

# CARACTERIZAÇÃO DE FERRITA DE NÍQUEL POR ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X PREPARADAS PELO MÉTODO SOL-GEL PROTEICO

III Congresso Online de Engenharia de Materiais. inscrições encerradas, 4<sup>a</sup> edição, de 27/04/2021 a 30/04/2021  
ISBN dos Anais: 978-65-89908-00-5

ARAUJO; Matheus Rodrigues <sup>1</sup>, SILVA; Ana Elizabely Oliveira da <sup>2</sup>, LIMA; Denilson da Silva<sup>3</sup>, MIRANDA;  
Marcus Aurélio Ribeiro <sup>4</sup>, SASAKI; José Marcos<sup>5</sup>, GUIMARÃES; Glendo de Freitas<sup>6</sup>

## RESUMO

1. RESUMONanopartículas de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foram obtidas pelo aquecimento de uma resina seca resultante de uma mistura de gelatina e sais de níquel (II) e ferro (III) em uma solução aquosa. A NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtida foi caracterizado por difração de raios-X e os parâmetros estruturais extraídos da difração de raios-X foram refinados pelo método Rietveld. O tamanho médio de cristalito e a microdeformação foram estimados a partir dos valores da largura à meia altura dos picos de difração, e esses valores estavam entre 3 nm e 74 nm e 0,002% e 0,346%, respectivamente. O tamanho das partículas, obtido a partir deste procedimento, muda em função da temperatura. A temperatura de aquecimento estava na faixa de 300-600 °C.Palavras-chave: Difração de raios-X; Nanopartículas; NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; sol-gel proteico.2. ABSTRACTNanoparticles of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> were obtained by heating a dry resin resulting from a mixture of gelatin and nickel (II) and iron (III) salts in an aqueous solution. The NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtained was characterized by X-ray diffraction and the structural parameters extracted from X-ray diffraction were refined by the Rietveld method. The average crystallite size and microdeformation were estimated from the values of the width at half height of the diffraction peaks, and these values were between 3 nm and 74 nm and 0.002% and 0.346%, respectively. The particle size, obtained from this procedure, changes depending on the temperature. The heating temperature was in the range of 300-600 ° C.Keywords: X-ray diffraction; Nanoparticles; NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; protein sol-gel.3. INTRODUÇÃO3.1 Ferrita de NíquelA ferrita de níquel (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) é um dos mais importantes materiais magnéticos mole com estrutura espinélio apresentando ferromagnetismo e relativa alta resistividade elétrica, dureza mecânica, estabilidade química e custos razoáveis, que permitem uma ampla variedade de aplicações em diversos dispositivos eletrônicos [1]. A ferrita de níquel é um material com estrutura espinélio e caracteriza-se pelo empacotamento de íons de oxigênio (raio atômico ~ 0,13nm) em um arranjo cúbico de face centrada (CFC), formando dois interstícios (sítios) que são ocupados por íons metálicos (raio atômico ~ 0,07 a 0,08nm) [2]. A distribuição catiônica da ferrita de níquel pode ser dada por: (Ni\_(1-x) Fe\_x)\_Tet [Ni\_x Fe\_(2-x)]\_Oct O<sub>4</sub>, (1)onde x é o chamado parâmetro de inversão. Quando x=0 temos uma estrutura espinélio normal, com x=1 temos uma estrutura espinélio inversa e quando x possui valor entre 0 e 1 temos uma estrutura espinélio mista [3]. Existem diversos estudos sobre síntese de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e com várias sugestões de aplicações para esse nanomaterial. Dentre eles a utilização do método de hidrólise forçada para produção de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> superparamagnética com tamanho de cristalito de 4 nm e com potencialidade para aplicações tecnológicas [4]. A partir da técnica de coprecipitação foram, também, produzidas NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com boas propriedades catalíticas [5]. Aplicando a espectroscopia Mössbauer foi estudado o efeito do tamanho de cristalito no grau de inversão da NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, os autores concluíram que a NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> assume configuração mista devido a permanência de alguns íons de níquel em sítios tetraédricos [6]. Na área biomédica, nanopartículas magnéticas apresentam grande potencialidade de uso, por exemplo na busca por diagnósticos mais precisos onde nanopartículas estão sendo investigadas para aplicação como agente de contraste em exame de ressonância magnética [7, 8]. 3.2 Método sol-gel proteicoAs nanopartículas de

<sup>1</sup> Universidade Federal do Ceará - UFC, matteorodrigues@hotmail.com

<sup>2</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, anaelizabely@hotmail.com

<sup>3</sup> Universidade Federal do Ceará - UFC,

<sup>4</sup> Universidade Federal do Ceará - UFC,

<sup>5</sup> Universidade Federal do Ceará - UFC,

<sup>6</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará,

NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> utilizadas neste trabalho foram sintetizadas pelo método sol-gel proteico [9]. O método sol-gel proteico é uma variação do método sol-gel, que usa a água de coco ou a gelatina comestível como precursor orgânico. A ideia do uso da água de coco surgiu pelo fato de haver uma grande concentração de proteína e açúcar na sua composição [10]. Estudos posteriores mostraram que a gelatina comestível poderia ser usada como uma nova rota para obtenção de nanopartículas uma vez que, assim como a água de coco, ela também possui concentrações bastante significativas de proteínas [11, 12]. O método sol-gel proteico é considerado um método químico de síntese possuindo uma fase sol, que é a suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido, e uma fase gel, que é uma estrutura rígida de partículas coloidais ou cadeias poliméricas que imobilizam a fase líquida em seus interstícios, e utilizando este método foram sintetizados filmes, pigmentos e nanocompósitos [3].

**3.3 Difração de raios-X**

A difração de raios-X representa uma das principais técnicas de caracterização das estruturas cristalinas, de filmes finos e de outros materiais na forma de pó. Por ser uma técnica de análise não destrutiva, pode fornecer várias informações da amostra analisada como: determinação das fases cristalinas presentes, o cálculo do tamanho de partícula e microdeformação entre outros parâmetros. A difração de raios-X é amplamente aplicada na caracterização de materiais, que sejam monocristalino ou policristalino, por ter um baixo custo e pelo caráter não destrutivo da técnica.

A técnica de difração de raios-X é o resultado da convolução dos fenômenos de espalhamento do feixe de raios-X incidente, por cada um dos átomos do cristal e, a interferência entre as ondas espalhadas pelos diferentes planos de átomos. A união desses dois fenômenos permite a determinação precisa do espaçamento entre os diferentes planos cristalinos utilizando o ângulo entre os feixes incidentes e difratados, como visto na Figura 3.1, instituindo uma relação de fundamental importância para a difração de raios-X conhecida como Lei de Bragg [13].

**Figura 3.1 – Esquema do fenômeno da difração para os planos cristalinos {hkl}.**

Fonte: LIMA (2010) [13].

A lei de Bragg estabelece que a condição necessária para a ocorrência de um pico de difração está ligada ao fato de a diferença de caminho percorrido pelo feixe de raio-X difratado deve ser necessariamente igual múltiplo inteiro do comprimento de onda [14]. Assim, a Lei de Bragg pode ser expressa através da equação (2):  $n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$ , com  $n = 1, 2, 3, \dots$ , onde  $d_{hkl}$  é a distância interplanar de um plano ( $hkl$ ) da estrutura cristalina,  $\theta$  é o ângulo de difração e  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio-X incidente.

As nanopartículas de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foram analisadas pela difração de raios-X (DRX) e a partir dos difratogramas foram feitos a identificação das fases cristalinas e a estimativa do tamanho de cristalito e a microdeformação. O tamanho de cristalito foi calculado pela equação de Scherrer [15] e pelos métodos gráficos de Williamson-Hall [16] e Size Strain Plot [17].

**4. METODOLOGIA**

**4.1 Síntese das Nanopartículas**

O processo de síntese iniciou-se com a dissolução de 4 g de gelatina em água destilada e 8 g de nitrato de ferro em água destilada, logo em seguida a gelatina foi adicionada a solução de ferro. Em outros dois bêqueres foram dissolvidos 1,425 g de gelatina em água destilada e 2,85 g de nitrato de níquel em água destilada, logo em seguida a gelatina foi adicionada a solução de níquel. As soluções de ferro e níquel foram colocadas em agitação magnética por 20 minutos. As duas soluções foram misturadas em um único bêquer e colocado, novamente, em agitação magnética por 2 horas. Finalizado esse processo, a amostra foi levada para secagem em uma estufa a uma temperatura média de 100 °C por 24 horas para remoção de água. Após a secagem, forma-se uma estrutura com aspecto esponjoso denominada puff, que consiste num polímero formado pela gelatina e os íons. A amostra foi macerada e calcinada, em um forno bipartido com sistema de homogeneização, por 4 horas a temperatura de 300 °C, 400 °C, 500 °C e 600 °C com taxa de aquecimento de 15 °C/min. Após a calcinação, as amostras foram maceradas e analisadas. A Figura 4.1 apresenta o roteiro de síntese da ferrita de níquel.

**Figura 4.1 – Fluxograma de preparação das amostras.**

Fonte: Próprio Autor (2021).

**4.2 Caracterização das Nanopartículas**

As medidas de DRX das amostras

<sup>1</sup> Universidade Federal do Ceará - UFC, matteorodrigues@hotmail.com

<sup>2</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, anaelizabely@hotmail.com

<sup>3</sup> Universidade Federal do Ceará - UFC,

<sup>4</sup> Universidade Federal do Ceará - UFC,

<sup>5</sup> Universidade Federal do Ceará - UFC,

<sup>6</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará,

foram realizadas em um difratômetro da Panalytical X'Pert PRO - modelo MPD, com monocromador híbrido (composto por um espelho e por dois cristais de Ge), radiação cobalto ( $\lambda = 1,78896\text{\AA}$ ), operando em 40 kV e 40 mA (Figura 4.2). A identificação das fases cristalinas foi feita utilizando o software X'Pert HighScore [18] e da base de dados da Inorganical Cristal Structure Database (ICSD) [19]. O refinamento estrutural das amostras foi feito pelo método Rietveld [20] e a partir dos valores da largura à meia altura dos picos de difração (Full Width at Half Maximum – FWHM), obtidos no refinamento, foram estimados o tamanho de cristalito e a microdeformação. O tamanho do cristalito foi calculado usando a Equação de Scherrer [15], descrita na equação (3): $D=(k \lambda)/(\beta \cos\theta)$ , (3)onde  $k$  é coeficiente de forma para um ponto da rede recíproca e de forma para o cristal no espaço direto ( $k=1$  foi escolhido, considerando que a forma do ponto é esférica), é o comprimento de onda da radiação utilizada, é a largura meia altura e  $D$  é o tamanho médio dos cristais. O parâmetro  $\beta$  foi corrigido usando a equação (4): $\beta=\sqrt{(\beta_{\text{exp}}^2+\beta_{\text{inst}}^2)}$ , (4)onde  $\beta_{\text{exp}}$  é a largura medida e  $\beta_{\text{inst}}$  é a largura devido ao equipamento.  $\beta$  foi obtido a partir do Lab6 padrão (SRM660-National Institute of Standard Technology) usando a equação de Caglioti [21]: $\beta_{\text{inst}}=\sqrt{(U \tan^2 \theta+V \tan \theta+W)}$ , (5)onde  $U$ ,  $V$  e  $W$  foram obtidos da análise do refinamento Rietveld. No modelo proposto por Williamson-Hall [16], o tamanho de partícula ( $D$ ) e a microdeformação ( $e$ ) são convolutos na amplitude integral do perfil de pico e ambos os parâmetros podem ser analiticamente separados por meio da equação (6): $(\beta \cos\theta)/\lambda=k/D+(4e \sin\theta)/\lambda$ , (6)onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente. Plotando o gráfico de  $\beta \cos\theta/\lambda$  versus  $\sin\theta/\lambda$ , obteremos uma reta com coeficiente angular dado por  $k$ , que fornece a microdeformação da amostra, e coeficiente linear dado por  $4e$ , que fornece o tamanho de cristalito. A análise Size Strain Plot [17] assume uma convolução com contribuições diferentes para o tamanho de cristalito e para a microdeformação. Esta convolução baseia-se no pressuposto de que tanto a contribuição do tamanho como da microdeformação possuem perfis Gaussianos e ambos os parâmetros podem ser analiticamente separados por meio da equação (7): $(d \cdot \beta \cdot \cos\theta)^2/\lambda^2 = k/D \cdot ((d^2 \cdot \beta \cdot \cos\theta)/\lambda + (2\pi) \langle e \rangle^2)$ , (7)onde  $d$  é a distância interplanar e  $e$  é a microdeformação. Plotando o gráfico de  $\beta \cos\theta/\lambda$  versus  $d \cdot \cos\theta/\lambda$ , o tamanho do cristalito e a microdeformação podem ser obtidos da inclinação e da interceptação no eixo  $y$ , respectivamente.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As nanopartículas de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foram calcinadas a 300 °C, 400 °C, 500 °C e 600 °C mantendo-se um patamar de temperatura constante por um período de 4 horas. A intensidade calculada pelo refinamento Rietveld e padrões experimentais de DRX para amostras calcinadas em diferentes temperaturas são mostrados na Figura 5.1. O refinamento Rietveld mostrou a formação da fase de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, pertencente ao grupo espacial Fd-3mZ. A amostra calcinada a 300 °C apresentou a fase de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e uma pequena quantidade de fase amorfa oriunda da queima do precursor da gelatina orgânica. As amostras calcinadas a 400 °C e a 500 °C apresentaram formação de uma única fase de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, com estrutura cristalina cúbica. A amostra calcinada a 600 °C exibiu a fase de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e a fase de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com 9,2 %. Figura 5.1 – Difratograma de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> calcinada a 300 °C. Fonte: Próprio Autor (2021).

A estimativa do tamanho médio das nanopartículas foram entre 3 nm e 74 nm e a microdeformação foram entre 0,002 e 0,346, conforme é apresentada na tabela 5.1. Nota-se que o tamanho de cristalito da NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> é diretamente proporcional ao aumento da temperatura de calcinação. O tamanho médio calculado pela equação de Scherrer e pelo gráfico do Size Strain Plot apresentaram concordância nos valores, enquanto que o gráfico de Williamson-Hall só permitiu estimar o tamanho de partículas da NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> calcinada a 400 °C. A menor microdeformação obtida foi de 0,002%, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> calcinado a 500 °C, e a maior microdeformação obtida foi de 0,346%, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> calcinado a 400 °C. Não foi possível determinar as microdeformações das amostras calcinadas a 300 °C e a 600 °C. Tabela 5.1 – Tamanho de cristalito e microdeformação das nanopartículas de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Fonte: Próprio Autor (2021).

## 6. CONCLUSÃO

Este trabalho mostrou que a síntese de

<sup>1</sup> Universidade Federal do Ceará - UFC, matteorodrigues@hotmail.com

<sup>2</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, anaelizabely@hotmail.com

<sup>3</sup> Universidade Federal do Ceará - UFC,

<sup>4</sup> Universidade Federal do Ceará - UFC,

<sup>5</sup> Universidade Federal do Ceará - UFC,

<sup>6</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará,

NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pelo método sol-gel proteico é promissor, barato e fácil de preparar. Este método de síntese permitiu obter nanopartículas monofásicas de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> calcinados a temperatura de 300 °C, 400 °C e 500 °C e quase monofásica a temperatura de 600 °C, contendo 92,8% de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e 9,2% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. É importante dizer que durante as sínteses foi observado que o tamanho de cristalito da NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> é diretamente proporcional ao aumento da temperatura de calcinação. Por fim, é necessário destacar a importância e necessidade da técnica de difração de raios-X que permitiu obter todas as informações já citadas sobre as nanopartículas de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.<sup>7</sup>

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**[1] MUÑOZ HOYOS, J. R. et al., Sinterização por micro-ondas de ferrita de níquel sintetizada pelo método Pechini. Cerâmica, p. 360-365, v. 59, 2013.[2] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. Introduction to Magnetic Materials. [S.I.]: ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009.[3] NOGUEIRA, N. A. S., Síntese, caracterização e aplicação de nanopartículas de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> produzidas via método sol-gel protéico. 111 p. Tese (Doutorado) –Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.[4] CHKOUNDALI, S. et al., Nickel ferrite nanoparticles: elaboration in polyol medium via hydrolysis, and magnetic properties. Journal of Physics Condensed Matter. p. 4357 – 4372, v. 16, 2004.[5] BENRABAA, R. et al., Nickel ferrite spinel as catalyst precursor in the dry reforming of methane: Synthesis, characterization and catalytic properties. Journal of Natural Gas Chemistry, p. 595 – 604, v. 21, 2012.[6] SIDDIQUE, M.; BUTT, N.M., Effect of particle size on degree of inversion in ferrites investigated by Mossbauer spectroscopy. Physica B, p. 4211-4215, v. 405, 2010.[7] PANKHURST, Q. A. et al., Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. Institute of physics publishing, p. R167 - R181, v. 36, 2003.[8] FENG, B.; Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/APTES/PEG diacid functionalized magnetic nanoparticles for MR imaging, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects p.52–59, v. 328, 2008.[9] MACEDO, M. A.; SASAKI, J. M. Processo de fabricação de pós nanoparticulados. Brasil patente: PI 0203876-5., 2002.[10] LIMA, Z. M. Nova rota de síntese de nanopartículas de NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> usando o método sol-gel protéico. 76 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.[11] C.T. Meneses, W.H. Flores, F. Garcia and J.M. Sasaki, Journal of Nanoparticle Research vol. 9, 501-505, 2007.[12] A.O.G. Maia, C.T. Meneses, A.S. Menezes, W.H. Flores, D.M.A. Melo, J.M. Sasaki, Journal of Non-Crystalline Solids vol. 352, 3729-3733 (2006).[13] LIMA, D. de A., Quantificação de fases cristalinas de incrustações em colunas de produção de petróleo pelo método Rietveld. 109 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.[14] CULLITY, B. D., Elements of X-Ray diffraction. Second Edition, Addison-Wesley Publishing Company INC. 1978.[15] L.V. Azároff, Elements of X-ray Crystallography, McGraw-Hill Book, New York, 1968.[16] WILLIAMSON, G. K.; HALL, W. H., X-Ray line broadening from filed aluminum and wolfram. Acta Metallurgic, p. 22-31, v. 1, 1953.

[17] MANIAMMA, K.; MADHU, G.; BIJU, V. X-ray diffraction line profile analysis of nanostructured nickel oxide: Shape factor and convolution of crystallite size and microstrain contributions. Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures, Elsevier, v. 85, p. 214–222, 2017. ISSN 13869477.[18] PHILIPS ANALYTICAL B.V., X'Pert HighScore. Almelo, The Netherlands. Koninklijke Philips Electronics N.V., 2001.[19] RENAULT, N.; BAFFER, N.; HUBER, M.; ICSD: Inorganic Crystal Structure Database, 1972. [20] RIETVELD, H.M., Acta Crystallographica, 22, 151, 1967.[21] G. Caglioti, A. Paoletti, F.P. Ricci, Nucl. Instrum. Methods 35 (1958) 223.8.

**AGRADECIMENTOS**Agradecemos ao Laboratório de Raios-X da Universidade Federal do Ceará (UFC) por realizar as difrações de raios-X das nanopartículas e ao CNPq, FUNCAP e CAPES pelo apoio financeiro.

**PALAVRAS-CHAVE:** Difração de raios-X, Nanopartículas, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, sol-gel proteico

<sup>1</sup> Universidade Federal do Ceará - UFC, matteorodrigues@hotmail.com

<sup>2</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, anaelizabely@hotmail.com

<sup>3</sup> Universidade Federal do Ceará - UFC,

<sup>4</sup> Universidade Federal do Ceará - UFC,

<sup>5</sup> Universidade Federal do Ceará - UFC,

<sup>6</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará,

