



Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN

Faculdade de Ciências Exatas e Naturais – FANAT

Departamento de Física

Programa de Pós-Graduação em Física

Rômulo Augusto de Oliveira Pinto

**Influência da Temperatura nas Propriedades
Estruturais e Magnéticas de Nanopartículas Ni-NiO**

Mossoró-RN

2019

Rômulo Augusto de Oliveira Pinto

**Influência da Temperatura nas Propriedades Estruturais e
Magnéticas de Nanopartículas Ni-NiO**

Dissertação apresentada ao programa
de Pós-graduação em Física como parte
dos requisitos para obtenção do título
de MESTRE EM FÍSICA

Orientador: Prof. Dr. José Alzamir Pereira da Costa

Coorientador: Dr. Rodolfo Bezerra da Silva

Mossoró-RN

2019

© Todos os direitos estão reservados a Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do(a) autor(a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu(a) respectivo(a) autor(a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

Catálogo da Publicação na Fonte.
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.

P659i Pinto, Rômulo Augusto de Oliveira
Influência da Temperatura nas Propriedades
Estruturais e Magnéticas de Nanopartículas Ni-NiO.. /
Rômulo Augusto de Oliveira Pinto. - Mossoró, 2019.
72p.

Orientador(a): Prof. Dr. José Alzamir Pereira da Costa.
Coorientador(a): Prof. Dr. Rodolfo Bezerra da Silva.
Dissertação (Mestrado em Programa de Pós-
Graduação em Física). Universidade do Estado do Rio
Grande do Norte.

1. Programa de Pós-Graduação em Física. I. da Costa,
José Alzamir Pereira. II. Universidade do Estado do Rio
Grande do Norte. III. Título.

Rômulo Augusto de Oliveira Pinto

**Influência da Temperatura nas Propriedades Estruturais e
Magnéticas de Nanopartículas Ni-NiO**

Dissertação apresentada ao programa
de Pós-graduação em Física como parte
dos requisitos para obtenção do título
de MESTRE EM FÍSICA

Aprovada em
Banca Examinadora

Prof. Dr. José Alzamir Pereira da Costa
Orientador
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte

Prof. Dr. Márcio Assolim Corrêa
Examinador externo
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Prof. Dr. Vamberto Dias de Melo
Examinador interno
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte

Dedico esse trabalho a minha avó materna Francisca Nunes de Oliveira (*in memoriam*) por todo o apoio durante a graduação e mestrado. Mas principalmente por nos ensinar que a forma mais eficaz de mudarmos a nossa realidade é através da educação.

“Uma mente necessita de livros da mesma forma que uma espada necessita de uma pedra de amolar, se quisermos que se mantenha afiada.”

(George R.R. Martin)

Agradecimentos

Antes de tudo, agradeço a Deus. Embora não seja possível explicar a sua existência, é algo que me dá conforto e paz nas horas mais difíceis.

Aos meus pais e irmãos. Por todo o apoio devotado para que eu, mesmo morando em outra cidade, não precisasse dividir meu tempo entre trabalho e estudo. Diante de todas as dificuldades que passamos ter o constante companheirismo de vocês é fundamental.

A minha namorada Sara Moura por nunca deixar de acreditar na minha capacidade, até nas vezes em que eu mesmo não acreditei.

As minhas Tias Leovania, Claudiana e Ceição que em muitos momentos atuaram como verdadeiras mães. Sempre dando o apoio necessário.

Ao meu orientador José Alzamir Pereira da Costa por todos os ensinamentos que não se limitam somente a vida acadêmica. Desde a graduação ele tem sido um orientador para a vida. Ao meu co-orientador Rodolfo Bezerra da Silva que desempenho um papel fundamental durante todos os trabalhos que fiz. Desde a graduação até hoje.

Aos amigos que estiveram juntos em todas as batalhas que travadas e estão sempre por perto nos bons e maus momentos. Agradeço de coração a Wesley Paiva e Adivan Júnior, que são remanescentes da minha turma de 2011, Vandeilma Silva, Marcos Santos, Maxsuel Fernandes, Carlos Henrique e Thaisa Grazielly e Bruno Wesley.

Ao Laboratório de Análises Magnéticas e Ópticas - LAMOp. De forma especial ao meu amigo Ernani Dias por todo apoio durante as sínteses.

A CAPES e o CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo

Investigamos as propriedades estruturais, morfológicas, químicas e magnéticas dos nanocompósitos Ni-NiO sintetizados por duas rotas distintas, sol-gel e coprecipitação, seguidas de calcinação. Ao considerar várias técnicas, mostramos que os nanocompósitos resultantes, bem como suas propriedades, são fortemente dependentes do método de síntese e da temperatura de calcinação. Assim, exploramos a possibilidade de adaptar as propriedades físicas do nanocompósito, modificando os parâmetros de produção. Os resultados colocam as rotas empregadas como candidatas simples e de baixo custo à produção de nanocompósitos Ni-NiO, especialmente óxido de níquel.

Palavras-chave: Óxido de Níquel; Nanocompósito; Sol-Gel Coprecipitação; Calcinação; Propriedades Magnéticas

Abstract

We investigate the structural, morphological, chemical, and magnetic properties of Ni-NiO nanocomposites synthesized through two distinct routes, sol-gel and coprecipitation, followed by calcination. By considering several techniques we show that the resulting nanocomposites, as well as their properties, are strongly dependent on both, synthesis method and calcination temperature. Hence, we explore the possibility of tailoring the physical properties of the nanocomposite by modifying production parameters. The results place the employed routes as a simple, low-cost candidate to the production of Ni-NiO nanocomposites, especially nickel oxide.

Keywords: Nickel oxides; Nanocomposites; Sol-gel; Coprecipitation; Calcination; Magnetic properties

Lista de Figuras

1.1	<i>Domínios magnéticos de um material Ferromagnético</i>	23
1.2	<i>Curva de Bethe-Slater</i>	25
1.3	<i>Domínios magnéticos de um material com ordenamento do tipo antiferromagnético</i>	26
1.4	<i>Esquematização da relação entre temperatura T e suscetibilidade χ para um material antiferromagnético [5]</i>	26
1.5	<i>Arranjo antiferromagnético das sub-redes A e B [5]</i>	27
1.6	<i>Esquematização do Cristal de NiO</i>	28
1.7	<i>Gráfico da Magnetização de um material em função do campo magnético aplicado</i>	30
2.1	<i>Esquematização ilustrada da transição sol-gel</i>	33
2.2	<i>Representação esquemática da síntese por co-precipitação</i>	35
2.3	<i>Síntese por coprecipitação</i>	35
2.4	<i>Classificação das análises térmicas</i>	36
2.5	<i>Esquematização do equipamento de medidas Termogravimétricas [13]</i>	37
2.6	<i>Equipamento utilizado para a obtenção das curvas de TG</i>	38
2.7	<i>Esquematização do espalhamento de raios X em uma rede cristalina</i>	39
2.8	<i>Difratômetro Rigaku MINIFLEX II - LAMOp UERN</i>	40
2.9	<i>Padrões de difração obtidos por análise TEM [1]</i>	42
2.10	<i>Representação esquemática dos seis tipos de isotermas de adsorção [15]</i>	43
2.11	<i>Espectro Raman identificando as linhas Stokes e anti-Stokes [18]</i>	46

2.12	<i>PPMS do Laboratório de Altos Campos de Baixas Temperaturas da UFRN.</i>	47
3.1	<i>Curvas TG e DTG para a amostra de NiO sintetizadas por Sol-Gel (cima) e Coprecipitação (baixo).</i>	49
3.2	<i>Padrões de difração de raios X para os nanocompósitos sintetizados por um sol-gel e calcinados nas temperaturas de 450, 550, 650 e 750° C</i>	50
3.3	<i>Padrões de difração de raios X para os nanocompósitos sintetizados por via co-precipitação e calcinados nas temperaturas de 350, 450, 550 e 650° C</i>	51
3.4	<i>Parâmetros experimentais obtidos para os nanocompósitos sintetizados pelos métodos sol-gel e coprecipitação e seguidos de calcinação em diferentes temperaturas</i>	52
3.5	<i>Resultados da microscopia eletrônica de transmissão para o nanocompósito Ni-NiO preparado por sol-gel e calcinado a 450 ° C.</i>	53
3.6	<i>Padrão de difração de área de elétrons, onde a difração com espaçamentos interplanares d_{hkl} correspondendo aos planos (111), (200) e (220) de NiO ou Ni, bem como aos planos (311) e (222) de NiO são observados.</i>	54
3.7	<i>Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.</i>	55
3.8	<i>Imagem de microscopia eletrônica de transmissão com um aglomerado de nanopartículas de NiO produzidas por co-precipitação.</i>	56
3.9	<i>Padrão de difração de área eletrônica selecionada, onde é possível identificar os espaçamentos interplanares d_{hkl} correspondentes aos planos (111), (200), (220) e (311) de NiO.</i>	57
3.10	<i>Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução</i>	58
3.11	<i>Adsorção-dessorção de N₂ para os nanocompósitos produzidos por sol-gel e calcinados a 450, 550, 650 e 750° C</i>	59
3.12	<i>Adsorção-dessorção de N₂ para os nanocompósitos produzidos por co-precipitação e a 350, 450, 550 e 650° C</i>	60

3.13	<i>Espectros de infravermelho de transformação de Fourier para os nanocompósitos sintetizados por sol-gel (esquerda). Um padrão gráfico semelhante para os nanocompósitos preparados por co-precipitação(direita)</i>	61
3.14	<i>Espectros Raman dos nanocompósitos produzidos por sol-gel (cima). Comportamento semelhante é encontrado para as amostras produzidas por co-precipitação(baixo).</i>	62
3.15	<i>Curvas de magnetização para os nanocompósitos sintetizados por sol-gel e calcinados nas temperaturas de 450, 550, 650 e 750 ° C. No inset é mostrada a vista detalhada da curva de magnetização para o SG-750.. . .</i>	63
3.16	<i>Gráfico semelhante para os nanocompósitos produzidos por coprecipitação e calcinados nas temperaturas de 350, 450, 550 e 350° C.</i>	65

Lista de Símbolos

μ : momento magnético do elétron

e : carga do elétron

m_e : massa do elétron

h : constante de Plank

μ_0 : Permeabilidade magnética do vácuo

χ : suscetibilidade

E_{ex} : energia de troca entre dois átomos

J_{ex} : integral de troca

r_a : raio do átomo

r_{3d} : raio da camada 3d de elétrons

T_N : temperatura de Néel

T_C : temperatura de Curie

M_r : magnetização remanente

M_s : magnetização de Saturação

H_C : campo coercivo

λ : comprimento de onda

θ : ângulo em relação a normal do plano cristalino

θ_b : ângulo de Bragg

β : largura do pico de difração

Sumário

Introdução	16
1 Revisão na Literatura	19
1.1 Propriedades magnéticas dos materiais	19
1.1.1 Paramagnetismo	21
1.1.2 Ferromagnetismo	22
1.1.3 Antiferromagnetismo	25
1.2 Óxido de Níquel (NiO)	28
1.3 Processos de Magnetização	29
2 Procedimentos Experimentais	31
2.1 Métodos de Síntese	31
2.1.1 Método Sol-Gel	32
2.1.2 Co-precipitação	33
2.2 Caracterização estrutural	36
2.2.1 Análise térmica - Termogravimetria TG	36
2.2.2 Difração de Raios X	39
2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão - TEM	42
2.4 Adsorção e Dessorção de N ₂	43
2.5 Espectroscopia de Infravermelho - FTIR	44
2.6 Espectroscopia Raman	45
2.7 Caracterização Magnética	46

2.7.1	Sistema de Medidas de Propriedades Físicas - PPMS	46
3	Resultados e Discussões	48
3.1	Termogravimetria	48
3.2	Difratometria de Raios-X - DRX	49
3.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão	53
3.4	Adsorção e dessorção de N_2	58
3.5	Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	60
3.6	Espectroscopia Raman	61
3.7	Caracterização Magnética	62
	Conclusões e Perspectivas	66
	Referências Bibliográficas	67
A	Trabalhos Publicados	71

Introdução

As nanopartículas desempenham um papel importante em muitos campos industriais e de engenharia, estando presentes, por exemplo, em vários dispositivos eletrônicos, catalisadores, supercapacitores, cerâmica e aplicações biológicas. Essa versatilidade decorre principalmente de suas propriedades exclusivas, que são completamente distintas daquelas encontradas em materiais "bulk". Como consequência, as tecnologias que lidam com a preparação, o processamento, a aplicação e a caracterização das nanopartículas tornaram-se fundamentais para aplicações atuais e futuras. Um dos principais focos de estudos na área de nanopartículas reside na produção de sistemas com controle de tamanho muito preciso. Além disso, o completo entendimento de suas propriedades, especialmente quando associado à sua forma e constituição, desafiou muitos pesquisadores a esclarecer os diferentes aspectos do comportamento desses sistemas com dimensões reduzidas.

As propriedades magnéticas das nanopartículas é um campo emocionante, ainda em evolução. Apesar das numerosas questões a serem elucidadas, uma das verdades inquestionáveis por quem trabalha com partículas magnéticas é que, abaixo de um volume crítico, elas se comportam como um sistema de domínio único. Além disso, também é bem aceito que em temperaturas abaixo da temperatura de bloqueio T_B , as barreiras energéticas podem conjugar os momentos magnéticos em estados metaestáveis, permitindo o aparecimento de laços de histerese. Por outro lado, acima da T_B , a energia térmica $K_B T$ é alta o suficiente para induzir o comportamento superparamagnético no sistema. Esses recursos, embora bem compreendidos, abrem caminhos diferentes a serem percorridos nas investigações.

As nanopartículas de óxido de níquel (NiO) correspondem a um dos sistemas mais estudados em escala nanométrica nos últimos anos. Embora um caráter antiferromagnético seja encontrado no NiO "bulk", o comportamento ferromagnético e o efeito de polarização de troca são frequentemente verificados em partículas adequadamente preparadas com diâmetros da ordem de algumas Angstroms. Especificamente, esse comportamento incomum das nanopartículas é interpretado como uma consequência de uma estrutura núcleo-casca, na qual o Níquel (Ni) é revestido com NiO. Sabe-se que o Ni é um material ferromagnético com temperatura Curie 627K, enquanto o NiO é um antiferromagneto com temperatura Néel de 523K.

A estrutura cristalina de Ni e NiO é fcc, e os caracteres magnéticos provêm de sua configuração eletrônica dos átomos de Ni: $[Ar]3d^84s^2$ ou $[Ar]3d^94s^1$, respectivamente. Além disso, a ordem magnética do NiO é o resultado do alinhamento ferromagnético do momento magnético dos íons Ni paralelo à direção [112] no conjunto de (111) planos, com os momentos magnéticos dos planos adjacentes alinhados antiparalelamente, caracterizando uma ordem antiferromagnética.

Da perspectiva experimental, essas nanopartículas podem ser sintetizadas por vários métodos químicos, incluindo sol-gel, co-precipitação, combustão e redução química. Os efeitos das diferentes rotas de síntese sobre o tamanho das partículas e uma ampla diversidade de propriedades magnéticas dos nanocompósitos NiO e Ni-NiO foram relatados em vários estudos recentes, revelando que a composição das fases e a morfologia das partículas são chaves fundamentais para o ajuste das propriedades magnéticas.

Especificamente, as amostras produzidas por sol-gel e coprecipitação geralmente consistem em aglomerados de partículas de NiO, bem como em partículas de Ni-NiO com estrutura núcleo-casca, colocando sistemas como NiO e Ni-NiO como objeto de estudo para investigar uma ampla variedade de propriedades físicas e promover candidatos para aplicações = que combinem propriedades intrínsecas de cada fase.

Neste trabalho, relatamos uma investigação experimental sistemática das propriedades estruturais, morfológicas, químicas e magnéticas dos nanocompósitos Ni-NiO. As

amostras são sintetizadas através de duas rotas distintas, sol-gel e co-precipitação, seguidas de calcinação em diferentes temperaturas. Especificamente, abordamos os efeitos do método de síntese e da temperatura de calcinação na formação de nanopartículas de Ni-NiO e exploramos a possibilidade de adaptar as propriedades físicas dos nanocompósitos modificando os parâmetros de produção. Os resultados colocam as rotas empregadas como candidatas simples e de baixo custo à produção de nanocompósitos Ni-NiO, especialmente NiO.

Capítulo 1

Revisão na Literatura

Neste capítulo será feita uma abordagem a respeito dos assuntos estudados no decorrer do desenvolvimento desse trabalho. Começaremos com uma introdução sobre algumas das propriedades magnéticas dos materiais. O Níquel (Ni) apresenta um ordenamento Ferromagnético enquanto que o Óxido de Níquel (NiO) tem um ordenamento Antiferromagnético, por esse motivo será dada uma ênfase a esses dois sistemas, uma vez que, em algumas amostras, foi possível identificar a coexistência das duas fases Ni e NiO. Faremos também uma breve explanação sobre o ordenamento Paramagnético, pois os dois sistemas em determinada temperatura assumem uma fase paramagnética.

1.1 Propriedades magnéticas dos materiais

As propriedades magnéticas de uma substância podem ser identificadas através de métodos apropriados e pode-se classifica-las em 5 grandes classes, as quais são: diamagnética, paramagnética, ferromagnética, ferrimagnética e antiferromagnética. Contudo, as propriedades magnéticas surgem dos elétrons do átomo, que têm um momento magnético devido o seu movimento orbital e de seu spin. O núcleo também tem um momento magnético, mas os prótons e nêutrons tendem a formar momentos angulares opostos resultando em um momento magnético total nulo para um número par de prótons e nêutrons ou um

momento magnético resultante, que é insignificante em relação aos dos elétrons, quando existe um número ímpar de prótons e nêutrons. Dessa forma o momento magnético nuclear não chega a afetar as propriedades magnéticas como um todo. O movimento de um elétron ao redor do núcleo pode ser facilmente comparada com o de uma corrente em um fio com ausência de resistência; ambos são equivalentes a uma circulação de carga [2]. O momento magnético de um elétron pode ser calculado por:

$$\mu = (\text{areadoloop})(\text{corrente}) \quad (1.1)$$

Dessa forma temos que conhecer o tamanho, a forma da órbita e a velocidade do elétron. Em sua teoria original, Bohr descreve um elétron com uma velocidade v e uma órbita circular de raio r [2]. A carga do elétron (e) é medida em coulombs e a corrente ou a carga que passa por um determinado ponto por unidade de tempo é $\frac{ev}{2\pi r}$. Portanto

$$\mu_{orbital} = \pi r^2 \left(\frac{ev}{2\pi r} \right) \quad (1.2)$$

Um postulado adicional a teoria foi que o momento angular do elétron deve ser um múltiplo inteiro de $\frac{h}{2\pi}$, onde h é a constante de Plank [2]. Assim sendo,

$$m_e v r = n \left(\frac{h}{2\pi} \right) \quad (1.3)$$

onde m_e é a massa do elétron. Combinando as equações (1.2) e (1.3), temos:

$$\mu_{orbital} = \frac{eh}{4\pi m_e} \quad (1.4)$$

para o momento magnético magnético do elétron na primeira órbita ($n = 1$) de Bohr.

O spin é uma propriedade intrínseca de elétrons em todos os estados da matéria e em todas as temperaturas. Os átomos contém elétrons que giram torno do seu próprio eixo e se movimentam em sua órbita, sendo assim associado a essas rotações são definidas quantidades de momentos magnético e angular. O momento magnético associado a cada

tipo de movimento é uma quantidade vetorial e ela é paralela ao eixo de rotação e normal ao plano da órbita, respectivamente [2]. O momento magnético do átomo é a soma vetorial de todos os momentos eletrônicos, e surgem duas possibilidades:

1. Os momentos magnéticos de todos os elétrons estão orientados de forma a se cancelarem uns aos outros e o átomo não apresenta um momento magnético resultante. Esse tipo de configuração é conhecida como diamagnetismo [2]. Esse tipo de ordenamento magnético não será abordado nesse trabalho, uma vez que não é relevante para o material estudado.

2. O cancelamento dos momentos eletrônicos é apenas parcial, de maneira que existe um momento magnético resultante que torna o átomo magnético. As substâncias que são formadas por átomos desse tipo são caracterizadas por ordenamentos magnéticos do tipo Paramagnético, Ferromagnético, Antiferromagnético ou Ferrimagnético [2].

A seguir, exemplificaremos algumas das principais classificações dos materiais magnéticos.

1.1.1 Paramagnetismo

O material paramagnético apresenta uma susceptibilidade positiva, de modo que ao se aplicar um campo magnético na amostra do material, os spins se alinharão paralelamente ao campo magnético aplicado que a causou. A susceptibilidade magnética por unidade de volume no S.I é definida por [3]:

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{H} \quad (1.5)$$

onde H é a intensidade do campo magnético, M é a magnetização e μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo. Os momentos magnéticos dos átomos, devido a elétrons desemparelhados e sem um campo magnético aplicado, apontam em direções aleatórias em cada domínio porque os momentos magnéticos em átomos vizinhos interagem de maneira muito fraca com os outros que podem ser assumidos como independentes. Isso faz com que a magnetização resultante do material como um todo seja nula devido a essas

direções aleatórias. A aplicação de um campo magnético alinha-os de maneira que haja uma magnetização induzida de acordo com a intensidade do campo magnético aplicado [2].

As primeiras medidas de suscetibilidade de um grande número de substâncias em uma ampla faixa de temperatura foram feitas por Pierre Curie e relatadas em 1895. Ele observou que, para materiais diamagnéticos, a suscetibilidade de massa χ_m não dependia da temperatura, porém para materiais paramagnéticos χ_m variava de maneira inversamente proporcional a temperatura.

$$\chi_m = \frac{C}{T} \quad (1.6)$$

Essa relação recebeu o nome de Lei de Curie. e C é a constante de Curie. Mais tarde foi demonstrado que a lei de Curie é, na verdade, um caso especial de uma lei mais geral.

$$\chi_m = \frac{C}{(T - \theta)} \quad (1.7)$$

Chamada lei de Curie-Weiss. Onde θ é uma constante com dimensões de temperatura, para qualquer substância, e igual a zero para substâncias que obedecem a Lei de Curie [2].

1.1.2 Ferromagnetismo

O ferromagnetismo é caracterizado pelo acoplamento paralelo dos momentos magnéticos atômicos. Por esse motivo, o material ferromagnético apresenta uma magnetização espontânea, isto é, existe uma magnetização resultante mesmo sem a presença de um campo magnético [4]. Dentre os principais elementos que exibem o ferromagnetismo estão o Ferro, Níquel, Cobalto e as ligas formadas entre esses elementos.

Mas apesar da propriedade da magnetização espontânea, uma amostra de material ferromagnético pode não exibir momento magnético quando o campo aplicado é zero. Para

explicar isso, Weiss teorizou que uma amostra ferromagnética que não apresenta magnetização é dividida em várias pequenas regiões que são chamadas de Domínios Magnéticos e cada um desses domínios tem sua magnetização específica. As direções de magnetização são tais que a amostra como um todo não possui magnetização resultante[5]. Quando um campo é aplicado na intenção de magnetizar a a mostra, todos os domínios mudam sua magnetização para a mesma direção do campo aplicado. Os domínios magnéticos são demonstrados na figura abaixo.

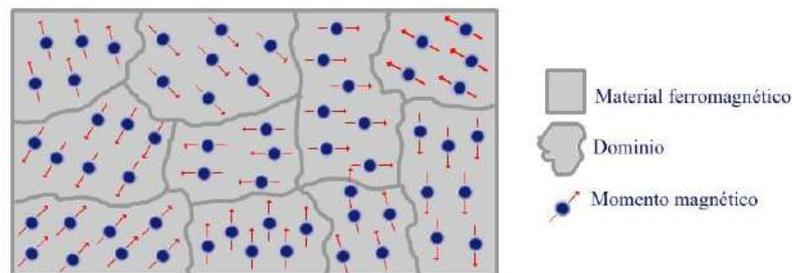


Figura 1.1: *Domínios magnéticos de um material Ferromagnético*
Retirado de: <https://fisicacontemporanea.files.wordpress.com/2013/02/imagen-1-de-ferromagnetismo.jpg?w=300h=270>. Acesso em jul. 2019

Existe uma temperatura em que o material que apresenta um ferromagnetismo permanente pode passar por uma transição para um ordenamento induzido, ou seja, o material recebe energia o suficiente para . Essa faixa de temperatura é denominada Temperatura de Curie, e varia de material para material.

Embora a teoria de Weiss explicasse de maneira satisfatória o fenômeno do ferromagnetismo, ainda não se tinha uma ideia concreta a respeito da sua origem. A teoria então só pôde ser compreendida em meados de 1928 com o advento da Mecânica Quântica. Imagine uma situação em que um par de átomos estão situados a uma certa distância, nessa situação existem forças eletrostáticas que são de atração e repulsão e que podem ser explicadas facilmente pela Lei de Coulomb. Porém, existe ainda uma outra força que não pode ser explicada com a física clássica que conhecemos e que depende da orientação dos spins dos elétrons envolvidos no fenômeno. Essa força é chamada de Interação de troca [5].

Quando dois átomos estão próximos um do outro, pode-se considerar que o elétron 1 se orbita o próton 1 enquanto que o elétron 2 orbita o próton 2. Mas sendo os elétrons indistinguíveis é possível considerar a possibilidade de que os elétrons 1 e 2 troquem de lugar, ou seja, o elétron 1 orbitar o próton 2 e o elétron 2 orbitar o próton 1. Essa consideração introduz um termo adicional na expressão da energia total dos dois átomos: A energia de troca. Essa energia desempenha um papel importante no ferromagnetismo [5].

Dois átomos i e j têm momento angular $S_i h/2\pi$ e $S_j h/2\pi$, respectivamente, assim a energia de troca entre eles é dada por

$$E_{ex} = -2J_{ex}S_iS_j = -2JS_iS_j\cos\phi \quad (1.8)$$

o termo J_{ex} é a *integral de troca* que ocorre no cálculo do efeito de troca, ϕ é o ângulo entre os spins. Se J_{ex} é positiva, a energia de troca é mínima então os spins estão paralelos ($\cos\phi = 1$), e máxima quando eles são antiparalelos ($\cos\phi = -1$). Como o ferromagnetismo é caracterizado pelo acoplamento paralelo dos spins, significa então que a condição necessária para que ele ocorra é a de que a integral de troca possua valor positivo.

O conhecimento de que as forças de troca são os responsáveis pela origem do ferromagnetismo em um material nos levam a conclusões importantes. Isso nos permite justificar o aparecimento do ferromagnetismo somente em alguns metais. Existe uma variação na integral de troca com a razão r_a/r_{3d} , onde r_a é o raio de um átomo e r_{3d} o raio de sua camada $3d$ de elétrons. O alinhamento de rotação de alguns elementos 3D é a causa imediata do ferromagnetismo no Fe, Co e Ni [2]. A figura seguinte demonstra o gráfico dessa variação que é chamada de curva de Bethe-Slater.

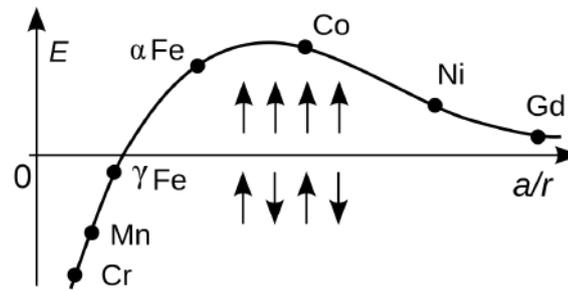


Figura 1.2: *Curva de Bethe-Slater*

Retirado de: <https://www.quora.com/What-are-examples-of-magnetic-metals-Why-are-these-metals-magnetic>. Acesso em Nov.

2019

O diâmetro do átomo é $2r_a$ que também é a distância entre os centros dos átomos, pois considera-se que os átomos de um sólido estão em contato um com o outro. Em uma situação em que esses átomos sigam aproximados e o raio de sua camada r_{3d} não sofra alteração, a razão r_a/r_{3d} diminuirá. Quando essa razão assume valores altos, a integral de troca possui valores pequenos e positivos. Conforme essa razão diminui, os elétrons da camada $3d$ se aproximam e a interação de troca favorece rotações paralelas, caracterizando o ferromagnetismo. Contudo, uma diminuição muito grande nas distâncias interatômicas deixa os elementos 3D tão próximos que suas rotações se toram antiparalelas, já que a integral de troca é negativa. Essa condição é chamada de Antiferromagnetismo.

1.1.3 Antiferromagnetismo

Como foi abordado na seção anterior, o antiferromagnetismo é caracterizado pelo alinhamento antiparalelo dos pares de momentos magnéticos, uma vez que a integral de troca assume valores negativos. Sendo assim, uma amostra de material antiferromagnético terá seus domínios semelhantes ao que é demonstrado na figura abaixo.

Esse comportamento se estende ao longo de toda a estrutura cristalina do material, dessa forma, a magnetização resultante é nula. Assim como no ferromagnetismo, o antiferromagnetismo perde seu ordenamento em determinada temperatura, que é chamada

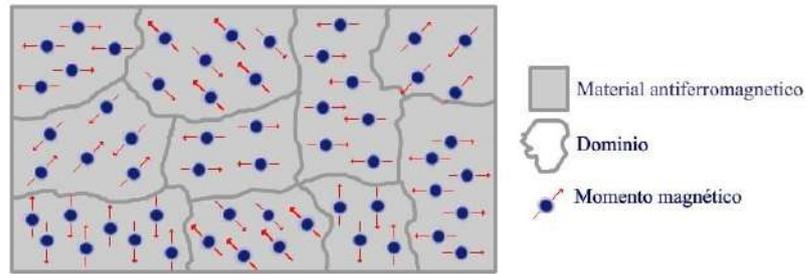


Figura 1.3: *Domínios magnéticos de um material com ordenamento do tipo antiferromagnético*

de temperatura de Néel (T_N) [4].

Acima da Temperatura de Néel a substância é paramagnética e antiferromagnética abaixo dela. O valor de T_N é geralmente muito abaixo a temperatura ambiente. Uma parte considerável das substâncias antiferromagnéticas são compostos na forma de óxidos, sulfetos ou cloretos [2]. Dentre eles se destacam o Óxido de Ferro(FeO), o Óxido de Níquel (NiO) e o Óxido de Cobalto(CoO).

Assim como no ferromagnetismo, as substâncias antiferromagnéticas variam sua suscetibilidade de acordo com a temperatura crítica.

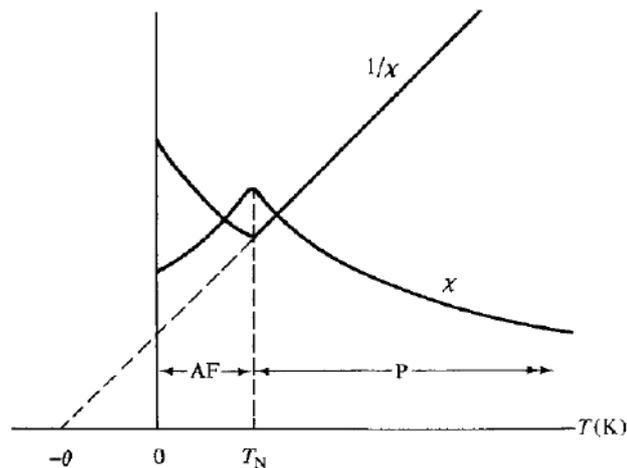


Figura 1.4: *Esquemática da relação entre temperatura T e suscetibilidade χ para um material antiferromagnético [5]*

Pelo gráfico pode-se observar que $1/\chi$ vs T é uma linha reta acima da temperatura

de Néel. podemos descrever a linha como sendo:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T + \theta}{C} \quad (1.9)$$

ou

$$\chi = \frac{C}{T - (-\theta)} \quad (1.10)$$

Isso indica que o material obedece a lei de Curie-Weiss porém, somente para valores negativos de θ . Sendo assim, a força de troca para materiais desse tipo é negativa[2].

Abaixo da temperatura crítica, existe uma tendência à um alinhamento antiparalelo dos momentos magnéticos que é tão forte que pode atuar mesmo sem a presença de um campo aplicado. Conforme a temperatura é reduzida, tendendo ao 0K, o arranjo antiparalelo é perfeito como mostra a figura abaixo:

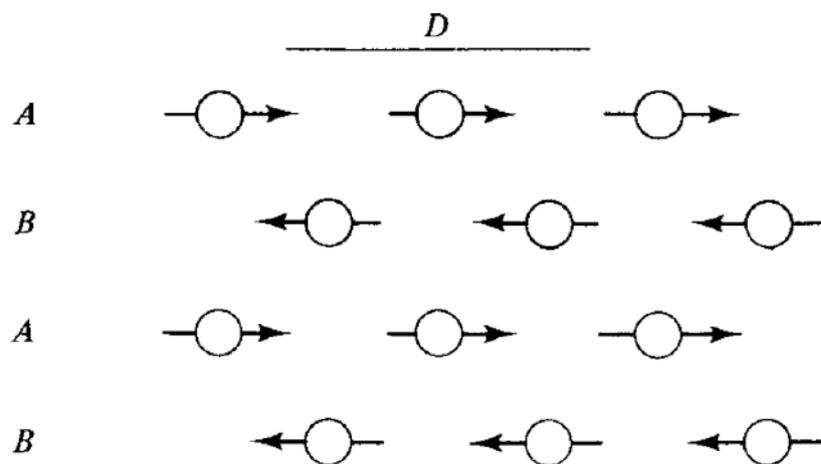


Figura 1.5: Arranjo antiferromagnético das sub-redes A e B [5]

Sendo assim, um material antiferromagnético não tem magnetização espontânea e só pode adquirir um momento magnético quando um campo externo forte o suficiente é aplicado a ele[2].

1.2 Óxido de Níquel (NiO)

Dentre os materiais antiferromagnéticos, o Óxido de Níquel vem ganhando muito destaque e visibilidade nos últimos anos. Ele tem atraído bastante atenção devido ao seu potencial em diversas aplicações como: Catálise, sensores de gás, filmes finos e materiais magnéticos[6]. Por esse motivo, as nanopartículas de NiO correspondem a um dos sistemas mais estudados em escala nanométrica nos últimos anos.

De maneira geral o NiO apresenta um caráter antiferromagnético, porém quando a amostra é preparada em condições adequadas e com o diâmetro de alguns ângstrons é possível identificar um comportamento ferromagnético e o efeito de *exchange bias* [7, 8]. O Níquel (Ni) é um material ferromagnético com Temperatura de Curie $T_C \approx 627K$ enquanto que o NiO é um tem uma Temperatura de Neél $T_N \approx 523K$. A estrutura cristalina do Ni e do NiO são ambas do tipo fcc.

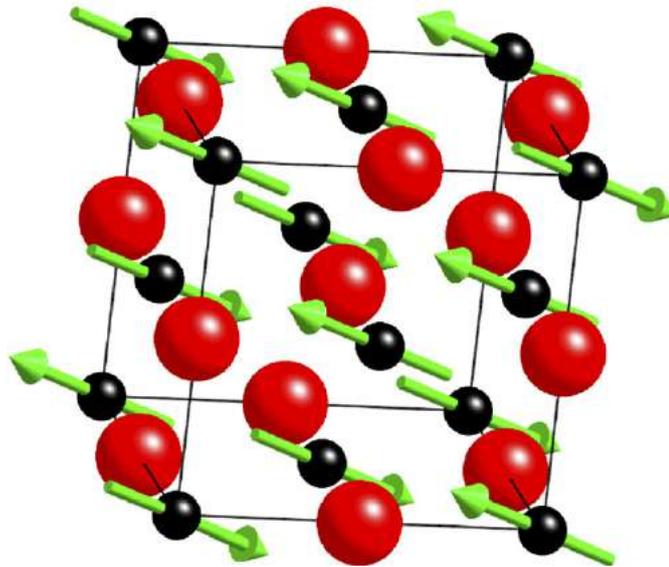


Figura 1.6: *Esquematização do Cristal de NiO*

Retirado de: <https://www.researchgate.net/figure/Crystal-and-magnetic-structure-of-NiO-fig1-229327922>. Acesso Nov 2019.

As esferas maiores representam os átomos de Oxigênio enquanto que esferas menores são os átomos de Níquel. Pela esquematização acima é possível observar que a ordem

magnética do NiO é resultado alinhamento paralelo dos momentos magnéticos dos átomos de Ni na direção [112] no plano (111), com os momentos magnéticos dos planos adjacentes que estão alinhados de maneira antiparalela.

1.3 Processos de Magnetização

Quando um campo magnético externo é aplicado em um material ferromagnético, os momentos magnéticos irão se alinhar com esse campo e mesmo após o campo ser removido esse alinhamento se mantém tornando o material magnetizado. Essa magnetização que permanece mesmo após a remoção do campo é chamada de magnetização remanente (M_r) e essa magnetização pode ser removida de duas maneiras: atingindo a temperatura em que o material perde seu ordenamento magnético ou aplicando-se um campo externo com orientação oposta. A caracterização magnética de materiais é feita, de maneira geral, à partir do gráfico de sua magnetização (M) em função do campo magnético aplicado (H). É através dessa medida que muitos parâmetros importantes do material magnético são determinados, como por exemplo: Magnetização de Saturação (M_S), a coercividade (H_C) e a magnetização remanente (M_R). Na figura a baixo um exemplo de medida de magnetização em função do campo aplicado ou, como é mais comumente chamado, ciclo de histerese de um material do tipo ferromagnético.

Digamos que uma amostra esteja com seus momentos magnéticos desalinhados, ao aplicar um campo magnético (H), eles irão se alinhar até atingir a magnetização de saturação (M_S). Quando o campo (H) é retirado aos poucos, a magnetização (M) começa a diminuir, porém, mesmo quando o campo aplicado for zero ainda existirá uma magnetização remanente (M_R). Desse ponto em diante, o campo magnético aplicado tem sentido contrário a magnetização (M), portanto ela irá diminuir até ficar nula e inverter seu sentido até o ponto de saturação do lado oposto ao gráfico. Esse processo é feito até que todo o ciclo seja fechado. Chamamos de campo coercivo (H_C) aquele que é aplicado com intenção de anular a magnetização remanente. O ciclo de histerese nos mostra o quanto

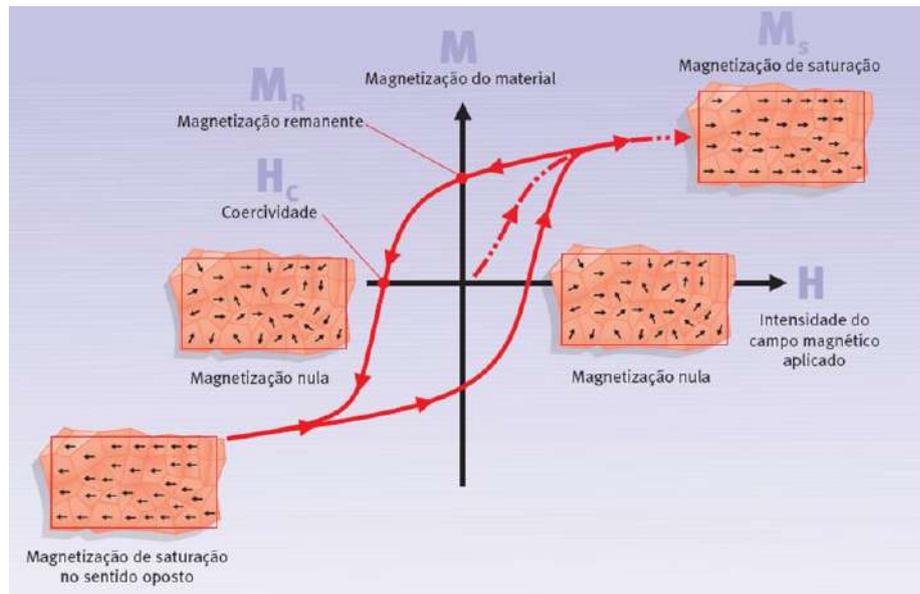


Figura 1.7: Gráfico da Magnetização de um material em função do campo magnético aplicado

Retirado de: <http://player.slideplayer.com.br/20/6150459/data/images/img107.jpg>;
Acesso Nov. 2019

um material pode adquirir magnetização ao quando nele é aplicado um campo externo e quanto dessa magnetização permanece no material quando o campo é retirado [4]. Existe ainda outra forma de desfazer a magnetização remanescente (M_R) é fornecendo energia térmica para o material, pois essa energia altera o estado de agitação das partículas de maneira a desalinhar os momentos magnéticos do material. Quando um material atinge uma determinada temperatura crítica chamada temperatura de Currie (T_C) a interação é totalmente destruída é o material passa a ter um ordenamento do tipo paramagnético [4]

Capítulo 2

Procedimentos Experimentais

Neste capítulo será feita uma descrição dos métodos de síntese empregados para a obtenção das nanopartículas de Óxido de Níquel (NiO), assim como as técnicas utilizadas para a caracterização calorimétrica, estrutural, morfológica e magnética desse material. As nanopartículas foram produzidas no Laboratório de Análise Magnética e Óptica (LAMOp) da Universidade Estadual do Estado do Rio Grande do Norte (UERN).

2.1 Métodos de Síntese

Do ponto de vista da física experimental as nano partículas de NiO podem ser sintetizadas por várias métodos químicos. Vários estudos recentes [9, 10] mostram que os efeitos da rota de síntese sobre o tamanho das partículas e uma diversidade de propriedades magnéticas das amostras obtidas. Os métodos de Síntese Sol-gel e Co-precipitação chamam atenção pelo fato de que os resultados apresentam aglomerados de partículas de NiO bem como nano-compósitos Ni-NiO. Dessa maneira, essa seção será dedicada a exemplificar esses dois métodos de síntese.

2.1.1 Método Sol-Gel

Denomina-se sol-gel todo processo que envolva uma solução, o Sol, que passa por uma transição chamada sol-gel. Nessa transição o sol transforma-se em um gel através do estabelecimento de ligações químicas entre as partículas levando a formação de uma rede sólida e tridimensional. Além disso, esse possibilita o controle todas as etapas do processo de síntese, isso ajuda na obtenção de materiais com características e propriedades pré-planejadas[11] como tamanho de cristalito, pureza, homogeneidade a nível molecular e custo relativamente baixo comparado com outros métodos. De maneira geral, o método sol-gel pode ser de três tipos, sendo eles: sol-gel coloidal, sol-gel polimérico, e sol-gel envolvendo a formação de uma resina polimérica[12]. Será dada uma ênfase especial ao método de sol-gel coloidal, uma vez que esse foi o método utilizado nesse trabalho. Nesse método, o sol é formado pela dispersão ou formação de partículas carregadas com diâmetros da ordem de 1-100 *nm* em um meio líquido. Ao fornecer energia, na forma de calor, as partículas que compõe o sol se ligam umas com as outras até que essa agregação se estenda por toda a solução. A figura 2.1 demonstra a esquematização ilustrada de como acontece a transição sol-gel coloidal.

De início o sistema é constituído por partículas coloidais, o Sol (1). Ao serem aquecidas, essas partículas se ligam formando cadeias ramificadas tridimensionais (2), essas cadeias tem densidade próxima a da dispersão e, por esse motivo, não decantam (3). O sistema começa a apresentar um comportamento elástico quando o crescimento destas regiões estruturadas chega até metade do volume total, nesse estágio o Sol atinge o ponto de Gel (4). Daí em diante, as regiões estruturadas crescem simultaneamente, resultando na formação de uma rede que ocupa todo o volume do sistema (5-6).

Para a Síntese do método sol gel foram utilizados os seguintes reagentes: Nitrato de Níquel ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), Etileno Glicol ($C_2H_6O_2$) e Ácido Cítrico ($C_6H_8O_7$). Para a execução do procedimento, foi produzida uma solução de ácido cítrico e em seguida, a esta, foi adicionada a quantidade estequiométrica do Nitrato de Níquel. Depois, adicionou-se o etileno glicol e em seguida a solução foi colocada sob agitação a uma temperatura de

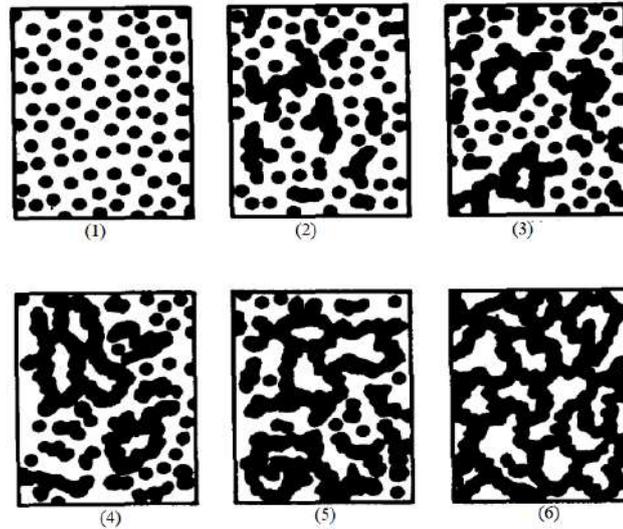


Figura 2.1: *Esquemática ilustrada da transição sol-gel*

Retirado de: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/23530/235304.PDF>. Acesso Out 2019.

200°C por 12 horas até a formação do gel. O gel foi posto em uma estufa para a secagem a 100°C por aproximadamente 4 horas. Uma vez seca, a amostra sofreu tratamentos térmicos de 450°C, 550°C, 650°C e 750°C. Essas amostras serão referenciadas daqui por diante como 450-SG, 550-SG, 650-SG e 750-SG.

2.1.2 Co-precipitação

A co-precipitação é um fenômeno no qual os compostos normalmente solúveis são removidos de uma solução durante a formação de um precipitado. Assim, na literatura química, o termo co-precipitação refere-se a contaminação do precipitado por cations indesejáveis que normalmente são solúveis nas condições da precipitação dos cátions de interesse, aqueles que se deseja precipitar. Assim, o co-precipitado é um componente que contamina o precipitado de interesse. Na área de ciências e engenharia de materiais, o termo co-precipitação é utilizado para designar o método de preparação de pós precursores no qual a solução contendo a mistura de cátions é condicionada de tal maneira que estes precipitam juntos. Portanto, o método de co-precipitação, a rigor, é o da precipita-

ção simultânea. Nesse trabalho, adotamos o método de co-precipitação como o segundo método de síntese para obtenção das nossas amostras. O processo consiste na mistura de sais inorgânicos em um ambiente aquoso seguido de precipitação com hidróxido. O precipitado resultante é então filtrado e seco em estufa ou forno.

Para a síntese de partículas magnéticas, os metais dissolvidos precisam ser capturados, por um agente quelante. Esse tipo de substância reage com os metais dissolvidos formando complexos solúveis em soluções neutras ou ligeiramente alcalinas. O agente quelante utilizado na realização desse trabalho foi a quitosana.

O segundo método empregado para a obtenção das nano partículas de NiO foi a co-precipitação. O método consiste na reação a temperatura ambiente dos reagentes numa rede porosa de matriz de Quitosana. Esse método de coprecipitação apresenta inúmeras vantagens tais como: homogeneidade química, temperaturas de reação e sinterização baixas, equipamento de produção para baixo custo. O processo é simples e consiste na mistura de sais inorgânicos em ambiente aquoso seguido de precipitação com hidróxido. Geralmente, este método permite a preparação de nano partículas com tamanho e formas bem definidos. Segue abaixo a descrição detalhada de todo o procedimento experimental.

Inicialmente foram preparadas duas soluções que chamaremos de **Solução A** e **Solução B**.

A **Solução A** consiste em uma mistura de Ácido Acético (CH_3COOH), Nitrato de Níquel ($Ni(NO_3)_2$) Quitosana. Essa solução foi mantida sob agitação magnética e em temperatura ambiente por um período de 24 horas. A **Solução B** é composta de Glutaraldeído ($C_3H_8O_2$) e hidróxido de sódio (NaOH).

Com as duas soluções prontas, deu-se início ao processo de síntese. A **Solução B** é posta em banho-maria a uma temperatura de aproximadamente $70^\circ C$. Após atingir a temperatura desejada começa o processo de gotejamento da **Solução A** como ilustrado na figura 2.2.

Durante o gotejamento ocorre uma precipitação e cada gota forma um esferoide de coloração verde e diâmetro médio de $2,0\text{ mm}$. Após toda **Solução A** ter sido gotejada,

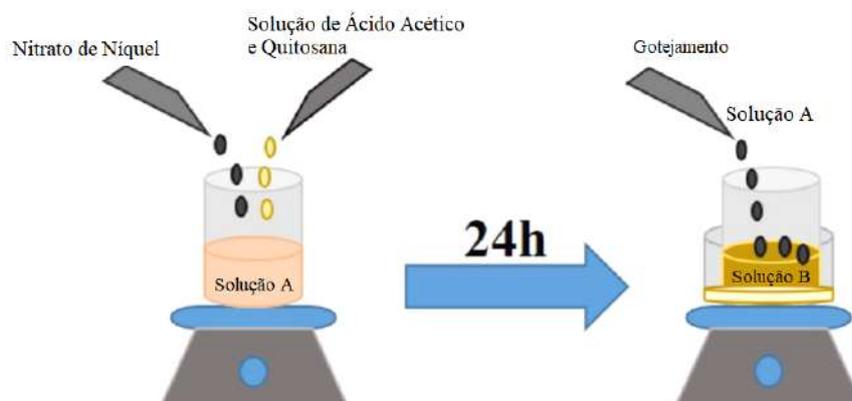


Figura 2.2: *Representação esquemática da síntese por co-precipitação*

o precipitado é lavado com água deionizada até atingir um pH entre 8 e 9; Em seguida a amostra é levada a estufa a 100°C para a secagem e após isso maceradas para que se obtenha um pó com tamanho de grãos aproximadamente homogêneo, como mostra a figura 2.3.

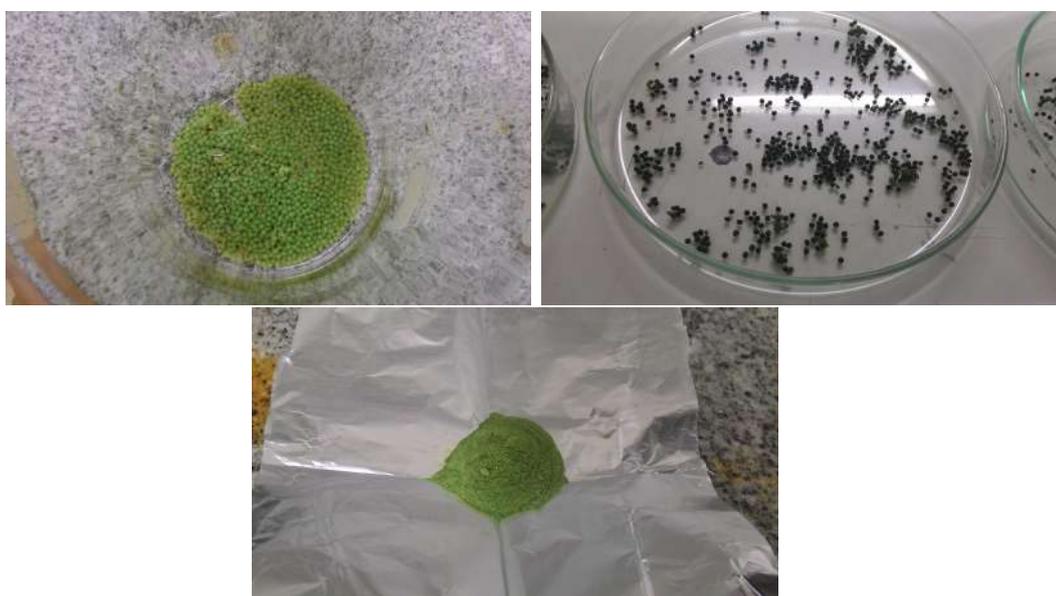


Figura 2.3: *Síntese por coprecipitação.*

Após a obtenção do pó, foram feitos os tratamentos térmicos 350°C, 450°C, 550°C e 650°C. Essas amostras serão referenciadas daqui por diante como CP-350, CP-450, CP-

550 e CP-650.

2.2 Caracterização estrutural

2.2.1 Análise térmica - Termogravimetria TG

A análise térmica (TA) corresponde a um conjunto de técnicas analíticas por meio das quais as propriedades físicas de uma substância é medida em função da temperatura e do tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura [13]. Esse tipo de análise possui aplicação em diversas áreas de pesquisa, principalmente na de materiais. Entre as mais diversas técnicas de análise térmica, as mais difundidas são a Termogravimetria (TG) e a Análise térmica Diferencial (DTA). A figura 2.4 mostra de maneira sucinta a função de cada uma delas. Dessa forma, a análise térmica tem seu campo de atuação voltado ao estudo de: Catálises, propriedades térmicas, magnéticas e mecânicas.

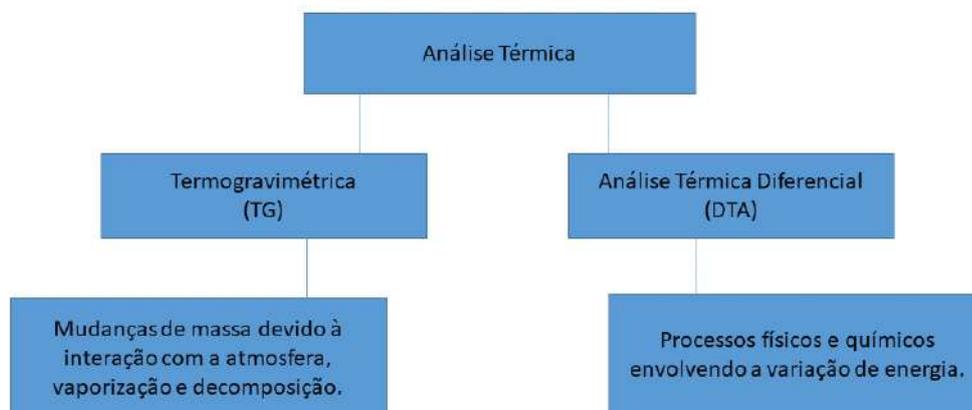


Figura 2.4: *Classificação das análises térmicas.*

A termogravimetria (TG) é a técnica onde se avalia a variação da massa de uma substância em função da temperatura. Esta técnica permite conhecer as alterações que o aquecimento pode causar na massa da amostra, possibilitando estabelecer a faixa de temperatura em que as reações começam a acontecer e acompanhar o andamento da

oxidação, combustão, desidratação e etc,

A curva obtida na medida de TG deve ser analisada na com o auxílio da curva da Termogravimetria Derivada (DTA). As curvas DTA aperfeiçoam a resolução e são mais facilmente comparadas com outras medidas. Essas curvas são também de interesse do estudo da cinética das reações, uma vez que ela apresenta a taxa efetiva de reação [13].

O equipamento utilizado na análise termo gravimétrica é basicamente constituído por uma microbalança, um forno, termopares e um sistema de fluxo de gás.

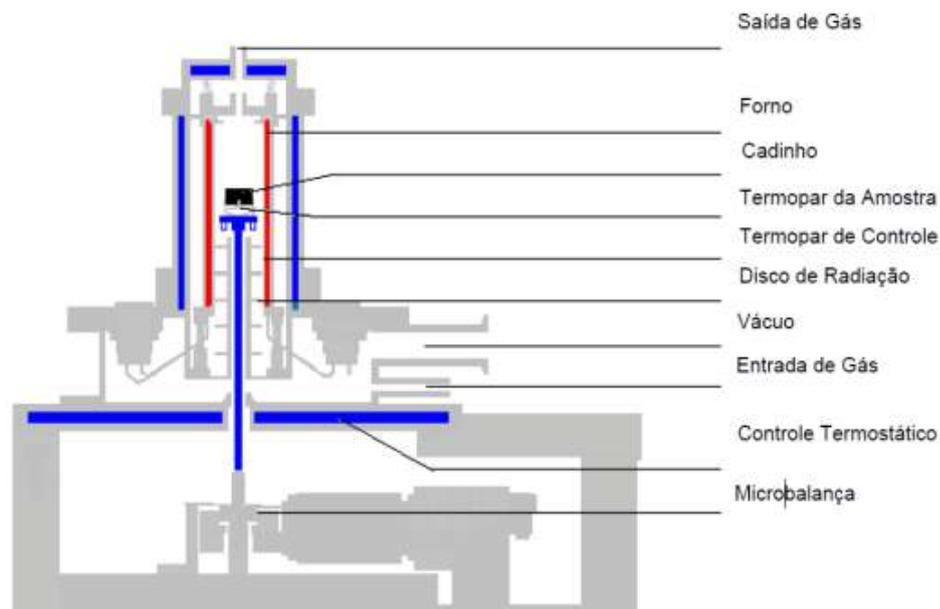


Figura 2.5: *Esquematização do equipamento de medidas Termogravimétricas [13].*

A medida de termogravimetria foi feita no Laboratório de Ciências Ambientais e Materiais - LACAM, que está vinculado ao Departamento de Química da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.



Figura 2.6: *Equipamento utilizado para a obtenção das curvas de TG.*
FONTE: Autor

2.2.2 Difração de Raios X

A difração de raios X é uma das técnicas mais importantes para a caracterização das propriedades da matéria, pois através dela pode-se obter uma série de características tais como o arranjo ordenado dos sólidos, parâmetros de rede defeitos estruturais, simetria cristalina, distâncias interplanares, etc [14].

A difração de raios X em cristais acontece devido ao fenômeno de espalhamento. Essa técnica consiste na incidência de feixes de raios X sobre as amostras, formando um ângulo θ em relação à normal do plano. Os picos no difratograma indicam as interferências construtivas que ocorrem quando o feixe é difratado. Estes devem obedecer a lei de Bragg, que é expressa como:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.1)$$

onde λ e θ são o comprimento de onda e o ângulo em relação ao plano cristalográfico do feixe de raios X que incide na amostra, n é um número inteiro e d é a distância interplanar do cristal.

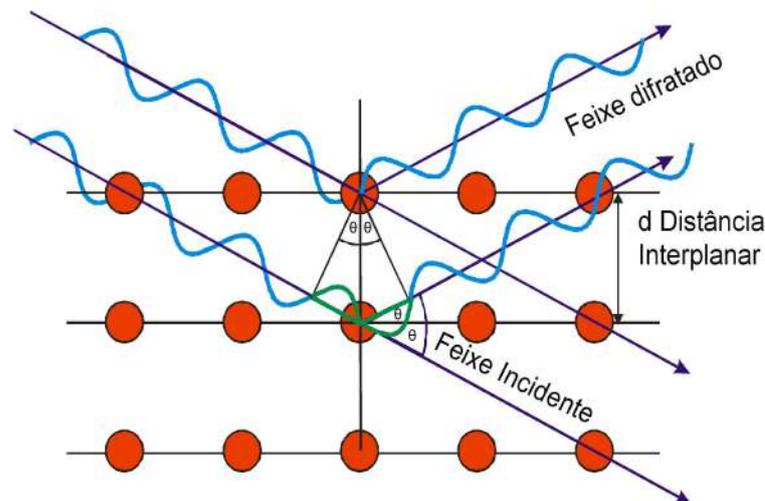


Figura 2.7: *Esquemática do espalhamento de raios X em uma rede cristalina.*
Adaptado de: Sousa (2018)

Quando a amostra está na forma de um pó, que é o caso das amostras desse

trabalho, a distribuição dos cristalitos será aproximadamente contínua. Os raios são difratados pelos cristalitos que estejam orientados casualmente formando um ângulo θ com o feixe e que satisfaçam a equação de Bragg [3].

Através da técnica de DRX é possível determinar indiretamente o tamanho médio das partículas utilizando o método de Scherrer, levando-se em conta os picos do difratograma. A equação de Scherrer é expressa como:

$$\langle D \rangle = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos \theta_b} \quad (2.2)$$

λ é o comprimento de onda do raio X, κ é uma constante associada à forma da partícula, θ_b é o ângulo de Bragg e β é a largura do pico de difração[5].

As medidas de difratometria de raios-X foram realizadas no LAMOp-UERN utilizando um equipamento *Rigaku MINIFLEX II* com varredura de 10° a 90°.

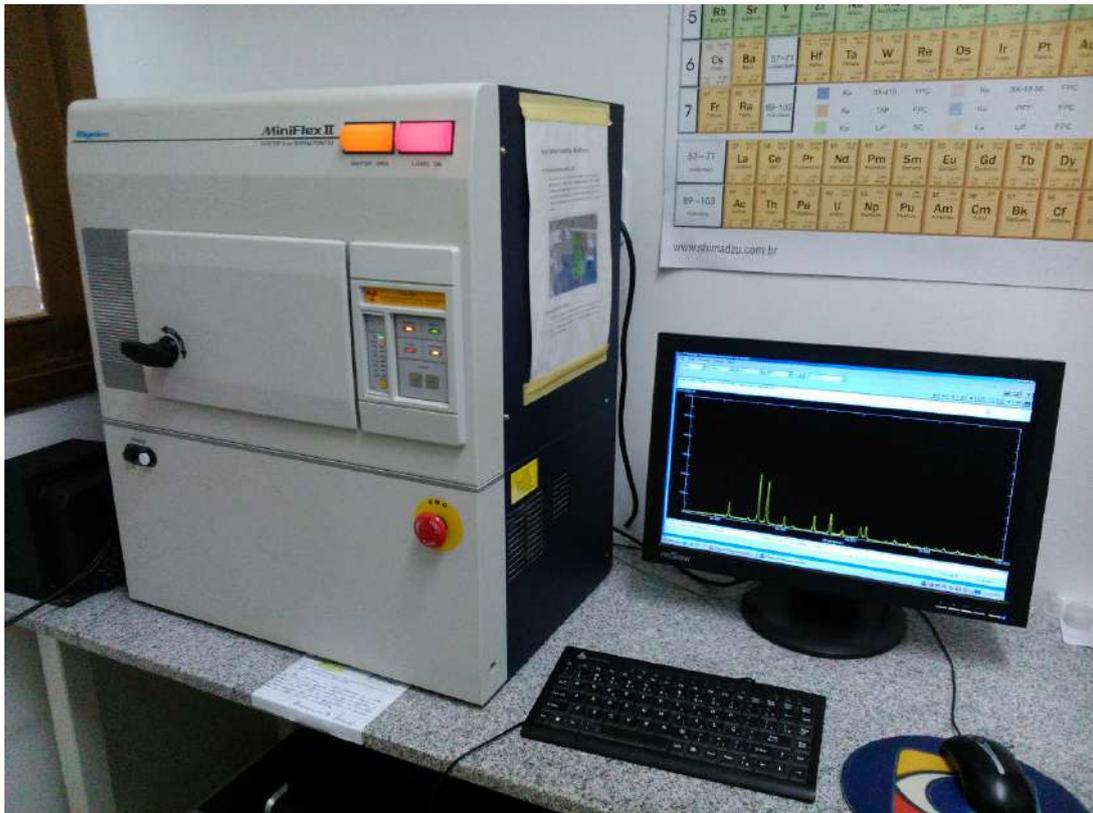


Figura 2.8: *Difratômetro Rigaku MINIFLEX II - LAMOp UERN.*

Com o resultado da difração de raios X é possível retirar diversos parâmetros importantes do material. A técnica usada para extração dessas propriedades é conhecida como refinamento Rietveld. O método de refinamento de estrutura chamado Rietveld é utilizado mundialmente na caracterização de materiais cristalinos na forma de pó. Os padrões de difração de nêutrons e raios-x são constituídos por reflexões que se encontram em posições angulares e 2θ . A altura, largura e as posições dessas reflexões podem ser usados para determinar de forma precisa a estrutura do material. É possível fazer isso fazendo uso do método dos mínimos quadrados para refinar os perfis teóricos dos picos de difração até que esses perfis apresentem muito próximos dos perfis medidos. O padrão de difração teórico é gerado de acordo com o modelo cristalino e é disponibilizado de forma gratuita no banco de dados do site *Cristalography*. Para realização do refinamento foi utilizado o software computacional *MAUD – Materials Analysis Using Diffraction*.

As análises de difratometria de raios X foram realizadas no Laboratório de Análises Ópticas e Magnéticas (LAMOp) na Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN) em um equipamento da empresa Rigaku, com anôdo de Cu, radiação $K\alpha$, tensão de 30 kV e corrente de 15mA.

2.3 Microscopia Eletronica de Transmissão - TEM

o MET é uma ferramenta indispensável na caracterização de materiais em escala nanométrica. Sua capacidade de resolução é da ordem de angstroms. Essa técnica pode ser aplicada tanto em estudos morfológicos como em cristalografia através da difração de elétrons.

As imagens do TEM são formadas quando o feixe de elétrons atravessa uma amostra fina e os feixes transmitido e difratado são detectados. Nessa interação do feixe com a amostra ocorre mudanças na amplitude e na fase das ondas eletromagnéticas. As mudanças de amplitude permitem a formação do contraste por difração, enquanto as mudanças de fase originam o contraste de fase, todos dependendo diretamente da distribuição de intensidade [1]. O contraste por difração é baseado na mudança de amplitude das ondas eletromagnéticas depois que o feixe de elétrons é difratado nos planos de uma amostra cristalina.

O padrão de difração é formado devido a interação dos elétrons incidentes com a estrutura atômica da amostra. A figura abaixo demonstra as padrões básicos obtidos na análise.

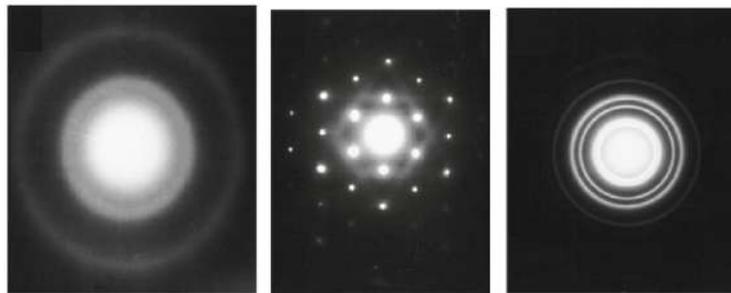


Figura 2.9: *Padrões de difração obtidos por análise TEM [1].*

A primeira imagem mostra o padrão de difração para um material amorfo, nesse tipo de amostra a o feixe incidente difrata de maneira aleatória. Nas duas figuras seguintes o padrão apresenta uma organização que reflete uma estrutura cristalina ordenada. A figura do meio trata-se de uma estrutura monocristalina, enquanto que a imagem da

direita apresenta uma estrutura policristalina (padrão de anéis).

2.4 Adsorção e Dessorção de N_2

Adsorção e Dessorção de N_2 é uma técnica utilizada para a obtenção das propriedades texturais das substâncias. O fundamento da técnica faz proveito da capacidade de adsorção e dessorção que algumas substâncias gasosas sofrem sobre as superfícies de substâncias no estado sólido, após a medição da área coberta [15].

O processo de adsorção é possível porque as moléculas da superfície de um material em desequilíbrio de cargas uma vez que, na superfície, elas tem uma ligação a menos do que as que estão no interior da amostra, então na tentativa de encontrar o equilíbrio, admitem outras moléculas se adsorvem sobre a superfície.

Nesse processo, utiliza-se o Nitrogênio como gás adsorvato, na sua temperatura de evaporação que é aproximadamente 77K. Dado que o processo é realizado numa única temperatura, é possível obter gráficos de isotermas de adsorção e dessorção do processo. Ou seja, a medida da quantidade adsorvida nas diferentes pressões do gás, e cuja a forma depende das propriedades da superfície e porosidade da amostra.

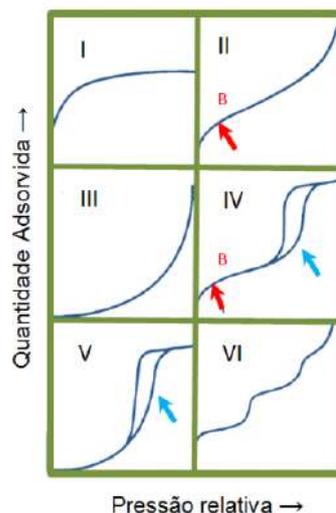


Figura 2.10: Representação esquemática dos seis tipos de isotermas de adsorção [15].

As isotermas são curvas de volume de nitrogênio adsorvido versus a pressão relativa P/P_0 , onde P é a pressão de vapor de nitrogênio e P_0 é a pressão de saturação de N_2 adsorvido. As isotermas tem forma características e indicam uma série de propriedades dos materiais.

Isotermas do tipo I são típicas de sólidos microporosos onde a adsorção acontece a pressões relativamente baixas. As isotermas do tipo II e III ocorrem em sólidos não porosos e que são divididos em camadas bastante finas ou, então, nos macroporosos. As isotermas do tipo IV e V apresentam um laço de histerese que aparecem quando as curvas de adsorção e dessorção não coincidem e são típicas de materiais mesoporosos, com preenchimento em multicamadas. As isotermas do tipo VI, que são as menos comuns, são típicas de tipos especiais de carbono [16].

2.5 Espectroscopia de Infravermelho - FTIR

Com o auxílio da espectroscopia infravermelho é possível identificar um composto e investigar a sua composição. A radiação infravermelho compreende uma região característica com o número de onda entre 12800 e 10 cm^{-1} . Essa técnica fornece evidências da presença de vários grupos funcionais na estrutura cristalina devido a interação das moléculas ou átomos com radiação eletromagnética através das vibrações moleculares. A incidência na radiação do infravermelho faz com que os átomos e grupos de átomos dos compostos estudados vibrem com amplitude maior. O espectro vibracional costuma aparecer com uma série de bandas, porque cada alteração de nível de energia vibracional corresponde uma série de alterações de nível de energia rotacional, dessa forma, as linhas se sobrepõem dando origem às bandas observadas no espectro.

A localização de um banda de absorção pode ser especificada em unidades relacionadas com frequência (ν), ou seu comprimento de onda (λ), medido em centímetros, através de: $\mu = 1/\lambda$ [17].

A intensidade da banda pode ser medida através da transmissão ou da absorção.

A transmissão é medida pela intensidade da radiação transmitida(I) e a intensidade da radiação incidente na amostra (I_0).

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.3)$$

A absorção é o logaritmo na base de dez do inverso da transmissão.

$$A = \log(1/T) \quad (2.4)$$

A possibilidade de dois compostos diferentes terem o mesmo espectro infravermelho é improvável; o que fez com cada grupo funcional apresenta a sua impressão digital na faixa de 900 - 1300 cm^{-1} .

2.6 Espectroscopia Raman

Quando uma amostra interage com a radiação eletromagnética, a energia pode ser transmitida, absorvida ou espalhada. Uma fração dessa radiação sofre espalhamento de maneira elástica ou inelástica. Se o for na forma elástica, denomina-se espalhamento Rayleigh, nesse caso a luz que é emitida pelo material tem a mesma energia que a luz incidente, pois a interação da amostra com fóton incidente não provoca alterações nos níveis de energia vibracional e rotacional da molécula. Se o espalhamento for do tipo inelástico, denomina-se espalhamento Raman, o fóton incidente muda os níveis de energia da amostra, sendo espalhada com energia diferente (maior ou menor intensidade) que a luz que incide, *i.e.*, $\nu_{\text{incidente}} \neq \nu_{\text{espalhada}}$. A diferença das energias está relacionada com o modo de vibração do material da seguinte forma: se a amostra absorver energia ($\nu_{\text{incidente}} < \nu_{\text{espalhada}}$) será linhas anti-Stokes, que aumenta a frequência. As pequenas diferenças energia entre a radiação incidente e espalhada são transformadas em números de onda, dando origem ao espectro Raman [18, 19].

A figura a seguir são resultados característicos da análise de Espectroscopia Raman.

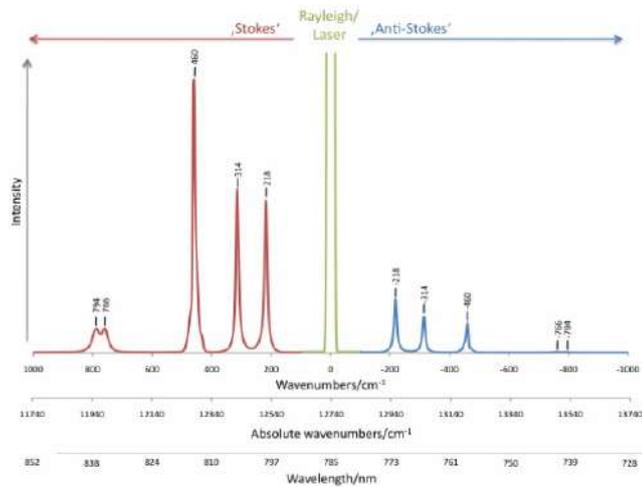


Figura 2.11: *Espectro Raman identificando as linhas Stokes e anti-Stokes [18].*

2.7 Caracterização Magnética

2.7.1 Sistema de Medidas de Propriedades Físicas - PPMS

Para realizar as medidas de magnetização, utilizamos o equipamento comercial PPMS (*Physical Property Measurement System, PPMS[®]*) da Quantum Design. Esse equipamento possibilita realizar medidas de magnetização, calor específico e resistividade em função da temperatura (2 a 400K) ou campo magnético (-9 a 9T). A vantagem de se utilizar o PPMS é que as medidas são feitas com uma pequena quantidade de amostras e além de tudo ele apresenta uma interface de fácil manuseio a qual permite efetuar-se análise de dados durante as medidas. O equipamento consiste principalmente em um cilindro com diâmetro interno de aproximadamente 7mm, onde é colocado um flange com a amostra. Ao longo do cilindro existem bobinas que geram campos magnéticos que são necessários para a medida. A técnica de medida de magnetização é feita com a amostra magnetizada sendo submetida a um movimento oscilatório, paralelo ao eixo do cilindro. As bobinas montadas juntas ao cilindro e induz uma força eletromotriz produzida pelo movimento da amostra. Esse sinal induzido é proporcional ao momento magnético asso-

ciado a amostra e a velocidade da amostra durante o movimento. Sendo assim, sabendo a velocidade de movimentação da amostra, juntamente com o sinal induzido, podemos obter a resposta magnética da amostra. O software acompanha a variação e, programado de maneira correta, coleta o aumento ou a diminuição do campo magnético, taxa de variação da temperatura, etc. As medidas magnéticas desse trabalho foram realizadas no PPMS da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.



Figura 2.12: *PPMS do Laboratório de Altos Campos de Baixas Temperaturas da UFRN.*
FONTE: AUTOR

Capítulo 3

Resultados e Discussões

3.1 Termogravimetria

A figura 3.1 mostra o resultado da análise TG e é possível observar duas perdas de peso: a primeira ocorre entre 25 e 237°C e está associada à exaustão da água na superfície da amostra. A segunda perda ocorre entre 237 e 446°C e está associada à queima do material orgânico contido no sistema. Acima dessa temperatura, nenhuma outra perda de massa foi observada indicando que a estabilidade da formação das nanopartículas de óxido de Níquel ocorre em temperaturas em torno de 450°C. Por outro lado, as curvas DTG para essas amostras exibem um único pico exotérmico centrado a 369°C, isso é um indicativo de que a formação das nano partículas ocorre em uma faixa de temperatura de 369°C até 450°C. Nenhum outro pico foi observado nas curvas DTG obtidas na faixa de temperatura entre 25 e 1200°C, indicando que há apenas uma fase cristalina nessas amostras. Comportamento semelhante ocorre para as amostras produzidas por co-precipitação. Para essas amostras, observamos que a temperatura de calcinação pode ser obtida a partir de 350°C, onde a temperatura é suficiente para remover qualquer matéria orgânica.

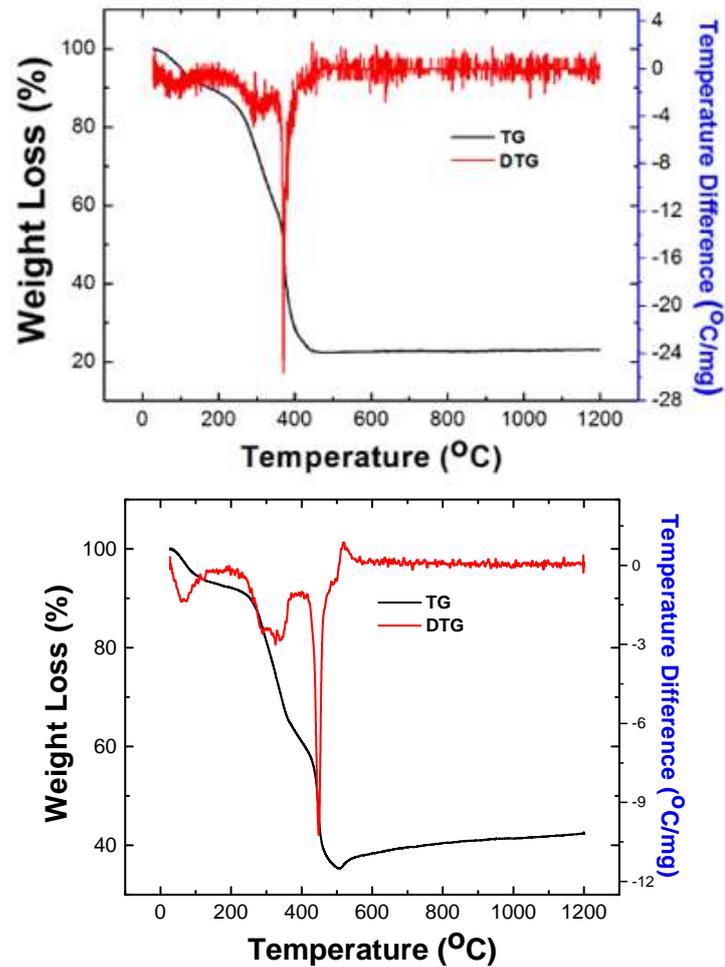


Figura 3.1: *Curvas TG e DTG para a amostra de NiO sintetizadas por Sol-Gel (cima) e Coprecipitação (baixo).*

FONTE: Autor

3.2 Difractometria de Raios-X - DRX

Os resultados de DRX foram plotados em dois gráficos, o primeiro para a amostra sintetizada por Sol-gel e outro para a síntese por co-precipitação. As resultados evidenciam a formação de Óxido de Níquel, mas em algumas amostras é possível identificar a existência de duas fases distintas sendo uma de Níquel e outra de Óxido de Níquel.

A Figura 3.2 mostra os difratogramas para os nanocompósitos sintetizados via sol-gel e calcinados a diferentes temperaturas.

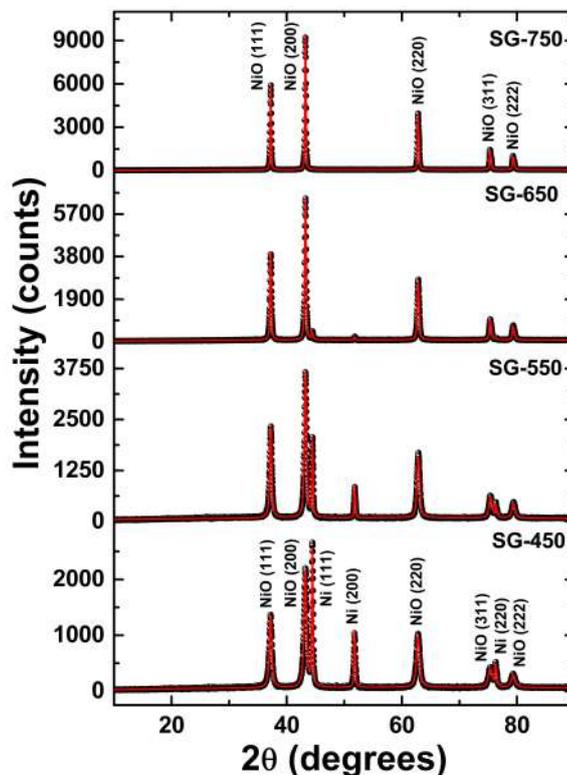


Figura 3.2: Padrões de difração de raios X para os nanocompósitos sintetizados por um sol-gel e calcinados nas temperaturas de 450, 550, 650 e 750°C

FONTE: Autor

É possível observar que os padrões de DRX para as SG-450, SG-550 e SG-650 revelam a existência de uma mistura de duas fases. Especificamente, essas amostras são compostas por uma fase cúbica de NiO, com um grupo espacial Fm:3m (ICSD-24018), e uma fase cúbica Ni com o mesmo grupo espacial (ICSD-43397). Os picos de difração identificados para a fase NiO ocorrem em $2\theta = 37,24, 43,27, 62,85, 75,38$ e $79,37^\circ$, correspondendo aos planos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente. Já para a fase Ni pura, os picos são identificados em $2\theta = 44,47, 51,82$ e $76,34^\circ$ e estão associados aos planos (111), (200) e (220), respectivamente. Vale ressaltar que resultados semelhantes, considerando outras técnicas de síntese, foram relatados anteriormente na literatura; por exemplo, Prabhu et al. [20], utilizando o método da combustão, prepararam compósitos

Ni-NiO com teor de Ni acima de 62%, enquanto Silva et al. [10] com uma síntese de sol-gel protéico (na qual a gelatina é empregada como agente polimérico) seguida de calcinação a 350°C obteve um composto de NiO-Ni com 84,4% de NiO e 15,2% de Ni. Na amostra SG-750, o resultado da DRX apresenta um difratograma diferente das demais, revelando picos apenas da fase NiO (ICSD-24018). Sendo assim, nenhuma fase de Ni é identificada em na amostra calcinada a 750°C.

A Figura 3.3, mostra os resultados de DRX para as amostras sintetizadas pelo método de co-precipitação.

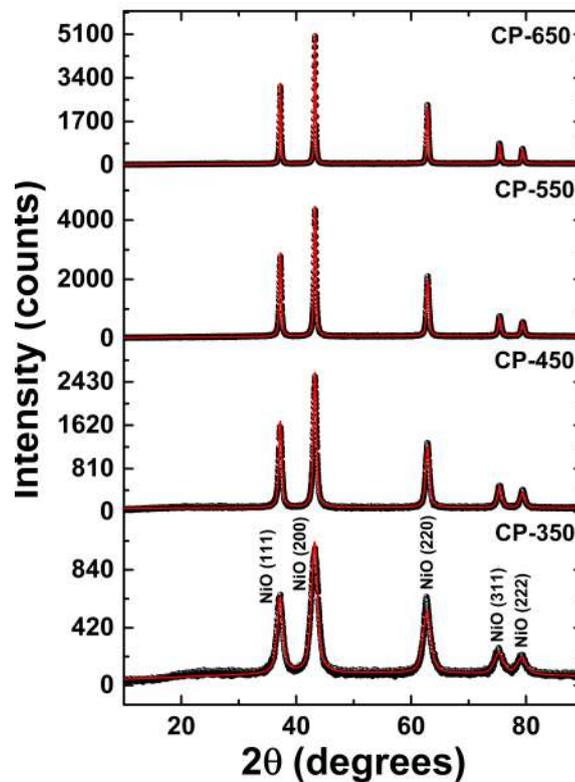


Figura 3.3: Padrões de difração de raios X para os nanocompósitos sintetizados por via co-precipitação e calcinados nas temperaturas de 350, 450, 550 e 650°C

FONTE: Autor

Os resultados indicam a existência de uma única fase de NiO, independentemente da temperatura de calcinação. Os picos de difração localizados em $2\theta = 37,24$, $43,27$, $62,85$, $75,38$ e $79,37^\circ$ estão associados aos planos (111), (200), (220), (311) e (222), res-

pectivamente. A formação de uma fase única pode estar associada ao uso da quitosana no processo de co-precipitação, favorecendo as ligações entre os íons O e Ni, levando a formação de partículas de NiO puro. Isso nos leva a crer que a quitosana favorece a formação do NiO uma vez que na sua composição existe um grande número de grupos amina e isso aumenta a interconexão iônica entre multivalentes [21]. Embora a fração de fase de NiO seja mantida constante para as amostras, um aumento monotônico do diâmetro de cristalito também é encontrado à medida que a temperatura de calcinação é elevada como constatado na figura 3.4.

	NiO		Ni		D (nm)	S_{BET} (m ² /g)	V_{TOT} (cm ³ /g)	V_{POR} (cm ³ /g)	D_p (nm)
	a (Å)	% NiO	a (Å)	% Ni					
SG-450	4.1822	74	3.53	26	26.5	19.3	0.06	–	–
SG-550	4.1794	85.4	3.52	14.6	36.3	22.1	0.10	–	–
SG-650	4.1788	98.4	3.52	1.6	67.6	12.3	0.08	–	–
SG-750	4.1804	100	–	–	78.6	4.9	0.02	–	–
CP-350	4.1834	100	–	–	10	113.0	0.22	0.18	7.6
CP-450	4.1800	100	–	–	23.9	47.5	0.19	0.17	15.0
CP-550	4.1770	100	–	–	39.2	17.1	0.14	0.14	>50
CP-650	4.1789	100	–	–	71.5	13.6	0.10	0.10	>50

Figura 3.4: *Parâmetros experimentais obtidos para os nanocompósitos sintetizados pelos métodos sol-gel e coprecipitação e seguidos de calcinação em diferentes temperaturas*

FONTTE: Autor

Os parâmetros experimentais obtidos para os nanocompósitos investigados neste trabalho. Considerando os parâmetros cristalinos e as frações das fases obtidas do refinamento de Rietveld, não foi encontrada diferença substancial nos parâmetros de rede para as fases cúbicas de NiO e Ni, independentemente da temperatura de calcinação. No entanto, a característica mais notável aqui reside na evolução das frações de fase e diâmetro de cristalito com a temperatura de calcinação dos nanocompósitos SG. Em particular, tanto a fração de fase de NiO quanto o diâmetro aumentam à medida que a temperatura é elevada. Além disso, a fase Ni é suprimida quando o procedimento de calcinação é realizado com temperaturas acima de 650 ° C. Desse modo, o aumento da temperatura promove a oxidação da fase metálica de Ni em NiO. Nesse sentido, após a síntese por

sol-gel, o ajuste da temperatura de calcinação nos permite adequar a fração de cada fase.

3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As SG-450 e CP-350, por terem sido calcinadas nas temperaturas mais baixas, foram submetidas a análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

A Figura 3.5 a mostra o resultado da análise para para amostra SG-450. A imagem evidencia a formação de aglomerados de nanopartículas de NiO e Ni. O tamanho das partículas variam o entre 10 a 24nm. Esse resultado está em concordância com os resultados da tabela obtida com o refinamento Rietveld resultados similares foram reportados por Screethawong et al [22] com amostras calcinadas a 500°C por 4h.

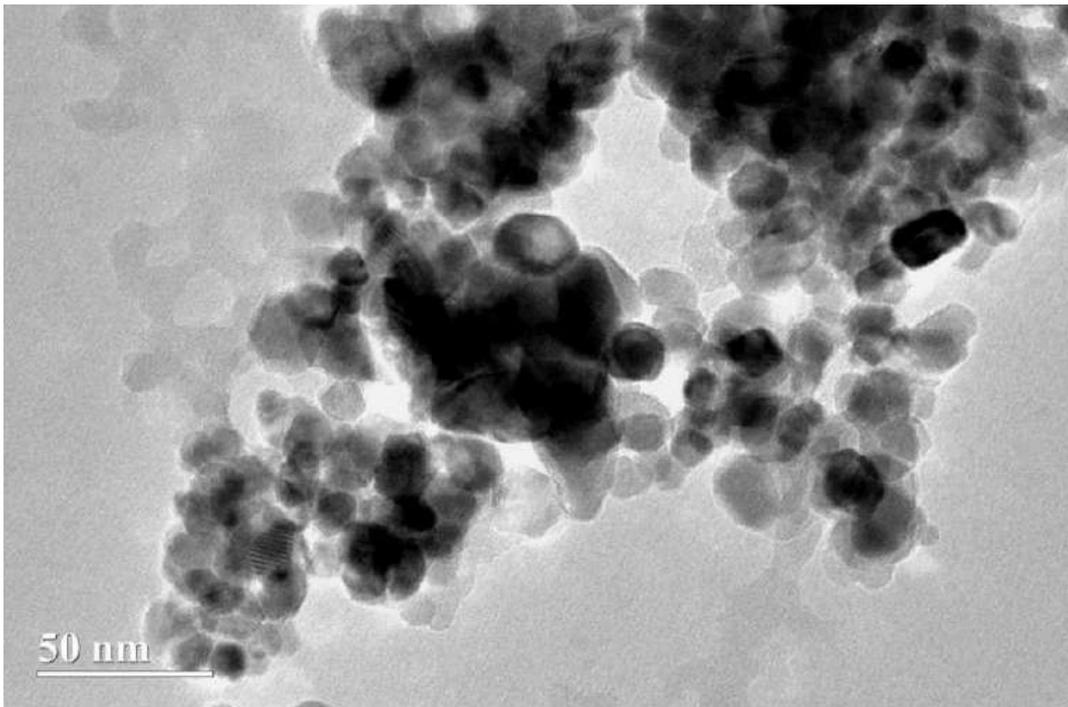


Figura 3.5: Resultados da microscopia eletrônica de transmissão para o nanocompósito Ni-NiO preparado por sol-gel e calcinado a 450 ° C.

FONTE: Autor

A figura 3.6 é o resultado da difração de área de elétrons selecionada para amostra SG-450. É possível identificar o padrão policristalino, atribuído pela presença de anéis

de difração com espaçamentos interplanares d_{hkl} correspondente aos (111), (200) e (220) planos de NiO e Ni, bem como para os planos (311) e (222) de NiO, de acordo com o espaçamento d_{hkl} para um grupo espacial Fm:3m cúbico de face centrada.

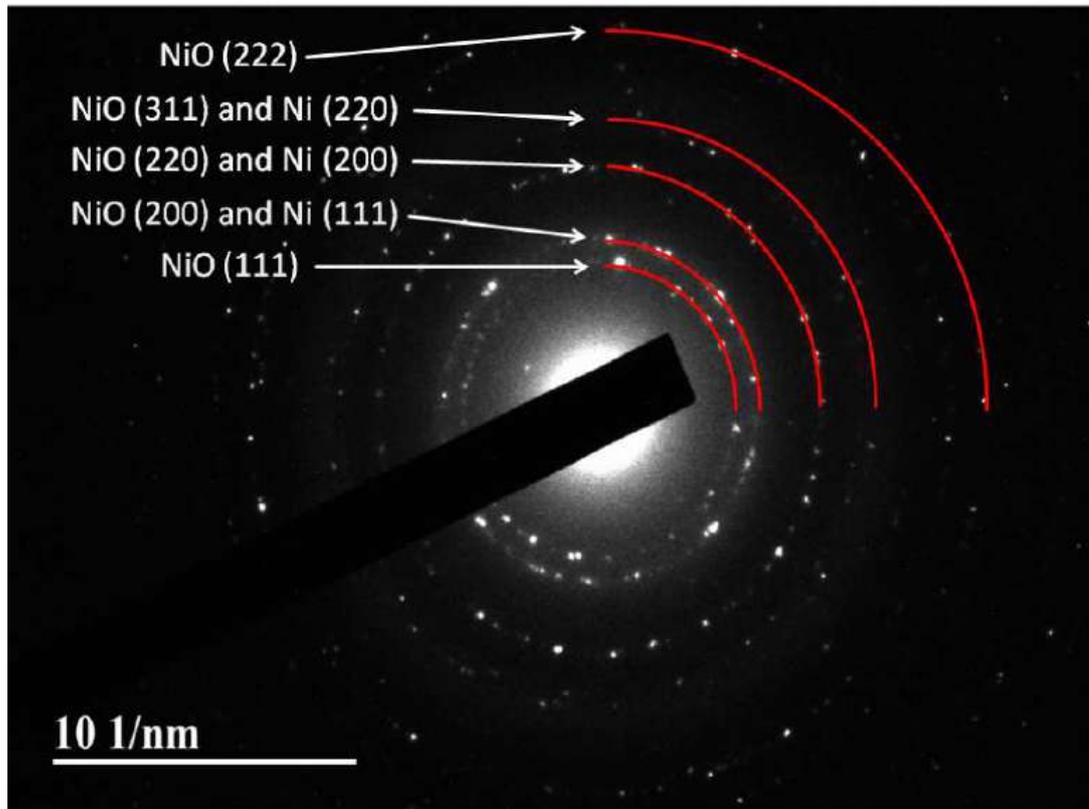


Figura 3.6: Padrão de difração de área de elétrons, onde a difração com espaçamentos interplanares d_{hkl} correspondendo aos planos (111), (200) e (220) de NiO ou Ni, bem como aos planos (311) e (222) de NiO são observados.

FONTE: Autor

A figura 3.7 mostra o resultado para a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução para a amostra SG-450. O resultado indica a distância interplanar é de aproximadamente 0,20nm, que é consistente com o espaçamento (200) planos em um cristal de NiO [23, 24].

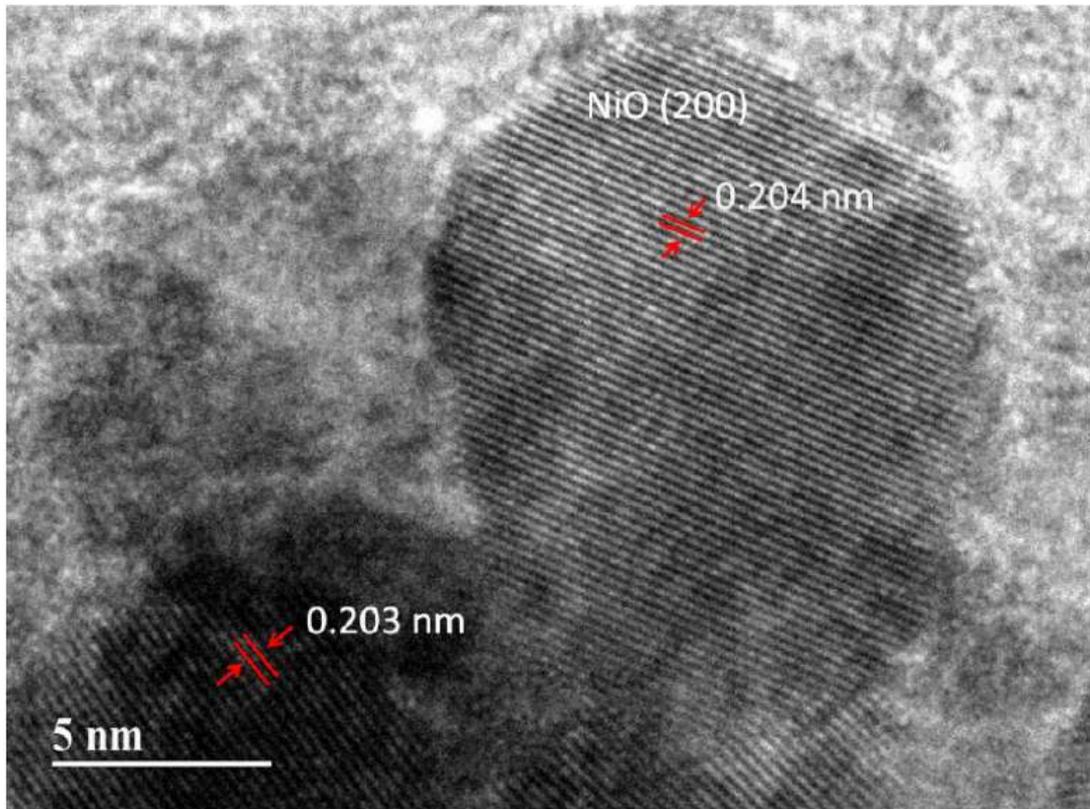


Figura 3.7: *Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução..*
FONTE: Autor

Para as amostras produzidas por co-precipitação os resultados também corroboram com os resultados do DRX. A figura 3.8 mostra a imagem para de Microscopia Eletrônica de Transmissão para a amostra CP-350. É possível identificar a formação de nano partículas de NiO com tamanho de partícula bastante uniforme, com diâmetros variando de 20 a 30 nm.

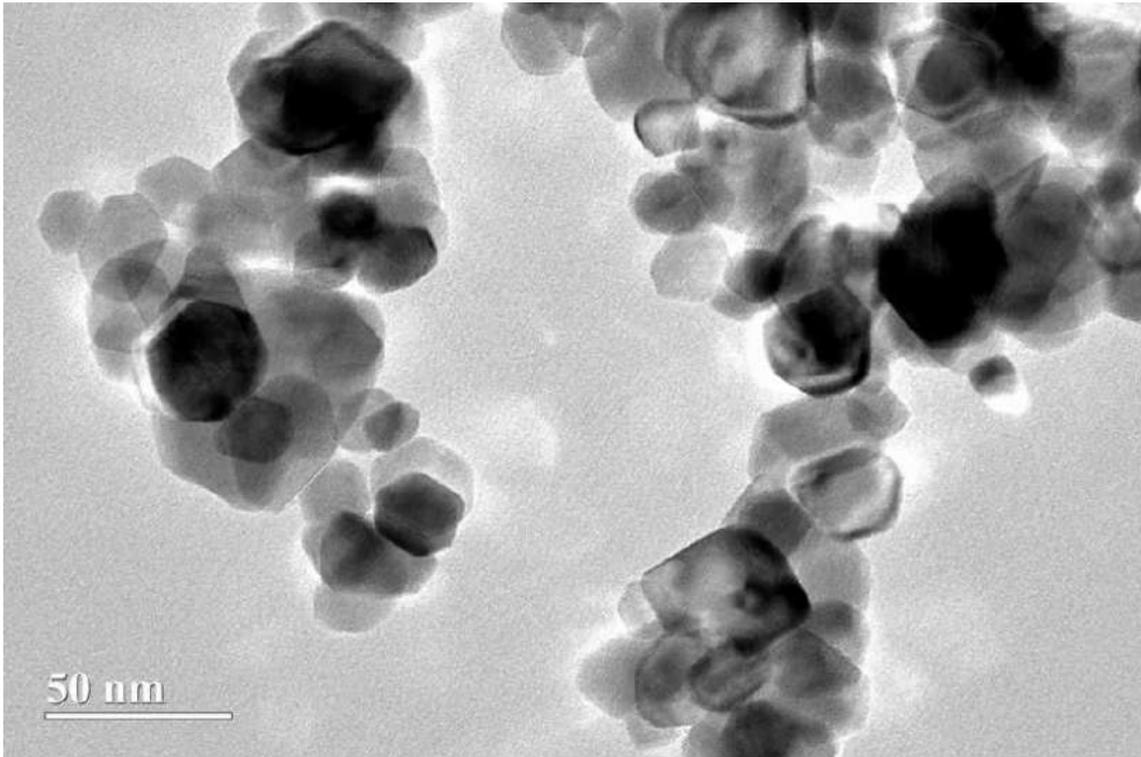


Figura 3.8: *Imagem de microscopia eletrônica de transmissão com um aglomerado de nanopartículas de NiO produzidas por co-precipitação.*

FONTE: Autor

Na figura 3.9 temos o resultado da análise de difração de área para a amostra CP-350. Ela mostra os anéis de difração com espaçamentos interplanares d_{hkl} correspondentes aos planos de NiO (111),(200), e (311).

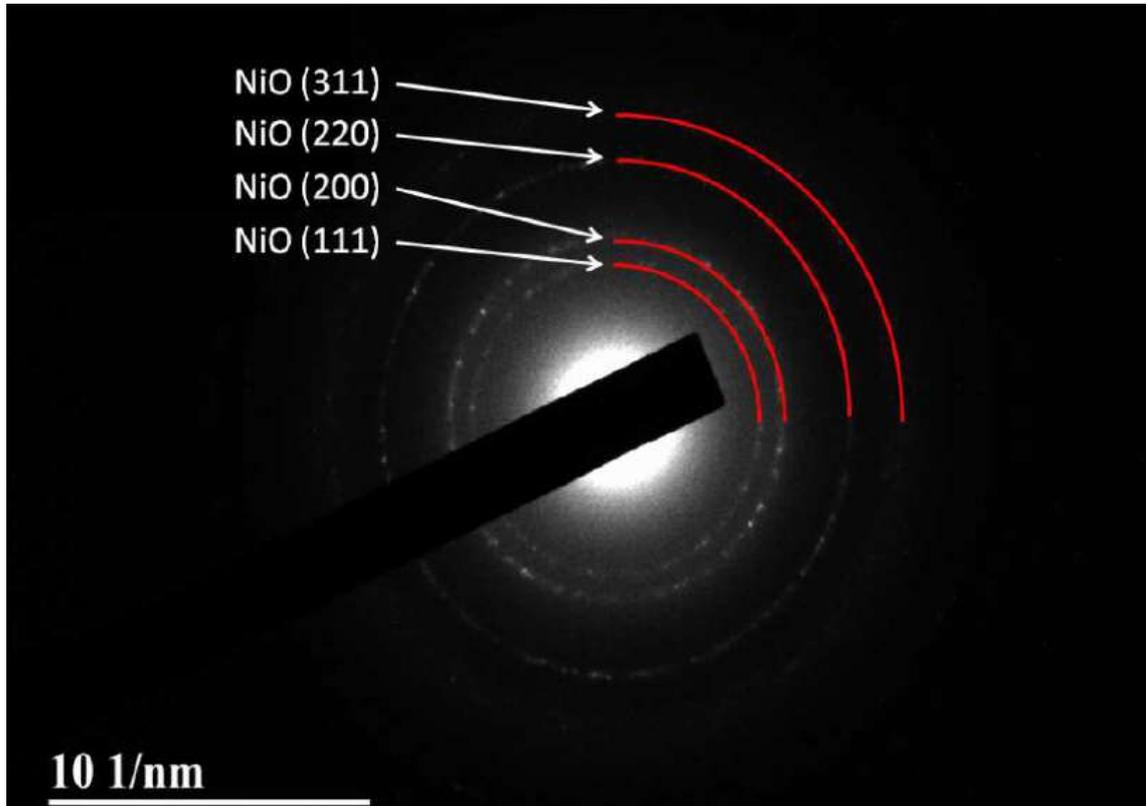


Figura 3.9: Padrão de difração de área eletrônica selecionada, onde é possível identificar os espaçamentos interplanares d_{hkl} correspondentes aos planos (111), (200), (220) e (311) de NiO.

FONTE: Autor

Por ultimo, a figura 3.10 apresenta o resultado da microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução para amostra CP-350, na qual a distância interplanar também é de aproximadamente 0,20 nm. Esses resultados são consistentes com o espaçamento dos (200) planos em um cristal de NiO anteriormente encontrado para a amostra SG-450.

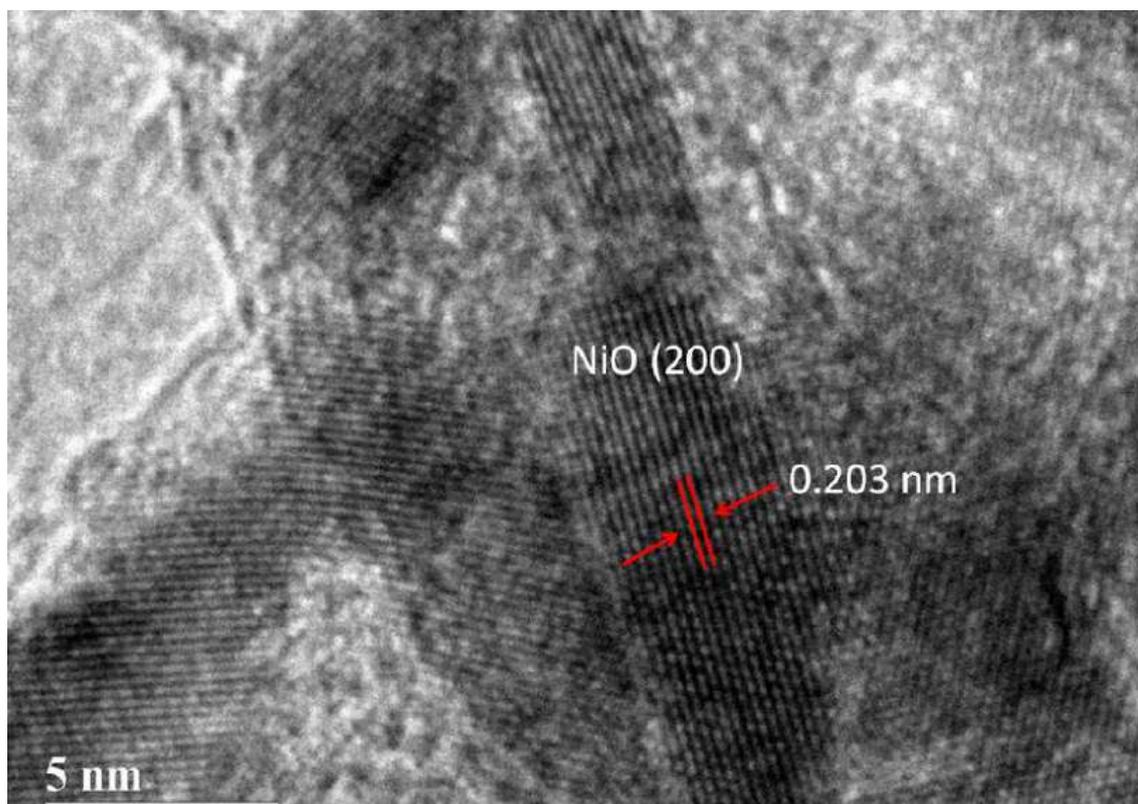


Figura 3.10: *Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução*
FONTE: Autor

3.4 Adsorção e dessorção de N_2

As propriedades químicas das amostras foram determinadas pela adsorção e dessorção de N_2 , pois essa análise nos permite determinar várias quantidades fundamentais, como área específica S_{BET} , volume total V_{TOT} , volume de poro V_{POR} e diâmetro de poro DP. Todos esse valores são resumidos na Tabela 1.

A figura 3.11 mostra as isotermas de nitrogênio a 77k obtidas para os nanocompósitos sintetizados por sol-gel. Os resultados são compatíveis com isotermas do tipo III, de acordo com a IUPAC [25], nos quais a adição de volume adsorvidos ocorre a valores relativos de pressão próximos de 1. Esse resultado é um comportamento típico de sólidos não porosos com aglomerados de partículas. Além disso, à medida que a temperatura de calcinação aumenta, o processo leva a diminuição da área específica S_{BET} e do volume

total V_{TOT} , importantes propriedades texturais das amostras.

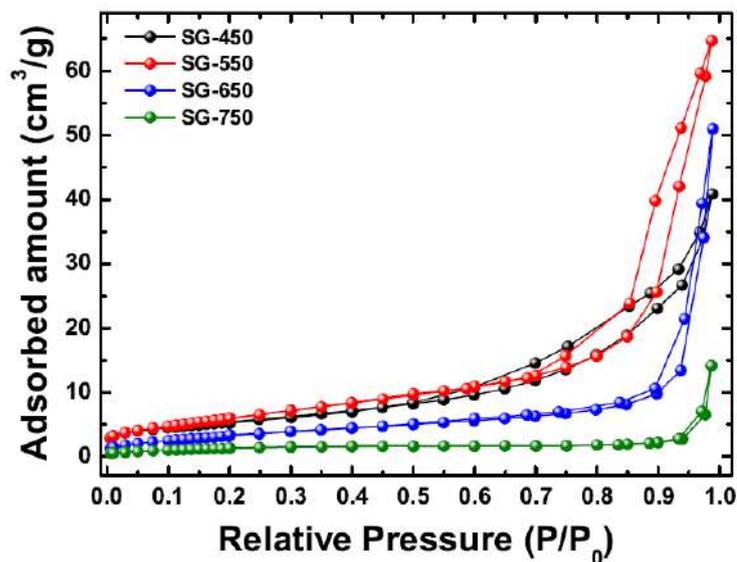


Figura 3.11: Adsorção-desorção de N_2 para os nanocompósitos produzidos por sol-gel e calcinados a 450, 550, 650 e 750°C

FONTE: Autor

Os nanocompósitos sintetizados por co-precipitação têm comportamentos distintos quando comparados com o resultado encontrado para as amostras de SG, como podemos verificar na Figura abaixo. As amostras CP-550 e CP-650 possuem curvas características das isothermas do tipo III, enquanto as amostras CP-350 e CP-450 exibem isothermas do tipo IV (a), ambas características de sólidos com aglomerados de partículas.

A figura 3.12 mostra os resultados para as amostras sintetizadas por coprecipitação. Surpreendentemente, as curvas para todas as amostras de CP apresentam alças de histerese do tipo H_1 , uma característica de materiais adsorventes mesoporosos, isto é, materiais com poros nos quais a condensação capilar é significativa a pressões relativas acima de 0,60. As amostras CP-550 e CP-650 possuem espaços interplanares devido aos aglomerados de nanopartículas [25]. É possível identificar que a porosidade diminui à medida que a temperatura de calcinação aumenta. A formação dos poros se deve à aglomeração de nanopartículas, promovendo espaços entre as partículas com diâmetros diferentes. Em particular, essas características sugerem que as amostras são forte promissoras em aplica-

ções como supercapacitores, por exemplo, uma vez que a formação dos poros favorece a migração dos íons durante os processos de carregamento e descarregamento [26].

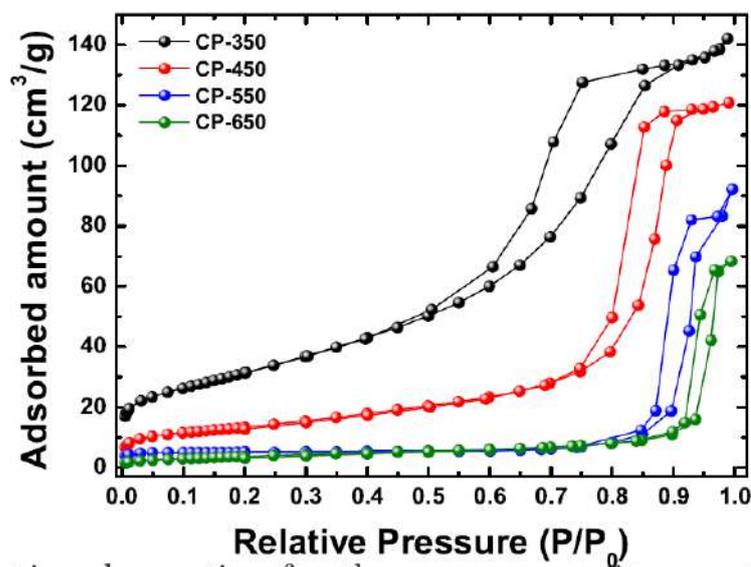


Figura 3.12: Adsorção-desorção de N_2 para os nanocompósitos produzidos por co precipitação e a 350, 450, 550 e 650°C

FONTE: Autor

3.5 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A Figura 3.13 mostra os espectros de infravermelho para os nanocompósitos investigados neste trabalho. Todas as amostras, independentemente do método de síntese e da temperatura de calcinação, apresentam amplos picos de absorção em 372,23 e 1348,13 cm^{-1} , bem como uma leve absorção em 3571,87 cm^{-1} . Este último está diretamente relacionado à vibração do OH que compõe $Ni(OH)_2$ na amostra. Considerando os dois primeiros picos, por sua vez, a absorção a 1348,13 cm^{-1} atribui as vibrações de alongamento simétricas e assimétricas $O - C = O$ e a vibração de alongamento CO da adsorção de CO_2 atmosférico, enquanto a de 372,23 cm^{-1} indica a formação de NiO [6, 27].

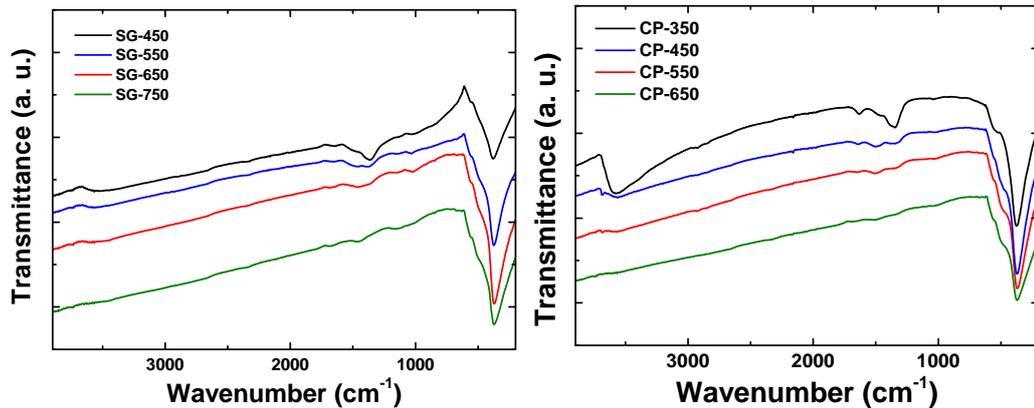


Figura 3.13: *Espectros de infravermelho de transformação de Fourier para os nanocompósitos sintetizados por sol-gel (esquerda). Um padrão gráfico semelhante para os nanocompósitos preparados por co-precipitação(direita)*

FONTE: Autor

3.6 Espectroscopia Raman

A Figura 3.14 mostra os espectros de Raman obtidos em temperatura ambiente para os nanocompósitos produzidos por sol-gel e coprecipitação. Notavelmente, todas as amostras apresentam três bandas acima de 450 cm^{-1} . A primeira banda a 570 cm^{-1} tem origem vibracional e corresponde aos modos óptico transversal do fonão 1p (TO) e óptico longitudinal (LO); a segunda banda a 730 cm^{-1} corresponde a dois modos de fonões 2p 2TO; e o terceiro a 1090 cm^{-1} está associado aos dois modos dos fônons 2LO. Vale ressaltar que a banda 1p geralmente aparece em amostras com nanopartículas de NiO nanoestruturadas devido à presença de defeitos na superfície das partículas. Por outro lado, as bandas 2p são intrínsecas às amostras de NiO.

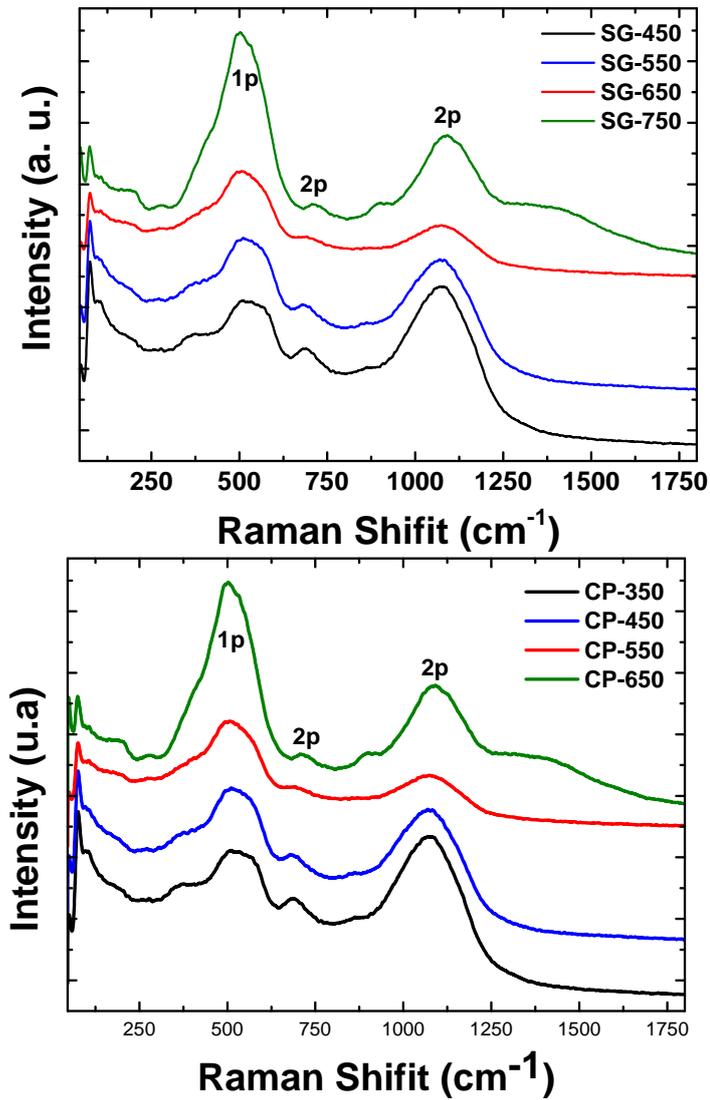


Figura 3.14: *Espectros Raman dos nanocompósitos produzidos por sol-gel (cima). Comportamento semelhante é encontrado para as amostras produzidas por co-precipitação(baixo).*

FONTE: Autor

3.7 Caracterização Magnética

A caracterização magnética foi feita obtendo as curvas de magnetização para as amostras obtidas por ambas as sínteses.

A forma das curvas e o valor de magnetização de saturação evidenciam um com-

portamento ferromagnético visível para as amostras calcinadas em temperaturas abaixo de 650°C. Esse resultado evidencia de maneira clara uma presença de Ni nessas amostras.

A magnetização de saturação M_s e a constante de anisotropia efetiva de K_{eff} podem ser obtidos através da lei de aproximação de saturação (LAS)

$$M = M_s \left(1 - \frac{A}{H} + \frac{B}{H^2} \right) + \chi H \quad (3.1)$$

onde A, B e χ são parâmetros associados a heterogeneidades magnéticas, anisotropia magnética efetiva e suscetibilidade paramagnética, respectivamente [2].

Na figura 3.15 é possível observar que a magnetização reduz de 13,6 emu/g na amostra SG-450, que possui um percentual de 26% de níquel na sua composição, para 1,9 emu/g para a amostra SG-650, que possui 1,58% de níquel na sua composição. Esse resultado é esperado, pois são significativamente menores que 55,4 emu/g que é a magnetização de saturação para nanopartículas de Níquel puro.

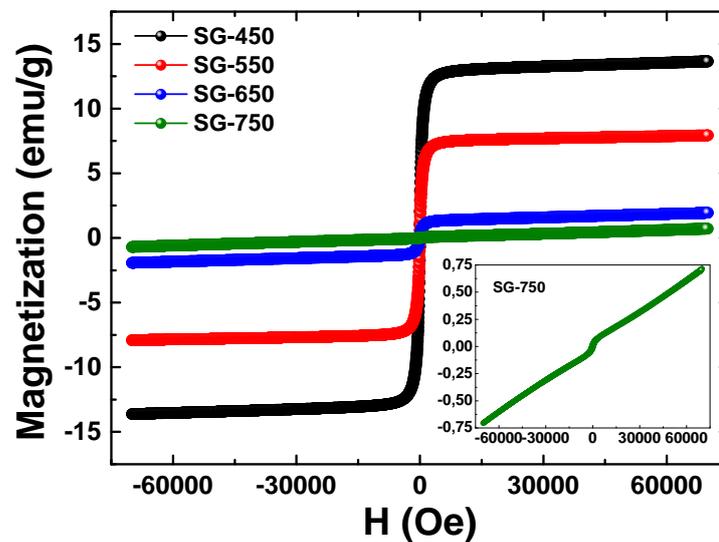


Figura 3.15: Curvas de magnetização para os nanocompósitos sintetizados por sol-gel e calcinados nas temperaturas de 450, 550, 650 e 750 ° C. No inset é mostrada a vista detalhada da curva de magnetização para o SG-750..

FONTE: Autor

Para a constante de anisotropia K_{eff} encontramos valores entre $6,3$, $3,7$ e $2,3 \times 10^5$ erg/cm³ para as amostras SG-450, SG-550, e SG-650, respectivamente. Valores semelhantes foram relatados por Proença et al [28].

Para amostra SG-750, observa-se uma dependência linear da magnetização com uma com o campo. Para baixos campos, a magnetização remanente M_r está próxima de $0,01$ emu/g. Ambas as características são compatíveis com o comportamento ferromagnético fraco. Essa resposta magnética das nanopartículas de NiO geralmente surgem de um antiferromagnetismo devido a rotação dos spins não emparelhados na superfície das partículas de tamanho reduzido. nesse caso encontramos partículas com diâmetros de aproximadamente 78 nm, um valor que é superior ao encontrado na literatura, entendos que a temperatura de calcinação não é alta o suficiente para promover a oxidação completa das partículas de níquel. Nesse caso, uma pequena quantidade de níquel imersa em uma quantidade maior de NiO pode ser o responsável pelo sinal fraco do ferromagnetismo.

A figura 3.16 mostra as curvas de magnetização para os nanocompósitos produzidos por coprecipitação são mostradas na figura seguinte. As amostras CP têm os mesmos comportamentos encontrados para a amostra SG-750, que é o esperado. A magnetização remanente é de aproximadamente $0,3$ emu/g para o CP-350 e $0,09$ emu/g para a amostra CP-650. No entanto, as curvas de magnetização tem um comportamento do tipo antiferromagnético inclinado, fato associado ao tamanho das nanopartículas, bem como a ausência de Ni na sua composição.

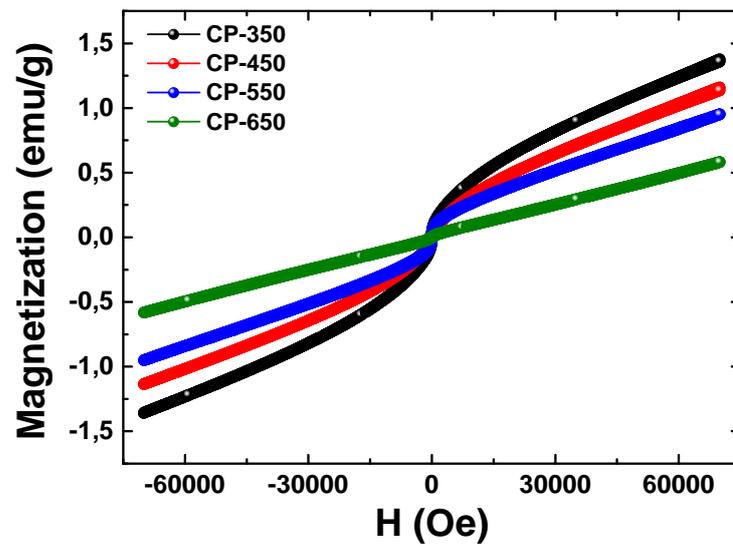


Figura 3.16: Gráfico semelhante para os nanocompósitos produzidos por coprecipitação e calcinados nas temperaturas de 350, 450, 550 e 350° C.

FONTE: Autor

Nesse caso, um comportamento magnético semelhante foi relatado para sistemas com rotações não emparelhadas na superfície [29, 30, 8].

Conclusões e Perspectivas

Em conclusão, sintetizamos nanocompósitos Ni-NiO por duas rotas distintas, sol-gel e coprecipitação, seguidos de calcinação em diferentes temperaturas, e investigamos sistematicamente as propriedades estruturais, morfológicas, químicas e magnéticas dos pós produzidos. Ao considerar várias técnicas, mostramos que os nanocompósitos resultantes, bem como suas propriedades físicas, são fortemente dependentes do método de síntese e da temperatura de calcinação. Assim, exploramos a possibilidade de adaptar as propriedades físicas dos nanocompósitos modificando os parâmetros de produção. Os resultados colocam as rotas empregadas como candidatas simples e de baixo custo à produção de nanocompósitos Ni-NiO com propriedades específicas. Especificamente, observamos que o caminho através do método de coprecipitação nos fornece compostos constituídos por partículas únicas de NiO com resposta magnética típica de um material antiferromagnético inclinado, no qual o tamanho é definido a partir da escolha da temperatura de calcinação. Além disso, mostramos que o caminho com o método sol-gel é uma rota promissora para a síntese de nanocompósitos Ni-NiO, permitindo a adaptação das frações das fases NiO e Ni através do ajuste da temperatura de calcinação. Nesse caso, também identificamos uma temperatura crítica para a calcinação após o emprego do método sol-gel, em que acima de 650°C é obtida a única fase NiO. Como consequência, considerando duas rotas distintas seguidas de calcinação em diferentes temperaturas, conseguimos obter pós com propriedades específicas, por exemplo, com características de fases ferro e anti-ferromagnéticas, dependendo das frações de Ni e NiO no nanocompósito.

Referências Bibliográficas

- [1] BROCCHI, E. de A. *Síntese e caracterização de ligas Cobre-Níquel contendo nanopartículas de Alumina*. Tese (Doutorado) — PUC-Rio, 2013.
- [2] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. *Introduction to magnetic materials*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2011.
- [3] KITTEL, C. *Introdução á Física do Estado Sólido*. 8. ed. [S.l.]: LTC, 2006. ISBN 9788521615057.
- [4] MORRISH, A. *The Physical Principles of Magnetism*. R. E. Krieger Publishing Company, 1980. (Wiley series on the science and technology of materials). ISBN 9780882756707. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=ZjUbaQAAlAAJ>>.
- [5] CULLITY, B. D. *X-ray diffraction procedures for polycrystal-line and amorphous materials*. [S.l.]: Wiley, 1956.
- [6] EL-KEMARY, M.; NAGY, N.; EL-MEHASSEB, I. Nickel oxide nanoparticles: synthesis and spectral studies of interactions with glucose. *Materials Science in Semiconductor Processing*, Elsevier, v. 16, n. 6, p. 1747–1752, 2013.
- [7] NOGUÉS, J. et al. Exchange bias in nanostructures. *Physics reports*, Elsevier, v. 422, n. 3, p. 65–117, 2005.

- [8] ROY, A. et al. Exchange bias beyond the superparamagnetic blocking temperature of the antiferromagnet in a ni-nio nanoparticulate system. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 115, n. 7, p. 073904, 2014.
- [9] KARTHIK, K. et al. Particle size effect on the magnetic properties of nio nanoparticles prepared by a precipitation method. *Journal of Alloys and compounds*, Elsevier, v. 509, n. 1, p. 181–184, 2011.
- [10] SILVA, R. M. et al. Proteic sol-gel synthesis, structure and magnetic properties of ni/nio core-shell powders. *Ceramics International*, Elsevier, v. 44, n. 6, p. 6152–6156, 2018.
- [11] MAMANI, J. B. *Estrutura e propriedades de nanopartículas preparadas via sol-gel*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2009.
- [12] MENEZES, L. D.-N.; NEVES. SÃntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisÃ£o na literatura. *Revista EletrÃ´nica de Materiais e Processos*, v. 9, n. 2, p. 1809–8797, 2014.
- [13] MACHADO, M. E. S. *Analise Térmica Diferencial e Termogravimétrica*. [S.l.]: Artigo, 2008.
- [14] ARAÚJO, J. C. R. d. *Mecanismos de perdas em nanopartículas magnéticas em regime bloqueado e desbloqueado sob ação de um campo magnético oscilante*. Dissertação (Mestrado) — Brasil, 2018.
- [15] GUOZHONG, C. *Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties and applications*. [S.l.]: World scientific, 2004.
- [16] CALPA, L. d. R. S. *Estudo Preliminar da Sinterização de Membranas Macroporosas de Óxido de Magnésio*. Tese (Doutorado) — PUC-Rio, 2011.
- [17] SOLOMONS, T. G.; FRYHLE, C. B. *Química orgânica*. [S.l.]: Limusa, 1999.

- [18] RODRIGUES, A. D. G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 34, n. 4, p. 4309, 2012.
- [19] GAVELÁN, R. N. B. et al. Estudo das propriedades estruturais através de espectroscopia raman de amostras de grafite de poucas camadas (gpc) obtidas por clivagem mecânica. Universidade Federal de São Carlos, 2011.
- [20] PRABHU, V. G. et al. Magnetic properties of ni/nio nanocomposites synthesized by one step solution combustion method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier, v. 87, p. 238–243, 2015.
- [21] KIM, S.-K. et al. *Seafood Processing By-Products*. [S.l.]: Springer, 2016.
- [22] SREETHAWONG, T. et al. A modified sol–gel process-derived highly nanocrystalline mesoporous nio with narrow pore size distribution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier, v. 296, n. 1-3, p. 222–229, 2007.
- [23] ALAGIRI, M.; PONNUSAMY, S.; MUTHAMIZHCHELVAN, C. Synthesis and characterization of nio nanoparticles by sol–gel method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer, v. 23, n. 3, p. 728–732, 2012.
- [24] FEYGENSON, M. et al. Properties of highly crystalline nio and ni nanoparticles prepared by high-temperature oxidation and reduction. *Physical Review B*, APS, v. 81, n. 1, p. 014420, 2010.
- [25] THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (iupac technical report). *Pure and Applied Chemistry*, De Gruyter, v. 87, n. 9-10, p. 1051–1069, 2015.
- [26] DANG, T. T. L.; TONEZZER, M. Polycrystalline nio nanowires: scalable growth and ethanol sensing. *Procedia engineering*, Elsevier, v. 120, p. 427–434, 2015.

- [27] WU, L. et al. Synthesis and characteristics of nio nanowire by a solution method. *Materials letters*, Elsevier, v. 58, n. 21, p. 2700–2703, 2004.
- [28] PROENCA, M. P. et al. Size and surface effects on the magnetic properties of nio nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 20, p. 9561–9567, 2011.
- [29] MENESES, C. et al. Competing interparticle interactions and surface anisotropy in nio nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 108, n. 1, p. 013909, 2010.
- [30] KODAMA, R. H.; MAKHLOUF, S. A.; BERKOWITZ, A. E. Finite size effects in antiferromagnetic nio nanoparticles. *Physical Review Letters*, APS, v. 79, n. 7, p. 1393, 1997.

