



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO OESTE DO PARÁ
INSTITUTO DE ENGENHARIA E GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA**

AGUINALDO SÉRGIO BRANCO DA SILVA

EMANUEL DOS SANTOS FERREIRA

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DE COBATILTE DE
ZINCO OBTIDO VIA MÉTODO DE SOL-GEL PROTÉICO**

**Santarém – PA
2017**

AGUINALDO SÉRGIO BRANCO DA SILVA
EMANUEL DOS SANTOS FERREIRA

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DE COBATILTE DE ZINCO
OBTIDO VIA MÉTODO DE SOL-GEL PROTÉICO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito para a obtenção de grau de Bacharel Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia, pela Universidade Federal do Oeste do Pará.

Orientador: Prof. Msc. Querem Hapuque Félix Rebelo

Santarém – PA
2017

Ficha catalográfica elaborada pelo Setor de Processamento Técnico da Divisão de Biblioteca da UFOPA.
Catalogação de Publicação na Fonte. UFOPA - Biblioteca Campus Tapajós.

549.13 Silva, Aguinaldo Sérgio Branco da
Si381 Caracterização estrutural e morfologia de cobaltite de zinco obtido via método de sol-gel
 protéico./ Aguinaldo Sérgio Branco da Silva, Emanuel dos Santos Ferreira. -- 2017.
 47 f.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Bacharelado Interdisciplinar em Ciência
e Tecnologia, Universidade Federal do Oeste do Pará, Santarém, 2017.
Orientador: Prof. Msc. Querem Hapuque Félix Rebelo

1. Cobaltita de zinco. 2. Nanopartículas - Síntese. 3. Sol-gel - Material I. Ferreira, Emanuel
dos Santos II. Rebelo, Querem Hapuque Félix, orient. III. Título.

CDD. 23. ed.:

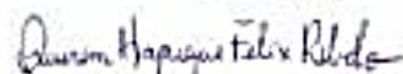
AGUINALDO SÉRGIO BRANCO DA SILVA
EMANUEL DOS SANTOS FERREIRA

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLOGIA DE COBATILTE DE
ZINCO OBTIDO VIA MÉTODO DE SOL-GEL PROTÉICO**

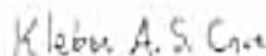
TERMO DE APROVAÇÃO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito para a obtenção de grau de Bacharel Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia, pela Universidade Federal do Oeste do Pará, sob a orientação da Prof.^a Msc. Querem Hapuque Félix Rebelo.

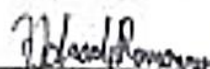
BANCA EXAMINADORA



Prof.^a Msc. Querem Hapuque Félix Rebelo - Orientador
Universidade Federal do Oeste do Pará (UFOPA) - Santarém



Prof. Dr. Kleber Agustin Sabat da Cruz - Membro
Universidade Federal do Oeste do Pará (UFOPA) - Santarém



Prof. Msc. Marcel Antonioni de Andrade Romano - Membro
Universidade Federal do Oeste do Pará (UFOPA) Santarém

JULGADO EM: 21/ 11/ 2017

“É preciso que eu suporte duas ou três lagartas se quiser conhecer as borboletas. Dizem que são tão belas!”

Saint-Exupéry

Dedicamos este trabalho

A Deus.

A nossos pais e familiares.

A nossos professores da graduação.

E em especial a Prof. ^a Msc. Querem Hapuque Félix Rebelo..

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, a Deus, pela vida e por nos conceder muita força e disposição para enfrentar as barreiras e superar os limites impostos neste longo caminho acadêmico.

A nossos pais e irmãos, parentes e agregados, pelo apoio e condições necessárias para que meus objetivos pudessem ser alcançados.

À Profª. Msc. Querem Hapuque Felix Rebelo que com muita paciência, contribuiu para nossa formação, sanando todas as dúvidas, compartilhando conhecimento e experiências, além de mostrar os melhores caminhos para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Vitor Moutinho do Laboratório de Tecnologia da Madeira do Instituto de Biodiversidade e Floresta (IBEF) da Universidade Federal do Oeste do Pará, pelo espaço cedido para a execução do processo de síntese do material.

A Universidade Federal do Amazonas, em Especial ao Laboratório de Materiais do Departamento de Física da Universidade Federal do Amazonas, pelas medidas de Difração de Raios X (DRX) realizadas pelo Técnico Miécio de Oliveira Melquiades.

À Técnica Fabíola do Laboratório Temático de Microscopia Ótica e Eletrônica – LTMOE do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA), pelas medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) realizadas pela.

Aos amigos Eduardo Lima, Everton Torres, Ana Karina Bentes, Suelen Oliveira e Diny Silvane pelo apoio moral e força enviadas de todas as formas para que eu pudesse continuar esse árduo caminho. E a todos os colegas de turma que de alguma forma contribuíram para que eu pudesse alcançar os meus objetivos.

Aos nossos colegas de trabalho, que nos poucos meses de contato, enfatizaram sua grande amizade e companheirismo, e por todo apoio em me fazer concluir esta importante etapa de minha vida.

Aos companheiros (as) de vida e amigos, pela paciência, apoio e incentivo desde o início de minha vida acadêmica e, principalmente, por ter acreditado em mim, nesses momentos críticos de exigência educacional.

A todos os meus familiares, que em suas orações e conversas com Deus me colocaram muitas vezes em seus pedidos de benção.

E àqueles que não pudemos citar, mas que mesmo assim foram e são importantes em nossa formação pessoal, profissional e moral o que permitiu que os momentos de nossas vidas se tornassem especial.

MUITO OBRIGADO!

RESUMO

Óxidos metálicos de transição são um grupo de materiais que vêm sendo sintetizados em escala nanométrica por possuírem possibilidades diversas de aplicações em vários campos da indústria. São muitos os métodos de síntese utilizados para a obtenção de nanopartículas. Dentre os óxidos, a Cobaltita de Zinco ($ZnCo_2O_4$) vem sendo de grandes pesquisas, pois é considerada um material de grande potencialidade devido suas características de capacidades reversíveis aprimoradas, estabilidade de ciclagem aprimorada, boa benignidade ambiental e baixo custo. Nesse trabalho foi sintetizada a Cobaltita de Zinco através do método sol-gel proteico utilizando como precursor a gelatina comestível, cujas calcinações das amostras foram a temperaturas de 400 e 800 °C. Além disso, o material foi caracterizado através da difração de raios x, refinado pelo método de Rietveld e observada a superfície da amostra através da microscopia eletrônica de varredura. Pela análise dos difratogramas verificou-se que as amostras possuem estrutura cristalina do tipo espinélio, onde a amostra calcinada a 400 °C apresentou fases cristalinas de ZnO e $ZnCo_2O_4$ e fase amorfa, e a amostra calcinada a 800 °C apresentou somente fases de ZnO e $ZnCo_2O_4$. Através do Refinamento de Rietveld, foi possível determinar os parâmetros da estrutura cristalina do material, cujo diâmetro do cristalito diminuiu com o aumento da temperatura na calcinação. Analisando as micrografias podemos observar na amostra $ZnCo_2O_4/ZnO$ calcinada a 400 °C a distribuição de micro-octaédros depositados em matriz de material amorfo (carbonáceo) e a micrografia da amostra $ZnCo_2O_4/ZnO$ calcinado a 800 °C mostra que as partículas se aproximam a um formato esférico apresentando distribuição de grãos em tamanho uniforme. Todos os dados obtidos mostram que os parâmetros de síntese são extremamente importantes para a formação de um material com propriedades singulares, onde pode ser aplicado para fins específicos.

Palavras-chave: síntese, sol-gel, cobaltita de zinco, material, nanopartículas.

ABSTRACT

Transition metal oxides are a group of materials that have been synthesized in the nanometric scale because they have different possibilities of applications in various fields of industry. There are many methods of synthesis used to obtain nanoparticles. Among the oxides, the Zinc Cobaltite (ZnCo_2O_4) has been of great research because it is considered a material of great potentiality due to its characteristics of improved reversible capacities, improved cycling stability, good environmental benignity and low cost. In this work, the Zinc Cobaltite was synthesized by the sol-gel protein method using edible gelatin as the precursor, whose calcination of the samples was at temperatures of 400 and 800 ° C. In addition, the material was characterized by x-ray diffraction, refined by the Rietveld method and observed the surface of the sample by scanning electron microscopy. By the analysis of the diffractograms it was verified that the samples have crystalline structure of the spinel type, where the sample calcined at 400 ° C presented crystalline phases of ZnO and ZnCo_2O_4 and amorphous phase, and the sample calcined at 800 ° C presented only phases of ZnO and ZnCl_2O_4 . Through the Rietveld Refinement, it was possible to determine the parameters of the crystalline structure of the material, whose crystallite diameter decreased with increasing calcination temperature. Analyzing the micrographs we can observe in the sample $\text{ZnCo}_2\text{O}_4 / \text{ZnO}$ calcined at 400 ° C the distribution of micro-octahedrons deposited in matrix of amorphous (carbonaceous) material and the micrography of the sample $\text{ZnCo}_2\text{O}_4 / \text{ZnO}$ calcined at 800 ° C shows that the particles approach a spherical shape showing grain distribution in uniform size. All data obtained show that the synthesis parameters are extremely important for the formation of a material with singular properties, where it can be applied for specific purposes.

Keywords: synthesis, sol-gel, zinc cobalt, material, nanoparticles

LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

Å - Angstrom

BTMOs – Óxidos Metálicos de Transição Binária

°C - Celsius

Co – Cobalto

COOH – Ácido Carboxílico

Co(NO₃)₂ – Nitrato de Cobalto (II) ou Nitrato Cobaltoso

eV – EletronVolts

FeCo₂O₄ – Cobaltita de Ferro

Hz – Hertz

ICSD - Inorganic Crsytal Structure Database

INPA - Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia

IUCr - International Union of Crystallografy

JCPDS - Join Comitte on Powder Diffraction Standard

kV – Quilovolts

mA – MiliAmperes

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

MnCo₂O₄ – Cobaltita de Manganês

nm – Nanômetro

NaOH – Hidróxido de Sódio

NiAl₂O₄ - Aluminato de Níquel

NH₂ - Amina

NiO – Óxido de Níquel

SiCl₄ - Tetracloroeto de Silício

UFAM – Universidade Federal do Amazonas

Zn - Zinco

ZnCo₂O₄ – Cobaltita de Zinco

Zn(NO₃)₂ – Nitrato de Zinco

V – Volts

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. (a) Sítios tetraédricos e (b) Sítios octaédricos.....	16
Figura 2. Transição sol gel.	17
Figura 3. Esquema de etapas da transição sol gel.	17
Figura 4. Etapas do método sol-gel e produtos formados.	19
Figura 5. Estrutura do colágeno.	20
Figura 6. Tripla Hélice formada por três cadeias de polipeptídios.	20
Figura 7. Estrutura da (a) glicina, (b) prolina e (c) hidroxipolina.	21
Figura 8. Espectro de radiação.	22
Figura 9. Difração de raios X por planos cristalinos separados pela distância d.	23
Figura 10. Perfil de difração de uma amostra.....	24
Figura 11. Comparação entre funções.	25
Figura 12. Configuração do MEV.	27
Figura 13. Penetração do feixe na amostra.....	29
Figura 14. Sistema de captação.	30
Figura 15. Esquema do processo de síntese	31
Figura 16. Decomposição dos picos de difração da amostra calcinada à 400 °C.....	Erro!
Indicador não definido.	
Figura 17. Refinamento Rietveld para a amostra calcinada a 800 °C	33
Figura 18. Refinamento Rietveld para amostra calcinada a 400 °C.....	33
Figura 19. Isosuperfície para a fase ZnCo ₂ O ₄ /ZnO calcinada a (a) 400 °C e (b) 800 °C.	36
Figura 20. (a) Mapa 3D de densidade eletrônica na rede cristalina e (b) visualização do plano (3 1 1) mapa de Fourier 2D para amostra ZnCo ₂ O ₄ /ZnO calcinado a 400 °C,.....	37
Figura 21. (a) Mapa 3D de densidade eletrônica na rede cristalina e visualização do plano (4 0 0) (b) mapa de Fourier 2D para amostra ZnCo ₂ O ₄ /ZnO calcinado a 800 °C.	37
Figura 22. MEV das partículas de ZnCo ₂ O ₄ /ZnO – 400 °C.....	38
Figura 23. MEV das partículas de ZnCo ₂ O ₄ /ZnO – 800 °C.....	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados estruturais do $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ calcinado a 400 e 800°C.	34
--	----

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	IX
LISTA DE FIGURAS.....	X
LISTA DE TABELAS	XI
1 INTRODUÇÃO	13
1.1 Objetivo Geral.....	14
1.2 Objetivos Específicos	14
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	15
2.1 Óxidos Metálicos de Transição Binária.....	15
2.2 Método de Sol-Gel.....	16
2.2.1 Método de Sol-Gel Protéico	19
2.3 Técnicas de Caracterização.....	21
2.3.1 Difração de Raios X	21
2.3.2 Refinamento Rietveld.....	24
2.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	27
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	30
3.1 Preparação das amostras	30
3.2 Medidas de Difração de Raios X	31
3.3 Refinamento Rietveld	32
3.4 Medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura	32
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
4.1 Caracterização Estrutural	32
4.2 Mapas de Microdeformação	35
4.3 Mapa de Fourier.....	36
4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura	38
5 CONCLUSÃO.....	39
6 REFERÊNCIAS	40

1 INTRODUÇÃO

A busca por novos materiais tem sido desenvolvida com o objetivo de atender as necessidades das inúmeras tecnologias que surgem a cada dia. Obter compostos com propriedades e características diversificadas vem sendo um dos processos essenciais para aplicações em diversos campos científicos, tecnológicos e educacionais. Essa busca tem levado à miniaturização dos materiais para a escala nanométrica, que são materiais cujas partículas estão na faixa de medição entre 1 e 100 nm. A grande motivação disso se deve ao fato de que os materiais, quando nanoparticulados, podem apresentar propriedades físico-químicas diferenciadas quando são comparados aos materiais em tamanhos maiores (GOMES, 2014).

Alguns cientistas contam que impulso em manipular os materiais surgiu a partir de uma palestra proferida pelo físico Richard Feynman em 1959, onde sugeriu que se manipulassem os átomos como uma forma de construir novos materiais (BELISÁRIO & SOUSA, 2002). A partir de então, começou-se a considerar essa data como ponto inicial e motivador para as pesquisas sobre nanotecnologia, a qual pode ser definida como a manipulação de partículas com uma de suas dimensões menor que 100 nm e possuindo propriedades específicas que podem ser utilizados em aplicações específicas (MORRIS & WILLIS, 2007).

As nanopartículas são de grande interesse, uma vez que apresentam propriedades completamente novas ou melhoradas com base em características específicas tais como tamanho, forma, distribuição, força iônica, agente de cobertura e morfologia (KURKURE *et al.*, 2016). Pelo fato de possuírem essas novas propriedades, os materiais possuem diversos campos de aplicação envolvendo áreas como física, química, eletrônica, engenharia de materiais, ciências da computação, catálise, meio ambiente, biologia entre outros.

Óxidos metálicos são exemplos de materiais que vêm sendo sintetizados em escala nanométrica por apresentarem diferentes possibilidades de aplicações em vários campos da indústria, incluindo a fabricação de circuitos eletrônicos, marcadores biológicos, nanosensores e outros (GOMES, 2014). Além disso, muitos estudos têm investigado nos últimos tempos as propriedades eletroquímicas desses materiais para serem usados como catalisadores.

As formas de síntese desses óxidos metálicos também vem sendo foco de inúmeros estudos científico-tecnológicos devido à grande possibilidade de sínteses possíveis para a obtenção dos mesmos em função de custo, facilidade, tempo de síntese e etc. Essas

possibilidades se fundamentam na combinação destes metais de transição de forma a otimizar as propriedades, as quais, em sua maioria, são propriedades singulares do material resultante.

Dentre as possibilidades de síntese desses óxidos metálicos está o método sol-gel proteico (GONÇALVES, 2011), que consiste numa variação do método sol gel convencional por utilizar como material precursor um agente orgânico, mais precisamente a gelatina comestível, a qual possui aminoácidos em sua composição, já se demonstrou eficiente na sinterização de nanopartículas de NiAl_2O_4 (NOGUEIRA, 2005), nanopartículas de NiO (MAIA et al., 2006), entre outros.

Diante disso, há a importância da realização de pesquisas que contribuam para o estudo e ampliação de conhecimento sobre as formas de obtenção desses óxidos metálicos, assim como das propriedades apresentadas pelos mesmos de forma a contribuir para um maior conhecimento sobre o desempenho e, conseqüentemente, possíveis aplicações para esses materiais. Essa pesquisa, portanto, apresenta o estudo estrutural, através de Difração de Raios X e refinamento Rietveld, do óxido metálico cobaltita de zinco (ZnCo_2O_4) sintetizado pelo método sol-gel proteico sob condições diversas.

1.1 Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar partículas de cobaltite de zinco (ZnCo_2O_4) através do método sol gel proteico utilizando gelatina comestível.

1.2 Objetivos Específicos

- Utilizar a gelatina comestível como meio precursor para síntese de Cobaltite de Zinco;
- Determinar parâmetros de rede, mapas de microdeformação e Fourier através de difratogramas acompanhados por refinamento Rietveld;
- Analisar a morfologia das amostras utilizando a microscopia eletrônica de varredura.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Óxidos Metálicos de Transição Binária

Os óxidos metálicos de transição binária (BTMOs) representam uma classe única de materiais multifuncionais que vem atraindo consideráveis atenção devido suas propriedades distintivas e potenciais aplicações na adsorção (remoção de íons de metais pesados), catálise, sensores, eletrocatalisadores, baterias de íon de lítio e supercapacitores (RAJESH *et al.*, 2016). Particularmente, óxidos metálicos binários do tipo AB_2O_4 à base de cobalto, como $ZnCo_2O_4$, $MnCo_2O_4$ e $FeCo_2O_4$ são considerados candidatos promissores para materiais de eletrodos para armazenamento de energia devido ao seu desempenho eletroquímico efetivo, como capacitância específica alta, capacidades de taxa melhorada e estabilidade de ciclismo a longo prazo (RAJESH, *et al.*, 2016).

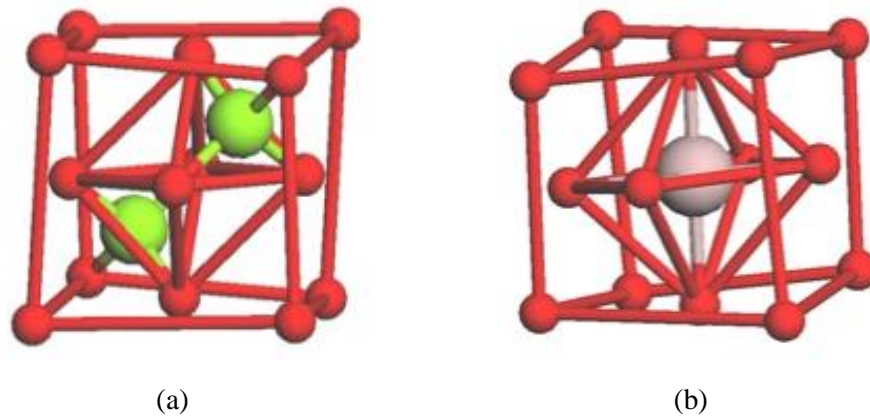
O óxido de cobalto (Co_3O_4) exibe várias propriedades, mas pelo fato do cobalto (Co) ser relativamente tóxico e caro, ele pode ser substituído por Ni, Cu, Mn para formar MCo_2O_4 ($M = Zn, Cu, Ni, Mg$ e Fe). Tal possibilidade incentiva o desenvolvimento de métodos de síntese para preparar diversos tipos de materiais do tipo espinélio com tais propriedades.

A cobaltite de zinco ($ZnCo_2O_4$) é considerada como um candidato atraente para a substituição do ânodo de grafite convencional em bateria de íons de lítio devido às suas superioridades, tais como capacidades reversíveis aprimoradas, estabilidade de ciclagem aprimorada, boa benignidade ambiental e baixo custo (RAJESH, *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2012), sendo aplicado também como eletrocatalizador para muitos processos anódicos, como a evolução do oxigênio, fotocatalisador e sensor de gás semicondutor (RAD *et al.*, 2014).

Esse material recebeu atenção especial por sua estrutura cristalina única. Na estrutura de espinélio cúbica, os íons Zn^{2+} ocupam os sítios tetraédricos (Figura 1 (a)) e os íons Co^{2+} ocupam os locais octaédricos (Figura 1(b)) (WANG *et al.*, 2015).

Os materiais do tipo de espinélio podem ser considerados como materiais estratégicos devido às suas propriedades eletrônicas, magnéticas, ópticas e catalíticas, as quais dependem essencialmente do método preparativo, tratamento térmico, estado de oxidação, localização dos cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos, temperatura de formação (SOARES, 2008).

Figura 1. (a) Sítios tetraédricos e (b) Sítios octaédricos



Fonte: (KURKURE *et al.*, 2016)

Recentemente, ZnCo_2O_4 tem sido preparada pelos seguintes métodos: co-precipitação convencional, síntese hidrotérmica, calcinações a altas temperaturas de misturas de precursores de hidróxido ou carbonato (RAD *et al.* 2014; SOARES, 2008).

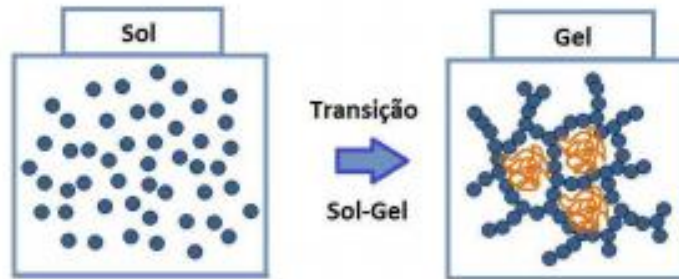
2.2 Método de Sol-Gel

O interesse pelo processo sol gel se iniciou com os estudos de Ebelman, quando em 1845, ele reportou a formação do primeiro alcóxido metálico obtido a partir de tetracloreto de silício (SiCl_4) e álcool que gelificava quando exposto à atmosfera ambiente e se apresentava em forma de material transparente (ABREU, 2014). Entretanto, foi somente a partir de 1930 que esse método se tornou de grande interesse para muitos pesquisadores devido à variedade de revestimentos e filmes cerâmicos que foram desenvolvidos através do mesmo. Sendo um método que possui muitas aplicações comprovadas, possíveis e de grande potencial (HENCH, 1990).

O método sol-gel se baseia em reações de polimerização inorgânica cujos precursores, em geral, são soluções de teor aquoso formadas por sais inorgânicos ou alcóxidos que são dissolvidos em solventes orgânicos. Tem fácil controle, possui boa homogeneidade e tem baixo custo quando comparado a outros métodos de obtenção de materiais (MORAIS, 2002). O termo sol-gel se refere a duas etapas características desse processo químico: a etapa do sol e a etapa do gel. Na etapa inicial do processo é possível observar a formação de uma suspensão coloidal estável de partículas sólidas (dimensão entre 1 e 100 nm) dispersas em um fluido formando o sol. Ao se agregarem, essas partículas coloidais formam uma estrutura tridimensional rígida de

cadeias poliméricas que imobilizam o fluido nos seus interstícios formando desse modo o gel (MORAIS, 2002). A Figura 2 mostra um esquema da transição sol gel.

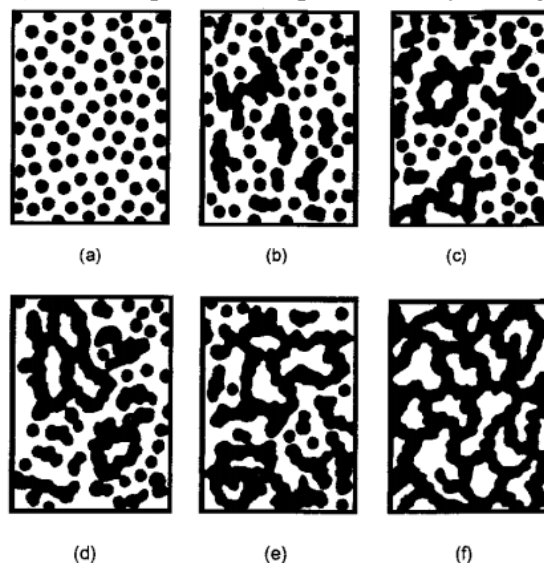
Figura 2. Transição sol gel.



Fonte: (PAGANINI, 2012)

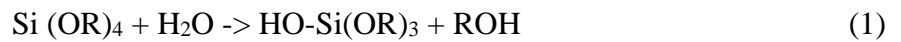
As etapas da transição do sol para o gel é apresentada com mais clareza pela Figura 3: (a) a etapa sol é caracterizada por um sistema constituído por partículas coloidais dispersas, as quais levam à polimerização do monômero (moléculas capazes de se combinarem entre si ou com outras para formar polímeros); (b) as partículas ligam-se dando forma a pequenas e ramificadas cadeias tridimensionais, (c) além de regiões de microgel, onde o índice de refração e a densidade são próximos aos da dispersão, e então não decantam; (d) assim, o sistema passa a apresentar um comportamento elástico quando o crescimento destas regiões estruturadas atinge aproximadamente a metade do volume total e o sol alcança o ponto de gel; Após essa etapa, (e-f) as regiões estruturadas começam a crescer juntas formando uma rede que ocupa o volume total do sistema (MORAIS, 2002).

Figura 3. Esquema de etapas da transição sol gel.



Fonte: (MEDEIROS, 2007)

Dentro desse processo, os alcóxidos metálicos são precursores populares porque reagem diretamente com a água. Essa reação é chamada de hidrólise porque um íon hidroxila se liga ao átomo de metal (BRINKER & SCHERER, 1990), de acordo com a reação abaixo:



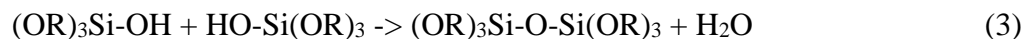
O R representa um próton ou outro ligando (se R é um alquilo, então OR é um grupo alcoxi) e ROH é um álcool. A barra (-) às vezes é usada para indicar uma ligação química.

Dependendo da quantidade de água e do catalisador presente, a hidrólise pode ser concluída, de modo que todos os grupos OR sejam substituídos por OH,



ou parar enquanto o metal é somente hidrolizado parcialmente, $\text{Si(OR)}_{4-n}(\text{OH})_n$.

Duas moléculas hidrolizadas parcialmente podem se ligar numa reação de condensação como mostrado abaixo:



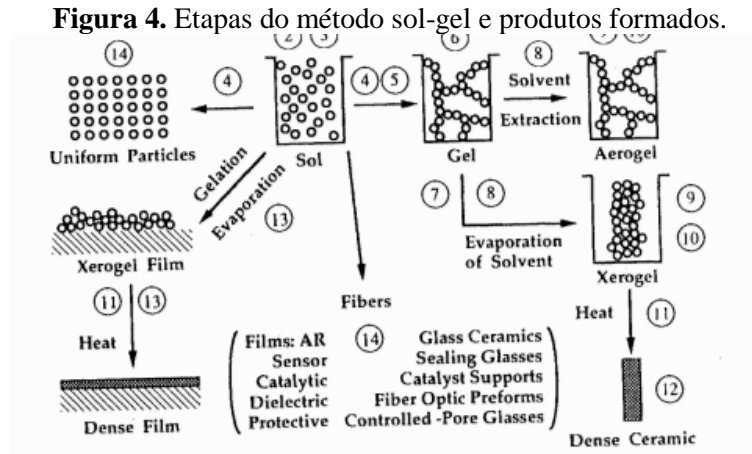
ou



Segue que, a reação de condensação libera uma molécula pequena de água ou álcool. Esta reação pode continuar para construir uma molécula grande contendo silicone pelo processo de polimerização. As reações de hidrólise, condensação e polimerização ocorrem simultaneamente, cujas cinéticas são fortemente influenciadas por fatores como pH, temperatura, relação molar água-precursor e natureza do catalisador, sendo esses fatores também influenciadores do tempo de gelatinização (ABREU, 2014).

A etapa final do processo sol-gel corresponde ao processo de secagem do gel. Esse processo, conhecido como sinterese, ocorre quando os líquidos presentes nos poros são removidos da estrutura por evaporação normal da suspensão coloidal provocando o surgimento de uma pressão capilar gerando o encolhimento da rede, resultando no xerogel (BRINKER & SCHERER, 1990). Além da diminuição no tamanho dos poros com o processo de secagem, a resistência do gel aumenta. Ao gel seco sob condições normais de temperatura e pressão dá-se o nome de xerogel, enquanto que o gel seco acima de uma pressão crítica tem o nome de

aerogel. No aerogel o volume dos poros aumenta diferenciando-o estruturalmente do xerogel (ABREU, 2014). A Figura 4 mostra as etapas e os diversos produtos que podem ser formados pelo método sol-gel.



Fonte: (BRIKER & SCHERER, 1990)

2.2.1 Método de Sol-Gel Protéico

O método sol-gel proteico é uma variação do método sol-gel convencional, uma vez que se usa precursor orgânico de origem proteica em substituição do precursor inorgânico (LIMA, 2011). Essa variação foi descoberta na década de 90, mais precisamente em 1998, por um grupo de pesquisas da Universidade Federal de Sergipe, liderado pelo professor Marcelo Andrade Macedo, onde foi observada a cinética de envelhecimento da água de coco (PAGANINI, 2012), sendo a água de coco substituinte do precursor alcoxido do método convencional, o que torna-o um método de baixo custo e fácil acesso.

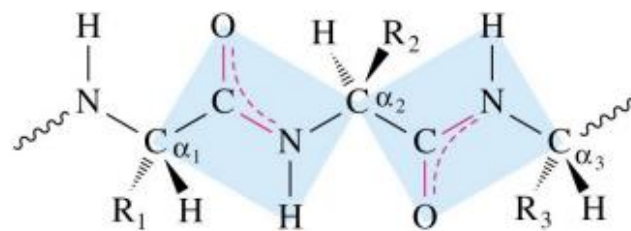
Em 2002, na Universidade Federal de Sergipe, um grupo de pesquisa liderado pelo Professor José Marcos Sasaki, utilizou também a água de coco para sintetizar óxidos metálicos. A motivação para o uso da água de coco se deu pelo fato de que esta apresenta grande quantidade de cadeias proteicas e gorduras saturadas com radicais livres em sua composição, os quais são capazes de ancorar os íons metálicos liberados na solução ao longo da sinterização (JESUS, 2005). A formação do sol-gel com a água de coco se dá quando os sais metálicos (cloretos, nitratos e sulfetos) ligam-se quimicamente às proteínas presentes na água de coco, formando uma cadeia polimérica (LIMA, 2011).

Na Universidade Federal do Ceará (UFC) pesquisadores utilizam como precursor orgânico a gelatina comestível como uma nova rota para obtenção de nanopartículas. Esse uso

se deu devido inúmeros estudos e verificação de resultados que mostraram que, assim como a água de coco, a gelatina possui grande concentração de proteína em sua composição (LIMA, 2011).

A gelatina comestível é uma proteína purificada e consiste em um alimento natural de origem animal extraída de peles e ossos (suínas ou bovinas), isolada através de hidrólise parcial das proteínas do colágeno (MEDEIROS, 2007). O colágeno, por sua vez, é uma escleroproteína ou proteína fibrilar formada por uma cadeia de polipeptídios que se constitui de aproximadamente 1050 aminoácidos, como mostra a Figura 5.

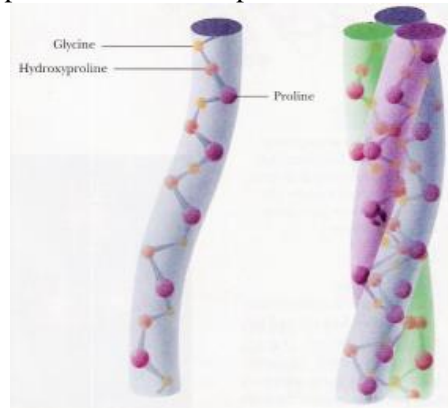
Figura 5. Estrutura do colágeno.



Fonte: (MEDEIROS, 2007)

Três cadeias de polipeptídios formam um helicóide triplo, de acordo com a Figura 6. Através de ligações cruzadas da interação de vários helicóides, forma-se uma estrutura de rede tridimensional que se responsabiliza pela insolubilidade do colágeno que, quando submetido a uma hidrólise parcial, é transformado em colágeno solúvel, colágeno hidrolisado ou resulta em gelatina (MAIA, 2005).

Figura 6. Tripla Hélice formada por três cadeias de polipeptídios.

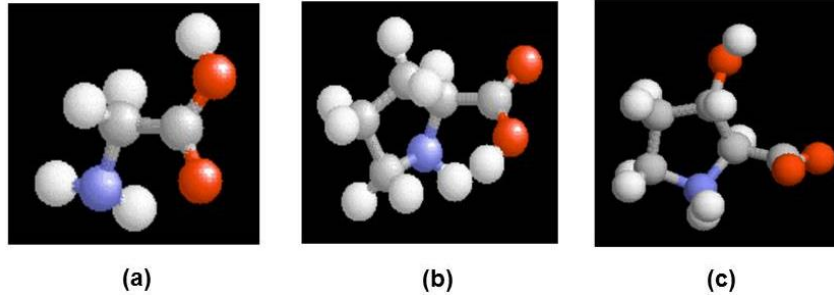


Fonte: (MEDEIROS, 2007)

Gelatinas comestíveis disponíveis comercialmente possuem em sua composição 84 à 90% de proteína, 8 à 12% de água e 2 à 4% de sais minerais. A cadeia polimérica da gelatina é composta basicamente por 18 aminoácidos, dos quais os de maior concentração são a glicina,

a prolina e a hidroxiprolina (MAIA, 2005). A Figura 7 abaixo mostra a estrutura dos aminoácidos de maior concentração na gelatina.

Figura 7. Estrutura da (a) glicina, (b) prolina e (c) hidroxiprolina.



Fonte: (MAIA, 2005)

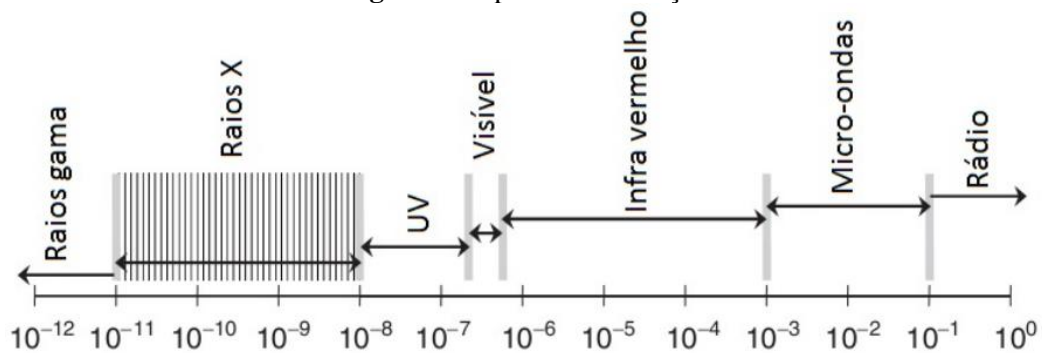
O método sol-gel proteico se inicia, portanto, com a dissolução da gelatina em água a aproximadamente 40 °C sob agitação constante. É nesta etapa que ocorre o desnovelamento da estrutura da gelatina, que antes era mantida através das ligações de hidrogênio e interações entre os grupos *R* (amina e ácido carboxílico) dos aminoácidos constituintes. Em seguida, à mistura inicial são adicionados os sais metálicos em proporção estequiométrica. Então, a partir deste momento ocorrem as interações entre os íons metálicos e os grupos reativos da estrutura da gelatina. As proteínas são formadas por cadeias de aminoácidos que apresentam os grupos amina (NH₂) e o ácido carboxílico (COOH), os quais são os principais responsáveis pelas interações com os metais (JESUS, 2007). As ligações polipeptídicas da cadeia polimérica são do tipo covalente estáveis e a dispersão dos íons metálicos se dá com a utilização de uma base forte (NaOH), que promove o reticulamento das ligações polipeptídicas proporcionando, assim, interações de Van der Waals entre os íons metálicos e os aminoácidos. O próximo passo é a secagem, onde uma estrutura com aspecto esponjoso é formada decorrente da eliminação de água e carbonização da estrutura polimérica da gelatina. Para finalizar o método, ocorre a etapa da calcinação, na qual ocorre a formação das estruturas cristalinas do material resultante (LIMA, 2011).

2.3 Técnicas de Caracterização

2.3.1 Difração de Raios X

Os Raios X são ondas eletromagnéticas cuja faixa de frequência varia entre 3×10^{17} e 3×10^{23} Hz, ou, em termos de comprimento de onda, de 10^{-9} nm (10^{-5} Å) a 10^{-15} nm (100 Å) (RODRIGUES, 2005). Na Figura 8, pode ser observada a faixa específica de radiação dos raios x. Esses raios têm propriedades características de ondas, tais como polarização, interferência e difração, assim como a luz e qualquer outra radiação eletromagnética. São produzidos de várias formas, entretanto a produção mais comum é quando um feixe de elétrons com alta energia (gerada no cátodo de um tubo catódico) é acelerado por uma diferença de potencial de alguns milhares de volts e colida com um alvo metálico (SASAKI & BLEICHER, 2000).

Figura 8. Espectro de radiação.



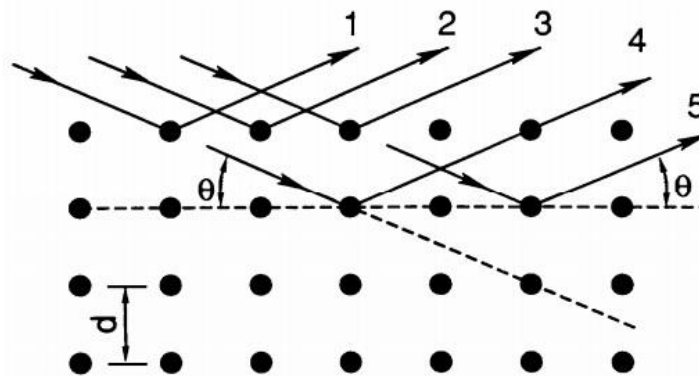
Fonte: (SASAKI & NOGUEIRA, 2008)

São várias as aplicações dos raios x em pesquisas de materiais, contudo, as mais importantes são a difração de raios x, onde se pode identificar a estrutura cristalina e as fases no material em estudo, e a espectroscopia de raios X, onde é possível identificar a composição química de um material.

Quando um feixe de elétrons é lançado sobre um monocristal, diversos fenômenos podem ocorrer em razão da interação radiação-matéria. Um desses fenômenos é a difração sofrida pelo raio incidente, que é uma pequena parte do feixe incidente que emerge do cristal com o mesmo comprimento de onda, porém numa direção diferente (RODRIGUES, 2005). A difração ou espalhamento de raios X por um elétron pode ser incoerente ou coerente. No espalhamento coerente, a onda espalhada tem direção definida, mesma fase e mesma energia em relação à onda incidente, chamada de colisão elástica. No espalhamento incoerente, a onda espalhada não tem direção definida, não mantém a fase e nem a energia. Esse fenômeno é conhecido como efeito Compton e chamado de colisão inelástica (SASAKI & BLEICHER, 2000).

Pela Figura 9 podemos observar que, quando uma frente de onda monocromática de comprimento de onda λ incide, com um ângulo θ , sobre um conjunto de planos cristalinos equidistantes de distância d , os feixes refletidos por dois planos subsequentes apresentarão o fenômeno da difração. Isto é, se a diferença entre seus caminhos óticos for um número inteiro de comprimentos de onda, haverá superposição construtiva (um feixe de raios X será observado), caso contrário, haverá superposição destrutiva e não se observará qualquer sinal de raios X (KHAN, 2009).

Figura 9. Difração de raios X por planos cristalinos separados pela distância d .



Fonte: (KHAN, 2009)

Matematicamente, a Lei de Bragg define a condição da difração de raios X por planos cristalinos e é dada pela equação 1 abaixo em que d é a distância entre os planos cristalinos, θ é o ângulo de incidência do feixe incidente e n é um número inteiro.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{Equação 1})$$

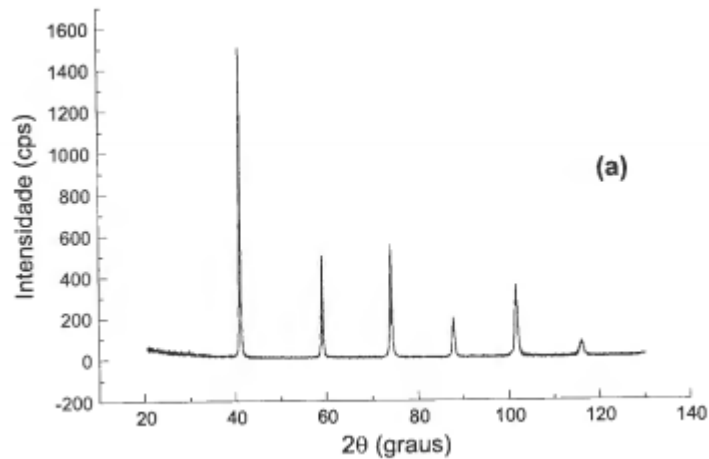
onde λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de Bragg.

A técnica de raios X aplicada aos materiais possibilita obter um padrão de difração para uma determinada amostra. Para tanto, utiliza-se um equipamento chamado de difratômetro, do qual será obtido um difratograma (padrão de difração), de onde poderão ser retiradas informações estruturais da amostra analisada. Com esse difratograma, pode-se inferir sobre o composto cristalino, parâmetro de rede do cristal, distância interplanar e/ou identificar as fases presentes na amostra, distribuição dos átomos, tamanho aparente de cristalito, entre outras características (SASAKI & NOGUEIRA, 2008).

Um padrão de difração de um material cristalino é normalmente composto por um conjunto de picos de reflexão individual, em que cada um deles está associado, pela lei de

Bragg, à distância entre planos cristalinos e possuem características únicas (SASAKI & NOGUEIRA, 2008). A figura 10 mostra um exemplo de um padrão de difração de uma amostra.

Figura 10. Perfil de difração de uma amostra



Fonte: (RODRIGUES, 2005)

2.3.2 Refinamento Rietveld

O refinamento Rietveld consiste numa análise quantitativa dos parâmetros estruturais obtidos pela difração de raios X, uma vez que, na maioria dos casos, amostras policristalinas apresentam picos de difração que se sobrepõem ou que tenham a mesma distância interplanar dificultando a determinação da estrutura cristalina da amostra. Esse método vem sendo muito utilizado para a caracterização de materiais cristalinos e consiste na minimização da diferença entre um difratograma experimental e um difratograma calculado através do método dos mínimos quadrados (ANTONIASI, 2010) que permite determinar com maior precisão parâmetros estruturais das amostras.

O método de Refinamento de Rietveld foi desenvolvido por Hugo M. Rietveld, quando em 1966 trabalhava com o refinamento de estruturas cristalinas utilizando a técnica de difração de raios x e de nêutrons por monocristais na forma de pó. Neste método, o termo refinamento significa ajustar um modelo teórico a um padrão experimental de difração de raios x. O padrão de difração calculado possui parâmetros estruturais, tais como: coordenadas (x,y,z) da posição dos átomos na célula unitária, deslocamentos atômicos, densidade ocupacional das posições atômicas, dimensões (a, b, c) das células unitárias, ângulos (α , β e γ) entre os vetores, tensões,

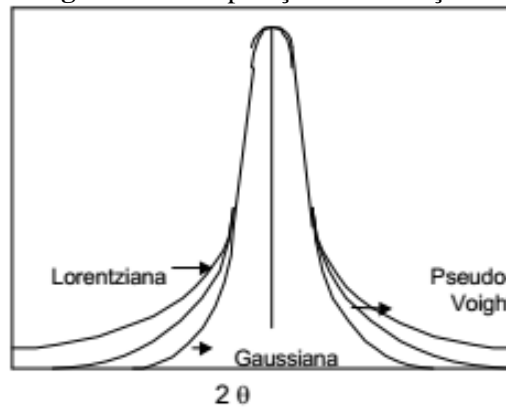
deformações, tamanho de cristalitos, etc (OLIVEIRA, 2005). O melhor ajuste é obtido por uma equação denominada resíduo, onde utiliza o método dos mínimos quadrados como mostrado na equação 2.

$$S_y = \sum_i W_i (y_i^{obs} - y_i^{cal})^2 \quad (\text{Equação 2})$$

em que: y_i^{obs} e y_i^{cal} são, respectivamente, as intensidades observada e calculada no i -ésimo passo na escala 2θ ; $W_i=1/y_i^{obs}$ e a somatória deles estende-se ao grupo inteiro de todos os pontos do difratograma que se deseja ajustar.

Este método pode utilizar um ajuste empírico a partir da forma do pico ou um ajuste a partir de parâmetros fundamentais que são as características experimentais. Onde no ajuste empírico para a modelagem da forma do pico, utiliza-se funções do tipo gaussiana, lorentziana e outros. A função que melhor se ajusta aos padrões de difração de raios X é um produto de convolução das funções gaussiana e lorentziana, que resulta nas funções voigt e pseudo - voigt. A Figura 11 mostra a comparação entre estas funções (FANCIO, 1999).

Figura 11. Comparação entre funções.



Fonte: (FANCIO, 1999)

Com as análises obtidas através dos métodos e partindo do princípio que o perfil de difratograma é ampliado devido o pequeno tamanho de cristalito e microtensão, pode-se calcular o tamanho médio de cristalito e a microdeformação através das equações 3 (equação de Scherer) e 4, respectivamente.

$$D = \frac{0.91\lambda}{\beta_L \cos\theta} \quad (\text{Equação 3})$$

$$\varepsilon = \frac{\beta_G}{4 \tan \theta} \quad (\text{Equação 4})$$

Sendo β_L e β_G as larguras das linhas Lorentzianas e Gaussianas do padrão de difração simulado (DIAS, 2016).

Os critérios de ajuste durante o refinamento indicam para o usuário o avanço do mesmo e ajudam a decidir se o modelo proposto é correto. Assim, o usuário pode julgar se o processo de refinamento é satisfatório e saber o momento certo de interromper o refinamento. Dentre os critérios mais utilizados estão:

- 1) R-perfil ponderado (R_{wp}), dado pela Equação 5, que tem como função mostrar o progresso do refinamento, já que o numerador contém a função resíduo que está sendo minimizada durante o refinamento Rietveld:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i W_i (y_i^{obs} - y_i^{cal})^2}{\sum_i W_i (y_i^{obs})^2} \right]^{1/2} \quad (\text{Equação 5})$$

- 2) R-esperado (R_{exp}), dado pela Equação 6, em que onde N é o número de dados observados e P é o número de parâmetros a refinar, e tem como função refletir a qualidade dos dados obtidos na medição do padrão de difração:

$$R_{exp} = \left[\frac{(N - P)}{\sum_i W_i (y_i^{obs})^2} \right]^{1/2} \quad (\text{Equação 6})$$

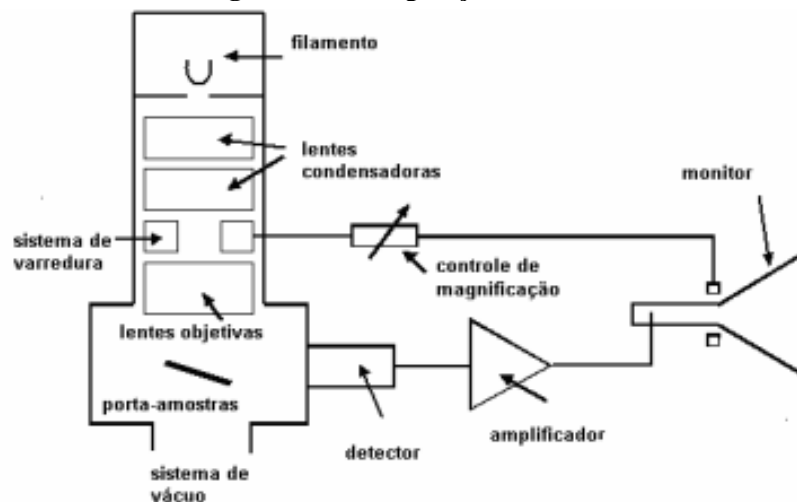
- 3) Goodness of fit (GOF) que, por sua vez, é dado pela Equação 7 e tem como função dar a medida do quão satisfatório é o modelo, sendo um ajuste considerado aceitável quando $1,0 < GOF < 1,7$:

$$GOF = \sqrt{\frac{R_{wp}}{R_{exp}}} \quad (\text{Equação 7})$$

2.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Um microscópio eletrônico de varredura utiliza um fino feixe de elétrons ao invés de fótons (utilizados em um microscópio óptico convencional), que interage sobre a área do material a ser analisado e gera uma série de sinais que podem ser utilizados para caracterizar propriedades da amostra, como composição, superfície topográfica, morfologia, entre outras (MALISKA, 2013). Nos aparelhos mais modernos, de acordo com o material, as resoluções podem chegar em até 300 000 vezes ou mais. Valores da ordem de 2 a 5 nm geralmente são apresentados por instrumentos comerciais, enquanto que instrumentos para pesquisas avançadas podem alcançar resoluções melhores chegando a 1 nm (DEDAVID, 2007). Através da Figura 12 é possível observar a configuração de um microscópio eletrônico de varredura.

Figura 12. Configuração do MEV.



Fonte: (DEDAVID, 2007)

Um microscópio é subdividido em algumas partes principais: a coluna ótico-eletrônica (que possui um canhão de elétrons e um sistema de lentes) mantida sob vácuo, a unidade de varredura, o sistema de detectores, a câmara de amostra e o sistema de visualização de imagem.

Na coluna, localiza-se o canhão de elétrons, cuja finalidade dos componentes é a produção dos elétrons e a aceleração destes para o interior da coluna. Existem vários tipos de canhões que variam a quantidade de corrente que pode ser produzida, o tamanho da fonte, a estabilidade do feixe e o tempo de vida da fonte. O canhão mais usual é formado por três componentes: um filamento de tungstênio (catodo), o cilindro de Wehnelt e o anodo. O filamento de tungstênio funciona baseado no efeito termiônico de emissão de elétrons, ou seja,

quando há fornecimento de calor e os elétrons ultrapassam a barreira de energia para escapar do material, cuja temperatura de emissão do tungstênio é de 2427 °C e a de fusão é 3410 °C. O filamento de Tungstênio tem tempo de vida estimado em 60h, mas pode variar dependendo da saturação. O aquecimento do filamento se dá na maioria das vezes em uma voltagem que varia de 200 V a 30 kV.

O cilindro de Wehnelt e o anodo funcionam como um sistema de lentes eletrostáticas, resultando na produção de um feixe de elétrons com pequeno diâmetro focalizado em um ponto chamado de entrecruzamento (“crossover”).

No caso das lentes, elas funcionam com o objetivo de demagnificar a imagem do “crossover” a um tamanho fino de 1 nm ao atingir a amostra. Fazem parte do sistema 3 lentes. As duas primeiras (lentes condensadoras) atuam no sentido de colimar o feixe de elétrons primários ao máximo possível e a terceira (lente objetiva) que atua no sentido de reduzir os erros esféricos, ou seja, focalizar a imagem variando a distância focal do feixe ao longo do eixo ótico (Z) da coluna.

Depois de focalizado pelas lentes, o feixe de elétrons entra em contato com a amostra, defletido na direção x e y por um par de bobinas eletromagnéticas situadas numa depressão dentro da lente objetiva logo acima da abertura final. A varredura do feixe de elétrons é também acompanhada pela deflexão de sua imagem no vídeo. O aumento da varredura da imagem é a relação entre o tamanho da imagem no vídeo pelo tamanho da área varrida na amostra. Pode-se variar o aumento da imagem somente variando a área varrida.

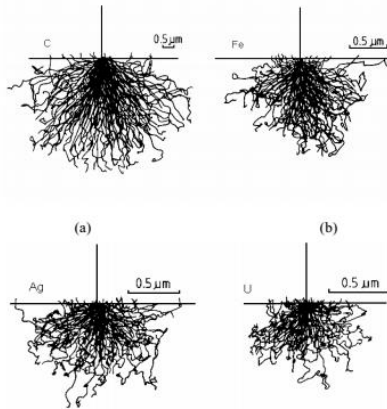
O feixe eletrônico atinge a amostra fazendo com que os elétrons interajam com os átomos da mesma, assim o elétron sofrerá modificação na sua velocidade inicial e essa variação pode ser somente na direção ou na magnitude (direção e módulo). Essas interações podem ser divididas em duas classes (KHAN, 2009):

- Interação elástica: quando a interação afeta a trajetória dos elétrons, mas não varia a energia cinética ocasionando o fenômeno de elétrons retroespalhados;
- Interação inelástica: onde há perda de energia cinética dos elétrons para os átomos da amostra, há redução da velocidade e assim são gerados os elétrons secundários, elétrons Auger, raios X e catodoluminescência.

A profundidade da penetração dos elétrons depende da composição do material e do aumento da energia do feixe primário. Quanto maior o número atômico do material menor será

a profundidade que feixe irá atingir. A seguir, figura 14, são mostradas simulações da penetração dos elétrons em relação ao número atômico do material.

Figura 13. Penetração do feixe na amostra.



Fonte: (MALISKA, 2013)

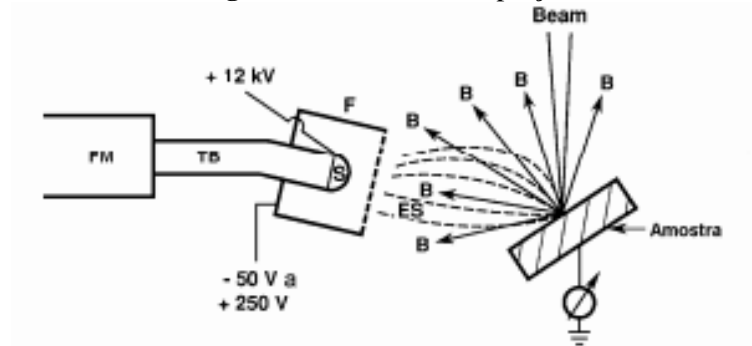
As partículas ou raios eletromagnéticos resultantes da interação para serem detectados devem retornar à superfície da amostra e assim atingirem o detector. Portanto, a profundidade de detecção e a resolução espacial dependem da energia com que as partículas atingem o detector e assim formam uma imagem que pode apresentar diferentes características que é resultado da amplificação de um sinal obtido de uma interação do feixe com a amostra.

Das interações são obtidos os sinais e os mais utilizados para se obter a imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. Os elétrons secundários são aqueles que possuem energia inferior a 50 eV. Compreendem os elétrons da camada de valência perdidos que emergem da superfície da amostra o que possibilita a visualização da topografia da mesma, com elevada profundidade de foco (KHAN, 2009) e formam uma imagem com alta resolução (3-5 nm). Os elétrons retroespalhados compreendem elétrons cuja trajetória foi desviada em mais de 90° em relação ao feixe incidente. Possuem energia que varia em torno de 50 eV até o valor da energia do elétron primário, onde a imagem gerada por esses elétrons fornece uma imagem topográfica e uma imagem de composição (DEDAVID, 2007).

O detector mais utilizado na microscopia eletrônica de varredura é o do tipo Everhart-Thornley (ET), formado pelo cintilador, tubo de luz e a fotomultiplicadora. Este é isolado eletricamente e possui em sua frente uma grade com potencial positivo de +300 V (CAMACHO, 2008). Assim, os elétrons secundários podem ser atraídos por esta grade e colidem com o cintilador produzindo fótons que são conduzidos até uma fotomultiplicadora

que os transforma em sinal elétrico. É possível observar esse sistema de captação através da figura 15.

Figura 14. Sistema de captação.



Fonte: (MALISKA, 2013)

A microscopia eletrônica de varredura pode ser aplicada em diversos campos de pesquisa, inclusive da engenharia, como análise morfológica de pós, estudo de fraturas, quantificação de fases, estudo da composição química das fases e muitas outras aplicações.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Preparação das amostras

Utilizando o método de síntese sol gel proteico, foram obtidas as nanopartículas de cobaltite de zinco $ZnCo_2O_4$.

Iniciou-se o método preparando uma solução com 40 ml de água destilada a 40 °C adicionada de 2,82 g de gelatina comestível sob agitação constante durante 5 (cinco) minutos até que ficasse com aspecto homogêneo. Para um melhor resultado a solução foi dividida em dois recipientes, cada um com 20 ml, denominados de solução X e Y.

Na solução X foram adicionados 0,71 g de $Zn(NO_3)_2$ e na solução Y foram adicionados 0,71 g de $Co(NO_3)_2$ sob agitação constante por 1 hora. As duas soluções foram misturadas em um único recipiente e agitadas constantemente durante 30 minutos, sendo denominada de solução U. Logo em seguida, a solução foi levada à estufa para procedimento de secagem a 105 °C por um período de 48 horas.

Terminado o período de secagem, o material foi macerado e dividido em 2 alíquotas e colocadas em uma mufla pre aquecida para calcinar a 400 °C e 800 °C durante 3 horas cada. Através da Figura 15 pode se observar um esquema do processo de síntese.

Figura 15. Esquema do processo de síntese



Fonte: O autor

3.2 Medidas de Difração de Raios X

Para análise através da difração de raios X, um pó ideal consiste num grande número de pequenos cristalitos orientados aleatoriamente. Assim, o feixe monocromático de raios X incide na amostra policristalina e qualquer plano reticular assume todas as orientações relativas ao feixe incidente, ocorrendo que sempre um ângulo que satisfaça a lei de Bragg. Por isso, fez-se necessário a maceração do material em almofariz de ágata afim de se obter um pó fino regular.

Para realizar o procedimento de difração, a amostra foi compactada manualmente em um suporte de quartzo, utilizado num difratometro da Panalytical, modelo Empréan, cujo goniômetro vertical está situado entre a amostra e o detector. Este difratometro (Figura 17) pertence ao Laboratorio de Materiais (LapMat) do Departamento de Física da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) o qual possui no tubo de radiação um ampola de cobre de radiação $K\alpha$ (0,154 nm).

O gerador foi programado para operar a 40 kV e 40 mA e as amostras foram analisadas em ângulo de difração de 20 à 89° e passo de $0,0121^{\circ}$.

3.3 Refinamento Rietveld

Os padrões de difração obtidos pela difração de raios X, foram levados ao refinamento pelo Método de Rietveld.

Utilizando o software XPertHighScore da Panalytical, as fases cristalinas foram identificadas levando em conta os arranjos dos picos que foram comparados com os cartões de fases cristalinas contidos no banco de dados da JCPDS (Join Comittee on Powder Diffraction Standard).

Fazendo-se uso do programa GSAS-EXPEGUI, os difratogramas foram refinados. Para tanto, fez-se necessário incluir os cartões com informações cristalográficas, como recomenda a IUCr (International Union of Crystallography). Foi escolhido um polinômio de Chebyshev de sexta ordem para ajustar o *background* dentre as funções disponíveis no refinamento GSAS. E os arquivos referentes as fases cristalinas foram verificadas através do banco de dados da ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

3.4 Medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura

Uma técnica de grande poder, que permite o estudo da textura, morfologia e homogeneidade das amostras policristalinas.

Para a análise do material obtido pela síntese, utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura da marca FEI modelo Quanta 250 pertencente ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia (INPA).

A preparação das amostras se iniciou com a montagem dos pós no porta amostra de alumínio (stamb) e colocado em um evaporador para cobertura por uma fina camada de ouro para a metalização dos pós. O microscópio foi configurado para operar com aceleração de 15 a 30 kV e 40 mA. As ampliações utilizadas foram de 20 000 à 50 000 vezes.

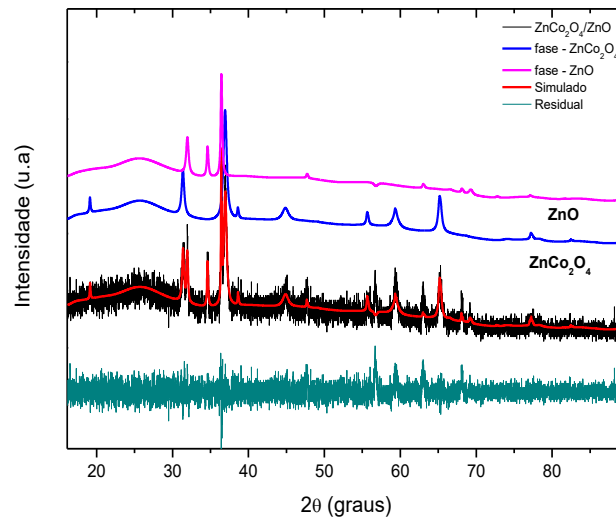
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização Estrutural

Pelo difratograma da amostra de cobaltite de zinco calcinada a 400 °C (Figura 17) podemos observar uma região alargada em torno de 25° característico de material amorfo que pode estar relacionada ao processo de síntese de sol-gel. Os picos cristalinos são relacionados

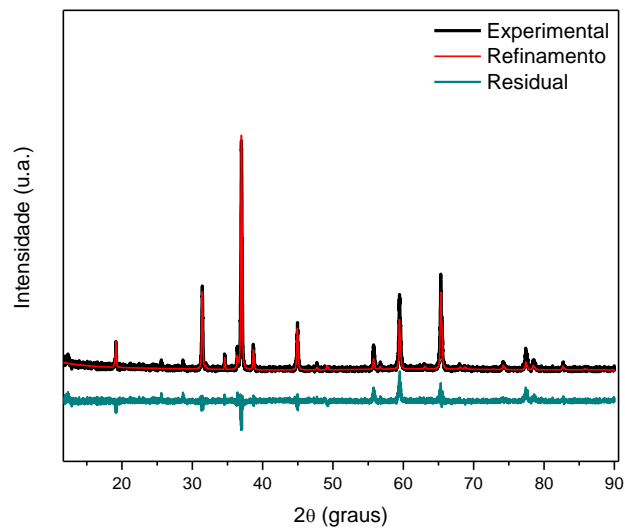
a fase do ZnCo_2O_4 com estrutura de espinélio e ZnO . Pelo difratograma da amostra calcinada a 800°C (Figura 16) é possível observar a presença de picos bem cristalinos, mostrando a presença das fases ZnO e ZnCo_2O_4 e o desaparecimento da fase amorfa com a elevação da temperatura de calcinação o que fez os picos de difração adquirirem uma forma mais bem definida.

Figura 16. Refinamento Rietveld para a amostra calcinada a 400°C



Fonte: Os autores

Figura 17. Refinamento Rietveld para amostra calcinada a 400°C .



Fonte: Os autores

Aplicado o refinamento de Rietveld (Figuras 16 e 17) foi possível determinar os parâmetros de rede (a, b e c), volumes da célula unitária, densidades, tamanho de cristalito e

percentual de cristalinidade das amostras calcinadas a 400 °C e 800 °C. Esses dados podem ser consultados na Tabela 1 a seguir:

Tabela 1. Dados estruturais do ZnCo₂O₄/ZnO calcinado a 400 e 800°C.

Temp. de calcinação (°C)		$a = b$ [Å]	c [Å]	V [Å ³]	χ^2	D [nm]	Q [%]
400	ZnCo ₂ O ₄	8.09564	8.0681	528.24	1.58	44,5	60
	ZnO	3.25611	5.2043	47.437	1.58	88,6	40
800	ZnCo ₂ O ₄	8.09032	8.09032	529.54	1.67	105	95
	ZnO	3.25261	5.20255	47.667	1.67	102	5

Temos que as fases cristalinas para a amostra calcinada a 400 °C possui em 60% de ZnCo₂O₄ e 40% de ZnO enquanto a amostra calcinada a 800 °C possui 95% de ZnCo₂O₄ e 5% de ZnO.

O tamanho médio de cristalito foi determinado através da equação de Scherrer, que utiliza a largura a meia altura dos picos de difração das amostras analisadas [36]. A equação foi implementada no programa GSAS-EXPEGUI (ver Equação 9) que leva em consideração todos os picos do difratograma.

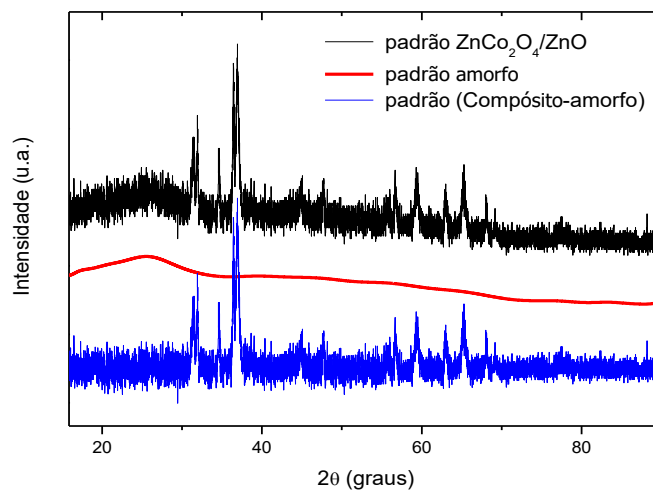
$$D = 18000 \frac{k\lambda}{\pi LX} \quad (\text{Equação 9})$$

onde LX é um parâmetro refinável do refinamento que define a largura da lorentziana relacionada com o tamanho de cristalito. As larguras dos picos de difração de raios X das amostras estão intrinsecamente relacionadas com a microdeformação e com o tamanho dos cristalitos.

Rad et al., em seu trabalho sobre preparação de oxido de zinco (ZnO) e cobaltite de zinco (ZnCo₂O₄) através de decomposição termal usando precursores inorgânicos, mostra difratogramas, cujos picos de difração característicos a $2\theta = 31.3, 37, 44.8, 59.3$ e 65.2° , onde confirma a existência de ZnCo₂O₄ do tipo espinelio e que o tamanho de cristalito ficou em torno de 10 nm (RAD *et al.*, 2014). Raut & Sankapal, também observaram a existência de picos longos de difração de ZnCo₂O₄ em uma faixa de $2\theta = 31.16, 36.68, 44.53, 59.13$ e 65.12° , na

caracterização de película porosa de cobaltita de zinco (ZnCo_2O_4) por adsorção sucessiva de camada iônica (RAUT & SANKAPAL, 2007). Assim, podemos verificar que a fase de ZnCo_2O_4 mostradas nos difratogramas deste trabalho, foram identificadas na mesma faixa de variação do ângulo de difração de raios x, mesmo variando os métodos de síntese, e que os tamanhos de cristalitos maiores que os mostrados nas literaturas podem ser atribuídos ao método de preparação das amostras.

Figura 18. Decomposição dos picos de difração da amostra calcinada à 400 °C



Fonte: Os autores

O percentagem de cristalinidade da amostra calcinada a 400 °C foi estimada através da equação 8

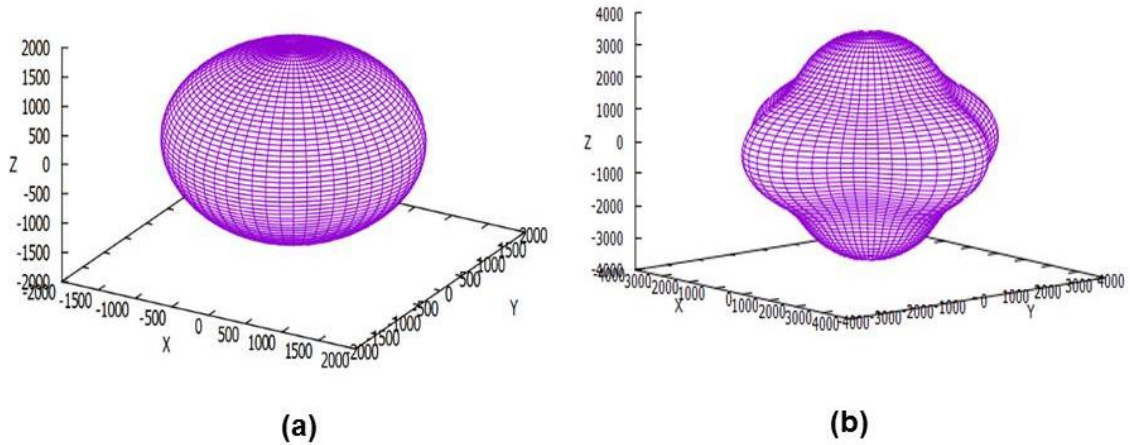
$$E. C. = \frac{100A_C}{A_a + A_C} \quad (\text{Equação 8})$$

onde A_C e A_a são, respectivamente, a integração da intensidade das fases cristalinas e não cristalinas [25]. A partir disso, a cristalinidade da amostrada foi estimada em torno de 73,4% aproximadamente, ou seja, dos 73,5% de fase cristalina, 60% está relacionada a fase ZnCo_2O_4 e 40% está relacionado com a fase ZnO .

4.2 Mapas de Microdeformação

As Figuras 19 (a) e (b) representam as isosuperfícies da fase ZnCo_2O_4 que mostram as possíveis direções de deformações da estrutura no espaço (x,y,z). As figuras foram geradas a partir do refinamento rietveld e plotadas no software GNUPLOT.

Figura 19. Isosuperfície para a fase ZnCo_2O_4 calcinada a (a) 400 °C e (b) 800 °C.



Fonte: Os autores

Na Figura 19 (a) as deformações são praticamente isotrópicas sendo que o mapa de isosuperfícies tem um perfil esférico, indicando que a microdeformação é praticamente a mesma em todas as direções. A Figura 19 (b) nos mostra a isosuperfície da amostra calcinada a 800 °C, onde as deformações significativas no plano x-y são bem evidenciadas, típico de comportamento anisotrópico, podemos observar que há um aumento ao longo de todas as direções.

4.3 Mapa de Fourier

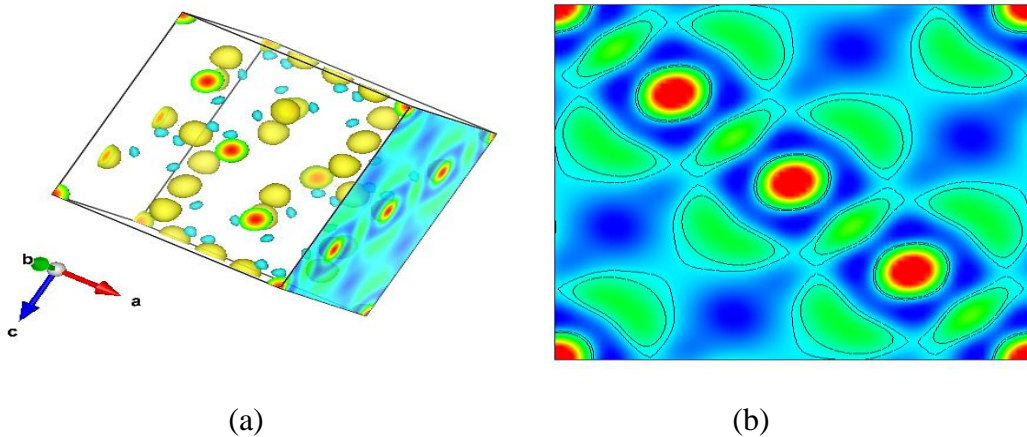
Através do refinamento Rietveld podemos calcular os mapas de Fourier e localizar os átomos na estrutura do cristal. Portanto, o mapa de Fourier só pode ser observado quando um bom ajuste Rietveld for obtido. Os átomos no mapa de Fourier devem ser bem distintos nos planos. Os mapas são tipicamente desenhados com contornos para indicar diferentes níveis de densidade, enquanto os mapas 3D mostram a distribuição das formas no espaço. Os mapas típicos consideram os planos $Z = 0$ ou $z = 0.5$. O contorno da densidade de nível zero é mostrado em preto enquanto que as cores em vermelhos, azul e verde indicam níveis crescente de densidade de elétrons.

Para calcular a função de densidade de dispersão (ver os átomos), precisamos conhecer os índices de Miller de cada reflexão (h k l).

Os dados foram obtidos levando em consideração o grupo espacial de cada amostra e o fator de estrutura do refinamento Rietveld. Gerando um arquivo de imagens que são visualizados no Software VESTA.

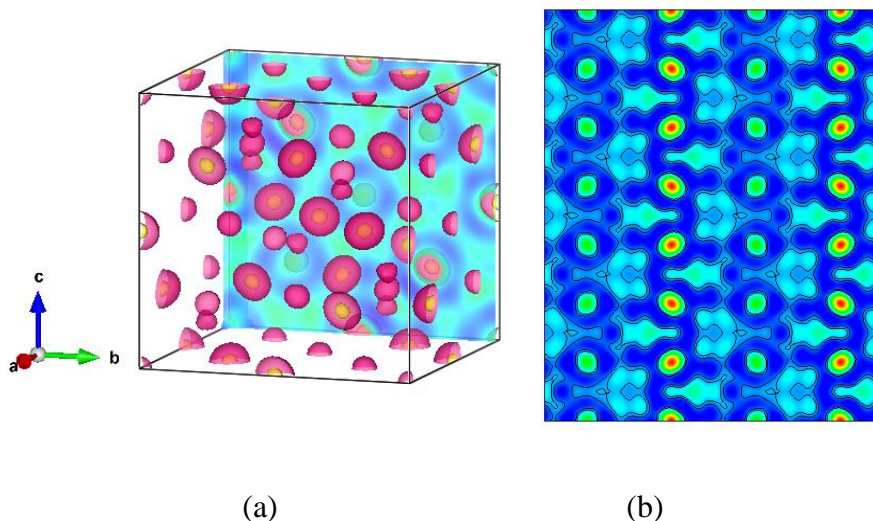
Fazendo o corte dos planos difratados na célula unitária da rede cristalina temos a visualização dos mapas de Fourier 2D para o compósito $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$, onde podemos visualizar o plano na célula que está a 8.09033 \AA da origem na direção $(3\ 1\ 1)$, conforme Figura 22. Enquanto a Figura 23 mostra plano da célula a 8.09033 \AA da origem na direção $(4\ 0\ 0)$ para o compósito $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ calcinado a $800\text{ }^\circ\text{C}$. O que nos permite entender é que o aumento da temperatura causa a mudança na simetria do material.

Figura 20. (a) Mapa 3D de densidade eletrônica na rede cristalina e (b) visualização do plano $(3\ 1\ 1)$ mapa de Fourier 2D para amostra $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Os autores

Figura 21. (a) Mapa 3D de densidade eletrônica na rede cristalina e visualização do plano $(4\ 0\ 0)$ (b) mapa de Fourier 2D para amostra $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ calcinado a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

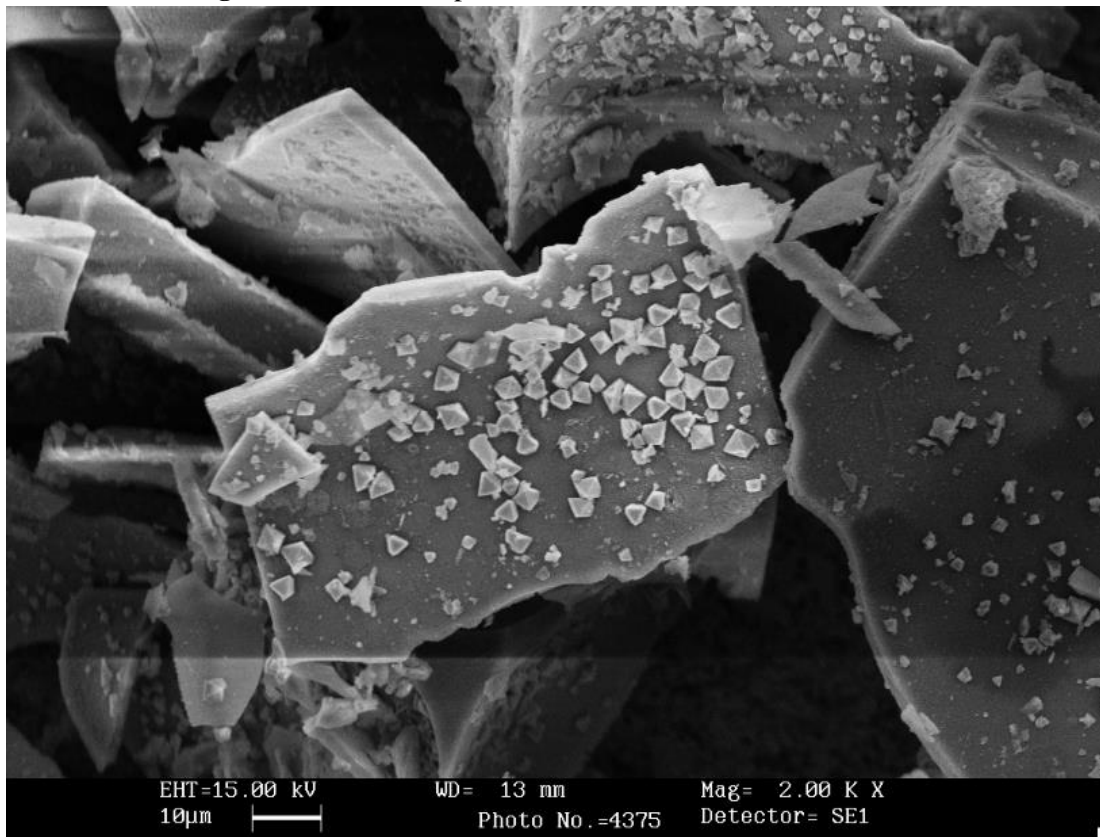


Fonte: Os autores

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

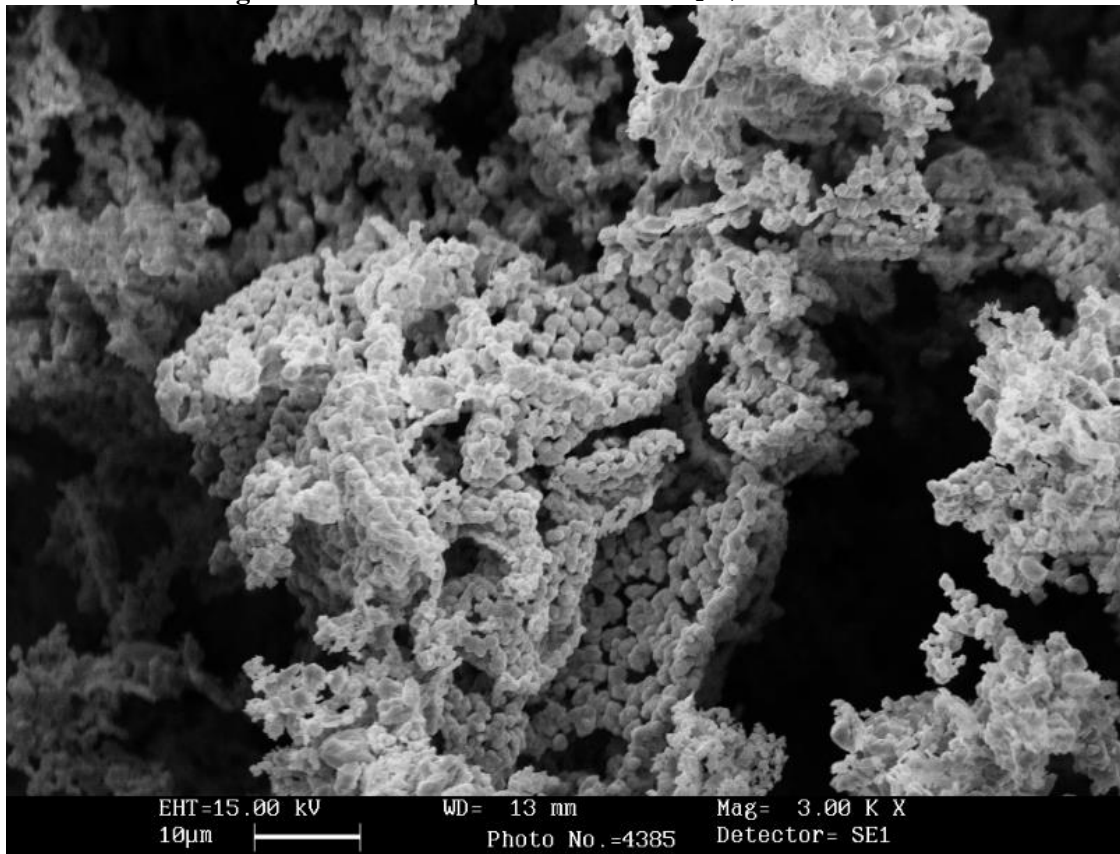
A análise de morfologia deu-se através de imagens de microscopia eletrônica de varredura - MEV. Analisando as micrografias podemos observar na amostra $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ calcinada a $400\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 22) a distribuição de micro-octaédros depositados em matriz de material amorfo (carbonáceo). A estrutura octaédrica de ZnO foi observada por Samanta e Chaudhuri em 2012 com a reação entre acetato de Zn 0,1 M e NaOH 1,0 M e para partículas de CeO_2 (ZHANG et al., 2016). A micrografia da amostra $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ calcinado a $800\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 23) mostra que as partículas se aproximam da forma esférica e apresentam uma distribuição de tamanhos de grãos uniforme, onde Rad e colaboradores identificaram essas mesmas estruturas através da microscopia eletrônica de transmissão (RAD et al., 2014).

Figura 22. MEV das partículas de $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{ZnO} - 400\text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: O autor

Figura 23. MEV das partículas de $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ – 800 °C.



Fonte: O autor

5 CONCLUSÃO

O método sol-gel proteico utilizando a gelatina comestível como precursor foi eficaz e é um método de baixo custo para obtenção da estrutura cristalina $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ sintetizadas nas temperaturas de 400 e 800°C.

A amostra calcinada a 800 °C apresentou maior cristalinidade e menor porcentagem de ZnO,

O tamanho de cristalitos da amostra calcinada a 400 °C foi maior, em comparação com as amostras preparadas por outros métodos de síntese, o que pode ser inferido que o precursor orgânico pode ser o responsável por essa característica do material obtido.

Através do refinamento Rietveld foi possível determinar os tamanhos médios de cristalitos das amostras calcinada a 400 °C em torno de 44 nm e amostra calcinada a 800 °C em torno de 105 nm.

O mapa de microdeformação indica que as microdeformações para a amostra calcinada a 400 °C é, praticamente, a mesma em todas as direções, enquanto que para a amostra

calcinação a 800 °C as microdeformações ocorrem em todas as direções. Então, é certo dizer que a elevação da temperatura e do tempo de calcinação podem ser os responsáveis por essas microdeformações.

A amostra calcinada a 400 °C apresentou partículas em formatos de octaedro enquanto as partículas calcinadas a 800 °C apresentaram tamanhos levemente homogêneos e formas esféricas conforme microscopia eletrônica de varredura. Assim, pode-se dizer que os parâmetros utilizados nesse trabalho foram suficientes para a observação de resultados próximos ao encontrados nas literaturas e as diferenças podem estar relacionadas ao método de síntese, as variações deste, ao material utilizado como precursor e as análises feitas com técnicas diferentes.

6 REFERÊNCIAS

ABREU, C. M. de. 2014. **Caracterização do Composto Luminescente CdSiO₃ Produzido por Rota de Sol-Gel**. Tese (Doutorado em Física). Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, Sergipe. 185 p.

ANTONIASI, J. L. 2010. **A Difração de Raios X com o Método de Rietveld Aplicada a Bauxitas de Porto Trombetas, PA**. Dissertação (Mestrado em Ciências – Engenharia Mineral). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, São Paulo. 129 p.

BELISÁRIO, R. & SOUSA, E. G. de. 2002. **Memória: Há mais espaços lá embaixo** (Tradução do texto de Richard P. Feynman). Jornal Comciência, edição Especial Nanociência e Nanotecnologia, Revista Eletrônica de Jornalismo Científica. Parcerias Estratégicas, n° 18. Unicamp.

BRINKER, C. J. & SCHERER, G. W. 1990. **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry Sol-Gel Processing**. Academic Press Limited. 1250 Sixth Avenues, San Diego, California.

CAMACHO, C. S. 2008. **Produção por plasma de nanotubos alinhados e sua aplicação em sensores de gás**. Tese (Doutorado em Física). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 100 p.

DEDAVID, B. A. *et al.* 2007. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e Preparação de Amostras – Materiais Poliméricos, Metálicos e Semicondutores. (Considerações Gerais, Princípio de Funcionamento, Componentes do MEV, Resolução das Imagens, Preparação de Amostras).** p. 9-23. Editora da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Rio Grande do Sul.

DIAS, C. de A. 2016. **Óxido de Zinco de Altas Pressões Obtido por Moagem Mecânica.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Amazonas. Manaus, Amazonas. 51 p.

FANCIO, E. 1999. **Aplicação do Método de Rietveld para Análise quantitativa de Fases dos Polimorfos da Zircônia por Difração de Raios X.** Dissertação (Mestrado em Ciências – Tecnologia Nuclear-Aplicações). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, São Paulo. 172 p.

GOMES, M. A. de. 2014. **Síntese e Caracterização de Óxidos Metálicos Nanocrystalinos.** Tese (Doutorado em Física). Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão, Recife, 161 p.

GOMES, M. A. 2013. **Síntese via Sol-Gel Proteico e Caracterização Estrutural e Óptica do $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+};\text{Dy}^{3+}$.** Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão, Sergipe. 89 p.

GONÇALVES, N. de S. 2011. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Ferritas de Níquel e de Cobalto preparadas pelo Método sol-gel proteico.** Tese (Doutorado em Física). Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, Ceará, 120 p.

HENCH, L. L. & WEST, J. K. 1990. **The Sol-Gel Process.** American Chemical Society, Chemicals Reviews, Vol. 90, N° 1, 33-72.

JESUS, F. A. A. de. *et al.* 2005. **Novas Propostas de Síntese para Cerâmicas Nanoestruturadas de $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$.** Revista Scientia Plena, Vol. 1, N°. 5, p. 132-137.

JESUS, F. A. A. 2007. **Desenvolvimento de Detectores Cerâmicos Nanoestruturados de Germanato de Bismuto**. 94p. Dissertação (Mestrado em Física). Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão.

KHAN, H. 2009. **Difração de Raios X. Apostila Técnica PMI-2201 – Técnicas de Caracterização de Materiais**. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/difração-de-raio-x-pdf-a94808.html>>. Acesso em 2016.

KHAN, H. 2009. **Difração de Raios X. Apostila Técnica PMI-2201 – Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise Química**. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAAApYAE/mev-pmi-2201>>. Acesso em 2016.

KURKURE, R. V. *et al.* 2016. **Synthesis of Copper / Copper Oxide Nanoparticles in Eco-Friendly and Non-Toxic Manner from Floral Extract of Caesalpinia pulcherrima**. International Journal on Recent and Innovation Trends in Computing and Communication. Vol. 4. Issue 4. ISSN: 231-8169. 363-366.

LIMA, Z. M. de. 2011. **Nova Rota de Síntese de Nanopartículas de NiMn₂O₄ usando o Método Sol-Gelo Proteico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará. 91 p.

LIU, B. *et al.* 2012. **Hierarchical Three-Dimensional ZnCo₂O₄ Nanowire Arrays/Carbon Cloth Anodes for a Novel Class of High-Performance Flexible Lithium-Ion Batteries**. American Chemical Society. (12) 3005-3011.

MAIA, A. de O. G. 2005. **Sinterização de Nanopartículas de NiO por Gelatina Comestível 2**. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, Ceará. 99 p.

MAIA, A. O. G. *et al.* 2006. **Synthesis and X-ray structural characterization of NiO nanoparticles obtained through gelatin**. Journal of Non-Crystalline Solids. 352 (2006) 3729–3733.

MALISKA, A. M. XXXX. **Microscopia Eletrônica de Varredura. (Introdução, Princípios Básicos de Funcionamento, Formação, Processamento e Interpretação da Imagem)**. p. 03-49. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, Santa Catarina.

MEDEIROS, A. M. de L. 2007. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Cr₂O₃ através do Método Sol-Gel Proteico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, Ceará. 99 p.

MORAIS, E. A. de. 2002. **Incorporação de Er em SnO₂ obtido via sol-gel: uma análise de xerogéis e filmes finos**. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Paulo. São Carlos, São Paulo. 117 p.

MORRIS, J. & WILLIS, J. 2007. **Nanotechnology White Paper. Nanotechnology Workgroup. Environmental Protection Agency. United States**. 137 p.

NOGUEIRA, A. de S. 2005. **Sinterização de Nanopartículas de NiAl₂O₄ por Gelatina Comestível**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais). Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, Ceará. 89 p.

OLIVEIRA, T. F. de. **Análise das incertezas da quantificação de fase pelo método de Rietveld em análise de pó por difração de raios X**. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 161 p.

PAGANINI, P. P. 2012. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Óxido Misto de Estanho/Titânio Dopadas com Lantanídeos para Marcação Biológica**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, São Paulo. 197 p.

RAD, A. S. *et al.* 2014. **Preparation of Zinc Oxide (ZnO) and Zinc Cobaltite Spinel (ZnCo₂O₄) Nanoparticles by Thermal Decomposition of Inorganic Precursors**. Materials Science Na Indian Journal. 10 (8), 2014 329-334.

RAJESH, J. A. *et al.* 2016. **Cubic Spinel AB₂O₄ Type Poured ZnCo₂O₄ Microspheres: Facile Hydrothermal Synthesis and Their Electrochemical Performances in Pseudocapacitor.** Journal of The Electrochemical Society. 163 (10) A2418-A2427 (2016).

RAUT, S. & SANKAPAL, B. R. (2007). **Porous zinc cobaltite (ZnCo₂O₄) film by successive ionic layer adsorption and reaction towards solid-state symmetric supercapacitive device.** Journal of Colloid and Interface Science. YJCIS 21658, S0021-9797(16)30777-9.

RODRIGUES, J. de A. 2005. **Raios X: Difração e Espectroscopia. Séries Apontamentos.** Editora da Universidade Federal de São Carlos. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, São Paulo. 52 p.

SANTOS, C. P. 2009. **Aplicações do método de Rietveld e potencialidades do método de Scarlett-Madsen.** Universidade Estadual Paulista. São Paulo. Disponível em:<http://labcacc3.iq.unesp.br/PDF/Aplicacoes_do_Metodo_de_Rietveld.pdf>. Acesso em 04 de agosto de 2017.

SASAKI, J. M. & BLEICHER, L. 2000. **Introdução à Difração de Raios X em Cristais.** Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, Ceará. 20 p.

SASAKI, J. M. & NOGUEIRA, M. A. M. 2008. **Notas de Aula de Difração de Raios X.** Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, Ceará. 53 p.

SOARES, S. C. N. 2008. **Síntese e Caracterização de Nanocobaltites para Aplicação em Substratos Têxteis: Estudo da Aplicabilidade Fotoquímica em Suportes Têxteis.** Dissertação (Mestrado em Química Industrial). Universidade da Beira Interior.

WANG, Q. *et al.* 2015. **Core-shell Co₃O₄/ZnCo₂O₄ coconut-like hollow spheres with extremely high performances as anode materials for lithium-ion batteries.** Journal of Materials Chemistry A. 1-10.

ZHANG, T. *et al.* (2016). **Convenient and high-yielding strategy for preparing nano-ZnMn₂O₄ as anode material in lithium-ion batteries** *Electrochimica Acta* 198 (2016) 84–90.