e XANES.

3.5.3 Condições experimentais para absorção de raios-X

Os experimentos de absorção de raios-X foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron na borda K do Ni (8333 eV) em duas linhas de luz de raios-X duros; D04B-XAS e D10A-DXAS. A primeira delas é utilizada para experimentos convencionais de absorção de raios-X, pois possibilita um alcance em energia relativamente grande (acima de 1000 eV pós borda). Já a segunda linha apresenta uma geometria de óptica dispersiva e é destinada, especialmente, para experimentos *in situ*. Ela se restringe a um pequeno alcance em energia (aproximadamente 250 eV pós borda), por isso é mais indicada para experimentos na região XANES.

Um conjunto de amostras preparadas em diferentes condições térmicas e químicas, assim como o próprio material precursor (xerogel) foi submetido para medidas de absorção de raios-X convencionais em temperatura ambiente e a 25K (xerogel apenas). Esse último tipo de análise foi destinado à observação do comportamento estrutural do material precursor das nanopartículas a baixa temperatura. Os espectros de absorção obtidos nessas amostras foram medidos até 9300 eV com uma região de EXAFS acima de 900 eV possibilitando uma excelente

¹¹ Glitching são estruturas nítidas que aparecem no espectro devido às reflexões espúrias do cristal do monocromador.

investigação estrutural na vizinhança do átomo de níquel.

A partir dos resultados obtidos foi feita uma pré-análise dos dados. O primeiro passo foi a normalização dos espectros a um (1) através da primeira oscilação do espectro de absorção. Foram feitas análises dos dados normalizados para obtenção dos valores calculados, a partir de um programa comercial WinXAS, do número de átomos vizinhos, distância entre os átomos vizinhos ao absorvedor e outras informações e comparando seus espectros XANES experimentais com os resultados obtidos de simulações computacionais usando o programa Feff 8 [56]. As simulações usadas nesse trabalho consistiam num crescimento de clusters de até 12 Å de raio do óxido de níquel, considerando somente o níquel como absorvedor, usando o programa Atoms [59] acoplado ao Feff. O arquivo gerado pelo programa que foi usado na simulação se encontra no apêndice 2.

O outro experimento de absorção de raios-X (mostrado na Fig. 3.12) foi usado para estudos *in situ*, no qual foi usada a linha de absorção de raios-X dispersiva chamada DXAS. A óptica dispersiva dessa linha consiste de um cristal curvo que permite gerar um feixe de raios-X policromático focal abrangendo uma banda passante, suficiente para uma medida quase que instantânea do espectro completo. A óptica dessa linha é mostrada na Figura 3.13. Inicialmente o feixe síncrotron (1) passa por um conjunto de fendas horizontais e verticais (2) para colimação do feixe, e em seguida por um espelho (3) que reflete todo feixe para um cristal curvo (4). A idéia do cristal curvo (4) na óptica da linha é que o mesmo forneça a focalização do feixe policromático na amostra (5), logo esse feixe quando divergido é transmitido de modo que um detector sensível à posição (6) possa discriminar todo o espectro em forma de absorbância em pixels.

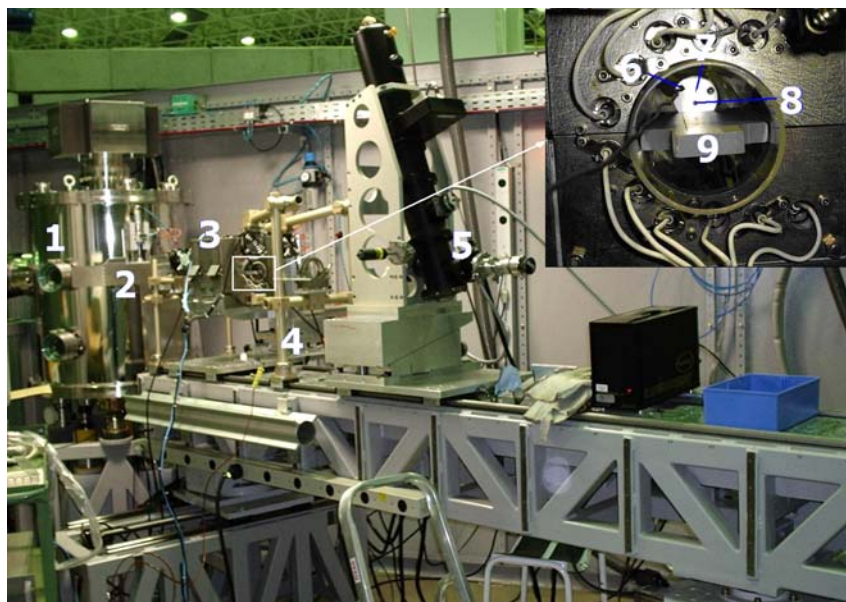


Figura 3.12: Imagem da linha de luz DXAS no momento a realização dos experimentos *in situ*. Na figura temos as identificações: monocromador (1), saída do feixe (2), forno (3), mesa xyz (4), detector sensível a posição (5), termopar (6), porta-amostra de molibidênio (7), amostra (8) em forma de sanduíche com janelas de mica e um suporte cerâmico para o porta-amostra (9).

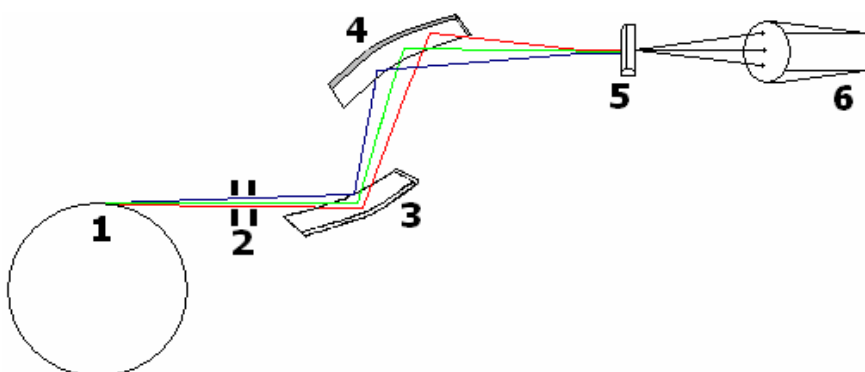


Figura 3.13: Princípio de funcionamento da linha D06A-DXAS do LNLS; (1) feixe, (2) conjuntos de fendas, (3) espelho, (4) cristal curvo, (5) amostra, (6) CCD.

A principal vantagem da linha DXAS se deve ao fato de ser possível obter vários espectros de absorção de raios-X em alguns segundos (mínimo de 1 ms para um espectro). Isso capacita a linha a ser utilizada em experimentos *in situ* para caracterização de vários materiais, principalmente em estudos que envolvem, eletroquímica, catálise, transições de fases, dicroísmo circular magnético, e também

adaptada para estudos em altas pressões (em desenvolvimento).

Para realização dos experimentos de absorção *in situ* foi desenvolvido e confeccionado um porta-amostra resistente a alta temperatura, e um forno¹² de alta temperatura usando lâmpadas halógenas como fonte de calor [60]. Esses dois aparatos serão descritos de forma detalhada, inclusive caracterizações do forno, no apêndice 1. A Figura 3.14 mostra as curvas de aquecimento (da temperatura ambiente até 500 °C) aplicadas nos experimentos das cinéticas em diferentes formas de aquecimento.

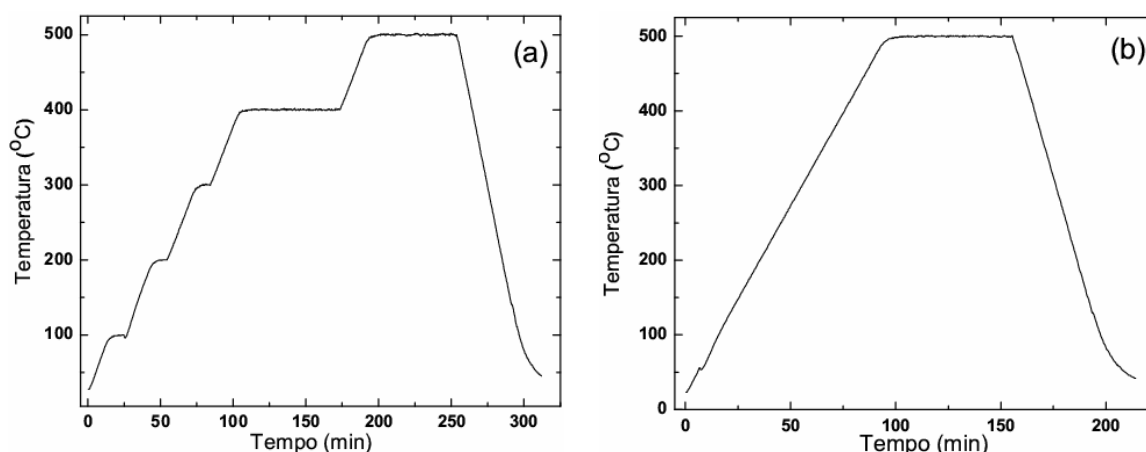


Figura 3.14: Programas das rampas de aquecimentos usadas nos experimentos de cinética, todas as curvas possuem uma taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹ (a) rampas com isotermas e (b) uma rampa até 500°C.

3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura, MEV (Scanning Electron Microscope, SEM) é um equipamento versátil utilizado em várias áreas de conhecimento, que fornece uma visualização das partículas e permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras diversas. Esse último tipo de análise é obtido por EDS (*Energy Dispersive System*); um sistema de microanálise por espectroscopia de raios-X. O uso de MEV vem se tornando mais freqüente por permitir o acesso a detalhes das partículas, com

¹² Este forno foi desenvolvido pelo grupo de Difração de raios-X do departamento de física da UFC em conjunto com o grupo de Fluorescência e Absorção de raios-X do LNLS.

aumentos de até 300.000 vezes. A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons no material, num ambiente à vácuo. Esse feixe de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é emitido por elétrons secundários ou retroespalhado e coletado por um detector que converte este sinal em imagem.

As imagens de MEV foram obtidas usando dois microscópios eletrônicos de varredura, um microscópio de baixo vácuo JSM 5900LV e um outro MEV de alta resolução (FEG-SEM JSM 6330F) no Laboratório de Microscopia Eletrônica do LNLS. As condições das medidas foram sempre utilizando uma tensão fixa, para aceleração do feixe de elétrons, de 25 kV para o MEV de baixo vácuo e 5 kV para o MEV de alta resolução, variando apenas a magnificação da imagem. Para visualização das imagens, as amostras em forma de pó foram depositadas sobre fita de carbono para o MEV de baixo vácuo e tinta prata para o de alto vácuo.

3.7 Magnetização

Foram também realizadas duas medidas convencionais de magnetização no Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas do Departamento de Física da Matéria Condensada do Instituto “Gleb-Wataghin” da UNICAMP. Para essas medidas 2 equipamentos foram utilizados: um magnetômetro SQUID MPMS-5 Tesla da Quantum Design, e um magnetômetro de amostra vibrante. Nas medidas com campo aplicado, um campo magnético de 50 Oe foi escolhido. Estes resultados de magnetização são todos preliminares, por isso serão apresentados no apêndice 3. Eles foram obtidos para analisar o comportamento do material precursor das nanopartículas, quando este é submetido a um aquecimento, e o efeito do tamanho da partícula no comportamento magnético.

Capítulo 4 – Experimentos *ex situ*

Inicialmente, será mostrado o processo de síntese das nanopartículas obtidas neste trabalho. Em seguida serão mostradas informações de métodos usados para a obtenção de nanomateriais, destacando o uso da gelatina como um precursor orgânico para obtenção das nanopartículas de NiO, além de informações sobre as possíveis reações químicas que fazem com que a gelatina seja usada como precursor orgânico para obtenção das nanopartículas. Em seguida serão apresentados resultados de análise térmica e os resultados dos experimentos *ex situ* obtidos a partir da difração e absorção de raios-X em dois conjuntos de amostras obtidas em diferentes condições térmicas; com e sem adição de NaOH na solução. Os tamanhos das partículas calculados, a partir dos dados extraídos de análise Rietveld serão comparados com os resultados de microscopia eletrônica de varredura. Serão mostrados também a influência do NaOH na morfologia e crescimento das partículas.

4.1 O Processo de Síntese

Atualmente é possível obter diversos tipos de nanopartículas, em particular de óxidos metálicos por vários métodos de síntese, tais como: sol-gel [25], Pechini [9] e rotas químicas [8, 61]. Mas no final da década de 90 surgiu um novo método de obtenção de filmes e pós finos de óxidos metálicos usando água de coco como precursor das soluções [14, 62]. Este método, segundo os autores, é similar ao sol-gel convencional, onde as soluções obtidas a partir da mistura estequiométrica do precursor inorgânico (um sal metálico) e o precursor orgânico (água de coco) formam um gel, o qual é estável por alguns meses quando conservado em temperatura (5 °C). Esse método foi então

denominado de sol-gel protéico devido às proteínas, contidas na água de coco, serem o principal agente que ancoram aos metais do sal [14].

Utilizando a idéia do sol-gel protéico como precursor das soluções e conseqüentemente das nanopartículas, surgiu uma outra rota de preparação das soluções, a qual usa a gelatina como precursor orgânico, ou seja, um substituto da água de coco. A opção de usar a gelatina ao invés da água de coco foi devido à gelatina ser um composto muito estudado quimicamente, e ter uma estrutura bem conhecida e com menos impurezas em sua composição química. Entretanto, este apresenta desvantagem quanto a sua estabilidade para ser usada na obtenção de filmes finos comparada ao método que usa a água de coco, já que as soluções para tal estudo requerem uma estabilidade por alguns meses. Como o objetivo do trabalho não é obter filmes e sim nanopartículas, isto pouco interfere na obtenção do produto final.

Um estudo inicial de absorção de raios-X usando dois cristais de aminoácidos de asparagina e histidina, dopados com 5% de cloreto de níquel e crescidos por evaporação lenta mostraram que o metal ou as moléculas do próprio sal precursor podem estar ligados aos aminoácidos. A Fig. 4.1 mostra os espectros de absorção de raios-X para os dois cristais e do material precursor das nanopartículas (gel desidratado). Estes resultados mostram que todos os espectros são similares, indicando assim que as vizinhanças do metal são similares. Esses resultados também mostram que os átomos dos aminoácidos, carbono (C), nitrogênio (N) e o oxigênio (O) são, provavelmente, os principais elementos da vizinhança do níquel.

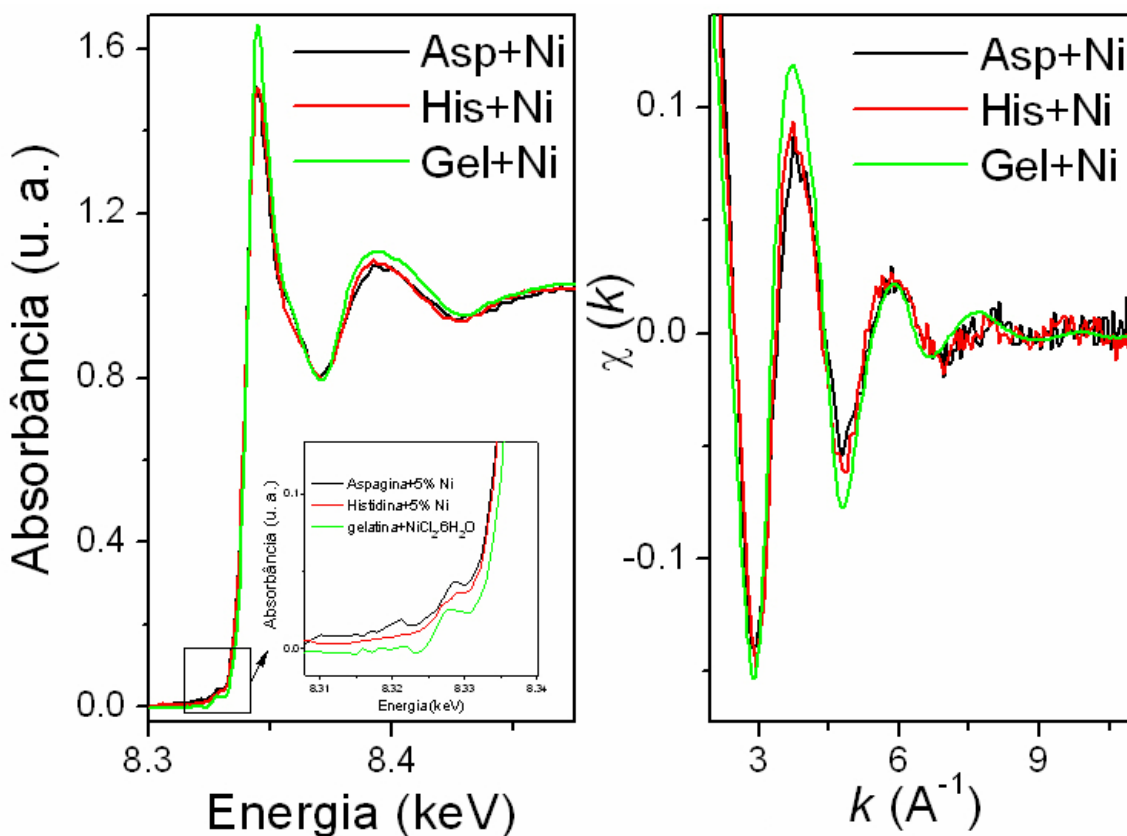


Figura 4.1: Espectros XANES e oscilações EXAFS de monocristais de aminoácidos dopados com níquel e do material precursor das nanopartículas. O detalhe dos espectros XANES mostra a estrutura pré-borda característica de uma coordenação octaedral.

Estes resultados confirmam que a vizinhança do níquel na estrutura do xerogel, obtido a partir da gelatina, é formada em grande parte por carbono, nitrogênio e oxigênio da mesma forma que para água de coco. Entretanto, a água de coco possui um outro composto, glucose, que age como um agente quelante que também tem a função de atrair o metal para sua estrutura, além dos aminoácidos. Isto é mais um problema a ser resolvido com relação às estruturas iniciais do material precursor quando utilizamos a água de coco como precursor orgânico.

A partir deste resultado mostrado na Fig. 4.1, foi realizado um estudo de como o processo de formação das estruturas iniciais do material precursor das nanopartículas estava sendo realizado. Inicialmente, quando adicionamos a gelatina à água numa temperatura acima de 45 °C, a estrutura da tripla hélice se desenovela, deixando de ser o

emaranhado mostrado na Fig. 2.1b (capítulo 2) para apresentar uma estrutura similar a mostrada na Fig. 4.2a. Esta solução ao ser adicionada ao sal metálico (nosso caso o cloreto de níquel – $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), este interage eletrostaticamente aos resíduos carregados. Isto nos leva a duas hipóteses com relação às ligações. A primeira é de que o metal e o cloro, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_n]^{+2} + \text{Cl}^{-2}$, interagem eletrostaticamente com os grupos carboxílicos (COO^-) e os grupos amina (NH_3^+), respectivamente, formando oligômeros pontuais em cada posição carregada dos aminoácidos. A outra hipótese é de que a estrutura do sal na forma, $(\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}\text{Cl})^+$, interagisse eletrostaticamente pontualmente nas posições carregadas dos resíduos. Com essas hipóteses nós podemos considerar que o metal estaria disperso na matriz de gelatina, como mostra a Figura 4.2b. Isto está de acordo com as informações extraídas dos resultados de absorção de raios-X no material precursor, ao compararmos com os resultados dos aminoácidos.

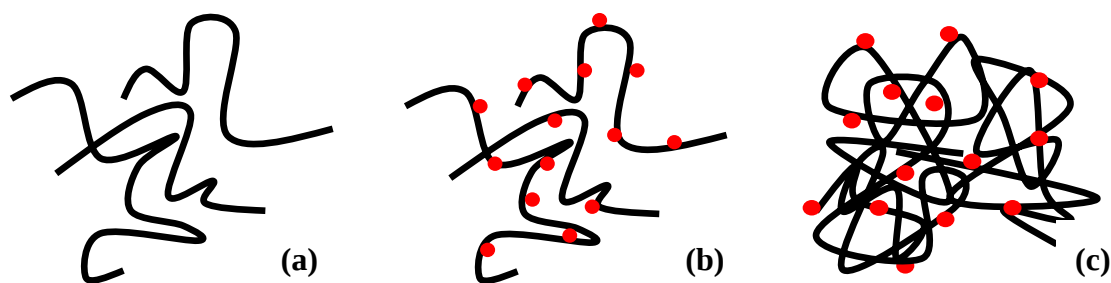


Figura 4.2: Estruturas iniciais na formação do material precursor das nanopartículas, (a) solução de gelatina, (b) solução de gelatina com o sal, (c) xerogel.

Outro estágio do processo de síntese das nanopartículas é a secagem do gel. Este gel quando é seco forma um xerogel (resina), como mostra a imagem de microscopia óptica na Fig. 4.3. O xerogel mantém a estrutura inicial do gel no que diz respeito ao metal disperso, mas com uma estrutura compacta, similar a Fig. 4.2c. Internamente o xerogel apresenta pequenas bolhas, as quais são geradas durante o período de secagem, provavelmente devido à liberação de vapor de água. Elas podem influenciar nas formações de novas bolhas, quando este é submetido a temperaturas mais altas.

Quando o xerogel é submetido a algum tratamento térmico, desde que esse seja

superior a aproximadamente 260 °C, o material passa por um estágio que foi denominado de *puff*¹³. Nesse estágio, o xerogel transforma-se numa estrutura esponjosa conforme mostra a Fig. 4.4. Esse aspecto observado na figura é devido à liberação de gases durante o processo de queima. Essas bolhas são, na maioria das vezes separadas, conforme mostra Figura 4.5.

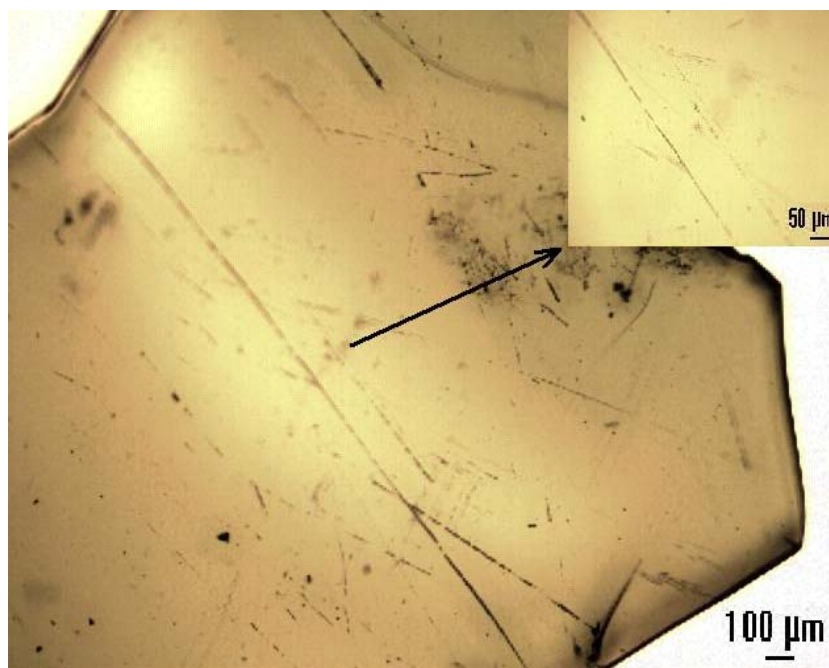


Figura 4.3: Imagem de microscopia óptica de um xerogel obtido a partir de gelatina e cloreto de níquel.

Quando o material, no estado *puff*, é submetido novamente ou continuamente a temperaturas mais elevadas, ocorre o processo de formação das nanopartículas, que são suportados na estrutura das bolhas [63], como se pode observar na Fig. 4.6. Também podemos observar que a formação das nanopartículas também ocorre na parte interna das referidas bolhas.

¹³ Este estágio denomina-se puff devido a uma expansão no material, deixando-o esponjoso. Nesse estágio ocorre à quebra de todas as ligações dos aminoácidos, destruindo por completo a estrutura da proteína.

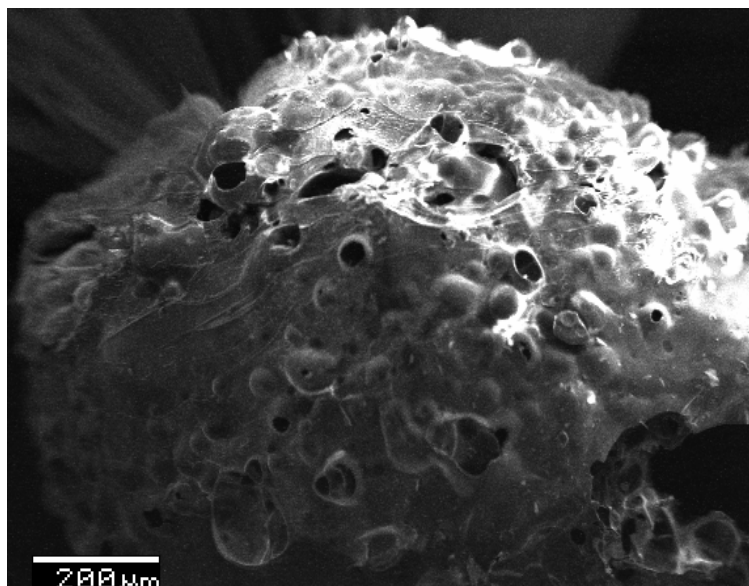


Figura 4.4: Microscopia eletrônica de varredura do material precursor no estado esponjoso (*puff*).

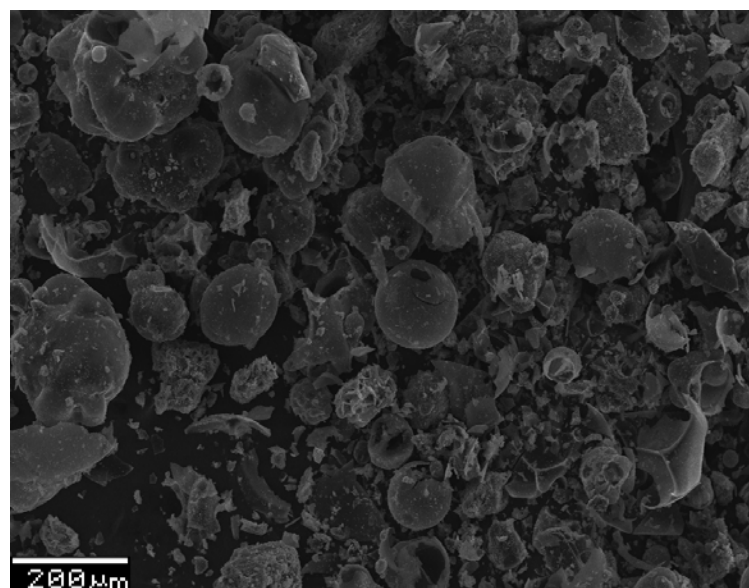


Figura 4.5: Microscopia eletrônica de varredura do material precursor no estado esponjoso (*puff*) em forma de bolhas dispersa com pequenas partículas.

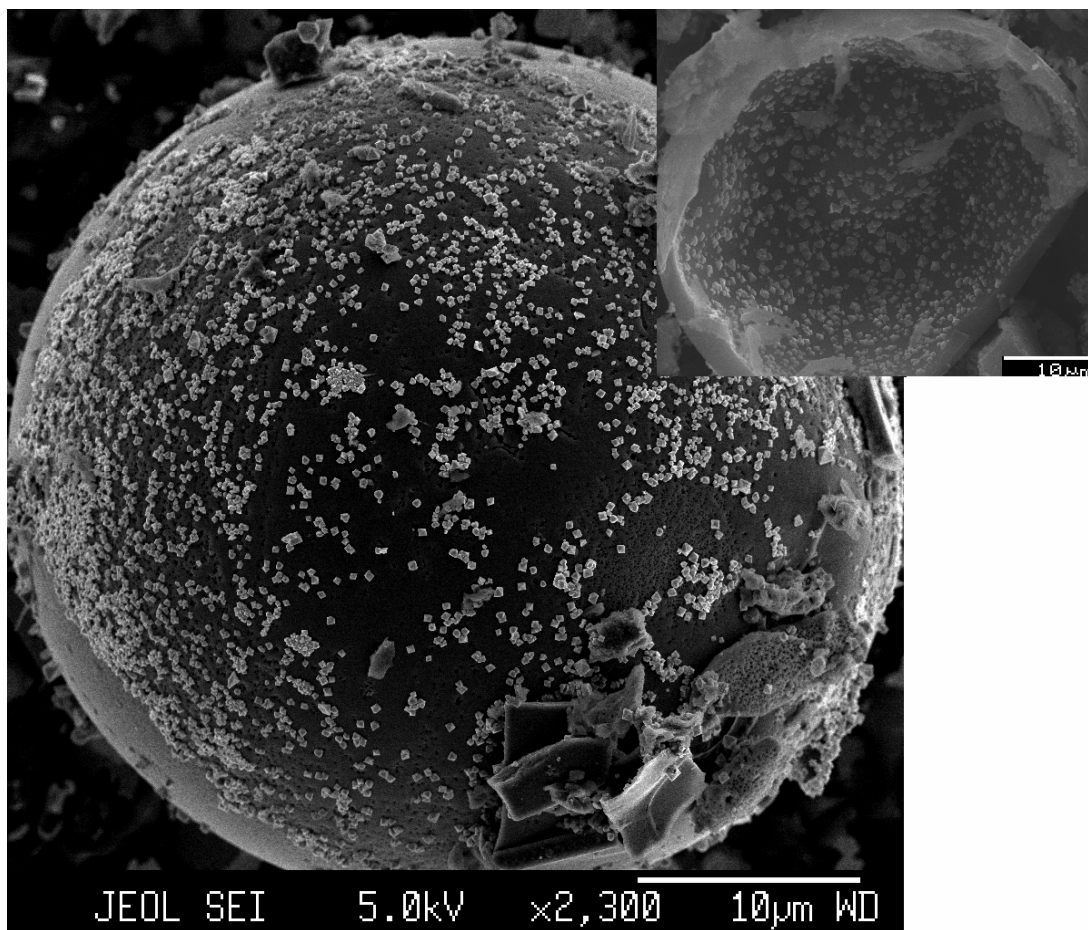


Figura 4.6: Imagem de nanopartículas de NiO imersas numa bolha da matriz precursora. Ao lado, nanopartículas de NiO na parte interna de uma casca da bolha [63].

4.2 Análise Térmica

Para avaliar a estabilidade térmica do material precursor estes foram submetidos à análise termogravimétrica (TG) e medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC). O primeiro tipo de análise permite quantificar a perda de massa envolvida durante o aquecimento da mesma. Já o segundo tipo de análise permite induzir a cristalização isotérmica a diferentes temperaturas a partir de um estado inicial (xerogel), em seguida, verificar o comportamento da fusão. Todas as mudanças envolvidas nesses dois tipos de análise são características específicas de um dado composto, e resultam da quebra e/ou da formação de diferentes ligações químicas e mudanças de estado, os

quais conduzem à liberação de materiais voláteis [64]. No caso específico das amostras deste trabalho, estas duas técnicas mostrarão a quantidade de matéria orgânica perdida e cristalização do material à medida que é variado a temperatura, ou o tempo.

As medidas térmicas foram feitas inicialmente com análises de termogravimetria (TG). Para tal análise foi utilizado um analisador térmico diferencial da marca Shimadzu aplicando um fluxo de ar sintético (vazão de 50 ml.min^{-1}). Para tais análises foram feitas duas medidas usando uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ partindo da temperatura ambiente até $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Uma delas com rampa fixa da temperatura e uma outra com intervalos de patamares a cada $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ durante dez minutos até $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$, permanecendo nesta temperatura durante 70 minutos. Essas análises termogravimétricas foram realizadas com o objetivo de estudar a perda de massa do material precursor extraindo assim informações sobre a composição e formação das nanopartículas a partir dessas perdas de massa.

Para primeira medida foi usada uma solução precursora das nanopartículas constituída de gelatina e cloreto de níquel, uma amostra de gelatina apenas em forma de xerogel (resina) e uma outra em forma de xerogel obtida da solução de gelatina com o sal. A Figura 4.7 mostra uma primeira perda de massa por volta de 100°C correspondendo a desidratação da solução (liberação das moléculas de água). Em aproximadamente $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ acontece outra perda de massa acentuada, iniciando assim a perda do material orgânico caracterizado, possivelmente, pela quebra das ligações dos aminoácidos (desnaturação completa da gelatina) da estrutura da gelatina como pode ser observado pelas duas curvas de termogravimetria diferencial (DTG). Essa quebra de ligações faz com que o material se expanda na forma esponjosa, eliminando alguns gases (maior quantidade CO , CO_2). A última perda de massa ocorre em aproximadamente $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, onde ocorre a eliminação de materiais orgânicos ainda pertinentes na amostra, sendo então eliminado por completo após $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$, restando no final da análise apenas o óxido de níquel.

Para podermos analisar as amostras preparadas com patamares de temperaturas foi realizada também uma análise TG no xerogel precursor das nanopartículas de NiO ,

solução seca a 80 °C durante 36 horas. A Figura 4.8 mostra que ocorreu uma perda de massa suave até aproximadamente 250 °C no xerogel quando ocorre a expansão do material (estado esponjoso) similar ao que foi observado na Figura 4.7. Em 300 °C ocorre uma perda de massa mais acentuada se comportando de forma semelhante aos resultados anteriores, como mostra a curva de DTG. Ainda comparando com o resultado aplicando somente a rampa de aquecimento foi verificado um deslocamento na temperatura, em que ocorre a eliminação total da massa orgânica de 600 °C para 575 °C. As diferenças entre os resultados podem estar relacionadas com a isoterma por um longo tempo, isoterma em 400 °C.

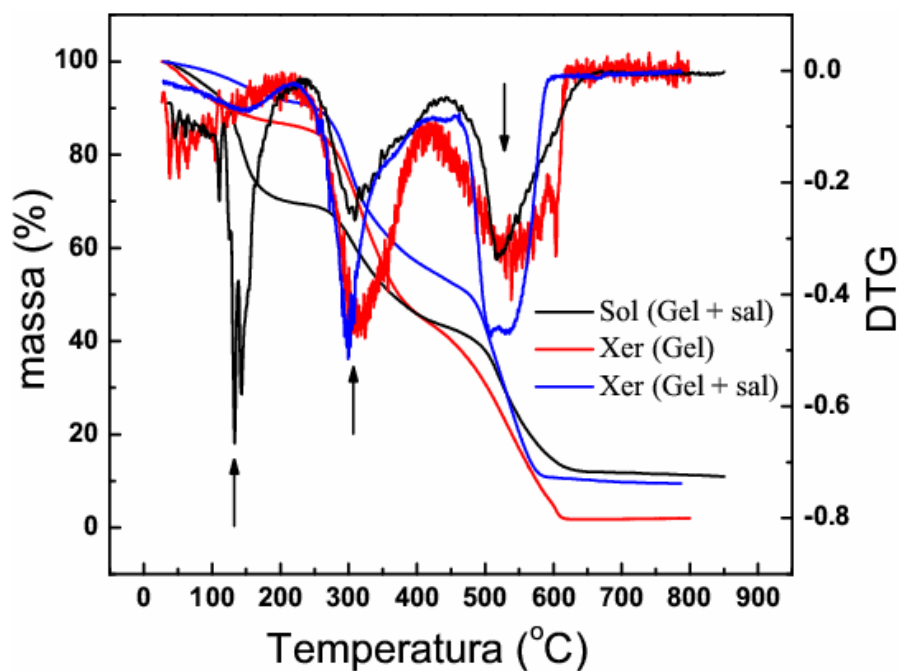


Figura 4.7: Análise TG e DTG da solução de gelatina com $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (preto), xerogel apenas de gelatina (vermelho), xerogel gelatina com $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (azul).

Os resultados de análise termogravimétrica na Fig. 4.8 indicam que tratamentos térmicos intermediários, através de isotermas, reduzem a temperatura onde o material orgânico é liberado é reduzida. Este resultado mostra que, provavelmente, a cristalização do NiO iniciará mais rápido do que caso mostrado na Figura 4.7.

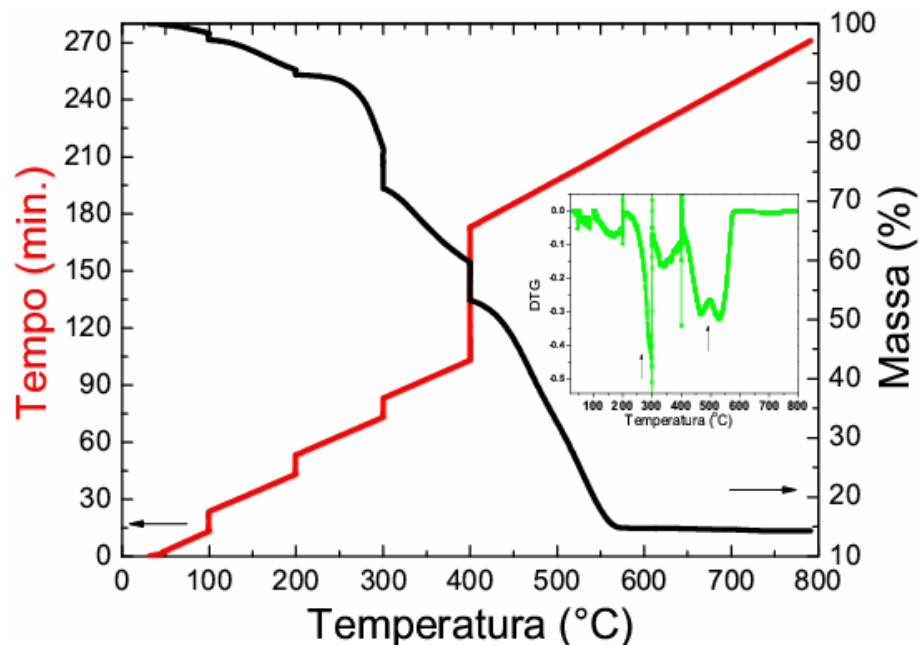


Figura 4.8: Análise TG (eixo da direita) de resina obtida da secagem da solução da gelatina com o $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. As isothermas de temperatura que a amostra foi submetida estão no eixo da esquerda [63].

A Figura 4.9 mostra uma medida de DSC usando a mesma taxa de aquecimento utilizada na primeira medida de TG em uma amostra no estado xerogel. Esse resultado confirma os dois primeiros picos exotérmicos nas mesmas regiões de temperaturas (130 e 304°C) vistas nos resultados de TG. A outra reação que ocorre na medida de DSC está próximo de 400°C, onde indica o início da cristalização do NiO.

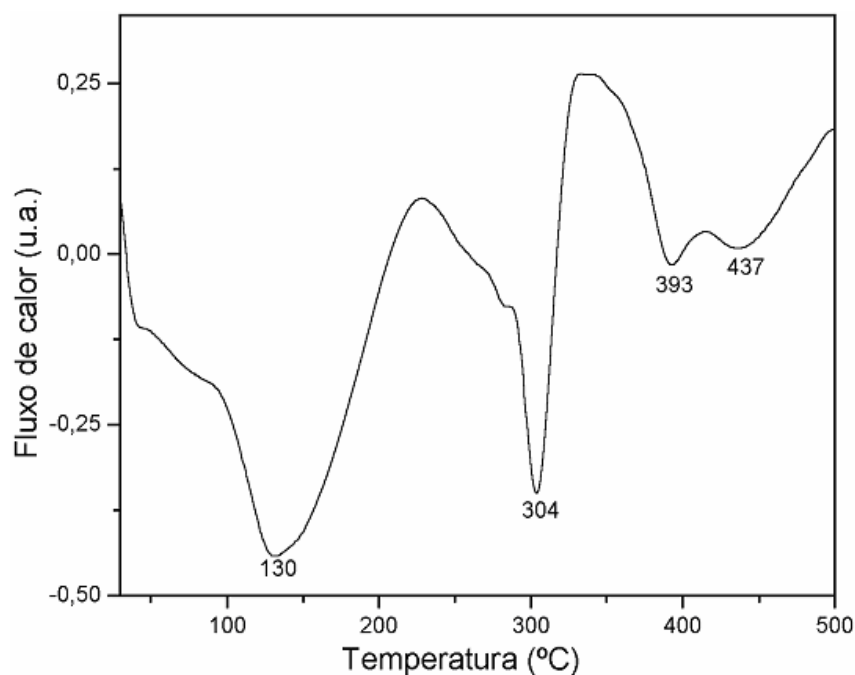


Figura 4.9: Análise DSC da resina obtida da secagem da solução da gelatina com o $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ usando uma taxa de 10°C .

4.3 Caracterização estrutural por difração de raios-X usando o método Rietveld

Os resultados de TG, descritos na seção 4.2, foram úteis para que fossem sistematicamente preparadas as amostras em diferentes condições de síntese, principalmente variando a temperatura. Essas amostras foram caracterizadas por difração de Raios-X (DRX) inicialmente para identificação das fases cristalinas presentes no pó, resultante da síntese. Em todas as medidas de DRX foram mantidas as mesmas condições experimentais, variando somente o intervalo angular 2θ de varredura. Todas as amostras foram submetidas à análise Rietveld usando os seus respectivos padrões de difração de raios-X, extraindo os parâmetros estruturais das amostras, concentração de fases e principalmente os valores da largura a meia altura de cada pico para posterior cálculo do tamanho de partícula. Os resultados de DRX das amostras obtidas a partir de

soluções com a gelatina Royal estão presentes no apêndice 4.

4.3.1 Diferentes concentrações de gelatina

Inicialmente foi realizado um estudo sobre a influência da quantidade do precursor orgânico no crescimento das partículas. Nesse estudo foi preparado um conjunto de amostras (série1) variando a concentração de gelatina entre 0,2g a 1,25g, fixando a temperatura e o tempo de síntese em 500 °C e duas horas, respectivamente, e a taxa de aquecimento em 5° C.min⁻¹.

A Figura 4.10 mostra medidas de DRX e o refinamento Rietveld dessas amostras obtidas a partir de concentrações diferentes de gelatina. O resultado mostra uma pequena quantidade de fases espúrias, mas que podem ser eliminadas após lavagem, ou quando adicionamos fluxo de oxigênio para que o níquel metálico oxide.

A Tabela 4.1 mostra que as amostras desta série apresentaram valores de tamanhos de partículas médios próximos com exceção da amostra com concentração de 0,2g de gelatina, na qual apresentou tamanho menor do que as demais amostras. No regime de baixas concentrações de gelatina, as amostras apresentaram uma pequena concentração residual de cloreto de níquel, como mostra as Figuras 4.10(a-b) o que nos indica que a quantidade de gelatina não foi o suficiente para a formação total de NiO, ou de outra fase resultante da síntese, como por exemplo, o níquel metálico. A Figura 4.10 (abaixo) mostra o resultado do refinamento Rietveld em detalhes para todas as amostras, onde podemos observar detalhadamente a presença dos picos {111} do níquel metálico (indicado pela seta) e do cloreto de níquel hexahidratado (nas amostras preparadas com 0,2 e 0,3 g de gelatina). Estas fases espúrias presentes no padrão de DRX não foram consideradas para o refinamento devido à baixa concentração, abaixo de 0,5% da massa total da amostra.

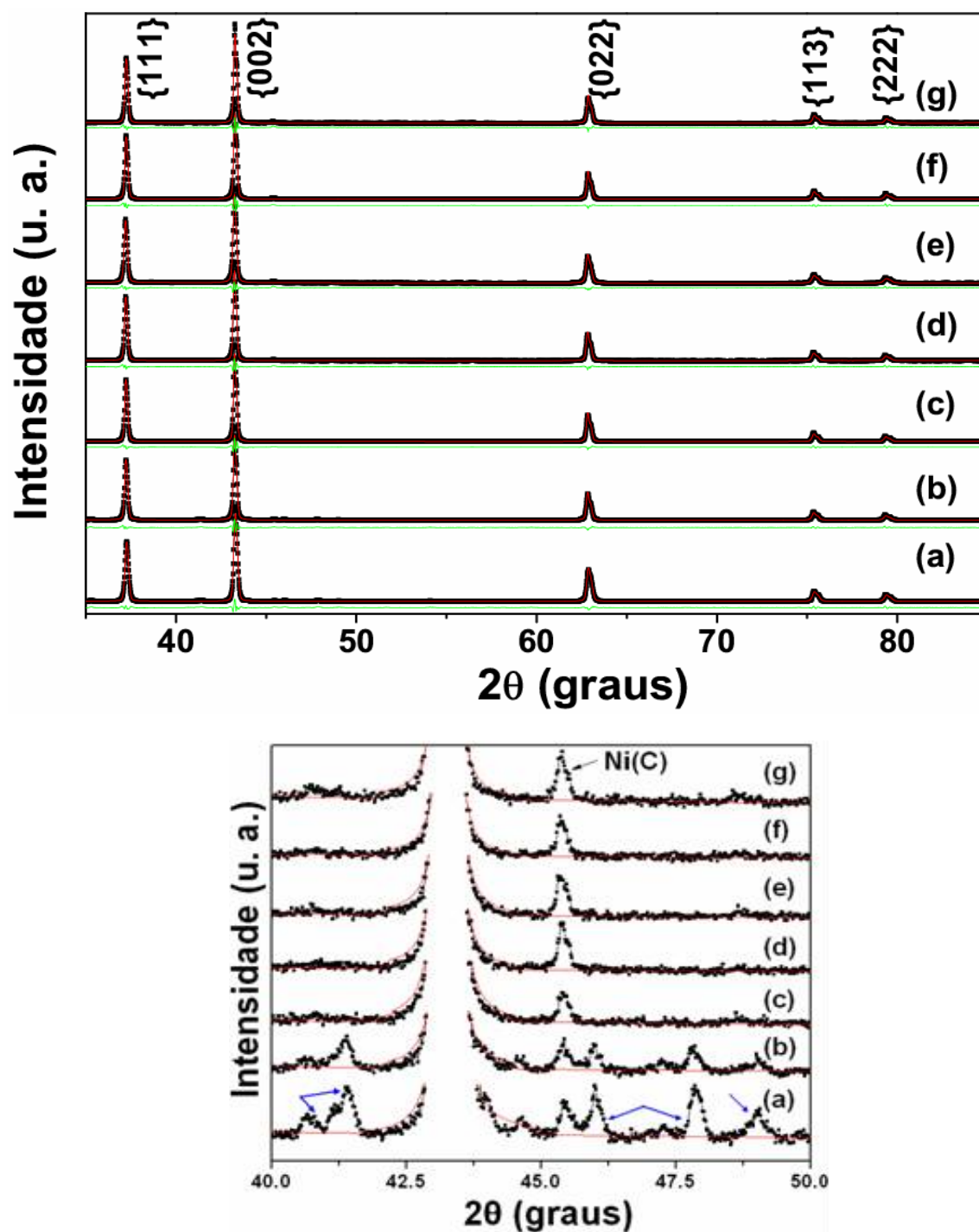


Figura 4.10: Acima: padrões de DRX das amostras obtidas com diferentes concentrações de gelatina. (a) 0,2g, (b) 0,3g, (c) 0,4g, (d) 0,5, (e) 0,75g, (f) 1,0g e (g) 1,25g; abaixo: região 2θ (40-50°), a seta indica a fase do níquel metálico, as setas em azul indicam a fase do cloreto de níquel.

Tabela 4.1: Tamanhos das partículas das amostras obtidas com diferentes concentrações de gelatina, calcinadas em 500 °C durante 2 horas.

Tamanho da partícula (nm)						
Família de planos cristalográficos						Tamanho médio
Gelatina(g)	{111}	{002}	{022}	{113}	{222}	
0,20	53(2)	53(2)	40(2)	29(2)	26(2)	40(6)
0,30	81(3)	84(4)	53(3)	34(2)	29(2)	56(11)
0,40	106(4)	98(4)	55(3)	36(2)	32(2)	67(14)
0,50	87(3)	87(4)	51(3)	33(2)	28(2)	57(13)
0,75	99(4)	100(4)	58(4)	37(3)	32(2)	65(15)
1,00	87(4)	87(4)	51(3)	33(2)	28(2)	57(13)

Nota: 57(3)=57±3

A Figura 4.11 mostra imagens de MEV da amostra obtida com 1 grama de gelatina, calcinadas nas condições descritas acima. Essas imagens mostram regiões diferentes da amostra e evidenciou que as partículas têm morfologia piramidal. A imagem também mostra um alto grau de não uniformidade dos tamanhos das partículas, onde os tamanhos variam de 100nm até 800nm. Essa variação nos tamanhos das partículas pode está relacionada à temperatura de síntese e principalmente a síntese não uniforme do material precursor. Este último é ocasionado por um estágio onde o material precursor expande próximo a 300 °C criando bolhas, como foi mostrado na seção 2.3

Com o objetivo de otimizar o sinal de DRX, reduzir a quantidade de resíduos orgânicos após a síntese e o tamanho das partículas foi optado utilizar 0,5g de gelatina para as amostras subsequentes que se encontram no trabalho.

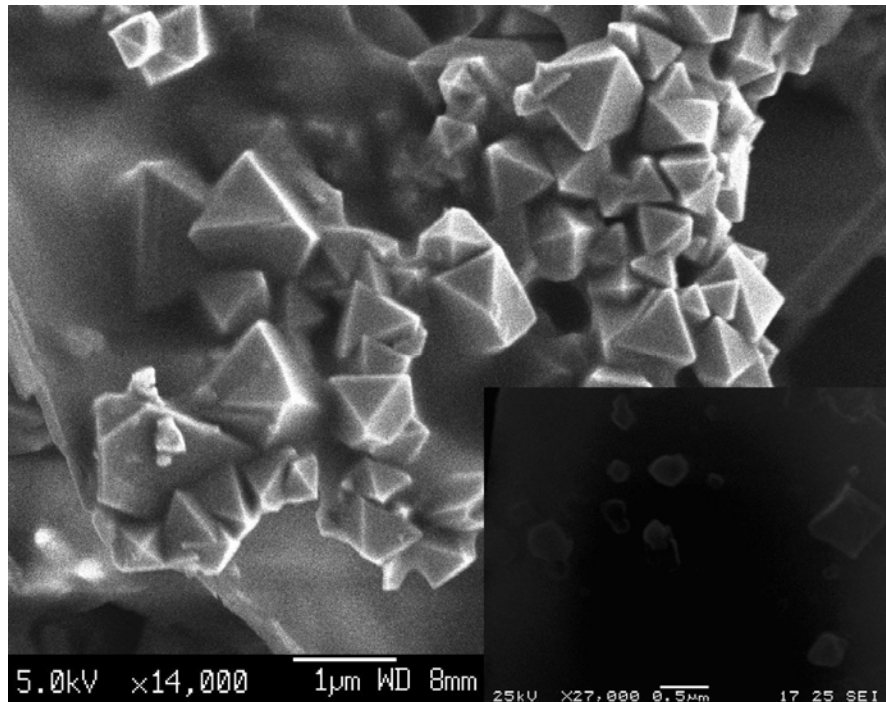


Figura 4.11: Imagem MEV de nanopartículas NiO da amostra preparada com 1,0g de gelatina e 0,5g de cloreto de níquel calcinadas em 500 °C durante 2 horas.

4.3.2 Diferentes temperaturas e tempos de síntese

Já é conhecido que a temperatura de síntese exerce uma forte influência no tamanho da partícula. Com o objetivo de reduzir o tamanho das partículas, foram preparados dois conjuntos de amostras (séries 2 e 3) utilizando as mesmas concentrações de gelatina (0,5g) e do cloreto de níquel (0,5g) em diferentes condições de temperaturas e tempos de síntese. Para a série 2 foi adotado um tempo fixo de síntese de 2 horas e temperaturas de 400, 450, 500 e 550 °C. Já o segundo conjunto de amostras (séria 3) foi fixado a temperatura de síntese em 350 °C (temperatura mais baixa que a série 2) e variando os tempos de síntese para 9, 12 e 15 horas. Para o último conjunto, a temperatura de 350 °C foi escolhida porque próximo desta região, o resultado de análise DSC mostra que próximo desta temperatura pode estar ocorrendo o início do processo de formação das partículas. Tempo de síntese abaixo de 6 horas não foi possível identificar os picos de

difração do NiO devida a absorção de raios-X, pela grande quantidade de matéria orgânica.

Para otimizar a homogeneização dos tamanhos das partículas foi feito um pré-tratamento térmico em 250 °C durante duas horas. Nesta temperatura o material precursor das nanopartículas, perde bastante massa e tende a formar uma estrutura esponjosa (já citada na seção 4.1). Este material foi macerado e em seguida submetido à calcinação.

A Fig. 4.12 mostra os padrões de DRX para amostras obtidas em diferentes temperaturas de síntese, nas quais apresentaram um bom grau de cristalinidade. Os tamanhos das partículas (mostrado na Tabela 4.2) calculado pela equação de Scherrer mostram um aumento no tamanho médio das partículas quando a temperatura de síntese é aumentada. Esse efeito de crescimento já é conhecido e pode estar relacionado diretamente ao efeito de coalescência entre as partículas de NiO.

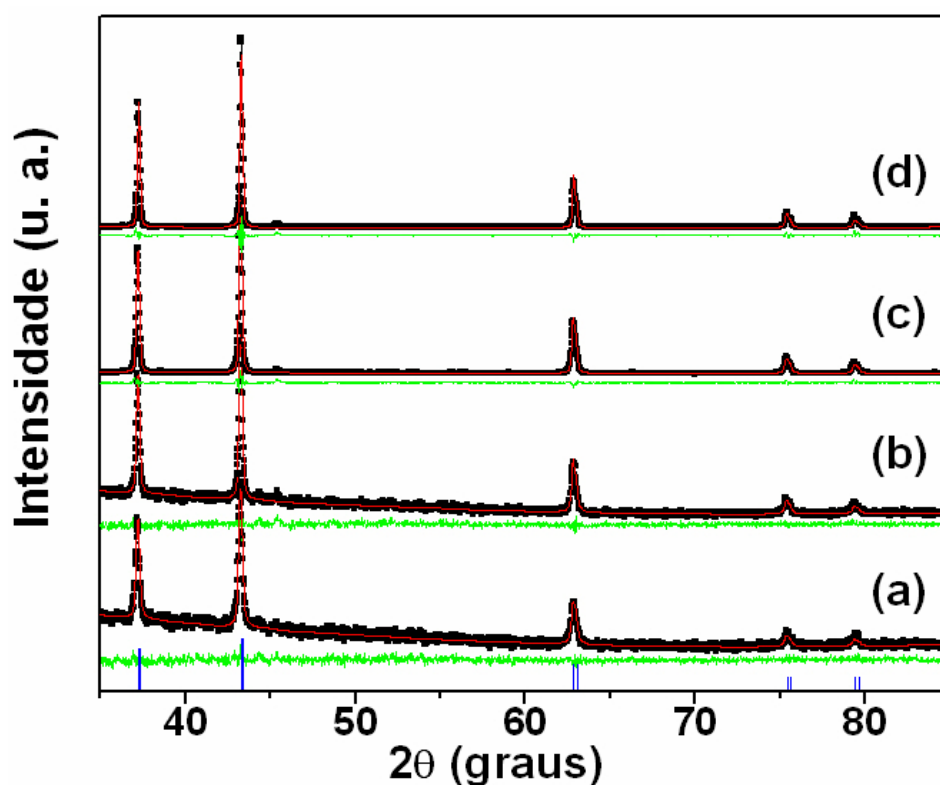


Figura 4.12: Padrões de DRX das amostras obtidas após síntese por duas nas temperaturas (a) 400 °C, (b) 450 °C, (c) 500 °C e (d) 550 °C; as barras em azul corresponde aos picos do de DRX do padrão de NiO.

Tabela 4.2: Tamanhos das partículas das amostras calcinadas durante 2 horas em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Tamanho da partícula (nm)					Tamanho médio
	Família de planos cristalográficos					
	{111}	{002}	{022}	{113}	{222}	
400	48(2)	46(2)	31(2)	23(1)	20(1)	34(6)
450	65(3)	64(4)	43(3)	30(2)	27(2)	46(8)
500	78(3)	79(3)	43(3)	27(2)	23(1)	50(12)
550	164(4)	167(5)	63(4)	37(3)	32(2)	93(30)

A Figura 4.13 mostra padrões de DRX para 3 amostras calcinadas a 350 °C para três tempos de síntese: 9, 12 e 15 horas (série 3). Os resultados do refinamento dessas amostras (Tabela 4.3) mostram uma redução no tamanho das partículas comparadas com as amostras calcinadas durante 2 horas em temperaturas diferentes. Este resultado mostra que mesmo para tempos de síntese mais alto, em temperaturas de síntese menores, as partículas apresentarão tamanhos menores.

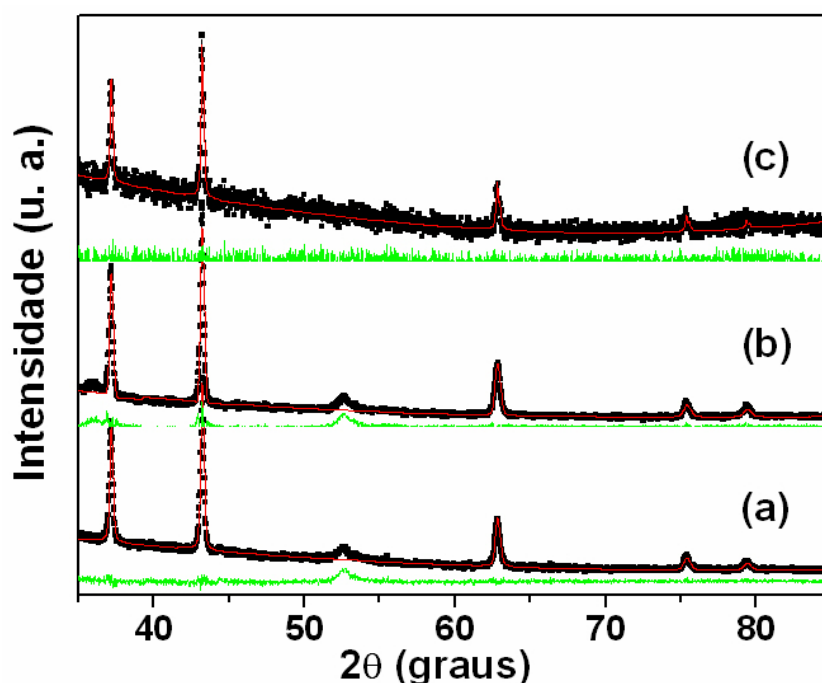


Figura 4.13: Padrões de DRX das amostras calcinadas em 350 °C durante (a) 9 horas, (b) 12 horas e (c) 15 horas. Em vermelho é a intensidade calculada e em verde a diferença da intensidade calculada e a experimental.

Tabela 4.3: Tamanhos das partículas das amostras calcinadas em 350 °C durante (a) 9 horas, (b) 12 horas e (c) 15 horas.

Tempo (h)	Tamanho da partícula (nm)					Médio
	Família de planos cristalográficos					
	{111}	{002}	{022}	{113}	{222}	
9	45(2)	47(2)	27(1)	16(1)	14(1)	30(7)
12	37(1)	35(1)	22(1)	15(1)	13(1)	24(5)
15	111(4)	98(4)	71(4)	59(4)	57(5)	79(10)

A amostra obtida durante o tempo de síntese de 12 horas apresentou tamanho médio menor do que a amostra calcinada durante 9 horas. Esse resultado mostra uma discrepância, pois para temperaturas elevadas ou maior tempo de síntese, a partícula tende a ser maior do que as preparadas em tempos e temperaturas menores.

O padrão de DRX é obtido de uma estatística média dos cristalitos (ou partículas quando monocristalinas) envolvidas na medida. Por isso, quando as medidas de DRX envolvem um conjunto de partículas com diferentes tamanhos, a largura dos picos de difração apresentados nesta medida corresponderão, em geral, as reflexões correspondentes aos planos cristalinos dos menores cristalitos existentes na amostra. Ou seja, partículas menores contribuirão com picos largos e partículas maiores estarão contribuindo com picos estreitos, conseqüentemente, os picos correspondentes às partículas pequenas irão sobrepor os picos das partículas maiores.

Para mostrar a existência de partículas menores quando comparamos as amostras calcinadas em 9, 12 e 15 horas, a Fig. 4.14 mostra imagens dessas partículas obtidas por MEV. As partículas quando obtidas em tempos de síntese maiores, elas apresentaram tamanhos maiores. As imagens (Fig. 4.14) de MEV para todas essas amostras calcinada em tempos diferentes nos mostra uma controvérsia com os resultados de DRX. Esta incoerência entre os resultados de MEV e DRX é aceitável [65], pois os padrões de DRX são obtidos de uma média dos tamanhos dos cristalitos, enquanto que as imagens de MEV são de regiões onde conseguimos observar somente partículas, e em algumas delas

podem está ocorrendo aglomerações onde não conseguimos observar as menores partículas.

A Fig. 4.14(d) mostra uma medida de espectroscopia de raios-X (EDX) na amostra calcinada durante 9 horas. A amostra ainda apresenta uma pequena quantidade de Cl, proveniente do sal precursor ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

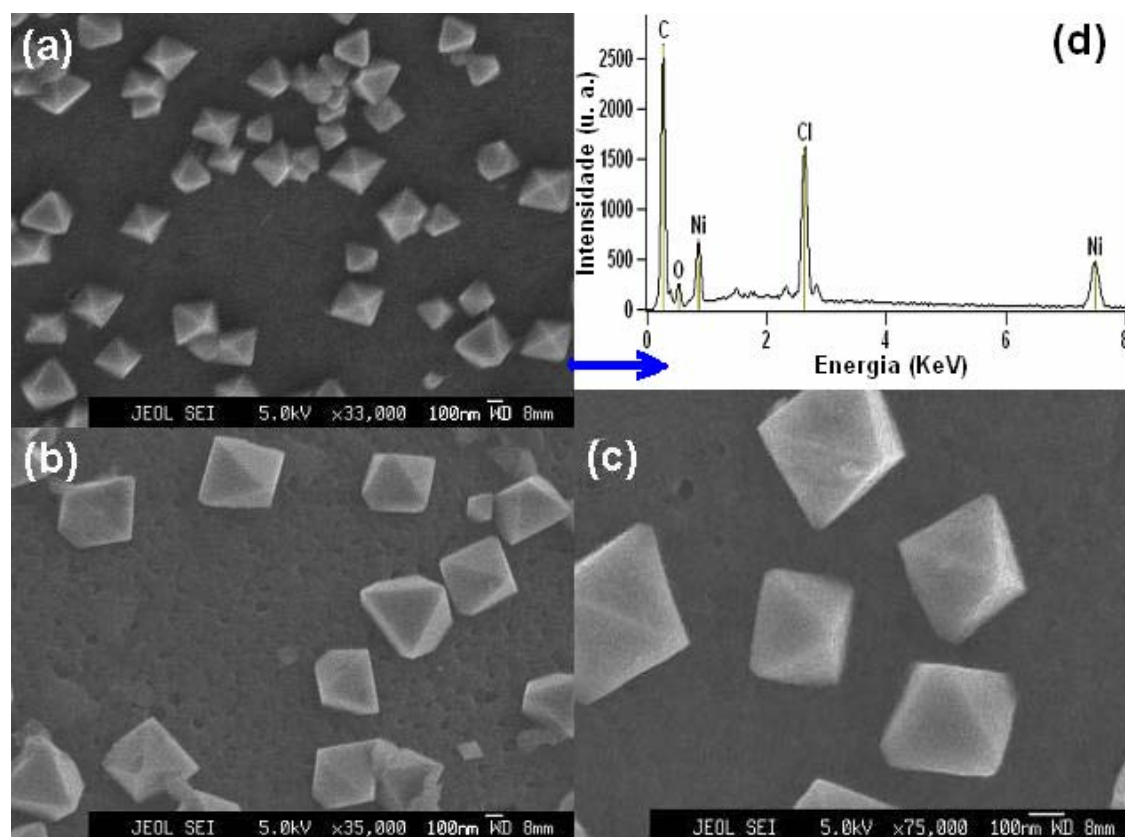


Figura 4.14: MEV das amostras calcinadas em 350 °C durante (a) 9 horas, (b) 12 horas e (c) 15 horas, (d) espectroscopia de raios-X da amostra (a).

As micrografias das Figuras 4.14 e 4.15a mostram a presença de uma grande quantidade de matéria orgânica. Foi realizado experimento para reduzir a quantidade do composto orgânico, que consistiu da lavagem a 40 °C durante 48 horas com peróxido de hidrogênio (H_2O_2), com adição de 5ml a cada passo de lavagem. Esta adição foi realizada apenas depois da eliminação quase que por completa do peróxido. Quando adicionamos o peróxido, este reage com os compostos orgânicos existentes na amostra ocorrendo reações exotérmicas formando e eliminando em maior quantidade o CO_2 e

H₂O. Um resultado interessante durante o processo de lavagem para a remoção da matéria orgânica é mostrada na Figura 4.15. Esse resultado mostra uma mudança na morfologia das partículas de NiO, passando de uma forma piramidal mostrada na Fig. 4.15a (sem lavagem) para uma forma de cubos após lavagem (Fi.g 4.15b). Este fato pode ter sido causado devido às reações do peróxido com os carbonos que se encontram nas superfícies das partículas. Esses carbonos podem ser os principais constituintes que promovem a formação de partículas piramidais, visto que nas amostras com NaOH (nos próximos capítulos), não foi detectado uma alta quantidade de carbono e por isso a forma das partículas são quase-esféricas. As afirmações acima ainda não são consolidadas, e nos leva investigar em estudos posteriores esse efeito. Medidas de EDX mostram que apenas 35% de carbono existente na amostra foi eliminado após a lavagem. Esse valor não pode ser levado em consideração devido ao suporte das partículas ser constituído de carbono. Mas a lavagem com o peróxido reduziu a quantidade de carbono na amostra.

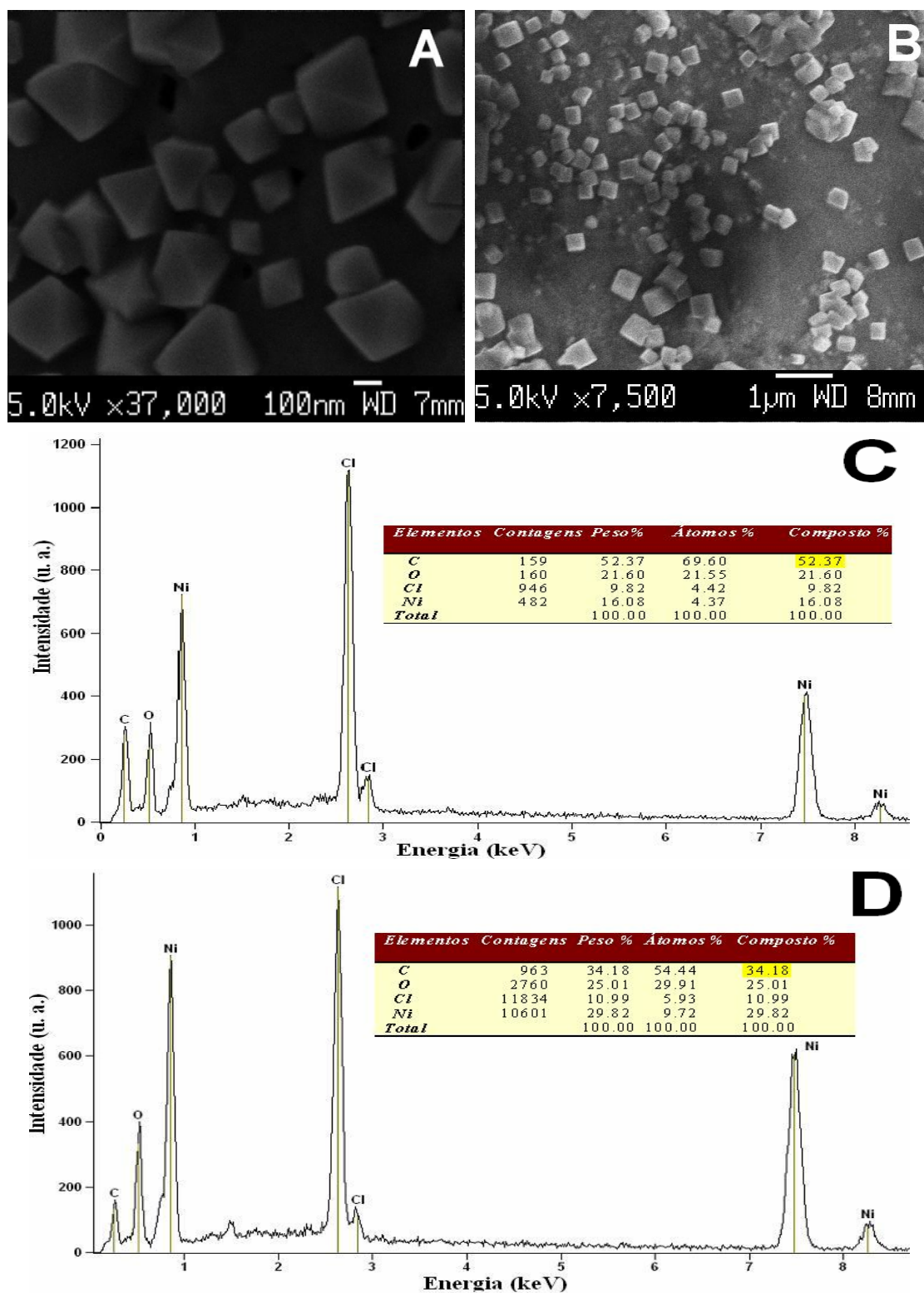
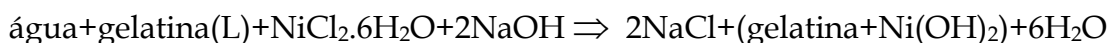


Figura 4.15: MEV das amostras calcinadas em 350 °C durante 12 horas sem lavagem (a) e lavadas com H_2O_2 (b); EDX das respectivas amostras (c) não lavada e (d) lavada com H_2O_2 .

4.3.3 Diferentes temperaturas e tempos de síntese com adição de NaOH

Outras duas séries (4 e 5) foram preparadas baseadas no trabalho de Medeiros e colaboradores (2003), onde foi utilizado um sal precursor de cromo com um metal alcalino (sulfato de cromo e potássio), para obter nanopartículas de Cr_2O_3 com tamanhos bastante reduzidos. Esta redução nos tamanhos das partículas segundo os autores poderiam estar relacionada à presença do sal alcalino durante a calcinação, inibindo o crescimento das Cr_2O_3 [15]. A possível reação ocorrida no processo é descrita como:



Essas amostras foram preparadas a partir de soluções com a mesma concentração de gelatina de 0,5g para todas amostras, 1,0g de cloreto de níquel e 0,452g de NaOH. As soluções foram preparadas de forma similar ao das amostras obtidas somente com o sal e gelatina, sendo que ao final foi adicionado o NaOH. A presença de hidróxido de sódio promove reações que resulta a formação de uma pasta que em seguida se torna líquida novamente apresentando um pH 11. Essas reações são geradas pela hidrolização da gelatina, que causa a quebra das ligações do sal com a gelatina, formando NaCl, e o hidróxido de níquel são envolvidos pela gelatina. Este material passa por um processo de secagem da mesma forma que as amostras anteriores, e em seguida é submetido à síntese que resulta em nanopartículas de NiO juntamente com NaCl. Este último é removido após lavagem com água destilada. A maioria dessas amostras também apresentou uma pequena quantidade de Ni metálico.

Dentre as amostras, uma série foi preparada fixando o tempo de síntese em 3 horas e variando a temperatura de síntese (série 4) e uma outra fixando a temperatura de síntese em 350 °C variando o tempo de calcinação (série 5). Nas Figuras 4.16 e 4.17

são mostrados os padrões de DRX medidos e calculados dessas amostras.

A Figura 4.16 mostra os resultados de DRX da série 4, onde é visível um estreitamento dos picos com o aumento da temperatura de calcinação, ou seja, o tamanho médio das partículas cresce com o aumento da temperatura de síntese. A amostra preparada em 500 °C foi observada uma alta concentração da fase de níquel metálico. Não temos uma explicação para o fato de que a síntese a esta temperatura favorece a formação de alta concentração da fase do níquel metálico (indicado pelas setas). Para verificar a reprodução desse resultado foram calcinadas outras amostras nestas condições e as mesmas apresentaram altas concentrações de níquel.

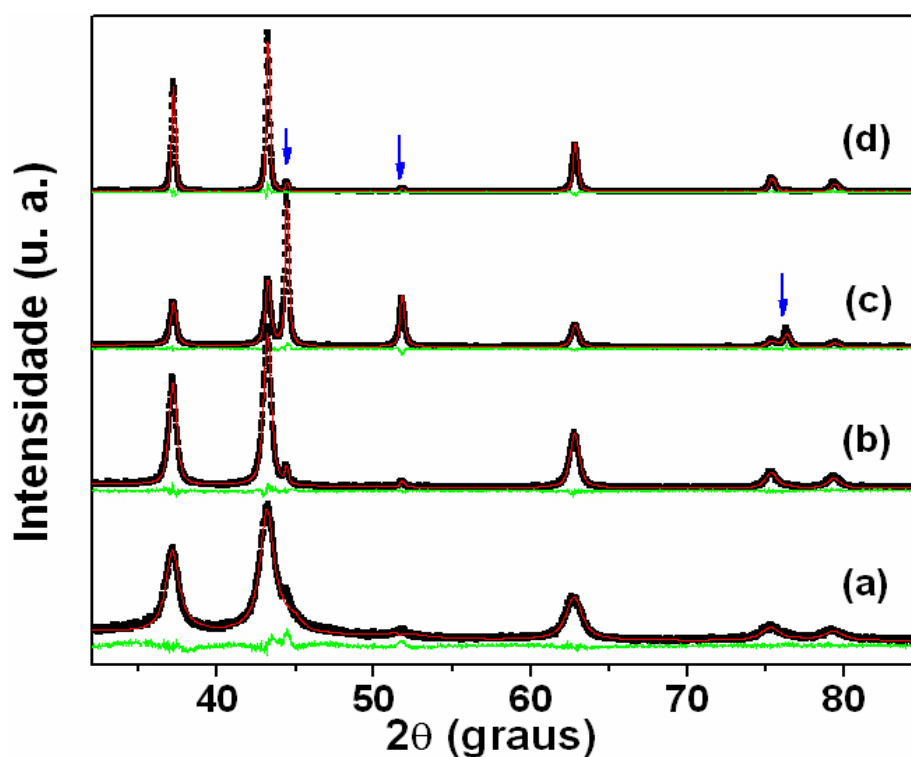


Figura 4.16: Padrões de DRX das amostras calcinadas nas temperaturas (a) 350 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C e (d) 600 °C durante 3 horas. As setas correspondem aos picos de DRX da fase cúbica do níquel metálico.

A partir dos resultados mostrados na Figura 4.16 foram extraídas também informações sobre o tamanho e a microdeformação das partículas usando o método de Williamson-Hall citado na seção 3.3. Para calcular o tamanho e a microdeformação da

partícula é necessário construir um gráfico $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ em função do $\sin \theta$, mostrado na Figura 4.17, para a família de planos {111} e {222}. Em seguida faz-se um ajuste linear deste gráfico ($y=a+bx$), onde obtém-se o coeficiente linear que corresponderá ao inverso do tamanho médio da partícula e o coeficiente angular que corresponderá a microdeformação conforme a equação (3.18). Para que sejam visualizadas as diferenças entre as amostras são mostrados os gráficos para todas as cinco famílias de planos cristalográficos do NiO que foram medidas. Uma outra informação importante que pode ser extraído desse método é a uniformidade dos tamanhos das partículas. A uniformidade das partículas é demonstrada quando obtemos uma reta (para todo planos), caso contrário indica que as partículas não apresentam tamanhos uniformes. A curva apresenta um comportamento crescente quando há uma expansão na rede cristalina, e decrescente quando ocorre uma contração na rede cristalina.

Na Tabela 4.4 serão mostrados tamanhos das partículas calculados para a série 4. Os resultados indicam que com o aumento da temperatura de síntese, houve um aumento no tamanho das partículas. As discrepâncias entre os valores calculados pela equação Scherrer e W-H estão relacionadas ao efeito de microdeformação. Este método é utilizado quando as partículas têm tamanhos pequenos abaixo de 20 nm e baixa microdeformação. Quando temos partículas com essas características os valores de ambos os métodos de cálculo de tamanhos tendem a se aproximar. Dentre as amostras apresentadas a que melhor apresenta uniformidade no tamanho médio é aquela calcinada em 350 °C, como pode ser visto o gráfico linear na Fig. 4.17a.

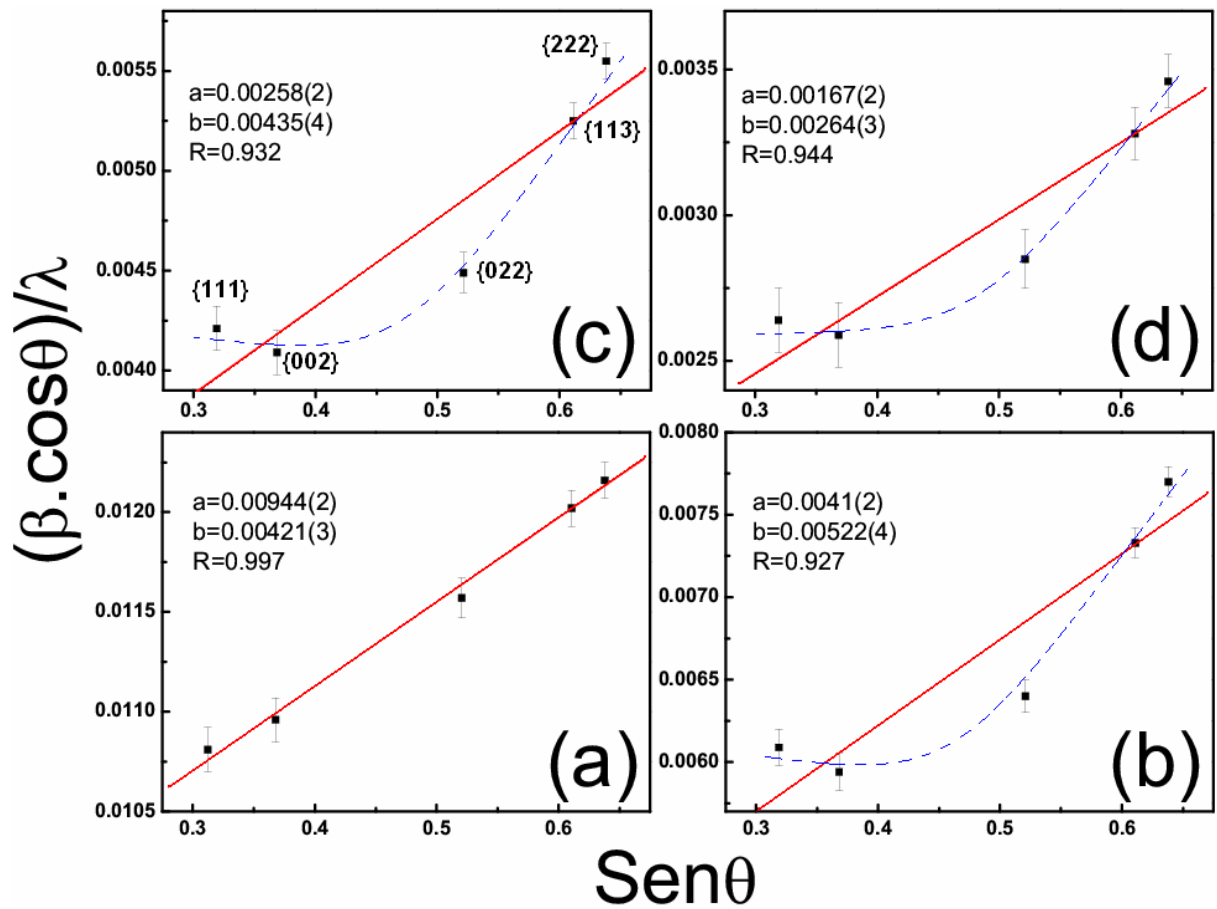


Figura 4.17: Gráfico Williamson-Hall das amostras calcinadas durante 3 horas em diferentes temperaturas (a) 350 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C e (d) 600 °C.

Imagens de MEV das amostras citadas na Tabela 4.4, com exceção da amostra calcinada em 350 °C, são mostradas na Fig. 4.18. Os resultados mostram um aumento dos tamanhos das partículas com o aumento da temperatura de síntese. As imagens, na resolução mostrada, também mostram que as partículas apresentam uma morfologia quase-esférica (4.18c). Com esta morfologia os erros de tamanhos médio calculados são minimizados, mas ainda apresentam diferenças, que podem estar relacionadas a microdeformação. Resultados de EDX para amostra calcinada em 600 °C mostra que não há mais a presença do Cl, como tínhamos verificado nas amostras obtidas sem a adição de NaOH. Não foi obtida imagem da amostra calcinada em 350 °C devido os limites de resolução do microscópio utilizado.

Tabela 4.4: Tamanho e microdeformação das partículas das amostras calcinadas nas temperaturas (a) 350 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C e (d) 600 °C durante 3 horas.

Temperatura (°C)	Tamanho da partícula (nm)					Scherre	WH	<i>Strain</i> (%)
	Família de planos cristalográficos							
	{111}	{002}	{022}	{113}	{222}			
350	8.0(1)	8.0(1)	6.0(1)	5.0(1)	5.0(1)	6.4(7)	10(1)	0.159
400	16.4(3)	16.8(3)	15.6(3)	13.6(3)	13.0(2)	15.2(7)	22(1)	-
500	22(1)	22(1)	17(1)	12(0)	11(0)	17(2)	35(2)	-
600	39(1)	38(2)	27(1)	20(1)	18(1)	28(4)	55(2)	-

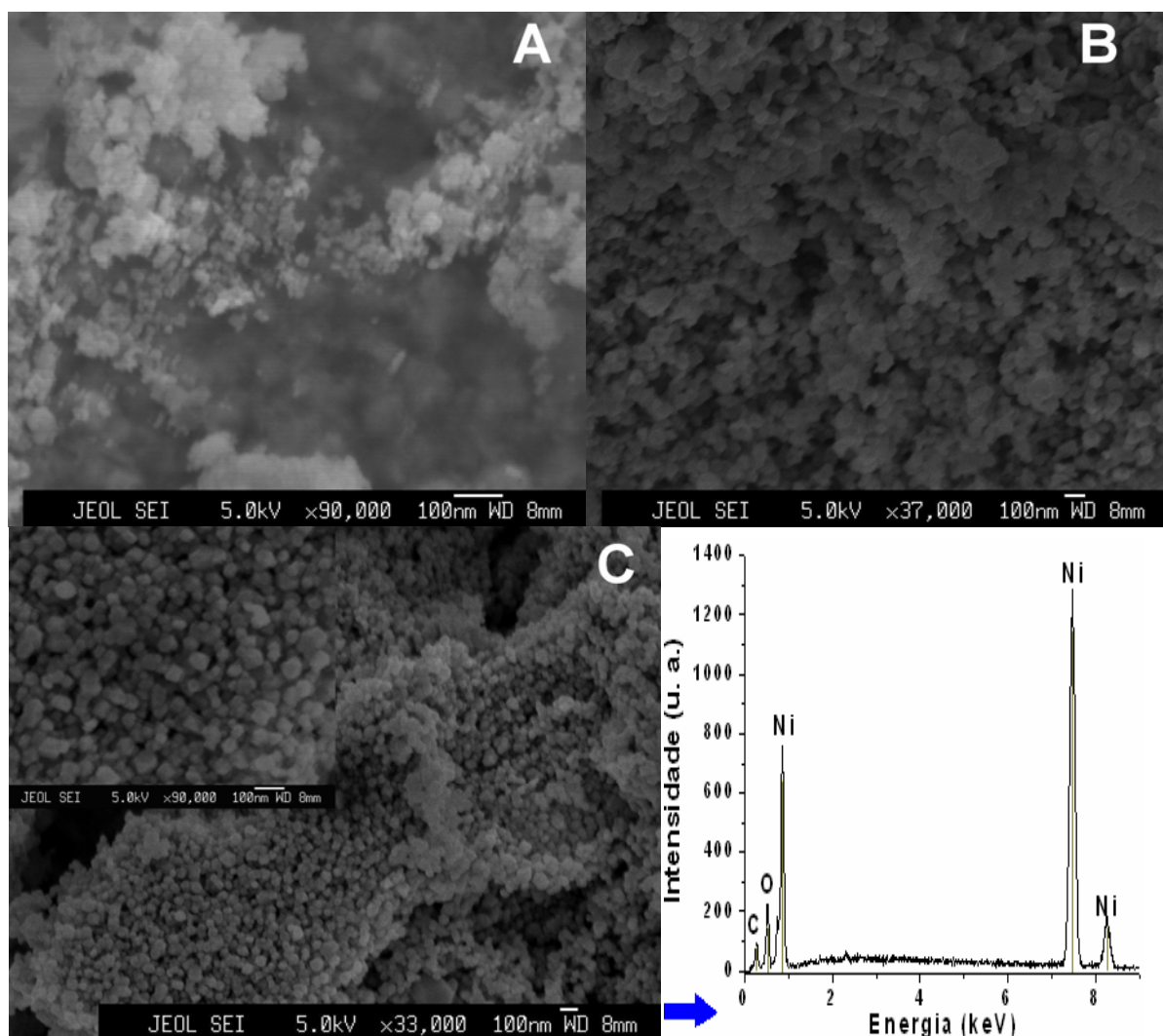


Figura 4.18: MEV das amostras sintetizadas durante 3 horas nas temperaturas (a) 400 °C, (b) 500 °C e (c) 600 °C com EDX.

A Figura 4.19 mostra resultados de DRX de um conjunto de amostras calcinadas em 350 °C durante 3 diferentes tempos: 9, 12 e 15 horas. Essas amostras foram as que apresentaram as menores partículas neste trabalho. Na Tabela 4.5 são apresentados valores de tamanhos de partículas e suas microdeformações. A diferença constante entre os valores obtidos pelos dois métodos estão relacionado à presença de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e o Ni metálico. Essas fases podem ser eliminadas com o aumento do tempo de síntese maior e com fluxo de O_2 .

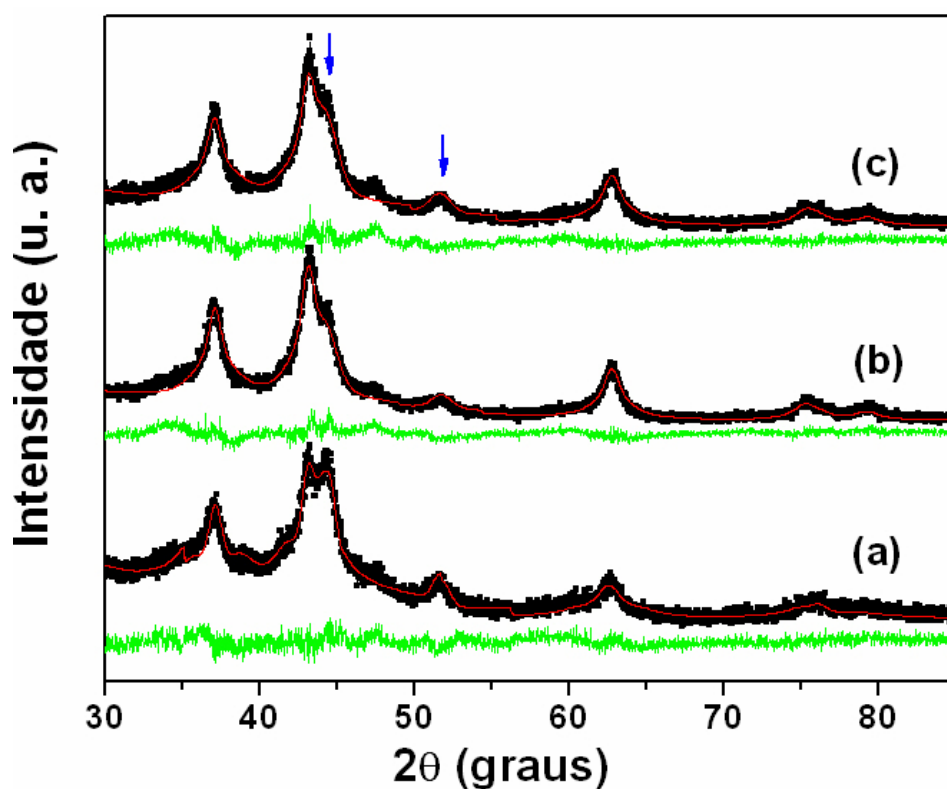


Figura 4.19: Padrões de DRX das amostras calcinadas em 350 °C durante (a) 9 horas, (b) 12 horas e (c) 15 horas. As setas indicam a fase cúbica do Ni metálico.

Tabela 4.5: Tamanho e microdeformação das partículas das amostras calcinadas em 350°C durante (a) 9 horas, (b) 12 horas e (c) 15 horas.

Tamanho da partícula (nm)								
Plano Cristalográfico						Scherrer	WH	
Tempo	{111}	{002}	{022}	{113}	{222}	Médio	Médio	Strain
9	5(0)	5(0)	3(0)	2(0)	2(0)	3.4(7)	45(4)	2.120
12	6(0)	6(0)	5(0)	4(0)	3(0)	4.8(6)	7(1)	0.108
15	5(0)	5(0)	5(0)	4(0)	3(0)	4.4(4)	6(1)	0.108

4.3.4 Efeito do pH em solução

A Figura 4.20 mostra resultados de DRX de um conjunto de amostras preparadas com diferentes valores de pH através da concentração de NaOH na solução. Uma queda no tamanho da partícula foi verificado com o aumento do pH. Foi verificado também um decréscimo na concentração de níquel metálico com o aumento do pH, que se estabiliza no pH máximo (~11). Houve a formação do níquel metálico com estrutura hexagonal para amostra preparada com pH 7. Esta fase do níquel é uma fase menos estável do que o níquel na fase cúbica.

Os valores dos tamanhos das partículas e a microdeformação para as amostras preparadas com diferentes pHs são mostrados na Tabela 4.6. A amostra obtida com o pH 9 apresentou tamanhos uniformes de partículas, tanto do NiO quanto do Ni, além de baixa microdeformação na sua estrutura. Os tamanhos calculados tanto equação de Scherrer quanto pelo método de Williamson-Hall apresentaram valores muito próximos. Entretanto, esta amostra (pH=9) apresenta uma alta concentração de níquel metálico (cúbico). Mas o resultado para amostra preparada com pH=11 apresentou também tamanhos de partículas bem pequenas e com uma baixa quantidade de níquel metálico.

A Figura 4.21 mostra imagens de MEV das amostras preparadas em diferentes pHs. Esses resultados evidenciaram uma mudança na morfologia das partículas quando é variado o pH das amostras. As amostras apresentam dois tipos de morfologia, na

primeira região pH até 6 as partículas apresentam morfologia piramidal e acima a morfologia das partículas apresentam uma forma quase esférica. Devido à resolução do equipamento não foi possível afirmar com exatidão a morfologia esférica para as amostras preparadas com altos pHs, mas é possível verificar o decréscimo no tamanho das partículas.

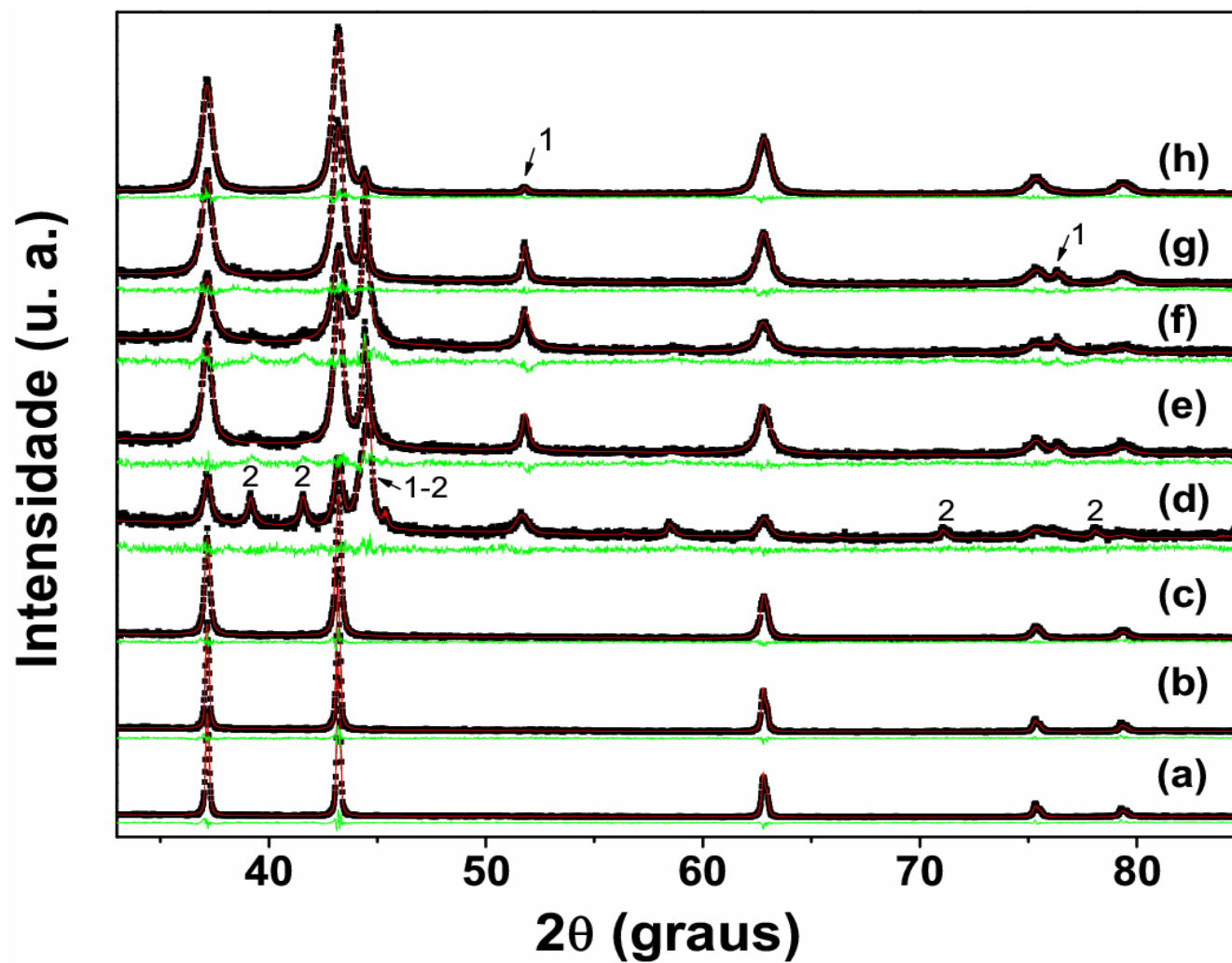


Figura 4.20: Padrões de difração de raios-X das amostras calcinadas em 400°C durante 3 horas, preparadas em diferentes valores de pHs (a) 4,2, (b) 5, (c) 6, (d) 7, (e) 8, (f) 9, (g) 10 e (h) 11. Os números na figura correspondem as fases do níquel metálico (1) cúbica e (2) hexagonal.

Tabela 4.6: Tamanho e microdeformação da partícula das amostras obtidas com diferentes pHs.

pH	Família de planos cristalográficos									
	NiO	{111}	{002}	{022}	{113}	{222}				
	Ni	{111}	{002}	{022}						
	Fase	Tamanho da partícula (nm)					Médio(nm)	WH(nm)	Strain(%)	Quantificação de fases (%)
4,2	NiO	70(4)	80(5)	61(3)	42(2)	38(1)	58(8)	426(8)	0.144	100
5	NiO	70(4)	74(5)	59(3)	45(2)	42(1)	58(6)	216(5)	0.117	100
6	NiO	37(1)	40(2)	34(1)	27(1)	25(1)	33(3)	78(3)	0.167	100
7	NiO	24(1)	24(1)	18.3(4)	14.8(3)	13.8(3)	19(2)	84(3)	0.364	59.1
	Ni	14.7(3)	15.1(3)	17.3(4)	-	-	15.9(4)	-	-	12.9 (Cúb.) / 28(Hex.)
8	NiO	18.6(4)	19.5(4)	17.8(3)	14.7(3)	13.8(3)	17(1)	28(1)	0.223	59.6
	Ni	36(1)	37(1)	43(2)	-	-	38(2)	-	-	40.4
9	NiO	15.8(3)	15.5(3)	15(3)	15.1(3)	15.1(3)	15.3(2)	16.6(3)	0.035	76.7
	Ni	21.1(5)	21.8(6)	24.9(7)	-	-	22.6(6)	-	-	23.3
10	NiO	17.5(4)	17.7(4)	15.5(3)	13.2(2)	12.6(2)	15(1)	29(1)	0.270	88.5
	Ni	52(2)	42(2)	32(1)	-	-	42(4)	-	-	11.5
11	NiO	16.4(3)	16.8(3)	15.6(3)	13.6(3)	13.0(2)	15.1(7)	22(1)	0.194	97.9
	Ni	41(2)	42(2)	48(2)			-	-	-	2.1

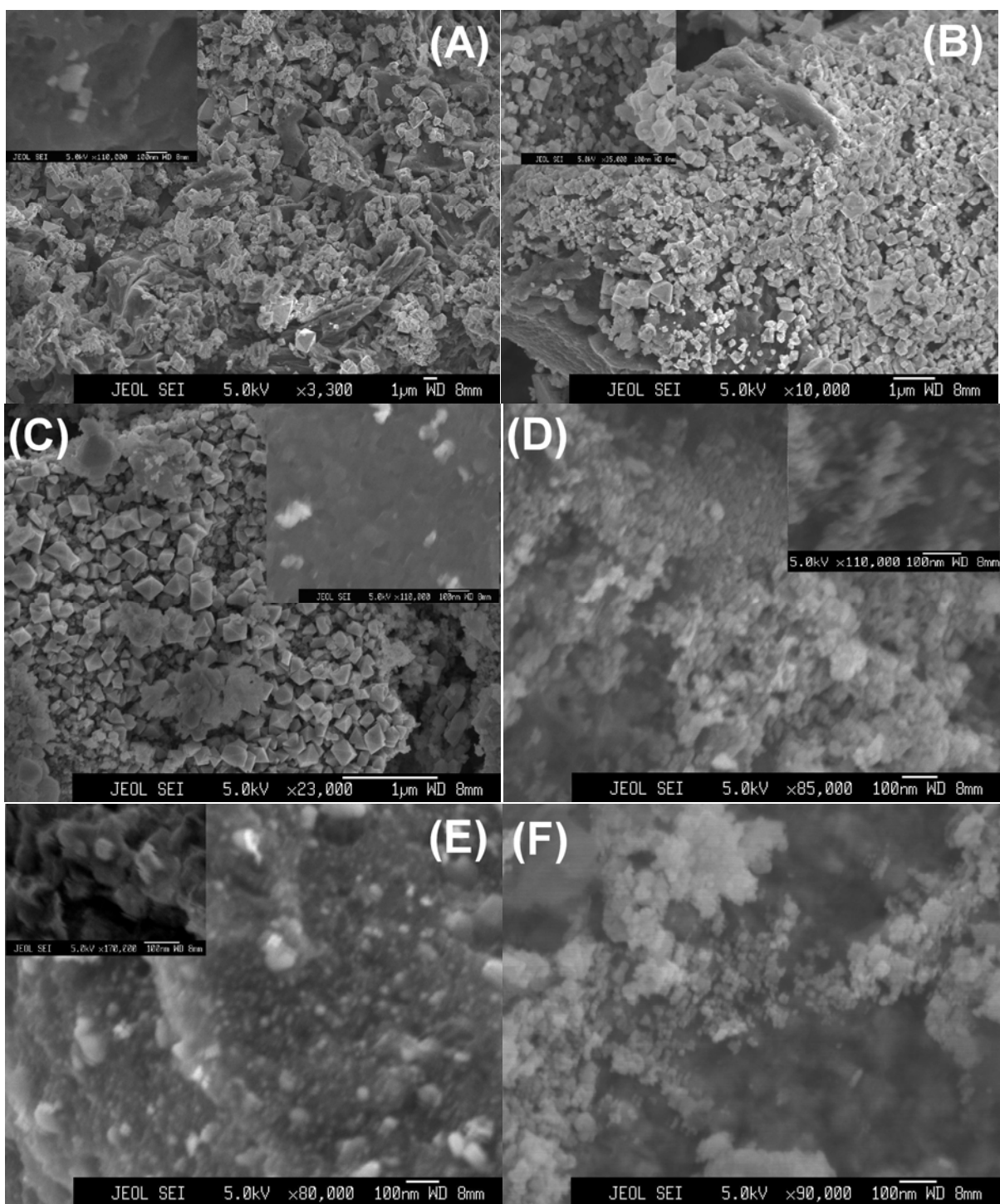


Figura 4.21: Imagens de MEV das amostras calcinadas a 400 °C durante 3 horas e preparadas com diferentes pHs (a) 4, (b) 5, (c) 6, (d) 8, (e) 9 e (f) 10.

4.4 Caracterização estrutural por absorção de raios-X

As medidas de absorção de raios-X foram realizadas no modo dispersivo e no modo convencional. Medidas em padrões de hidróxido de níquel (Ni(OH)_2), cloreto de níquel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), níquel metálico e o próprio óxido de níquel foram realizadas para estudo comparativo. Serão apresentados também resultados obtidos do material precursor das nanopartículas (sem NaOH) a 25K, para se estudar o comportamento estrutural do material precursor em baixa temperatura. Serão apresentados resultados de amostras calcinadas em diferentes temperaturas. Em determinadas temperaturas foram verificadas mudanças nos espectros quando estudadas *in situ*.

A Figura 4.22 mostra resultados dos espectros XANES das amostras padrões usadas, os quais foram obtidos no modo dispersivo. Considerando apenas a região XANES, as mudanças nesses padrões são significativas, mesmo para sistemas muito parecidos como o caso do NiO e do Ni(OH)_2 . É possível verificar a diferença entre os espectros, e uma notável diferença quando comparado com o espectro do níquel metálico. Essas mudanças são verificadas pelos deslocamentos de energia (na borda), e as magnitudes das oscilações em cada um dos espectros. Estas características apresentadas nos espectros são de grande importância para as análises, pois serão usados como uma impressão digital para cada amostra já que dos espectros XANES é difícil obter uma análise quantitativa.

Inicialmente, para confirmação da temperatura de formação do óxido de níquel, foram realizadas medidas de XAS em amostras obtidas após duas horas de síntese em diferentes temperaturas, usando apenas amostras obtidas a partir da solução de gelatina e cloreto de níquel. Da mesma forma de como já foram confirmadas por DRX (para amostra com tempo de síntese de duas horas), as medidas de absorção de raios-X na região XANES corroboram a formação do NiO a partir de 450 °C, como pode ser observado na Figura 4.23. No caso específico da amostra preparada em 350 °C, não foi verificado a formação do NiO comparado com o espectro do NiO na Fig 4.22.

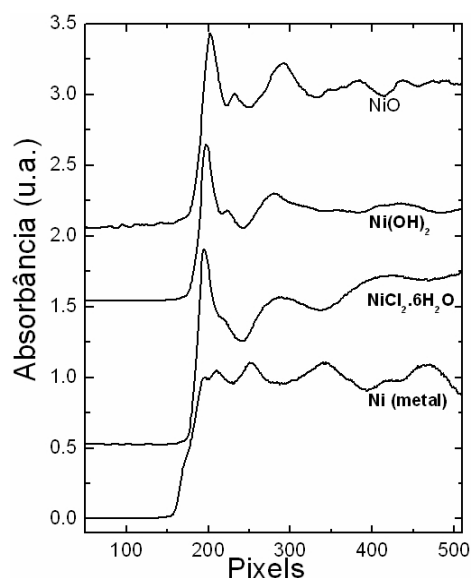


Figura 4.22: Espectros XANES amostras padrões na borda K do Ni, obtidos na linha dispersiva.

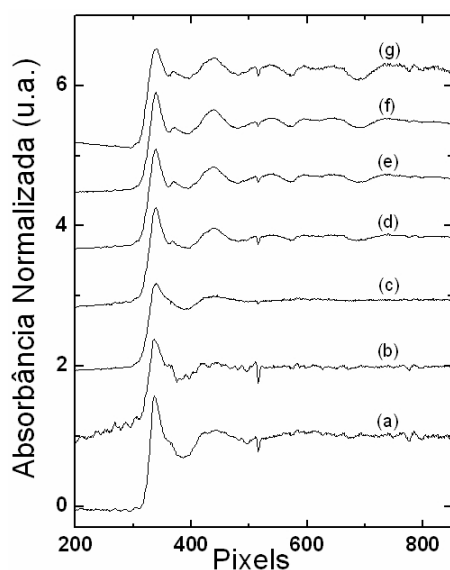


Figura 4.23: Espectros XANES na borda K do Ni, realizadas na linha dispersiva, em amostras preparadas em diferentes temperaturas. (a) 85 °C, (b) 250 °C, (c) 350 °C, (d) 450 °C, (f) 550 °C, (g) 650 °C e (h) 750 °C.

Para obtermos uma melhor compreensão da estrutura local do níquel no material precursor das nanopartículas, foram realizadas medidas de absorção de raios-X da resina no modo convencional, na linha XAS. Desse modo, consegue-se ter informações da estrutura local com maior precisão, ou seja, obter a região EXAFS com uma faixa de energia maior quando comparada com as medidas realizadas no modo dispersivo. Para tal experimento foi medido apenas o material precursor das nanopartículas em

temperatura ambiente e em 25 K. A Figura 4.24 mostra medida XANES e transformada de Fourier do sinal EXAFS do material precursor das nanopartículas (sem adição de NaOH) em temperatura ambiente e a 25 K. Quando se compara os dois espectros de 25 K e 300 K, esses resultados mostram que a estrutura local dos átomos de níquel praticamente não se altera e pode-se considerar que o número de vizinhos e a distância entre eles permanecem inalteradas. As pequenas alterações que se observam nas transformadas de Fourier podem estar relacionadas a redução na desordem térmica. Foi verificado um pico “não físico” (em aproximadamente 0,74 Å) na TF que pode estar relacionado “absorção atômica”.

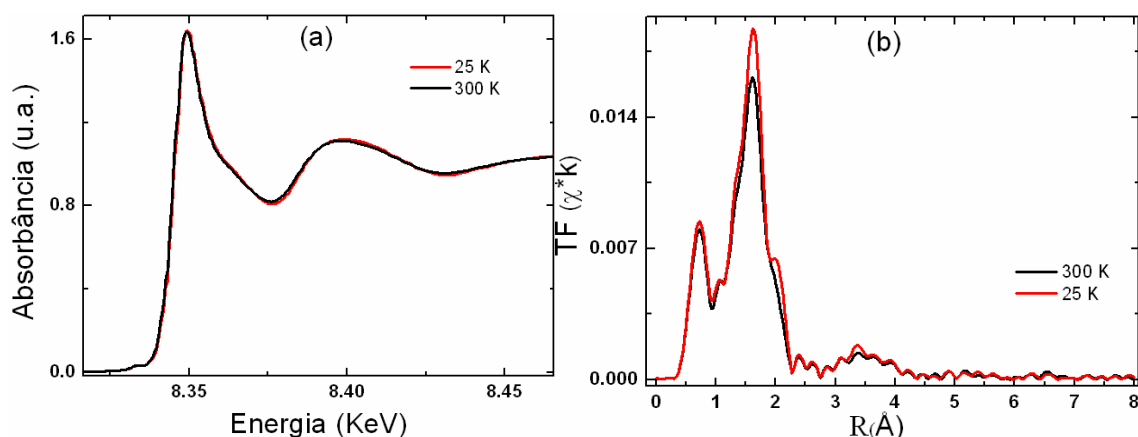


Figura 4.24: (a) Espectro XANES na resina em temperatura ambiente e a 25K, (b) Transformada de Fourier da resina em temperatura ambiente e a 25K.

Nos sinais EXAFS, mostrados na Figura 4.25a, foi notado um aumento na amplitude das oscilações para energias maiores, como pode ser observado na ampliação. Este comportamento é um indício da presença de átomos de Cl na vizinhança do Ni. Para provar a existência do Cl na vizinhança do Ni foram realizadas simulações considerando átomos de oxigênio na vizinhança do Ni e do cloreto de níquel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Uma comparação das amplitudes nas oscilações dos espectros simulados do cloreto níquel (Fig. 4.25b) com as do espectro experimental sugere que os átomos de Ni presentes na estrutura do precursor das nanopartículas podem apresentar uma vizinhança formada de átomos de O e de Cl, mas não se pode excluir a presença de

outros elementos leves como C e N.

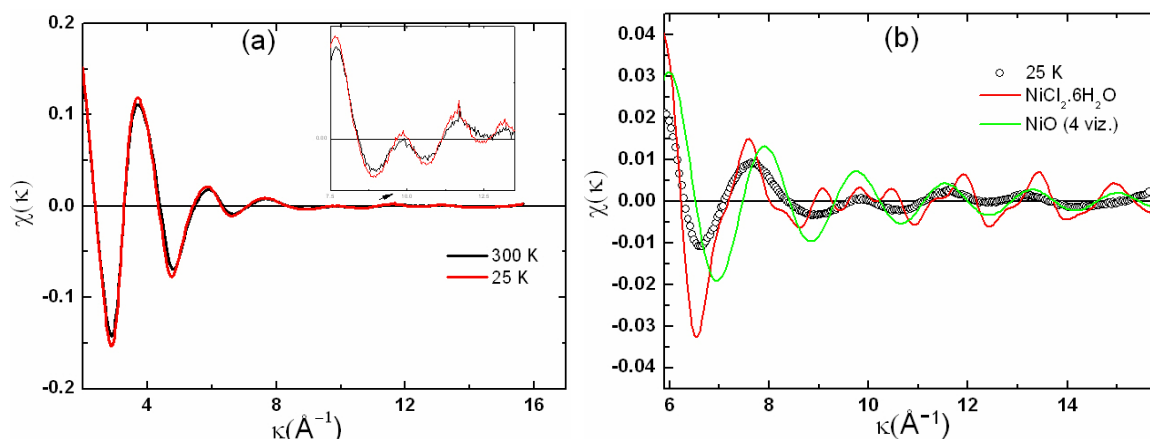


Figura 4.25: (a) EXAFS na resina em temperatura ambiente e a 25K, (b) sinal EXAFS da resina em 25 K e simulações de 4 oxigênios na vizinhança do Ni e do cloreto de níquel.

Baseado em estudos iniciais das cinéticas de crescimento das nanopartículas através da técnica XAS, estudamos 4 amostras pré-calcinadas a 300 °C durante uma hora (*puff*) e calcinadas em três diferentes temperaturas 355, 435 e 500 °C. Para os dois primeiros conjuntos foram feitos estudos sobre a influência da concentração do precursor orgânico (gelatina) no crescimento das partículas. Sobre outro conjunto foi feito um estudo da adição em solução aquosa do composto NaOH na formação do NiO. E por final foi realizado um estudo através de XAS usando 3 amostras de NiO com diferentes tamanhos de partículas médios; 3, 15 e 45nm.

O primeiro conjunto de amostras usado foi com amostras obtidas a partir da solução com proporção 0,5/0,5g de gelatina e cloreto de níquel. A Figura 4.26 mostra resultados de XAS (4.26a) e sua correspondente transformada de Fourier (4.26b) para as amostras calcinadas em três temperaturas com a mesma taxa de aquecimento (5 °C.min⁻¹). Essas temperaturas foram escolhidas por apresentarem transições nos espectros de absorção de raios-X. A primeira delas (em 355 °C) corresponde a uma região em que o material precursor transita para uma estrutura amorfa (verificar a atenuação das oscilações). A segunda (em 435 °C) mostra uma transição do estado amorfo para o estado de cristalização do NiO. E a terceira (500 °C) mostra o estágio final das partículas de NiO. Os resultados de XAS mostram que as partículas já se encontram bem

cristalizadas em 435 °C , o que é verificado pela presença das oscilações após a borda de absorção.

As transformadas de Fourier (TF) dos espectros EXAFS das amostras são mostradas na Figura 4.26b. O estágio inicial de formação do NiO caracterizado pelo surgimento do segundo pico da TF em $\sim 2,7\text{\AA}$ (segunda camada) ocorre para a amostra calcinada a 435 °C. Somente em amostras calcinadas em temperaturas maiores do que 435 °C é possível verificar a formação completa do NiO. Outra informação interessante dos resultados mostrados na Fig. 4.26a são da região pré-borda, as quais estão ampliados na Figura. Estes resultados mostram que a amostra calcinada em 435°C apresenta uma maior quantidade de Ni metálico quando comparada com as demais amostras. Nesta temperatura, apesar de que a amostra esteja iniciando o processo de cristalização do NiO, a amostra já mostra uma pequena quantidade níquel metálico. Este comportamento tende a reduzir quando a temperatura de síntese é aumentada, devido a eliminação do material orgânico, e removendo, provavelmente, a “cápsula” orgânica que envolve as partículas de níquel.

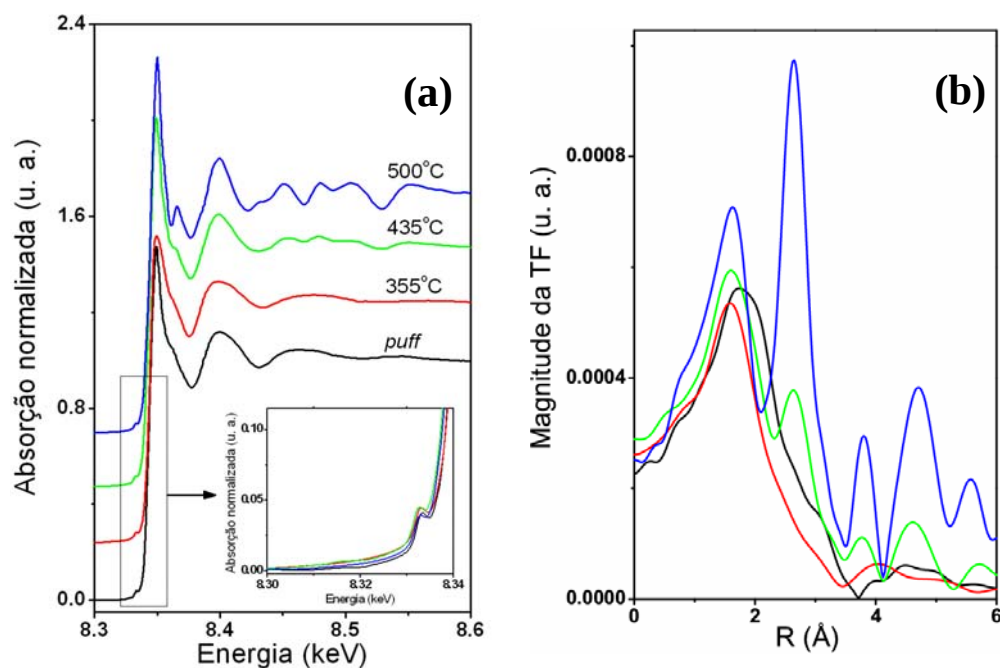


Figura 4.26: (a) Espectros de XAS em amostras preparadas com 0,5g de gelatina e 0,5g de cloreto de níquel calcinadas em diferentes temperaturas. (b) Magnitude da TF com peso 1 do sinal EXAFS das amostras calcinadas em diferentes temperaturas.

A Figura 4.27 mostra resultados XAS para amostras obtidas a partir de soluções com concentrações de massa de 1,25g de gelatina e 0,5g de cloreto de níquel. Essas amostras foram calcinadas nas mesmas condições que as amostras citadas anteriormente. Nesses resultados podemos verificar uma enorme diferença entre os espectros das amostras calcinadas em 435 °C. A magnitude da TF do segundo pico, no qual se refere a segunda camada, é maior na Figura 4.26b do que a da Figura 4.27b, isso indica que pode está ocorrendo m aumento do número de vizinhos, e conseqüentemente o crescimento das partículas. Esse resultado mostra que o aumento da concentração de gelatina nas amostras inibe o crescimento das partículas através do aumento da quantidade de material orgânico. Isso pode ser uma maneira de como reduzir o tamanho das partículas, mas por outro lado, a amostra resultante apresentará uma concentração maior de resíduos orgânicos, os quais ainda estão presentes nas amostras, a depender da temperatura de síntese. A explicação de atraso na cristalização e crescimento do NiO é devido à concentração do material orgânico que provoca uma barreira no crescimento, através do encapsulamento do Ni, impedindo que o mesmo se aproxime dos átomos de oxigênio que estão presentes no meio externo e na matriz orgânica.

Em geral, todas TF's mostradas nesta seção apresentam um aumento acentuado na base do primeiro pico. Isto pode estar relacionado à remoção do *background* dos espectros de XAS, que não foi possível remover. Este problema impossibilita qulaquer simulação para extrair informações do número de vizinhos e a distância entre os primeiros vizinhos.

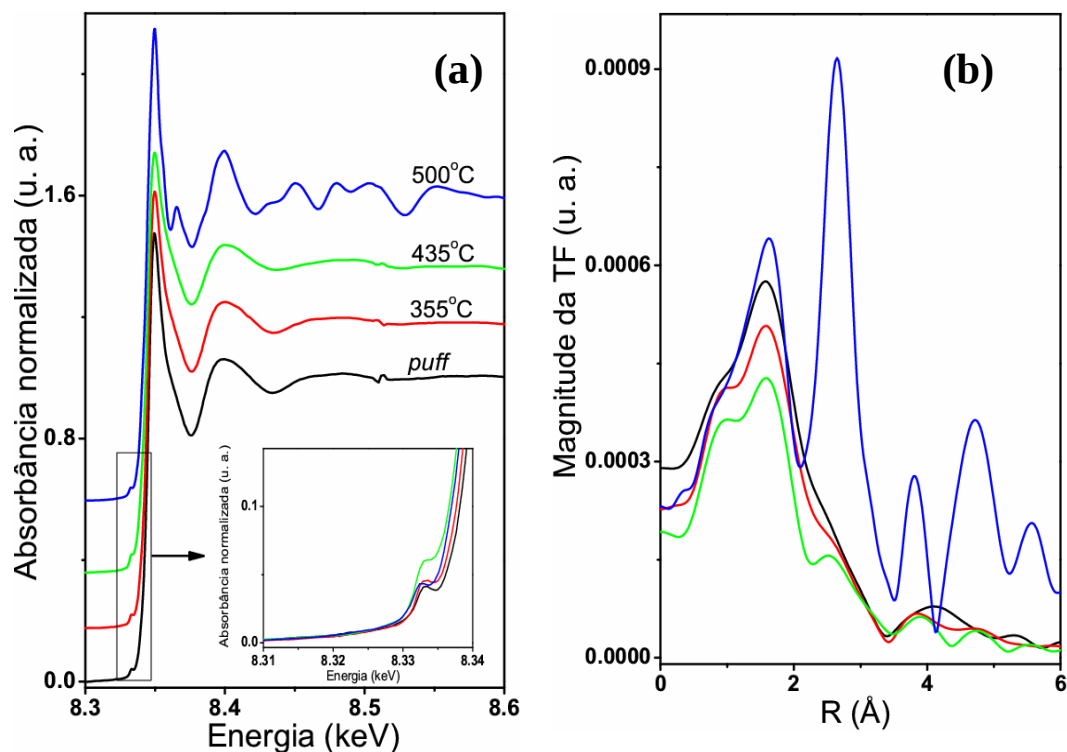


Figura 4.27: (a) Espectros de XAS em amostras preparadas com 1,25g de gelatina e 0,5g de cloreto de níquel calcinadas em diferentes temperaturas. (b) Magnitude da TF do sinal EXAFS das amostras calcinadas em diferentes temperaturas.

O outro conjunto de amostras preparada com adição de NaOH também foi estudado para verificar o comportamento do crescimento das partículas a partir de amostras obtidas através de soluções com alto pH (~ 11). Esses resultados são apresentados na Fig. 4.28. Verificamos que para amostras em que já foi realizada uma pré-calcinação em 300 °C durante uma hora, as TF's (Fig. 4.19b) mostram dois picos mais intensos (primeira e segunda camada), que não se encontra nas amostras sem adição de NaOH.

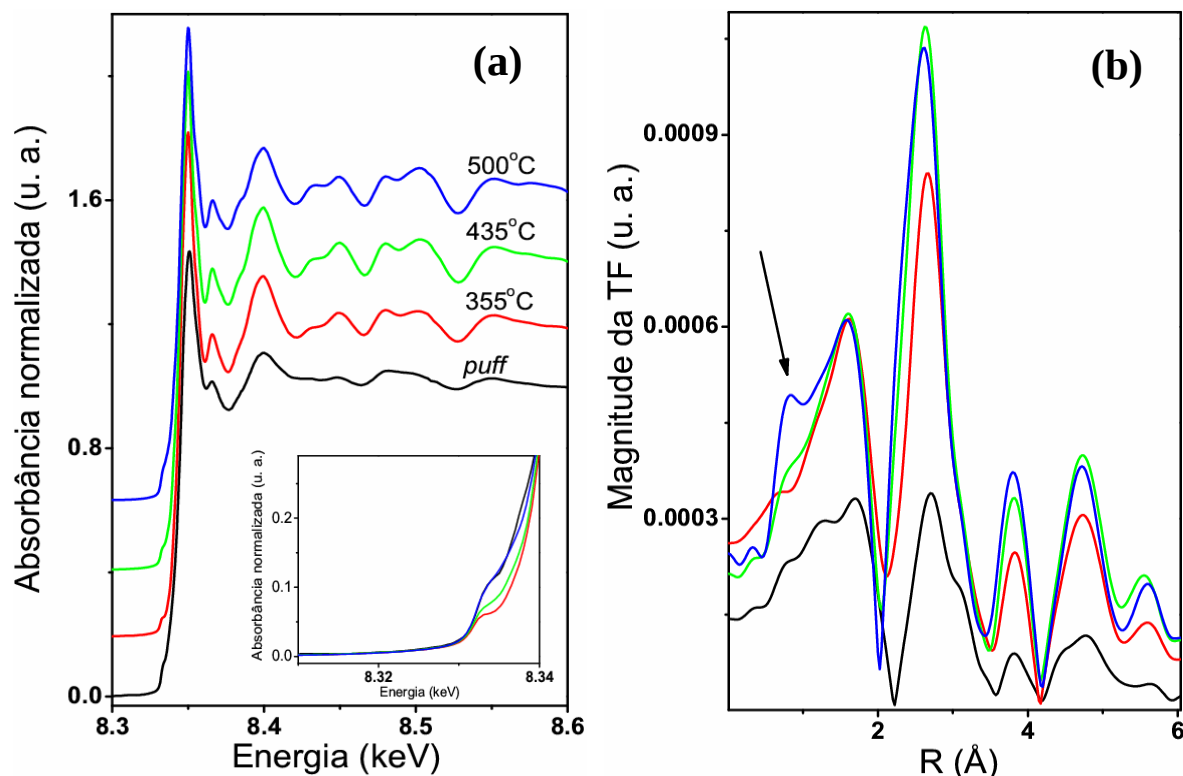


Figura 4.28: (a) Espectros de XAS em amostras preparadas com 0,5g de gelatina e 1,25g de cloreto de níquel calcinadas em diferentes temperaturas. (b) Magnitude da TF com peso 1 do sinal EXAFS das amostras calcinadas em diferentes temperaturas.

A Figura 4.29 mostra resultados de absorção de raios-X para partículas com diferentes tamanhos médios. Três amostras foram preparadas em diferentes condições, as quais apresentam tamanho médio de 3, 15 e 45nm, que foram estimados pela largura à meia altura dos picos de difração. Sendo que a última amostra apresenta uma pequena quantidade de Ni metálico (em torno de 4% extraído do refinamento Rietveld). Esses resultados mostram que partículas com tamanhos médios dessa ordem não provocam grandes diferenças nos espectros de absorção de raios-X. A única modificação nos espectros entre as três amostras é a que tem o maior tamanho de partícula, mas as diferenças observadas nos resultados são originadas da sobreposição do sinal de níquel metálico existente na amostra. No próximo capítulo serão mostrados resultados de simulação comprovando que para partículas com tamanhos dessa ordem, os espectros de XAS não apresentam modificações.

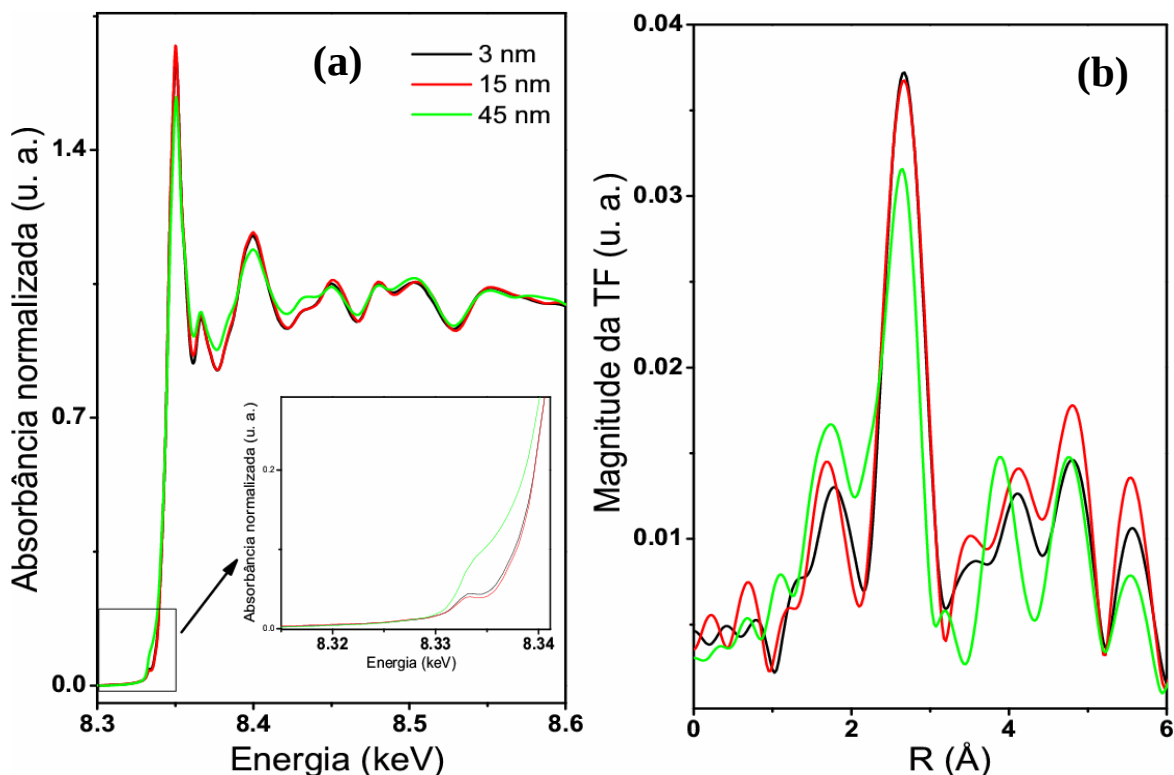


Figura 4.29: (a) Espectros de XAS em amostras preparadas com 0,5g de gelatina e 1,25g de cloreto de níquel calcinadas em diferentes temperaturas. (b) Magnitude da TF com peso 1 do sinal EXAFS das amostras calcinadas em diferentes temperaturas.

Um pequena queda na magnitude da TF da amostra com tamanho médio de 45 nm pode estar relacionada a presença do Ni metálico como pode ser observada na região amplida da Figura 4.29a. A presença do Ni Metálico é mostrado através do salto no pico da pré-borda que indica uma grande quantidade de transições proibidas.

Capítulo 5 – Experimentos *in situ*

Neste capítulo descreveremos resultados de medidas de absorção e difração de raios-X *in situ*, realizadas em diferentes condições térmicas nas linhas de luz D06A-DXAS e D10B-XPD, respectivamente. Nesses resultados serão mostrados os efeitos surgidos quando o material precursor das nanopartículas é submetido ao aquecimento em alta temperatura no estudo do crescimento das partículas em diferentes taxas de aquecimento para amostras preparadas a partir da adição de NaOH na solução. Será apresentado também um estudo teórico do crescimento da estrutura do óxido de níquel através de simulações de espectros XANES para diferentes camadas.

5.1 Estudo da influência de isoterma na cinética de formação do NiO

Nessa seção apresentaremos resultados de cinéticas usando apenas uma amostra obtida a partir da secagem da solução preparada com 0,5g de gelatina e cloreto de níquel. Nessa cinética foi estudada a influência de isoterma intermediária numa rampa de aquecimento até 400 °C.

Inicialmente foi realizado um estudo usando o material precursor das nanopartículas sem adição do NaOH na preparação das soluções. Para este tipo de amostra verificamos um alto grau de dificuldade para realização das medidas de absorção de raios-X *in situ*. Esta dificuldade é encontrada quando se aquece o material próximo de 300 °C. Este aquecimento no material provoca uma expansão da amostra, o material se torna esponjoso e cheio de buracos, fazendo com que o feixe de raios-X atravessasse pelos buracos causando assim uma saturação do sinal no detector. Esse

resultado foi obtido antes de realizarmos qualquer estudo de análise térmica.

A Figura 5.1 mostra resultados da cinética de absorção de raios-X da resina (xerogel) usando um programa de aquecimento mostrado na Figura 3.17a . A curva de aquecimento foi da temperatura ambiente até 400 °C, nela foi aplicada uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ e isotermas (durante 10 minutos) a cada 100 °C. Mas na isoterma em 400 °C foi durante 10 minutos.

A Figura (5.1) mostra a evolução dos espectros XANES com o aumento da temperatura, o espectro típico do NiO foi observado após 15 minutos no patamar em 400°C. Em seguida inicia-se o processo de crescimento das partículas de NiO. A formação do NiO no espectro é caracterizada pelo surgimento das duas oscilações após o pico da borda de absorção do Ni [63].

Para visualizar melhor este crescimento na isoterma de 400°C foram selecionados alguns espectros. Para uma pequena região de EXAFS dos espectros foi selecionada e aplicada à transformada de Fourier (TF) desses sinais a fim de obter uma resposta sobre a vizinhança do átomo de Ni. A Figura 5.1(c) mostra a TF desses espectros, na qual verificamos que nesta região a esfera de coordenação do NiO já está formada (primeira camada - primeiro pico). À medida que a amostra vai adquirindo mais energia térmica do sistema de aquecimento, ocorre o crescimento das nanopartículas com o tempo, como pode ser visto pelo aparecimento e crescimento do segundo pico, que corresponde o surgimento dos segundos vizinhos (Ni-Ni) (próximo de $R = 2,72 \text{ \AA}$). Da mesma forma acontece com os picos da terceira e quarta vizinhança, mas a formação por completo se dará apenas quando houver o decréscimo do primeiro pico e o aumento do segundo pico com relação as suas magnitudes relativas, como mostra a TF para uma com tamanho médio de 3nm. Através de uma análise de tamanho de partícula, ou até mesmo do número de átomos na vizinhança das camadas mais externas, esse estudo poderá ser uma alternativa bastante eficiente para controlar a formação e o crescimento das partículas de NiO.

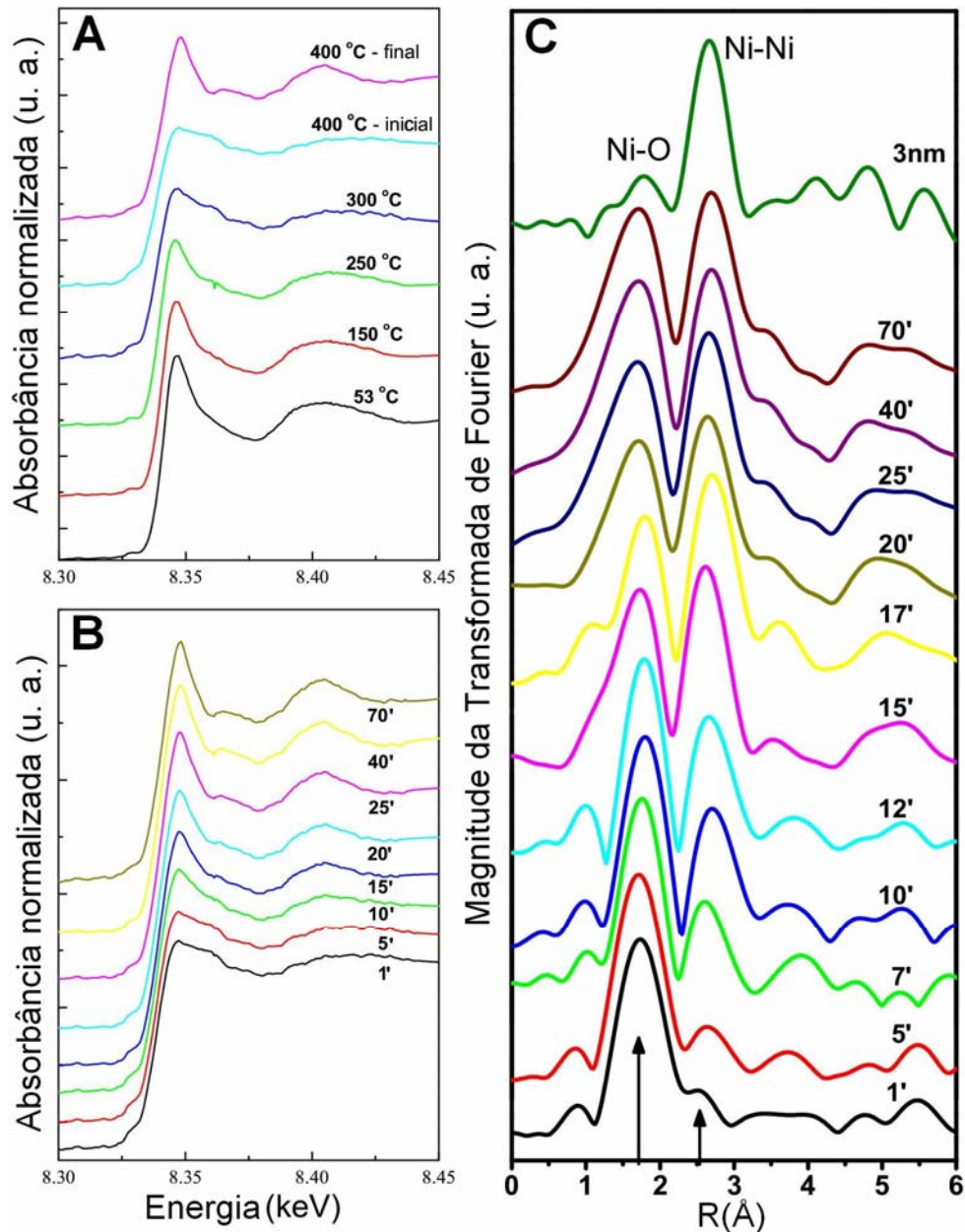


Figura 5.1: Resultados XANES das cinéticas utilizando a rampa de aquecimento com taxa de $5\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ com isotermas em diferentes: (a) temperaturas e (b) tempos na isoterma de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. (c) Transformada de Fourier dos sinais EXAFS em diferentes tempos da isoterma em $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ [63].

Os resultados da cinética mostrados na Figura 5.1 são comprovados com os resultados de simulação de um crescimento do *cluster* de NiO até a quarta camada, considerando as informações no apêndice 2, em que corresponde a uma *cluster* com raio próximo de 6 Å , mostrados na Figura 5.2.

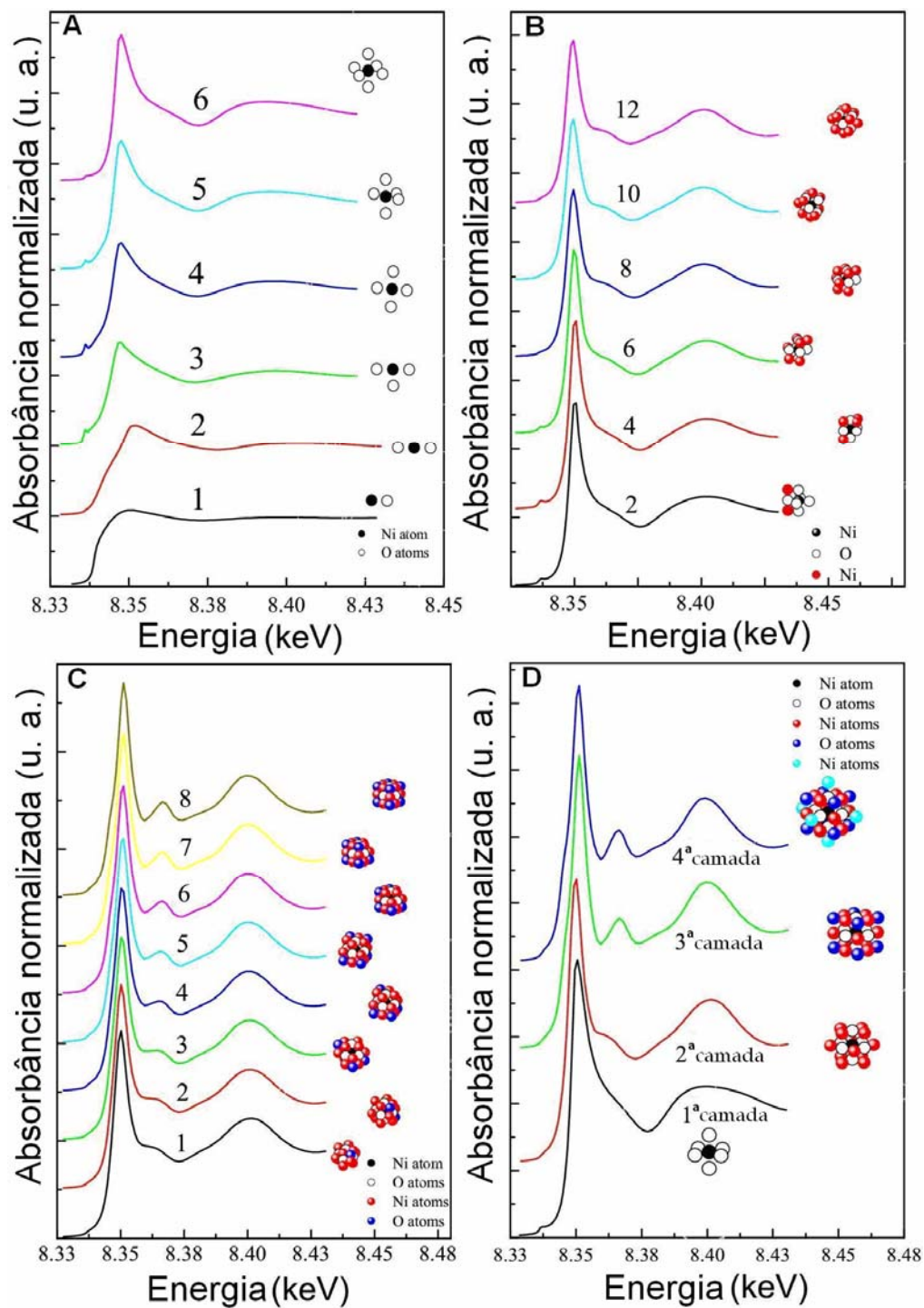


Figura 5.2: Resultados de XANES simulados para um cluster de NiO. (a) Uma camada de coordenação, (b) com duas camadas, (c) com três camadas e (d) todas as quatro camadas [63].

As Figuras 5.2 (a, b, c) nos mostra a evolução da estrutura do NiO para cada uma das camadas individualmente, através dos resultados de simulação, indicando que os mesmos estão de bom acordo com os resultados experimentais apresentados nas Figura 5.1(a, b), assim como os demais resultados que serão apresentados a seguir. É verificado na Figura 5.2(d) que não houve nenhuma alteração nos espectros XANES referentes a terceira e quarta camadas. A partir desse resultado verificamos que para um *cluster* com raio a partir de 6.6Å considerando o átomo absorvedor no centro, os resultados XANES para o NiO não serão influenciados, ou seja, para partículas com tamanhos acima de 12Å o espectro XANES pode apresentar o mesmo comportamento para o NiO em forma de *bulk*. Pois nesse caso, temos um conjunto de amostras e não somente de uma partícula, o que nos informa que a contribuição de todas as partículas será bem maior do que para somente uma partícula.

5.2 Estudo da concentração de gelatina em diferentes taxas de aquecimento

Nesta seção apresentaremos resultados da cinética de formação do óxido de níquel, estudando a influência das concentrações de gelatina (0,5 e 1,25g) usando duas taxas de aquecimentos (5 e 10°C.min⁻¹).

A Figura 5.3 mostra resultados das cinéticas de XAS e suas respectivas TF obtidas com uma curva de aquecimento até 500°C com taxa de aquecimento 5 °C.min⁻¹. Para essa cinética foi usado duas amostras no estado esponjoso) preparadas com 0,5g de cloreto de níquel e 0,5g (Fig. 5.3a) e 1,25g (Fig. 5.3b) de gelatina. Esses resultados mostram que para essa taxa de aquecimento (5 °C.min⁻¹) não é possível verificar qualquer influência da concentração da gelatina na formação do NiO.

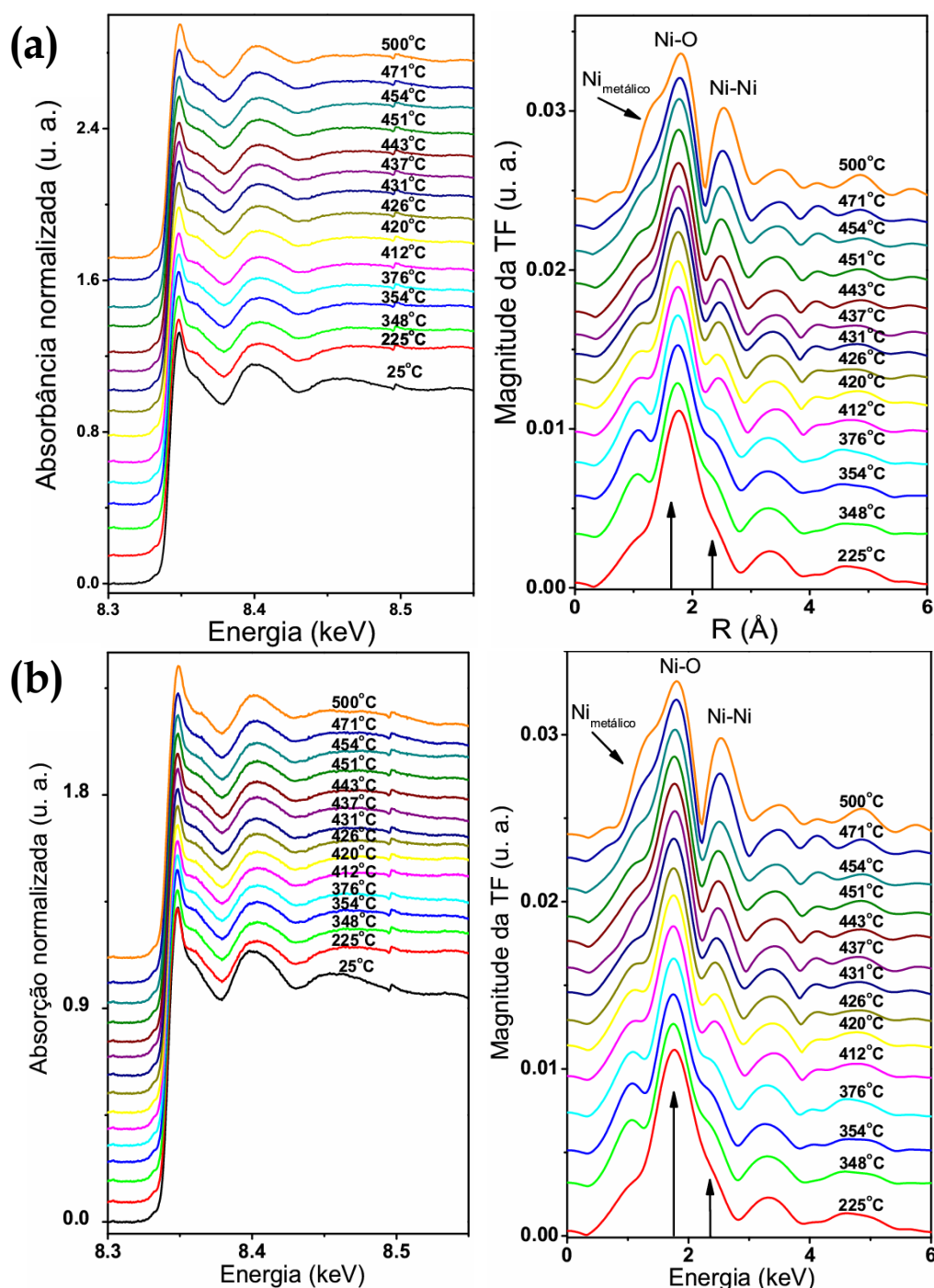


Figura 5.3: Resultados XAS e TF da cinética utilizando a rampa de aquecimento com taxa de $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ até 500°C nas amostras obtidas com (a) 0,5g de gelatina e (b) com 1,25 g de gelatina.

Um outro resultado presente nas cinéticas é o surgimento também do níquel metálico juntamente com o NiO como pode ser visto nas TF's. Este surgimento pode

está relacionado a ausência de oxigênio no instante que ocorre a ruptura, provavelmente, das ligações entre o níquel, oxigênio e carbono e entre o níquel e o carbono (Ni-O-C e Ni-C).

Quando aumentamos a taxa de aquecimento da rampa para $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ é possível verificar as diferenças entre as amostras com diferentes quantidades de gelatina. Esses resultados mostram a influência da concentração do precursor orgânico no crescimento das nanopartículas de NiO. A Figura 5.4 (a e b) mostra duas cinéticas usando a mesma taxa de aquecimento ($10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$) para as duas amostras com concentrações de gelatina de 0,5g e 1,25g, respectivamente. Nesses resultados observamos que a amostra preparada com 1,25g de gelatina (Fig. 5.4b) não mostra a formação do NiO, o que é verificado pelo surgimento da primeira oscilação após o pico da borda de absorção. Este comportamento pode ser visto no resultado (em 500°C) da amostra obtida com 0,5g de gelatina na Fig. 5.4a. Essa influência da concentração de gelatina está diretamente relacionada ao encapsulamento do carbono, nas moléculas (Ni-O-C e Ni-C).

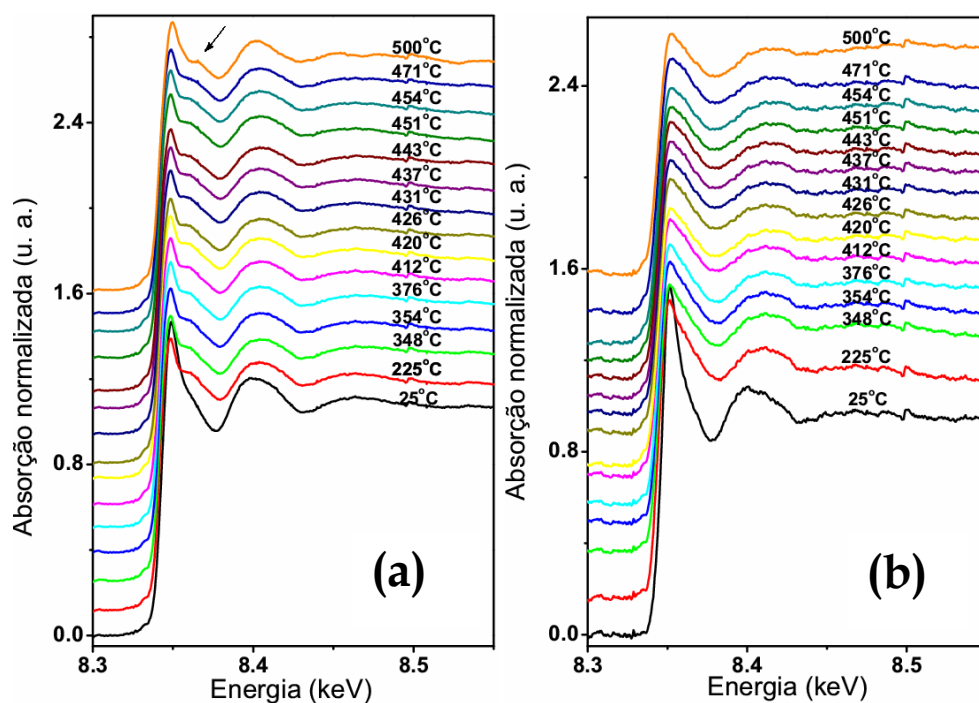


Figura 5.4: Resultados XAS das cinéticas utilizando a rampa de aquecimento com taxa de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ até 500°C , nas amostras obtidas com (a) 0,5g de gelatina e (b) com 1,25 g de gelatina.

5.3 Influência das taxas de aquecimento sobre a formação do NiO para amostras preparadas com NaOH

Nesta seção apresentaremos resultados da cinética de formação do óxido de níquel, estudando a influência das taxas de aquecimento (5, 10 e 20°C.min⁻¹) em amostras obtidas com a adição de NaOH em solução.

Todas amostras utilizadas nesse estudo foram preparadas com 0,5g de gelatina e 1,0g de cloreto de níquel e 0,452g de NaOH. A solução final com pH de aproximadamente 11. Nesses resultados, o espectro inicial (temperatura ambiente) das amostras é semelhante ao espectro XANES do Ni(OH)₂ (vê Fig. 4.22), indicando em primeiro instante que o Ni está numa estrutura semelhante ao Ni do hidróxido. É importante ressaltar que nessas amostras as duas transições observadas nas cinéticas anteriores são bem mais visíveis. A primeira correspondente a uma possível transição do Ni(OH)₂ no estado cristalino para um estágio de ruptura das ligações de hidrogênio, liberando moléculas de água, transitando para um estado, provavelmente, amorfo do NiO, e a segunda do estado amorfo do NiO para seu estado cristalino. Essas informações já foram mencionadas e detalhadas nos resultados *ex situ* usando medidas convencionais de absorção de raios-X (seção 4.2).

A Figura 5.5 mostra resultados dos espectros de absorção e suas respectivas transformadas de Fourier referentes à cinética a partir da temperatura ambiente até 500°C, com taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹ [66]. Este resultado apresenta as duas transições de fases em diferentes temperaturas, a primeira em 366°C e a segunda entre 429 e 435°C, já mencionadas. No estágio inicial, como a estrutura é similar ao hidróxido de níquel nós temos a primeira e a segunda camada formada (semi-completa), quando a temperatura aumenta a magnitude dos picos das TF's, correspondente a segunda camada (Ni-Ni) diminui e desaparece em 366°C. Em seguida ocorre o crescimento do

pico referente à segunda camada, indicando que o número de vizinhos nesta camada está aumentando. Neste ponto ocorre a formação de NiO no estado amorfo, e a partir de 435°C inicia o processo de crescimento das partículas de NiO, onde o segundo pico referente a segunda camada (Ni-Ni) se torna maior que o pico que corresponde a primeira camada (Ni-O). Esses processos também acontecem para as demais taxas de aquecimento.

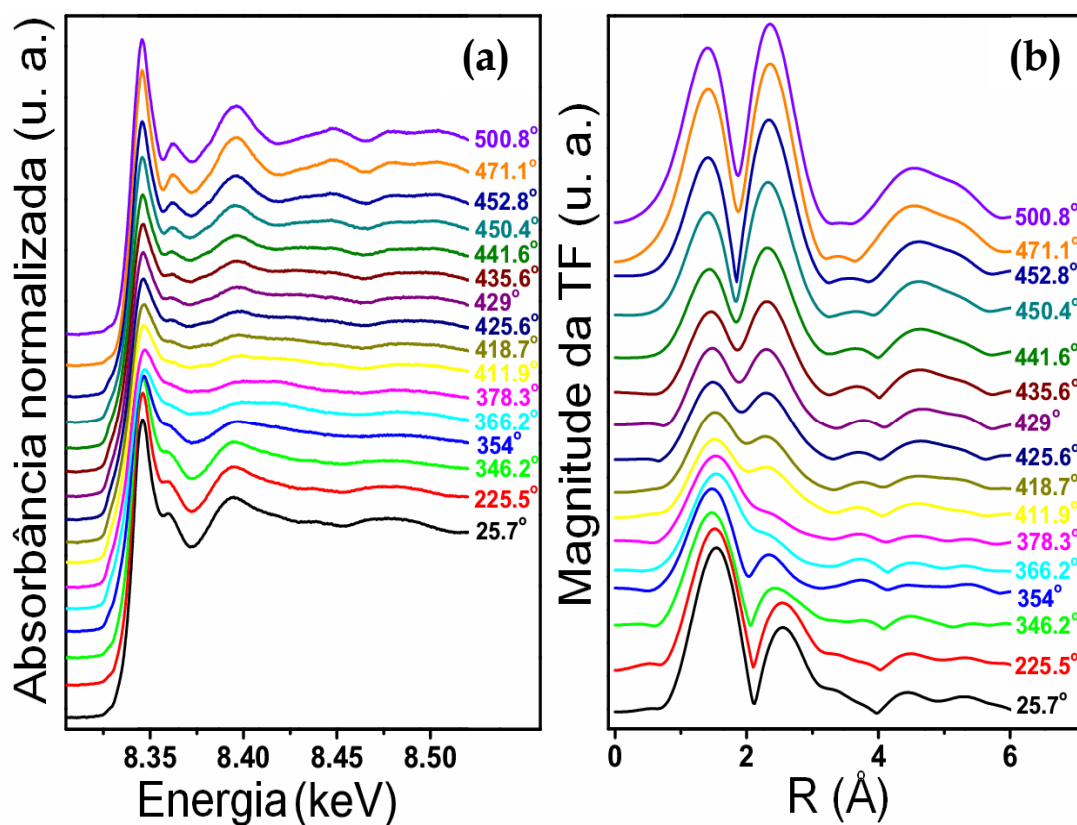


Figura 5.5: (a) Resultados de XAS e (b) TF com peso 2 da cinética utilizando a rampa de aquecimento com taxa de 5° C.min⁻¹ até 500°C de amostras obtidas com NaOH [66].

A Figura 5.6 mostra espectros de absorção de raios-X (a) e as transformadas de Fourier (b) resultante da cinética usando uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ até 500°C [66]. As temperaturas de transição são completamente diferentes quando comparadas com as temperaturas de transição da cinética com taxa de 5°C.min⁻¹ (Fig. 5.5). A primeira transição de fase ocorre em aproximadamente 411°C e a segunda em 451°C. Essas modificações nas temperaturas, nas quais ocorrem às transições de fase,

podem estar relacionadas com o tempo de organização estrutural dos átomos de níquel com os átomos em torno de sua vizinhança.

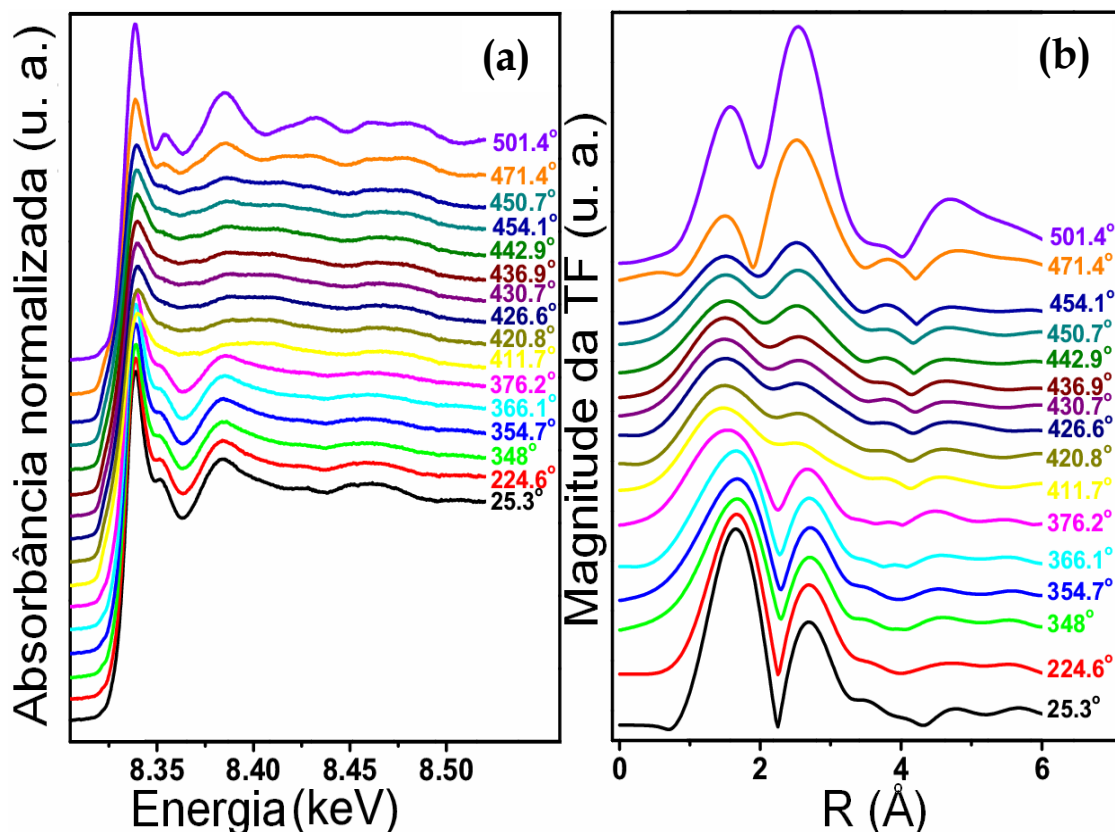


Figura 5.6: (a) Resultados de XAS e (b) TF com peso 2 da cinética utilizando a rampa de aquecimento com taxa de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ até 500°C de amostras obtidas com NaOH [66].

De forma similar aos resultados já mostrados para as duas taxas de aquecimento (Figs. 5.5 e 5.6), a Figura 5.7 mostra a cinética de formação de nanopartículas de NiO para taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ [66]. Nesses resultados são observadas pequenas alterações nas temperaturas de transição realçadas apenas nos resultados das TF's. Comparando os resultados mostrados nas Figuras 5.6b e 5.7b verificamos que a magnitude do pico da TF referente a segunda camada é mais intenso que ao pico da primeira camada após 451°C para a amostra estudada com taxa de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, enquanto que para os resultados com taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ esta mudança ocorre somente após uma temperatura superior 453°C .

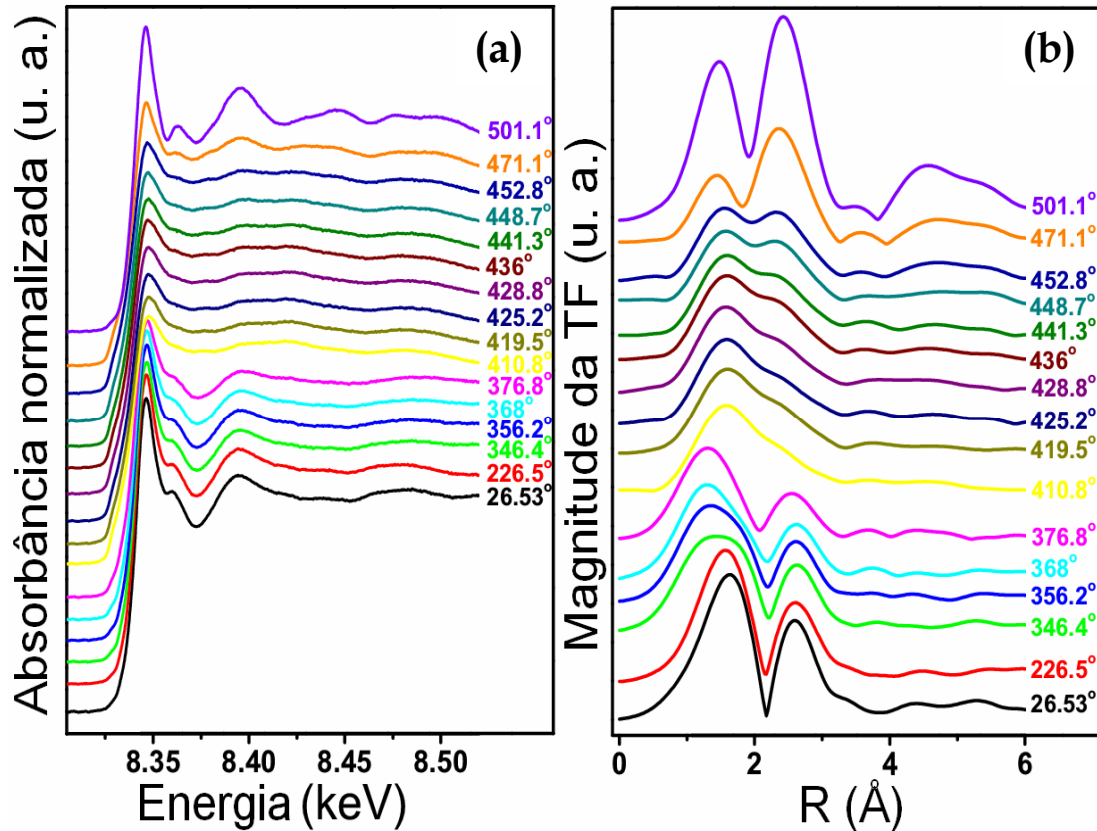


Figure 5.7: (a) Resultados de XAS e (b) TF com peso 2 da cinética utilizando a rampa de aquecimento com taxa de $20^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ até 500°C de amostras obtidas com NaOH [66].

Esses resultados mostram que quando aumentamos a temperatura, o processo de interação do Ni-OH decresce na segunda camada, conseqüentemente, os íons Ni estão livres para se ligarem aos oxigênios. Esse fenômeno é verificado no decréscimo do pico da segunda camada, que mostra claramente que os átomos de níquel estão em torno de átomos de oxigênio. Já a segunda transição ocorre quando os átomos de Ni se recombinam aos átomos de oxigênio, iniciando o processo de crescimento das partículas. Dessas informações temos que o aumento taxa de aquecimento aumenta o grau de desordem (o tempo de reorganização é maior) de crescimento das partículas, como pode ser visto pelo alargamento dos picos.

5.4 Cinética de DRX nas amostras com NaOH

Nessa seção apresentaremos resultados de cinéticas de difração de raios-X usando apenas a amostra obtida a partir com NaOH após calcinação em 300°C durante uma hora. Nessas cinéticas também foram estudados a influência das taxas de aquecimento sobre a cristalização e crescimento das partículas do NiO. As medidas realizadas para esse estudo, assim como as de absorção de raios-X, foram em atmosfera ambiente.

Nesse estudo foram aplicados dois tipos de geometria e detecção para a caracterização *in situ* por DRX. As primeiras medidas foram coletados através de goniômetro Huber usando um detector convencional, em varredura contínua em θ -2 θ com intervalo angular 39 a 45° com um passo de 0,01° e uma velocidade angular de 0,01°.s⁻¹.

As Figuras 5.8 e 5.9 mostram padrões de DRX em que as amostras foram submetidas ao aquecimento por uma curva de aquecimento a partir da temperatura ambiente até 500°C em duas taxas de aquecimento de 5 e 10°C.min⁻¹, respectivamente. A coleta de cada padrão de DRX é obtida durante 5 minutos após a estabilização da temperatura em que está sendo realizada a medida. Todos os dois resultados mostraram a cristalização e o crescimento das partículas do NiO como pode ser comprovado pelo estreitamento do pico de DRX correspondente aos planos da família {002} do NiO.

O aparecimento do pico do NaCl nos padrões de difração é proveniente da reação do cloreto de níquel e o NaOH. A existência do NaCl não interferirá no produto final (NiO), pois o mesmo é solúvel e pode ser removido após lavagem da amostra com água destilada.

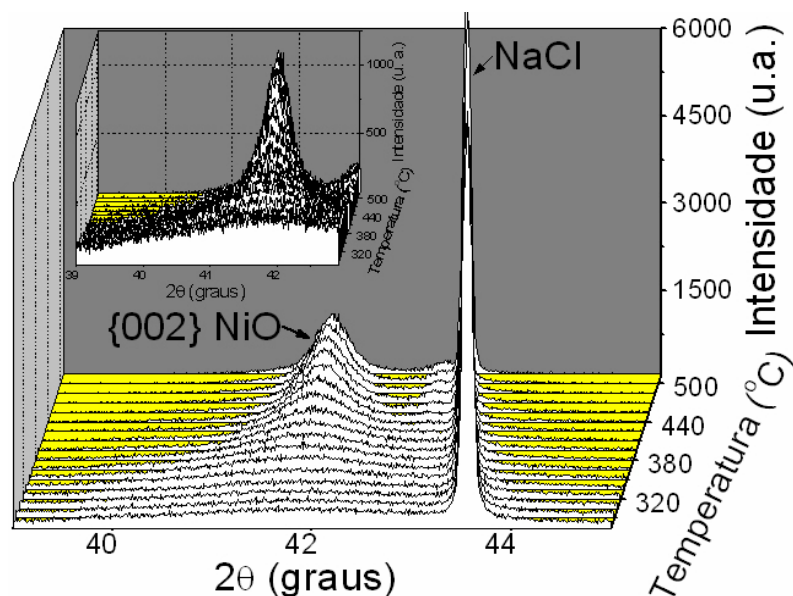


Figura 5.8: Padrões de DRX da amostras da cinética obtidas após aquecimento até 500°C com taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹.

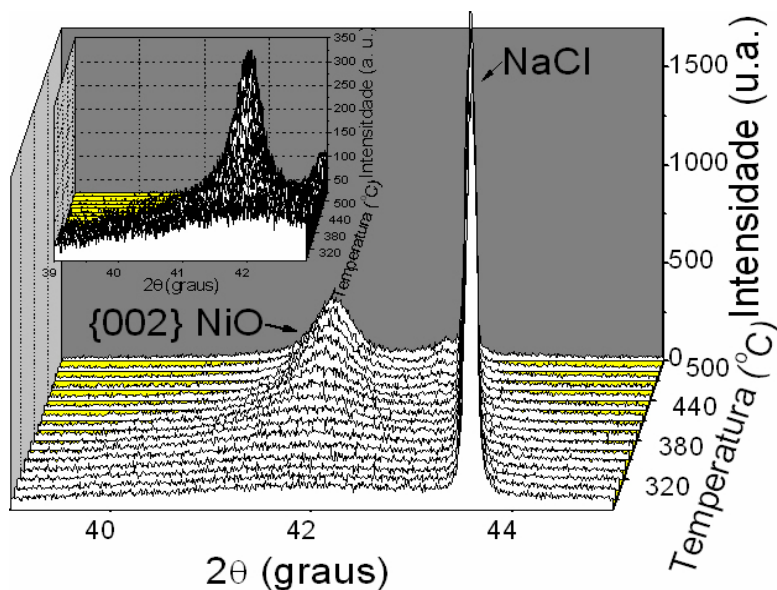


Figura 5.9: Padrões de DRX da amostras da cinética obtidas após aquecimento até 500°C com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

A Figura 5.10 mostra resultados do inverso da largura à meia altura ($1/\beta$) em função da temperatura, extraídos das cinéticas para as duas taxas de aquecimento de 5 e 10°C.min⁻¹ (Figs. 5.8 e 5.9). O aumento da temperatura reduz a largura do pico,

indicando assim um aumento no tamanho das partículas conforme a equação de Scherrer (3.17). O resultado também mostra que o aumento da taxa de aquecimento resulta em um suave decréscimo na taxa de crescimento da partícula. Os resultados também mostram que para temperaturas de sínteses acima 425 °C a taxa de aquecimento não contribui fortemente com o crescimento das partículas. Esse resultado mostra que a taxa de aquecimento influencia no crescimento das partículas de NiO, esta já tinham sido observada através dos resultados de absorção de raios-X.

Os resultados mostrados na Fig. 5.10 não foram apresentados em forma de tamanho de partícula, pois não foi possível realizarmos a medida de DRX de uma amostra e assim fazer a devida correção da largura instrumental, para o cálculo real do tamanho da partícula.

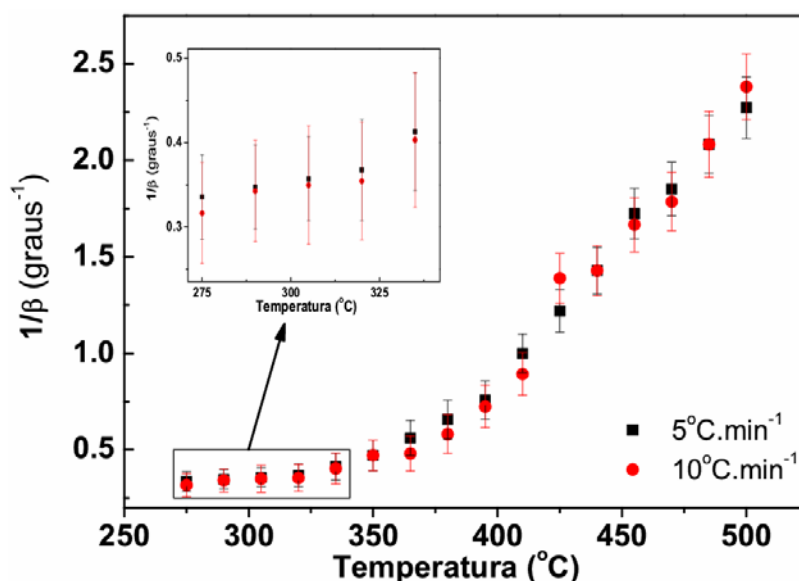


Figura 5.10: Inverso da largura à meia altura do pico de DRX {002} em função da temperatura de síntese para as duas taxas de aquecimento 5 e 10°C.min⁻¹.

O outro tipo de detecção usado para esse estudo de cristalização e crescimento de partículas de NiO *in situ* foi realizado através de um detector de placa (imaging plate). Para esse tipo medida foi utilizada a geometria por reflexão, onde o tempo de exposição do feixe do detector foi de 5 minutos para cada temperatura. Um outro fator importante

na medida é o uso de uma amostra padrão para identificar as posições (em ângulo) de cada pico na imagem obtida. Em geral, usa-se uma amostra de Al_2O_3 , mas no caso específico das amostras utilizadas foi usado o padrão do próprio NaCl contido nas amostras.

Essa medida é realizada após a exposição do feixe de raios-X na amostra (durante 5 minutos) que é posicionada a 16.9° em relação ao feixe incidente, este por sua vez é difratado pela amostra que é detectado pela placa de imagem. A Figura 5.11 ilustra a imagem formada após detecção. Em seguida essa placa é lida e armazenada em um arquivo para processamento das imagens. Os padrões de DRX são mostrados na Figura 5.12.

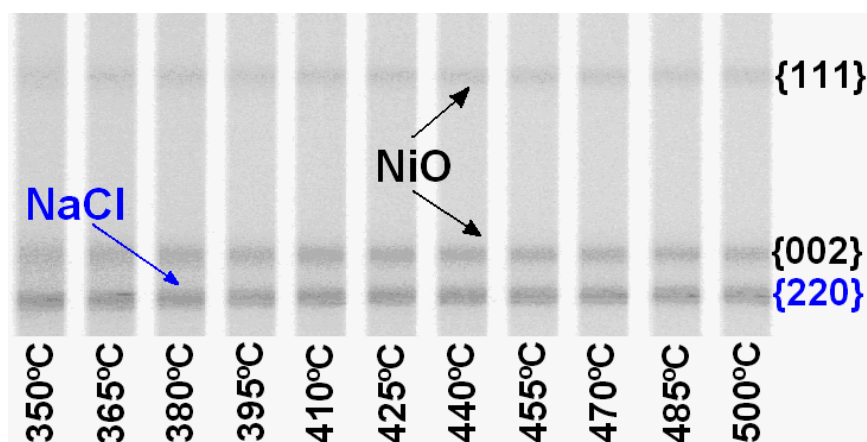


Figura 5.11: Imagem digitalizada da cinética de DRX de detectada por placa de imagem.

A Figura 5.12 mostra os resultados das cinéticas de DRX obtidos após a síntese *in situ* até 500°C aplicando as taxas de aquecimento de $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ (Fig. 5.12a) e $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ (Fig. 5.12b). Estas medidas foram analisadas da mesma forma de como foram analisadas as medidas com detector convencional. Os resultados também foram similares, em que o aumento da temperatura reduz a largura do pico, indicando assim um aumento no tamanho das partículas.

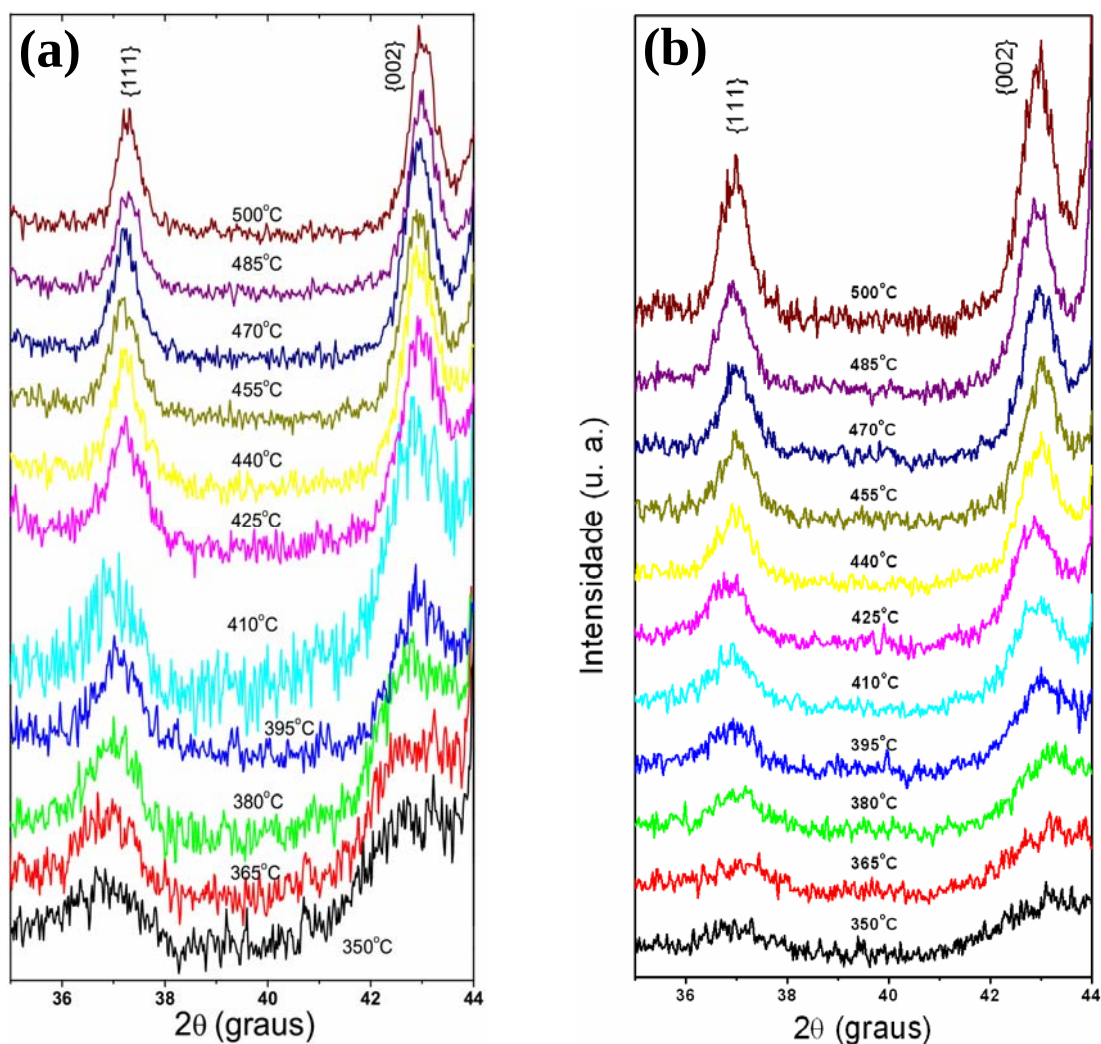


Figura 5.12: Padrões de DRX (por detecção de placa de imagem) obtidos nas cinéticas após aquecimento até 500°C com taxas de aquecimentos de (a) 5 °C.min⁻¹ e (b) 10 °C.min⁻¹.

A Figura 5.13 mostra o aumento do inverso da largura à meia altura dos picos de DRX em função da temperatura de síntese, indicando assim um aumento no tamanho das partículas. O resultado mostra também que o aumento da taxa de aquecimento resulta um decréscimo no crescimento da partícula. A diferença entre o inverso das larguras entre dois picos ({111} e {002}), para mesma taxa de aquecimento, é causada pela dispersão angular existente nas medidas de DRX.

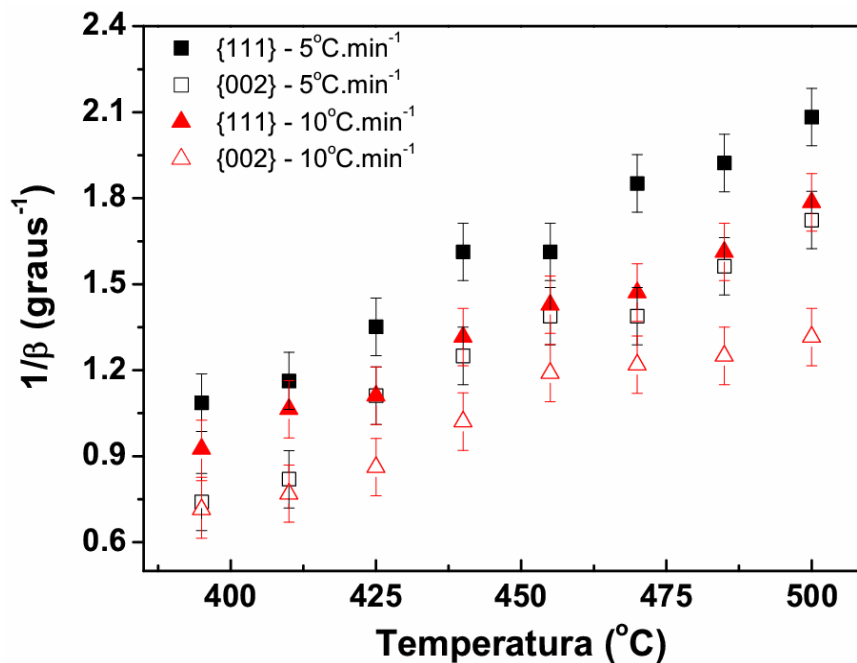


Figura 5.13: Inverso da largura à meia altura dos picos de DRX {111} e {002} em função da temperatura de síntese para as duas taxas de aquecimento 5 e 10 °C.min⁻¹.

Os resultados das cinéticas obtidos pelas duas formas de detecção apresentam uma pequena diferença entre os valores da largura à meia altura, que podem estar relacionados diretamente com o tempo de exposição da amostra na determinada temperatura. No primeiro caso, temos uma varredura contínua em 2θ (38-45°), na qual é realizada durante 5 minutos temos um padrão. Já no caso de detecção por placa de imagem, nós temos vários padrões durante os 5 minutos de exposição do feixe de raios-X, ou seja, apenas um padrão de DRX detectado pela placa de imagem, mas na verdade temos a superposição de vários padrões de DRX. Com isso as larguras para cada pico serão diferentes a cada instante.

Capítulo 6 - Conclusões e Perspectivas

Todos os resultados apresentados nesta tese foram destinados principalmente ao controle da cristalização e o crescimento das nanopartículas de óxido de níquel, obtidas por um método recentemente descoberto.

Os resultados obtidos nos estudos de absorção e de difração de raios-X *in situ* mostraram que as duas técnicas são bastante eficientes para a caracterizar o controle da cristalização e do crescimento das partículas. Em particular, as análises dos resultados de XAS mostram qualitativamente, um decréscimo na temperatura de formação das nanopartículas de NiO quando a taxa de aquecimento (na síntese) é aumentada. Apesar de não termos nenhuma análise quantitativa através dos resultados de XAS, dos DRX foi possível obter informações, semi-quantitativas, do crescimento das partículas que comprovaram os resultados das análises de absorção de raios-X.

Foi verificado também que quando acrescentamos hidróxido de sódio (NaOH) na solução precursora, as partículas apresentaram tamanhos bem pequenos quando comparados com partículas obtidas sem NaOH na solução precursora. Estes resultados também mostram que a adição do NaOH promove uma taxa crescimento das partículas menor do que as obtidas a partir de soluções precursora sem NaOH. Esses resultados das amostras preparadas com NaOH, mostraram também que o pH contribui fortemente com o controle dos tamanhos das partículas, um decréscimo no tamanho da partícula quando há um aumento do pH na solução, estabilizando o tamanho após um pH próximo de 9. Um outro resultado encontrado neste estudo foi o crescimento da quantidade da fase de níquel metálico encontrada quando este pH cresce. Em pH 7 foi verificado o surgimento de uma fase metaestável de níquel metálico (estrutura

hexagonal). Isso fornece uma perspectiva de estudo, tanto para a obtenção desta fase pura, assim como das propriedades físicas que podem estar relacionadas a esta fase com tamanho nanométrico. Nessas amostras foi observado que as micrografias (MEV) das partículas obtidas apresentaram morfologias diferentes quando estas são obtidas a partir de soluções de diferentes pHs. Para pH baixo estas partículas apresentaram forma piramidal, mas quando é aumentado o pH às partículas passaram a ter uma forma quase-esférica.

As perspectivas serão apresentadas como proposta de continuidade a alguns estudos ainda não finalizados, que serão citados a seguir:

(1) Estudo de análise térmica para diferentes taxas de aquecimento para comparar com os resultados obtidos a partir de outras técnicas. Aplicar o mesmo estudo para o material precursor com preparados em diferentes pHs.

(2) Estudar detalhadamente o efeito do pH no tamanho da partícula do NiO, e também na concentração do níquel metálico.

(3) Estudo quantitativo do crescimento das partículas em função do tempo e da temperatura, assim como, diferentes taxas de aquecimento para os resultados de XAS, e um estudo quantitativo do material cristalizado nas cinéticas que usam amostras obtidas com NaOH.

(4) Estudo detalhado de microscopia eletrônica de transmissão das partículas obtidas, principalmente em amostras preparadas em diferentes pHs.

(5) Estudo do material para aplicações em catálise através de medidas de BET (Brunauer-Emmett-Teller) para observar a eficiência na adsorção da área superficial dessas nanopartículas obtidas por este método e compara-las com outras partículas obtidas através de outros métodos de obtenção.

(6) Estudo do efeito no sinal da magnetização no hidróxido de níquel, assim como a influência da matriz orgânica no sinal magnético, e também repetir os resultados apresentados no apêndice 3 para estudar a reprodutibilidade. Um estudo de magnetização em função dos tamanhos das nanopartículas para investigar a existência do comportamento quase ferromagnético do NiO com tamanhos pequenos das

nanopartículas, e também verificar o tamanho exato da partículas no qual as partículas começam apresentar o efeito quase-ferromagnético. Realizar um estudo sobre o comportamento magnético nas partículas com diferentes morfologias, com intuito de estudar o comportamento da anisotropia magnética cristalina.

Referências Bibliográficas

- [1] M. C. Roco, International strategy for nanotechnology research and development, *J. Nanoparticle Res.* 3, 353-360, 2001.
- [2] B. D. Gates, Q. B. Xu, M. Stewart, D. Ryan, C. G. Willson, G. M. Whitesides, New approaches to nanofabrication: Molding, printing, and other techniques, *Chem. Rev.* 105, 1171-1196, 2005.
- [3] F. H. Quina, Nanotechnology and my environment - Outlook and risks, *Quim. Nova* 27, 1028-1029, 2004.
- [4] S. N. Okuno, S. Hashimoto, K. Inomata, Preferred crystal orientation of cobalt ferrite thin-films induced by ion-bombardment during deposition, *J. Appl. Phys.*, 71, 5926-5929, 1992.
- [5] H. G. El-Shobaky, A. M. Ghozza, G. A. El-Shobaky, G. M. Mohamed, Physicochemical surface and catalytic properties of $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ system, *Coll. Surface. A: Phys. Eng. Asp.* 152, 315-326, 1999.
- [6] A. M. Turkey, Electrical surface and catalytic properties of NiO as influenced by doping with CuO and Ag_2O . *Appl. Catal. A: General* 247, 83-93, 2003.
- [7] H. Schmidt, G. Jonschker, S. Goedicke, M. Mennig, The sol-gel process as a basic technology for nanoparticle-dispersed inorganic-organic composites, *J. Sol-gel Science Techn.* 19, 39-51, 2000.
- [8] R. H. Kodama, S. A. Makhlof, A. E. Berkowitz, Finite size effects in antiferromagnetic NiO nanoparticles. *Phys. Rev. Letters* 79, 1393-1396, 1997.
- [9] M. P. Pechini, Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, United States Patent Office

3.330.697, 1967.

[10] S.A. Makhoul, F.T. Parker, S. Spada, A.E. Berkowitz, Magnetic anomalies in NiO nanoparticles, *J. Appl. Phys.* 81, 5561-5563, 1997.

[11] C. A. Berven, The use of biopolymer templates to fabricate low-dimensional gold particle structures, *Superlattices Microstructures* 27, 489-493, 2000.

[12] C. B. Mao, D. J. Solis, B. D. Reiss, S. T. Kottmann, R. Y. Sweeney, A. Hayhurst, G. Georgiou, B. Iverson, A. M. Belcher, Virus-based toolkit for the directed synthesis of magnetic and semiconducting nanowires, *Science* 303, 213-217, 2004.

[13] B. D. Reiss, C. B. Mao, D. J. Solis, K.S. Ryan, T. Thomson, A. M. Belcher, Biological routes to metal alloy ferromagnetic nanostructures, *Nano Letters* 4, 1127-1132, 2004.

[14] M.A. Macêdo, J. M. Sasaki, Processo de fabricação de pós nanoparticulados Patente PI 0203876-5/BR.

[15] A. M. L. Medeiros, M. A. R. Miranda, A. S. Menezes, P. M. Jardim, L. R. D. Silva, S. T. Gouveia, J. M. Sasaki, Synthesis and characterization of Cr₂O₃ nanoparticles obtained by gelatin, *J. Metastable Nanocryst. Mat.* 20-21, 399-406, 2004.

[16] A. O. G. Maia, C. T. Meneses, A. S. Menezes, W. H. Flores, D. M. A. Melo, J. M. Sasaki. Synthesis and X-ray structural characterization of NiO nanoparticles obtained by gelatin. *J. Non-Crystalline Sol.* 352, 3729-3733, 2006.

[17] C. T. Meneses, W. H. Flores, F. Garcia, J. M. Sasaki. A simple route to synthesis NiO nanoparticles of high quality, *J. Nanoparticle Res.*, DOI 10.1007/s11051-006-9109-2, 2006.

[18] N. A. S. Nogueira, E. B. Silva, P. M. Jardim, J. M. Sasaki. Synthesis and characterization of NiAl₂O₄ nanoparticles by gelatin. *Materials Letters*, aceito 2007.

[19] X. Chen, X. Hu, J. Feng, Nanostructured nickel oxide films and their electrochromic

properties, *NanoStructured Mat.* 6, 309-312, 1995.

[20] J. Caruge, J. E. Halpert, V. Bulovic, M. G. Bawendi, NiO as an inorganic hole-transporting layer in quantum-dot light-emitting devices, *Nano Let.* 6, 2991-2994, 2006.

[21] F. J. Morin, Electrical properties of NiO, *Phys. Rev.* 93, 1199-1204, 1954.

[22] G. Parravano, Thermoelectric behavior of nickel oxide, *J. Chem. Phys.* 23, 5-10, 1955.

[23] J. Bandara, H. Weerasinghe, Solid-state dye-sensitized solar cell with p-type NiO as a hole collector, *Solar Energy Mat. Solar Cells* 85, 385-390, 2005

[24] A. N. Emel'yanov, A Ceramic Pigment Based on a By-Product of Nickel Production, *Glass Ceramics* 57, 387-388, 2000.

[25] C. J. Brinker, G. W. Scheres, Sol-Gel Science the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, first edition. San Diego: Academic Press, 1990.

[26] Gelita <www.gelita.com.br>, sítio acessado em 16/03/2004.

[27] B. Chandra, R. Rustgi, Biodegradable polymers, *Progress Polym. Science* 23, 1273-1335, 1998.

[28] V. H. Segtnan, K. E. Kvaal, O. Rukke, R. B. Schüller, T. Isaksson. Rapid assessment of physico-chemical properties of gelatine using near infrared spectroscopy. *Food Hydrocolloids* 17, 585-592, 2003.

[29] D. Oakenfull, A. Scott, Gelatin gels in deuterium oxide, *Food Hydrocolloids* 17, 207-210, 2003.

[30] V. A. S. Vulcani, Matrizes de colágeno para a liberação de progesterona. Dissertação de mestrado, pós-graduação em bioengenharia, escola de engenharia, Instituto de Química de São Carlos, 2004.

- [31] G. Salem, W. Traub, Conformational implications of amino acid sequence regularities in collagen. *Febs Letters* 51, 94-99, 1975.
- [32] M. C. Gómez-Guillen, J. Turnay, M. D. Fernández-Díaz, N. Ulmo, M. A. Lizarbe, P. Montero, Structural and physical properties of gelatin extracted from different marine species: a comparative study. *Food Hydrocolloids* 16, 25-34, 2002.
- [33] M. G. Venugopal, J. A. M. Ramshaw, E. Braswel, D. Zhu, B. Brodsky, Electrostatic interactions in collagen-like triple-helical peptides, *Biochemistry* 33, 7948-7956, 1994.
- [34] W. Traub, P. P. Fietzek, Contribution of the $\alpha 2$ chain to the molecular stability of collagen. *Febs Letters* 68, 245-249, 1976.
- [35] J. A. Arnesen, A. Gildberg, Preparation and characterisation of gelatine from the skin of harp seal (*Phoca groenlandica*), *Bioresource technology* 82, 191-194, 2002.
- [36] B. D. Cullity, S. R. Stock, Elements of X-Ray Diffraction, 3rd edition. Prentice Hall, New Jersey, 2001.
- [37] L. V. Azároff, M. J. Buerger, The Powder Method in X-Ray Crystallography, McGraw-Hill, 1958.
- [38] N. Smith, The structure of thin films of metallic oxides and hydrates. *J. American Chem. Soc.* 58, 173-179, 1936.
- [39] H. E. Swanson, E. Tatge, Standard X-ray diffraction powder patterns, *J. Research National Bureau Standards (U.S.)* 46, 318-327, 1951.
- [40] H. M. Rietveld, Line profile of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystal.* 22, 151-152, 1967.
- [41] H. M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystal.* 2, 61-65, 1969.

- [42] G. Malmros, J. O. Thomas, Least-squares structure refinement based on profile analysis of powder film intensity data measured on an automatic microdensitometer. *J. App. Crystal.* 10, 7-11, 1977.
- [43] R. A. Young, P. E. Mackie, R. B. von Dreeble, Application of pattern-fitting structure-refinement method to x-ray powder diffractometer patterns, *J. Appl. Crystal.* 10, 262-269, 1977.
- [44] R. A. Young, R. A., The Rietveld Method, Oxford Science Publications, 1993.
- [45] C. P. Khattak, D. E. Cox, Profile analysis of x-ray powder diffractometer data - structural refinement of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3$, *J. Appl. Crystal.* 10, 405-411, 1977.
- [46] D. B. Wiles, R. A. Young, A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns. *J. Appl. Crystal.* 14, 149-151, 1981.
- [47] Hill, R.J., Howard, C.J., Quantitative phase-analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method. *J. Appl. Crystal.* 20, 467-474, 1987.
- [48] P. Riello, P. Canton, P. Fagherazzi, Quantitative phase analysis in semicrystalline materials using the Rietveld method. *J. Appl. Crystal.* 31, 78-82, 1998.
- [49] Rietveld Method, Disponível em: <<http://home.planet.nl/~rietv025/>>. Acesso em: 17/07/2003.
- [50] R. A. Young, A. C. Larson, C. O. Paiva-Santos, Program DBWS-9807A - Rietveld analysis of X-ray and neutrons powder diffraction patterns, User's Guide, 2000.
- [51] G. Caglioti, A. Paoletti, F.P. Ricci, Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nuclear Inst. Methods* 3, 223-228, 1958.
- [52] LaB_6 - Certificate of analysis standard reference material 660 - National Institute of Standards & Technology, 1989.

- [53] F. de Groot, X-ray Absorption of transition Metals Oxides. Doctoral Thesis, University of Nijmegen, 1991.
- [54] D. C. Koningsberger, X-Ray Absorption “Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES, John Wiley & Sons, New York.1988.
- [55] S. I. Zanbinsky, J. J. Rehr, A. Ankudinov, R. C. Albers, M. J. Eller, Multiple-scattering calculations of X-ray-absorption spectra. *Phys. Rev. B* 52, 2995-3009, 1995.
- [56] A. L. Ankudinov, C. Bouldin, J. J. Rehr, J. Sims, H. Hung, Parallel calculation of electron multiple scattering using Lanczos algorithms. *Phys. Rev. B* 65, 104107, 2002.
- [57] Y. Joly, X-ray absorption near-edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation, *Phys. Rev. B* 63, 125120, 2001.
- [58] A. Michelic, A. Kodre, XANES spectroscopy, 2002. Texto em formato pdf retirado do sítio <www.p-ng.si/~arcon/xas/xanes/xanes-theory.pdf> em 09/05/2005.
- [59] B. Ravel, Programa TkAtoms 3.0 beta10, 1999.
- [60] C. T. Meneses, W. H. Flores, A. P. S. Sotero, E. Tamura, F. Garcia, J. M. Sasaki, In situ system for X-ray absorption spectroscopy to investigate nanoparticles crystallization, *J. Synchrotron Rad.* 13, 468-470, 2006.
- [61] B. Pejova, T. Kocareva, M. Najdoski, I. Grozdanov, A solution growth route to nanocrystalline nickel oxide thin films, *Appl. Surf. Science* 165, 271-278, 2000.
- [62] J. G. D. Duque, M. A. Macêdo, N. O. Moreno, J. L. Lopez, H. D. Pfanes, Magnetic and structural properties of CoFe_2O_4 thin films synthesized via sol-gel process, *J. Mag. Mag. Mat.* 226, 1424-1425, 2001.
- [63] C. T. Meneses, W. H. Flores, J. M. Sasaki. Direct observation of the formation of nanoparticles by in situ time-resolved X-ray absorption spectroscopy. In press. *Chem.*

Mat. cm0926, 2007.

[64] W. W. M. Wendland, *Thermal Analysis*. 3ed. New York, John Wiley 1-86, 1986.

[65] A. Weibel, R. Bouchet, F. Boulc'h, P. Knauth, The big problem of small particles: A comparison of methods for determination of particle size in nanocrystalline anatase powders, *Chem. Mat* 17, 2378-2385, 2005.

[66] C. T. Meneses, W. H. Flores, J. M. Sasaki, Kinetics of formation of NiO nanoparticles by X-ray absorption spectroscopy. In press. *J. Electron Spect. Rel. Phen.*, 2007.

Apêndice 1

Neste apêndice mostraremos o forno e o aparato experimental desenvolvidos para estudar a cristalização e crescimento das nanopartículas NiO.

O forno e aparato experimental utilizado para os experimentos de absorção de raios-X *in situ* foi elaborado e desenvolvido pelo grupo do Laboratório de raios-X da UFC em conjunto com alguns membros do grupo de espectroscopia de raios-X (ERX) e do Grupo de projetos (GPE) do LNLS.

A idéia de construir o forno com banco de lâmpadas como fonte de aquecimento, foi devido baixo custo de produção, e possibilitar fazer rampas com diferentes taxas de aquecimento. Diferentemente dos fornos construídos com resistência, os fornos a base lâmpadas halógenas como fonte de calor proporciona altas taxas de aquecimento. O princípio de aquecimento deste forno é através da concisão de radiação pelas lâmpadas e a refletividade das chapas refletoras, concentrando a maior quantidade de calor na região central do forno. A Figura A.1a ilustra um desenho do forno construído, juntamente com os componentes utilizados para construção, na Fig. A.1b.

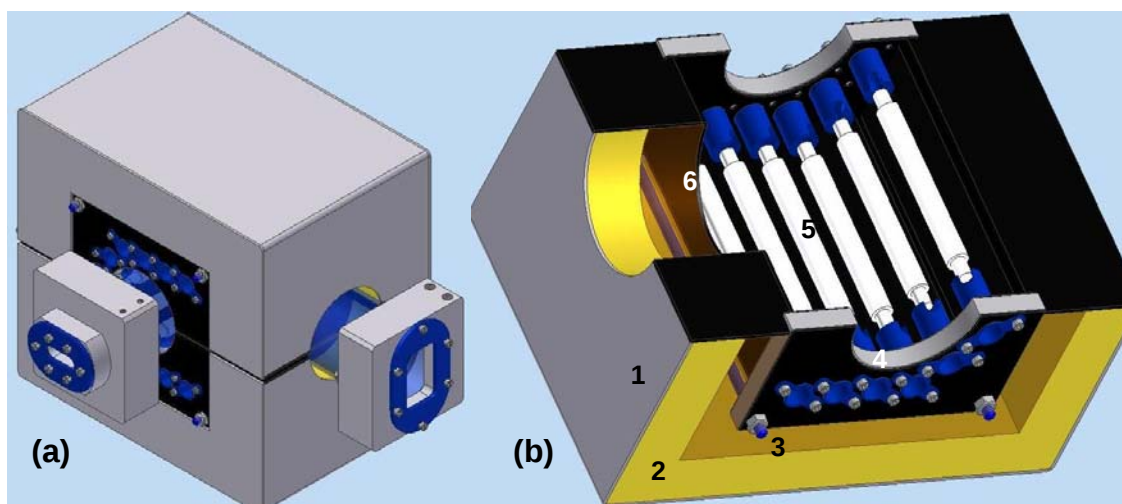


Figura A.1: Desenho projetado do forno usado nos experimentos de cinéticas (a) com os seus componentes (b). (1) Chapa de aço, (2) manta de vidro, (3) cerâmica de modelagem, (4) placa cerâmica, (5) lâmpadas halógenas e (6) chapa refletora.

O forno foi construído com manta de vidro para isolamento do meio interno com o ambiente, doze lâmpadas halógenas de 500W da marca Osram, cerâmica de modelagem com temperatura de fusão em 1250° C, chapas refletoras, chapa de aço para revestimento externo e um tubo de quartzo em forma de T. O forno foi desenvolvido com uma geometria, na qual possibilita a realização de medidas de absorção de raios-X tanto pelo modo de transmissão quanto por fluorescência, por isso o formato do tubo em T. O forno também desenvolvido para que as amostras possam ser submetidas a fluxo de gás ou vácuo como mostrado na Fig. A.2. A Fig. A.2 mostra um desenho com vista interna do forno e seus componentes. Ela mostra também dois outros componentes; suporte cerâmico e porta-amostra de molibdênio usados na medidas. Esses foram desenvolvidos, especialmente, para estudo das cinéticas das amostras deste trabalho. Os detalhes destes componentes e do aparato experimental usado nos experimentos estão mostrados na Fig. A.3.

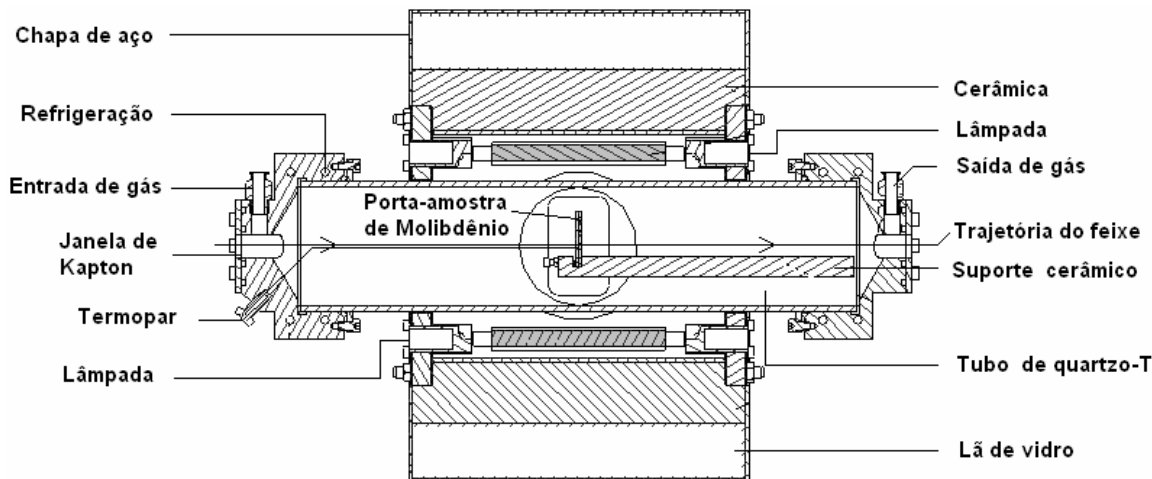


Figura A.2: Desenho projetado do forno (parte interna) usado nos experimentos de cinéticas.

A Fig. A.4 mostra resultados da primeira caracterização realizadas no forno. Para verificar o seu comportamento quando em funcionamento, ele foi inicialmente submetido a diferentes taxas de aquecimento (Fig. A.4a) e seguida a um temperatura elevada. Resultados mostram que o forno apresenta uma boa estabilidade tanto quando

submetidos em diferentes taxas de aquecimento quanto em regiões de temperaturas constantes, apresentando uma pequena flutuação de ± 1 .

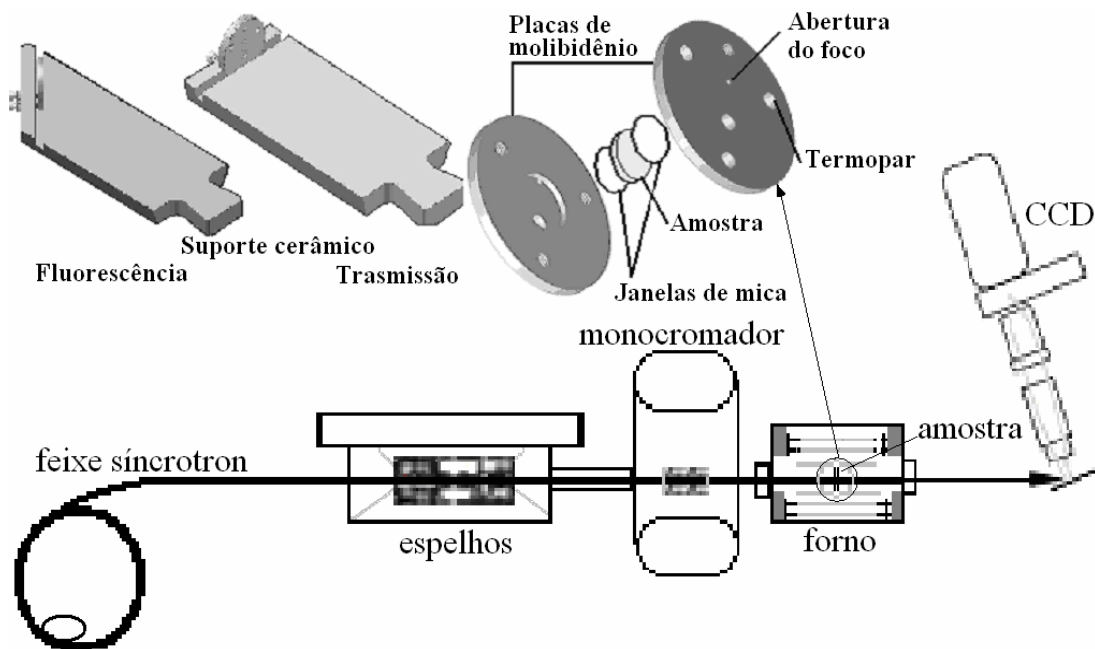


Figura A.3: Componentes e aparato experimental usado nos experimentos de XAS *in situ* [60].

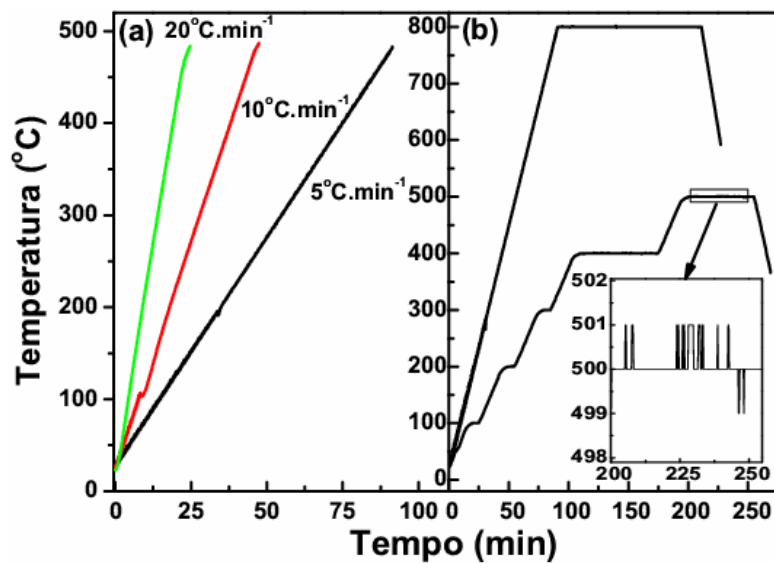


Figura A.4: Curvas de aquecimento obtidas através do forno usado nos experimentos.

Apêndice 2

A seguir serão mostradas as condições que foram usadas para reproduzir os resultados XANES do NiO através de simulação. Abaixo listamos os comandos do arquivo de entrada para realizar as simulações XANES na borda K do níquel de uma estrutura cúbica do óxido de níquel. Neste caso, está sendo apresentado somente as condições para um cluster até 4.177 Å de raio, no qual corresponde um cluster até a quarta camada. O programa utilizado foi o código Feff 8.

```
* This feff8 input file was generated by TkAtoms 3.0beta10
* Atoms written by and copyright (c) Bruce Ravel, 1998-2001
* _ _ * _ _ * _ _ * _ _ * _ _ * _ _ * _ _ * _ _ *
* total mu*x=1: 5.71 microns, unit edge step: 26.76 microns
* specific gravity = 6.807
* _ _ * _ _ * _ _ * _ _ * _ _ * _ _ * _ _ * _ _ *
* Normalization correction: 0.00053 ang^2
* _ _ * _ _ * _ _ * _ _ * _ _ * _ _ * _ _ * _ _ *
* The following crystallographic data was used:
* title ...
* space = F m -3 m
* a = 4.1770 b = 4.1770 c = 4.1770
* alpha = 90.0 beta = 90.0 gamma = 90.0
* core = Ni edge =K
* atoms
* ! elem x y z tag occ
* Ni 0.00000 0.00000 0.00000 1.00000
* O 0.50000 0.50000 0.50000 1.00000
*
```

TITLE ...

HOLE 1 1.0 * Ni K edge (8333.0 eV), second number is S_0^2

* mphase,mpath,mfeff,mchi

CONTROL 1 1 1 1

PRINT 1 0 0 3

RMAX 12.0

*CRITERIA curved plane

*DEBYE temp debye-temp

*NLEG 8

POTENTIALS

* ipot Z element

0 28 Ni

1 28 Ni

2 8 O

ATOMS * this list contains 33 atoms

* x	y	z	ipot	tag	distance
0.00000	0.00000	0.00000	0	Ni	0.00000
2.08850	0.00000	0.00000	2	O_1	2.08850
-2.08850	0.00000	0.00000	2	O_1	2.08850
0.00000	2.08850	0.00000	2	O_1	2.08850
0.00000	-2.08850	0.00000	2	O_1	2.08850
0.00000	0.00000	2.08850	2	O_1	2.08850
0.00000	0.00000	-2.08850	2	O_1	2.08850
2.08850	2.08850	0.00000	1	Ni_1	2.95359
-2.08850	2.08850	0.00000	1	Ni_1	2.95359
2.08850	-2.08850	0.00000	1	Ni_1	2.95359
-2.08850	-2.08850	0.00000	1	Ni_1	2.95359
2.08850	0.00000	2.08850	1	Ni_1	2.95359
-2.08850	0.00000	2.08850	1	Ni_1	2.95359
0.00000	2.08850	2.08850	1	Ni_1	2.95359
0.00000	-2.08850	2.08850	1	Ni_1	2.95359
2.08850	0.00000	-2.08850	1	Ni_1	2.95359
-2.08850	0.00000	-2.08850	1	Ni_1	2.95359
0.00000	2.08850	-2.08850	1	Ni_1	2.95359
0.00000	-2.08850	-2.08850	1	Ni_1	2.95359

2.08850	2.08850	2.08850	2	O_2	3.61739
-2.08850	2.08850	2.08850	2	O_2	3.61739
2.08850	-2.08850	2.08850	2	O_2	3.61739
-2.08850	-2.08850	2.08850	2	O_2	3.61739
2.08850	2.08850	-2.08850	2	O_2	3.61739
-2.08850	2.08850	-2.08850	2	O_2	3.61739
2.08850	-2.08850	-2.08850	2	O_2	3.61739
-2.08850	-2.08850	-2.08850	2	O_2	3.61739
4.17700	0.00000	0.00000	1	Ni_2	4.17700
-4.17700	0.00000	0.00000	1	Ni_2	4.17700
0.00000	4.17700	0.00000	1	Ni_2	4.17700
0.00000	-4.17700	0.00000	1	Ni_2	4.17700
0.00000	0.00000	4.17700	1	Ni_2	4.17700
0.00000	0.00000	-4.17700	1	Ni_2	4.17700

END

Apêndice 3

Os resultados de magnetização que aqui apresentaremos são resultados preliminares obtidos a partir do material precursor das nanopartículas de NiO pré-calciados a 300 °C durante uma hora.

A Figura A.5 mostra a susceptibilidade magnética em função da temperatura. Nesta Figura é observada a existência de duas fases distintas devido as diferenças entre o estágio 1 e 2. Provavelmente, o estágio 1 corresponde a fase do Ni(OH)₂ com possíveis nanopartículas de NiO bem pequenas e o estágio 2 a fase do NiO, indicando transição em aproximadamente 420 °C.

Evidenciando tal resultado foi realizada a medida em função do campo magnético para confirmar as mudanças do estado ferromagnético. Mas como o Ni(OH)₂ é antiferromagnético, provavelmente a contribuição da resposta ferromagnética mostrada na Fig. A.6 está relacionada a pequenas partículas de NiO. Quando o material é resubmetido o aquecimento as partículas crescem e transita seu comportamento quase ferromagnético para antiferromagnético.

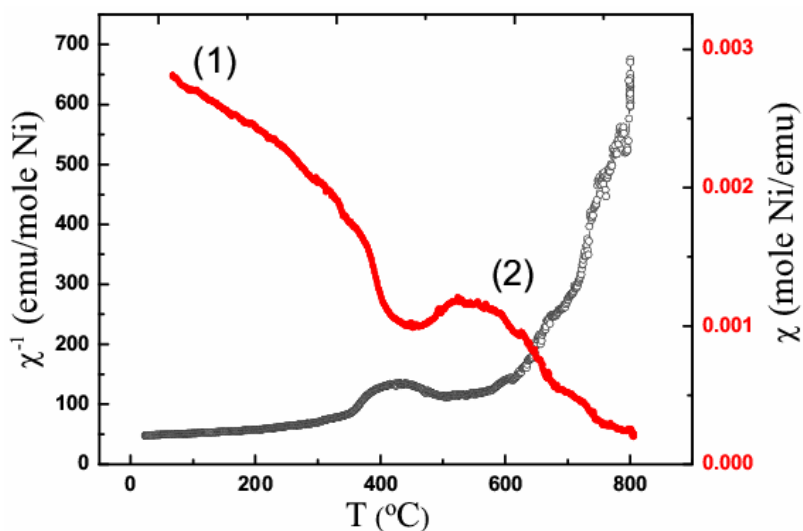


Figura A.5: Curvas de susceptibilidade em função da temperatura para amostra preparadas com NaOH com pré-tratamento térmico a 300° C por uma hora.

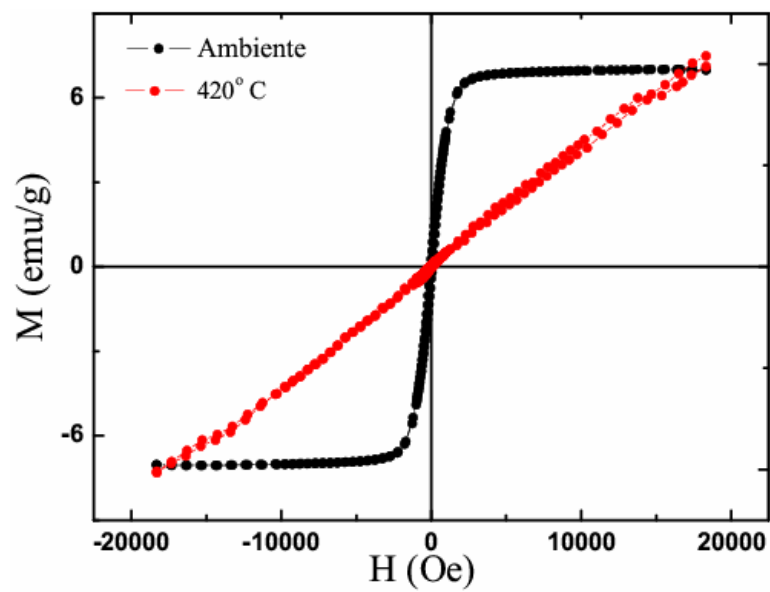


Figura A.6: Curvas de histereses magnéticas para amostra preparadas com NaOH com pré-tratamento térmico em 300° C por uma hora.

Apêndice 4

A seguir serão apresentados resultados de difração de raios-X de duas séries de amostras onde foram variadas as temperaturas de calcinação, para uma taxa fixa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, tempo de calcinação de uma hora (série A) e duas horas (série B). Essas amostras foram obtidas pela calcinação da resina, produto da secagem da solução, preparadas com 0,5 g de $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 1,25 g de gelatina royal, a 80°C durante 36 horas. Esses demonstraram que é possível obter nanopartículas de NiO a partir de uma gelatina comercial.

As Figuras A.7 e A.8 mostram os padrões de DRX das amostras da série A e B. Nestes resultados é evidenciado a formação do óxido de níquel juntamente com uma pequena quantidade de níquel metálico evidenciado pelo pico mais intenso que se encontra em $2\theta=44,6^{\circ}$.

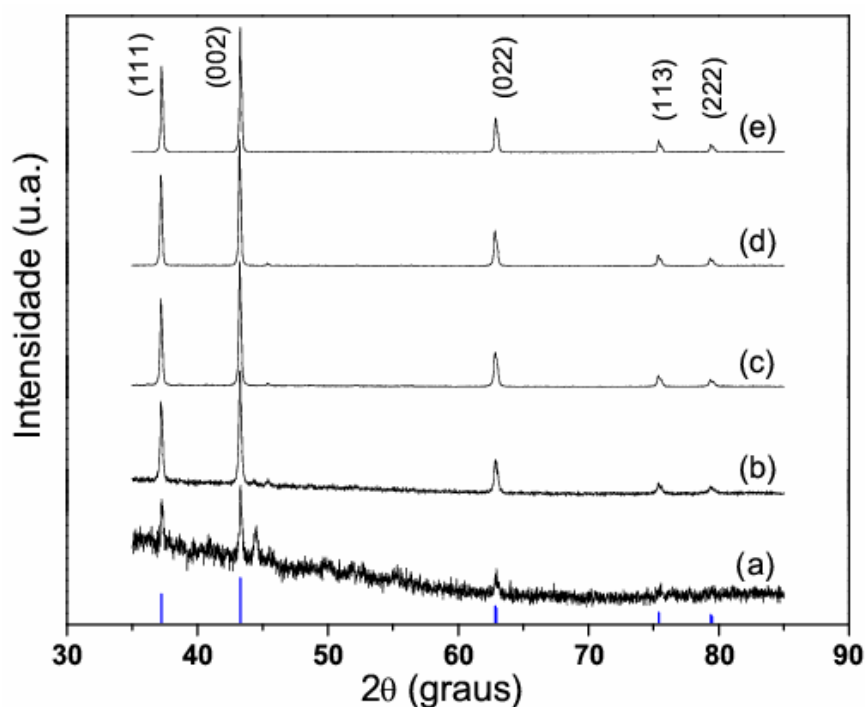


Figura A.7: Padrões de difração de raios-X das amostras obtidas da série 1, (a) 400°C , (b) 450°C , (c) 500°C , (d) 600°C , (e) 650°C .

Do refinamento foram extraídas as concentrações das fases e a largura meia altura do pico. Este último foi usado para calcular o tamanho das partículas e a microdeformação usando a equação de Scherrer e o gráfico de Williamson-Hall. Esses valores estão mostrados na Tabela A.1 e A.2.

Tabela A.1: Tamanho e microdeformação da partícula das amostras da série A.

Tamanho da partícula (nm)								
	Família de planos cristalográficos					Scherrer	WH	
Temperatura (°C)	{111}	{002}	{022}	{113}	{222}	Médio	Médio	<i>Strain</i>
400	99(6)	76(3)	33(2)	24(1)	22(1)	50(15)	-	0.179
450	65(3)	64(3)	43(3)	30(2)	27(2)	46(8)	72(3)	0.059
500	78(3)	79(3)	43(2)	27(2)	23(1)	50(12)	131(2)	0.115
600	95(4)	96(4)	52(3)	32(2)	28(2)	61(15)	108(2)	0.081
650	117(4)	109(4)	58(4)	38(3)	33(2)	71(18)	98(3)	0.056

Resultados de tamanhos médio da partícula, calculados pela equação de Scherrer, das amostras da série A mostra um aumento no tamanho da partícula com a temperatura de calcinação. O mesmo não é verificado quando se utiliza o gráfico de Williamson-Hall que por sua vez pode estar relacionado com a não uniformidade da partícula como são notadas as discrepâncias nos valores da microdeformação. Ressaltando que o método de Williamson-Hall é adequado para partículas dispersas e com tamanhos uniformes.

A Figura A.8 mostra os padrões de difração de raios-X das amostras da série B. Nesta figura é possível verificar a redução expressiva do material orgânico e da fase do níquel metálico, principalmente da amostra preparada em 400° C quando comparamos com o resultado da série A (Fig.A.7). Nas amostras desta série foi observados também o aumento no tamanho médio da partícula (calculado pela relação de WH e a equação de Scherrer) com o aumento da temperatura de calcinação, como mostra a Tabela A.2, exceto para a amostra calcinada em 600° C. Esta série indica que o tamanho das partículas não se mantém com uma uniformidade nas temperaturas de calcinação.

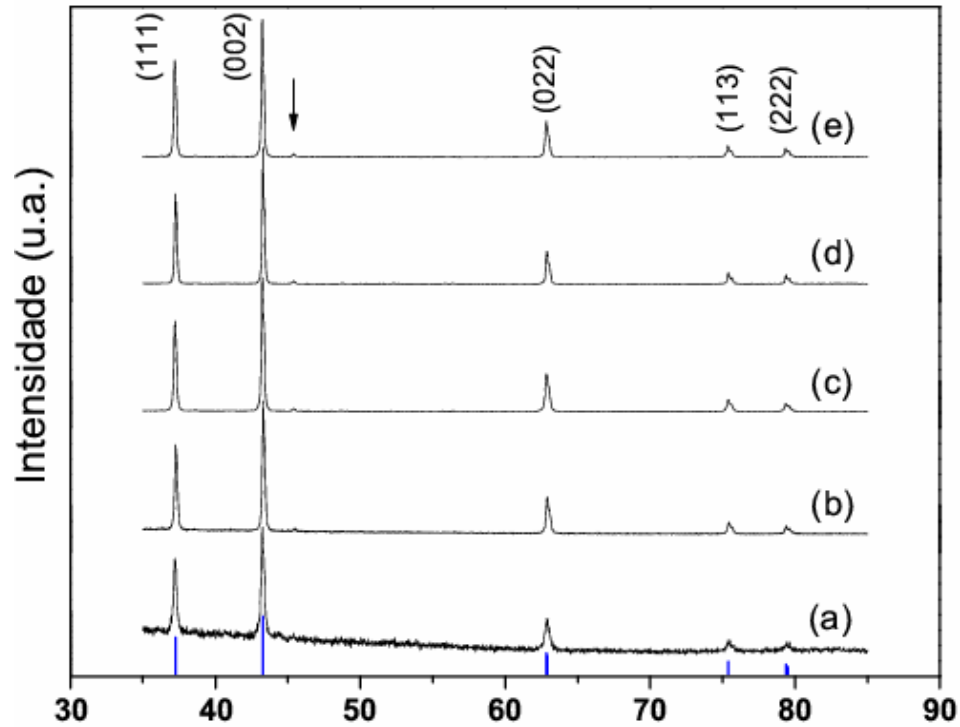


Figura A.8: Padrões de difração de raios-X das amostras obtidas da série B. (a) 400° C, (b) 450°, (c) 500° C, (d) 550° C, (e) 600° C. A seta indica ao plano {111} do Ni metálico.

Tabela A.2: Tamanho e microdeformação da partícula das amostras da série B.

Temperatura (°C)	Tamanho da partícula (nm)							
	Família de planos cristalográficos					Scherrer	WH	
	{111}	{002}	{022}	{113}	{222}	Médio	Médio	Strain(%)
400	48(2)	46(2)	31(2)	23(1)	20(1)	34(6)	67(3)	0.092
450	80(3)	86(4)	51(3)	32(2)	27(2)	55(12)	93(3)	0.075
500	75(3)	75(3)	43(3)	27(2)	24(1)	49(11)	112(2)	0.104
550	164(4)	167(5)	63(4)	37(3)	32(2)	93(30)	113(2)	0.077
600	87(3)	89(4)	49(3)	30(2)	26(2)	56(13)	113(4)	0.092

Publicações no período do doutorado

Trabalhos referentes à tese

1 A. O. G. Maia, **C. T. Menezes**, A. S. Menezes, W. H. Flores, D. M. A. Melo, J. M. Sasaki, Synthesis and X-ray structural characterization of NiO nanoparticles obtained through gelatin. *J. Non-Cryst. Sol.* 352, 3729-3733, 2006.

2 **C. T. Menezes**, W. H. Flores, A. P. S. Sotero, E. Tamura, F. Garcia, J. M. Sasaki, In situ system for X-ray absorption spectroscopy to investigate nanoparticles crystallization, *J. Synchrotron Rad.* 13, 468-470, 2006.

3 **C. T. Menezes**, W. H. Flores, F. Garcia, J. M. Sasaki, A simple route to synthesis NiO nanoparticles of high quality. In press. *J. Nanoparticle Res.*, doi:10.1007/S11051-006-9109-2, 2006.

4 **C. T. Menezes**, W. H. Flores, J. M. Sasaki, Direct observation of the formation of nanoparticles by in situ time-resolved X-ray absorption spectroscopy. In Press. *Chem. Mat.*, doi: 10.1021/cm0621996, 2007.

5 **C. T. Menezes**, W. H. Flores, J. M. Sasaki, Kinetics of formation of NiO nanoparticles by X-ray absorption spectroscopy. In Press. *J. Electron Spec. Related Phen.*, doi:10.1016/j.elspec.2007.01.002, 2007.

Outros Trabalhos

6 **C. T. Menezes**, J. C. A. Menezes, E. A. Souza Junior, M. A. Macêdo, Production and electrochemical properties of LiMn_2O_4 thin films via a proteic sol-gel process. *J. Met. Nanocryst. Mat.* 20-21, 242-246, 2004.

7 C. A. Guarany, R. N. Reis, E. B. Araújo, **C. T. Menezes**, A. G. Souza Filho, J. M. Sasaki, J. Mendes Filho, Preparation of pyrochlore-free PMN by an alternating chemical method. *Ferroelectrics* 334, 147-155, 2006.

8 E. B. Araújo, R. N. Reis, C. A. Guarany, **C. T. Meneses**, J. M. Sasaki, A. G. Souza Filho, J. Mendes Filho, Synthesis of slightly <111>-oriented $0.65\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.35PbTiO_3 . *Aceito. Mat. Chem. Phys.*, 2006.

9 E. A. Souza Júnior, J. G. S. Duque, L. Kubota, **C. T. Meneses**, Synthesis and characterization of NiO and NiFe_2O_4 nanoparticles obtained by a sucrose-based route. In press. *J. Phys. Chem. Solids*, doi:10.1016/j.jpcs.2007.01.051, 2007.

10 **C. T. Meneses**, F. C. Vicentim, J. M. Sasaki, M. A. Macêdo, Influence of Li on the K-edge of O and $\text{L}_{2,3}$ of the Mn XANES in $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ thin films. In press. *J. Electron Spec. Related Phen.*, doi:10.1016/j.elspec.2007.01.003, 2007.