



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE ABAETETUBA/BAIXO TOCANTINS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA – FACET
CURSO DE LICENCIATURA DE FÍSICA

DOMINGOS DOS SANTOS PUREZA NETO
ERIK SILVA DA SILVA

**TUTORIAL DE UTILIZAÇÃO DO GSAS II E IMAGEJ: ESTUDO DE CASO
UTILIZANDO NANOPARTICULAS DE NÍQUEL**

ABAETETUBA-PA
2025

DOMINGOS DOS SANTOS PUREZA NETO
ERIK SILVA DA SILVA

**TUTORIAL DE UTILIZAÇÃO DO GSAS II E IMAGEJ: ESTUDO DE CASO
UTILIZANDO NANOPARTICULAS DE NÍQUEL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Ciência Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Pará, Campus de Abaetetuba, como requisito final para a obtenção do grau de Licenciado Pleno em Física, sob orientação da Prof^ª. Dr. Cleidilane Sena Costa.

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

N469t NETO, DOMINGOS DOS SANTOS PUREZA.
TUTORIAL DE UTILIZAÇÃO DO GSAS II E IMAGEJ: :
ESTUDO DE CASO UTILIZANDO NANOPARTICULAS DE
NÍQUEL / DOMINGOS DOS SANTOS PUREZA NETO, ERIK
SILVA DA SILVA . — 2025.
78 f. : il. color.

Orientador(a): Prof^ª. Dra. Cleidilane Sena Costa
Trabalho de Conclusão (Graduação) - Universidade Federal do
Pará, Campus Universitário de Abaetetuba, Curso de Física,
Abaetetuba, 2025.

1. nanoparticulas. 2. decomposição térmica. 3. GSAS II. 4.
ImageJ. I. Título.

CDD 530.028



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CAMPUS UNIVERSITARIO DE ABAETETUBA

FICHA Nº 25 / 2025 - CABAE (11.09)

Nº do Protocolo: 23073.024053/2025-24

Abaetetuba-PA, 07 de abril de 2025.

DOMINGOS DOS SANTOS PUREZA NETO
ERIK SILVA DA SILVA

**TUTORIAL DE UTILIZAÇÃO DO GSAS II E IMAGEJ: UM ESTUDO DE CASO
PARA ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL**

Trabalho de Curso apresentado à Faculdade de Ciência Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Pará, Campus de Abaetetuba, como requisito final para a obtenção do grau de Licenciado Pleno em Física.

Data da aprovação: 25/03/2025

BANCA EXAMINADORA

Prof^ª. Dr^ª. Cleidilane Sena Costa (UFPA - Orientadora)
Prof. Dr. Gabriel Adolfo Cabrera Pasca (UFPA - Examinador interno)
Prof. Dr. Messias de Souza Costa (UFPA - Examinador interno)

(Assinado digitalmente em 11/04/2025 10:55)

CLEIDILANE SENA COSTA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
CABAE (11.09)
Matrícula: ###649#7

(Assinado digitalmente em 07/04/2025 19:11)

GABRIEL ADOLFO CABRERA PASCA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
CABAE (11.09)
Matrícula: ###312#5

(Assinado digitalmente em 09/04/2025 09:09)

MESSIAS DE SOUZA COSTA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
CABAE (11.09)
Matrícula: ###648#5

Visualize o documento original em <https://sipac.ufpa.br/public/documentos/index.jsp> informando seu número: **25**, ano: **2025**, tipo: **FICHA**, data de emissão: **07/04/2025** e o código de verificação: **ab4d1210ba**

A família Quaresma Pureza, por todo carinho, incentivo e ajuda para que isso se tornasse possível. Em especial nossa matriarca Marqueza Quaresma Pureza, que esteve presente de início ao fim dessa jornada.

AGRADECIMENTOS

Eu, Domingos Neto, agradeço primeiramente a Deus por ter me dado todas as forças e fé que precisei durante esta jornada.

A minha família, Quaresma Pureza, por todo carinho e dedicação, sempre me perguntando como ia o curso e como poderiam me ajudar, graças a vocês não posso dizer que não estive só nesse momento de aprendizado. Em especial a minha tia Zélia e tio Odimilson, graças a vocês pude participar dos eventos e momentos chave para que este trabalho pudesse ser concluído.

A minha mãe Sueli Quaresma Pureza e meu pai Nazareno de Jesus L. Brandão, vocês foram os pilares mais importantes para me sustentar até o fim dessa fase. A minha avó Marqueza, nossos fins de semanas não eram apenas companhia um pro outro, eram também acalento para mim.

A minha segunda família, a família D3 cópias, aqui eu não tive um chefe e colegas de trabalho, e sim amigos que em momentos de necessidade me garantiram que estudar era deverás importante, mesmo nos dias em que as demandas eram grandes. Jamais esquecerei das conversas que tivemos Douglas e Ruidalia Melo, vocês são motivos de eu ter conseguido chegar aqui hoje.

Ao meu amor, Marli Bastos, você cuidou de mim em todos os momentos, na saúde e na doença, nas decepções e na alegria, pra você pode ter sido só alguns minutos que veio me ver em sala ou laboratório para entregar um lanche ou um pote de feijão, mas para mim são lembranças que tanto amo por me ajudar a lembrar que sempre teria alguém por perto para contar.

Agradeço imensamente aos colegas de graduação, em especial a Jefferson Magno e suas dipironas, Marlon e seus 20 minutos de carona, Pedro Paulo por todos os momentos de descontração.

Eu, Erik Silva, agradeço primeiramente a Deus, por ter me concedido forças, sabedoria e saúde para chegar até aqui.

Agradeço aos meus pais, Edineth Silva e Everaldo Alves, por todo amor, apoio e por acreditarem em mim mesmo nos momentos mais difíceis.

Aos meus familiares e amigos, por cada palavra de incentivo, compreensão e carinho ao longo dessa caminhada.

Aos colegas de curso, que sempre estiveram dispostos a ajudar e compartilhar conhecimentos, contribuindo diretamente para o meu crescimento acadêmico.

E, com todo meu carinho, agradeço à minha namorada Eliana Soares, que esteve ao meu lado em todos os momentos. Seu apoio, auxílio e dedicação foram fundamentais para que eu não desistisse e seguisse firme até a conclusão deste trabalho.

Em conjunto, agradecemos aos professores, serventes e seguranças desta instituição que sempre nos trataram com respeito, carinho e sempre estiveram dispostos a nos ajudar quando estava em seus alcances. Em especial a professora Dr^a. Cleidilane Sena Costa, por todo conhecimento, dedicação e paciência durante o curso, por ter trabalhado, incentivado e orientado por todos esses anos.

.

RESUMO

Os nanomateriais têm ganhado destaque crescente na ciência não apenas por suas propriedades elétricas, magnéticas e catalíticas, mas também pela ampla gama de aplicações em áreas como eletrônica, biomedicina, cosmética e indústria aeroespacial. Dentre esses materiais, o Níquel se destaca por seu baixo custo de produção e desempenho satisfatório em comparação a metais nobres. Neste trabalho, foram sintetizadas nanopartículas de Níquel revestidas com um material orgânico (óleo de palmiste) por meio do método de decomposição térmica, que se destaca pela facilidade no controle do tamanho e composição das partículas. A caracterização foi realizada por Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), utilizando programas consagrados como GSAS-II, Origin, ImageJ, VESTA e também o Excel, com o objetivo de apresentar um tutorial acessível e direto sobre o uso dessas ferramentas na análise e refinamento de nanopartículas. As partículas foram obtidas aquecendo acetilacetonato de níquel II $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ em presença de octanodiol, éter difenílico, oleilamina e óleo de palmiste sob atmosfera de nitrogênio por três horas, sendo a solução posteriormente resfriada naturalmente. Os dados de DRX foram refinados pelo método de Rietveld, revelando que as nanopartículas apresentam duas fases cristalográficas: cúbica de face centrada (FCC) e hexagonal compacta (HCP), com tamanho médio de cristalito em torno de 117,88 nm. As imagens obtidas por MET mostraram morfologia esférica com diâmetro médio de 78 nm, envoltas por material orgânico, indicando potencial aplicação nas indústrias tecnológica, cosmética e biomédica.

Palavras-chave: Nanopartículas, Decomposição térmica, GSAS II, IMAGEJ.

ABSTRACT

Nanomaterials have gained increasing prominence in science not only because of their electrical, magnetic and catalytic properties, but also because of their wide range of applications in areas such as electronics, biomedicine, cosmetics and the aerospace industry. Among these materials, nickel stands out for its low production cost and satisfactory performance compared to noble metals. In this work, Nickel nanoparticles coated with an organic material (palm kernel oil) were synthesized using the thermal decomposition method, which stands out for its ease in controlling the size and composition of the particles. The characterization was carried out using X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM), using well-known programs such as GSAS-II, Origin, ImageJ, VESTA and Excel, with the aim of presenting an accessible and straightforward tutorial on the use of these tools in the analysis and refinement of nanoparticles. The particles were obtained by heating nickel II acetylacetonate [Ni(acac)₂] in the presence of octanediol, diphenyl ether, oleylamine and palm kernel oil under a nitrogen atmosphere for three hours and then cooling the solution naturally. The XRD data was refined using the Rietveld method, revealing that the nanoparticles have two crystallographic phases: face-centered cubic (FCC) and hexagonal compact (HCP), with an average crystallite size of around 117.88 nm. The MET images showed a spherical morphology with an average diameter of 78 nm, surrounded by organic material, indicating potential applications in the technology, cosmetics and biomedical industries.

Keywords: Nanoparticles, Thermal decomposition, , GSAS II, IMAGEJ.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação das fases FCC, CCC e HCP respectivamente do Níquel.	10
Figura 2: Representação esquemática da entrega de drogas para uma região específica onde um cateter é inserido por uma artéria e guiado pelo sistema vascular como auxílio de ondas magnéticas até o destino.	11
Figura 3: Fruto do Dendê.	12
Figura 4: Esquema para o processo de decomposição térmica ..	19
Figura 5: (A) Representações dos sete principais padrões das estruturas cristalinas. (B) variações das estruturas cristalinas.	19
Figura 6: Parâmetro de rede ..	21
Figura 7: Estrutura cristalina formada por várias formações cúbicas simples, onde a célula unitária está destacada ..	22
Figura 8: Representação das direções cristalográficas, onde vemos os vetores mostrando as direções ..	23
Figura 9: Planos cristalográficos ..	25
Figura 10: Radiografias feitas por Röntgen onde observamos (a) ossos da mão de sua esposa com 2 anéis, (b) Caixa de madeira contendo pesos de balança, (c) uma bússola, (d) Amostra de metal (Zinco) ..	26
Figura 11: Experimento de Croocks ..	28
Figura 12: Ilustração da radiação de freamento bremsstrahlung ..	28
Figura 13: Ilustração da lei de Bragg onde vemos uma representação da reflexão da radiação incidente ..	28
Figura 14: “Import” dos padrões DRX e arquivo “prm” ..	34
Figura 15: Configurações prévias para o refinamento. (A) Mudança “Max cycles”. (B) Mudança em “number of coefficient” ..	35
Figura 16: “Import” do arquivo CIF para o programa ..	35
Figura 17: Parâmetros de correção U, V, W e X, Y, Z.	36
Figura 18: Opções de refinamento selecionando célula unitária e/ou fração de fase ..	37
Figura 19: Observação do χ^2 após a realização de um refinamento e através da opção “Covariance” ..	38
Figura 20: Obtenção dos valores e soma das frações de fase ..	39
Figura 21: Forma de exportar o arquivo de texto com as informações do Índice de Miller e valores de 2θ	40
Figura 22: Exemplo de obtenção dos valores de 2θ para fins de comparação com os valores dos CIFs aplicados ..	40
Figura 23: Comparação dos valores observados e calculados; obtenção dos Índices de Miller para cada pico observado, como no exemplo ilustrado ..	41
Figura 24: Reconhecimento automático dos picos através do software ..	42
Figura 25: Seleção manual dos picos e exportação dos picos listados ..	43
Figura 26: Equação de Scherrer ..	43
Figura 27: Passos para calcular e obter o tamanho do cristalito ..	44
Figura 28: Retirada do arquivo de texto com informações do refinamento e arquivos necessários para plot no software Origin ..	45
Figura 29: Edição para substituir ponto por vírgula para evitar erro na leitura dos dados ..	46
Figura 30: Interface inicial do programa e “import” dos dados do refinamento.	46
Figura 31: Dados já tabelados e exclusão da coluna “weight” ..	47
Figura 32: Seleção e plot gráficos dos dados passo a passo ..	47
Figura 33: Opções para melhora visual do gráfico ..	48
Figura 34: Adição dos valores dos CIFs. (A) “New Workbook” para aplicar uma nova fase, (B) informações do CIF desejado copiado e colado na tabela ..	49
Figura 35: (A) Exclusão dos dados não essenciais para esta etapa. (B) Adição de uma nova coluna para os valores relacionados a Y ..	50
Figura 36: Exemplo de imagem MET utilizada para medições de nanopartículas ..	51
Figura 37: (a) Tabela Excel com dados extraídos pelo programa ImageJ, onde observamos retirados os dados enumerados 1, 2, 4, 23 entre outros, (c) Foto original recebida (b) Foto cuja algumas marcações do programa encontram-se fora dos limites impostos para análise ..	52
Figura 38: Parâmetros numerados pelo aplicativo onde vemos limites imperfeitos a serem desconsiderados da tabela ..	53
Figura 39: Ilustração dos valores removidos das partículas com limites falsos, onde observamos os 3	

valores enumerados citados no parágrafo anterior destacados em azul (A), removidos na imagem seguinte (B)	53
Figura 40: Demonstração da alteração de tons das imagens MET	55
Figura 41: Demonstração do processo de equivalência de escalas onde em (A) observamos a ferramenta utilizada para informar a escala, (B) a forma qual sobrepomos a marcação da escala, (C) O comando para determinar opções de análise	56
Figura 42: Finalização das opções de parâmetros a serem consideradas em análise pelo programa ImageJ	57
Figura 43: (A) Devido a necessidade de maior diferença entre background e partículas analisadas usamos o comando invert, (B) Comando para deixar mais homogêneo possível o background.....	57
Figura 44: (A) Definição de um parâmetro que elimine ruídos e pontos indesejados na imagem para análise, (B) Comando para alterar o contraste entre partículas e background, (C) Demonstração do contraste e janela de opções para ajustes	58
Figura 45: (A) Comando para definir os parâmetros para serem analisados automaticamente pelo aplicativo. (B) Comando de análise onde definimos um tamanho mínimo de partícula para a análise	59
Figura 46: Demonstração das partículas marcadas pelo programa com um contorno azulado, assim como os resultados da análise na caixa de texto.....	60
Figura 47: (A) Fórmula a ser utilizada para cálculo de diâmetro. (B) resultados dos cálculos realizado pelo Excel	60
Figura 48: Gráfico da intensidade de raios X difratados em função do ângulo de espalhamento 2θ da amostra sintetizada com de óleo de palmiste e oleilamina, utilizando o método de Reitveld	62
Figura 49: Representação GSAS-II CIF código (Nickel ICSD-162209).	63
Figura 50: Representação GSAS-II CIF código (Nickel carbide ICSD-192545)	63
Figura 51: Amostras de palmiste e oleilamina comparação gráfica de difogramas de fases (a), picos característicos da fase Ni ₃ C para amostra A1(b), picos característicos da fase Ni-hcp para a amostra A2.	64
Figura 52: (A) Imagens MET das nanopartículas, Imagem com escala ampliada onde observa-se o material orgânico de revestimento do núcleo das partículas (B) Histograma da média de distribuição do diâmetro.....	67

Lista de tabelas:

Tabela 1: Composição de ácidos graxos em porcentagem (%) óbtidos por cromatografia gasosa	14
Tabela 2: Parâmetros de arestas e angulares dos sistemas cristalinos	20
Tabela 3: Funções para o perfil de reflexão mais frequentemente usadas na difração de raio-x	30
Tabela 4: Parâmetros Estruturais e Cristalográficos de Refinamento dos dados de DRX das amostras A1 e A2.	65

Lista de Abreviações:

NPs – Nanopartículas

NPs-Ni – Nanopartículas de Níquel

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

DRX – Difração de Raios X

FCC – Cúbica de face centrada

HCP – Estrutura hexagonal compacta

IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

STM – Microscópio de Varredura por Tunelamento

CERPQ – Centro do Reator Nuclear de Pesquisas

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	7
2 CAPÍTULO I – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
2.1 NANOPARTÍCULAS E SUAS APLICAÇÕES: Destaque para o uso do níquel	9
2.2 ÓLEOS DA AMAZÔNIA: Óleo de palmiste	11
2.3 DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA	14
2.3.1 Agentes de Redução ou Oxidação.....	15
2.3.2 Agentes Surfactantes	15
2.3.3 A decomposição térmica	15
2.3.4 Centrifugação	16
2.3.5 Secagem do Material	16
2.3.6 Processo prático da Decomposição térmica	16
2.4. ESTRUTURA CRISTALINA E A DIFRAÇÃO DE RAIOS X	18
2.4.1 Estruturas Cristalinas	18
2.4.2 Rede de Bravais e Parâmetro de Rede	20
2.4.3 Direções Cristalográficas	22
2.4.4 Planos Cristalográficos	23
2.4.5 A Descoberta do Raio-X e a Interação com a Matéria	25
2.5 O MÉTODO DE RIETVELD	29
3 CAPÍTULO II – PARTE EXPERIMENTAL	33
3.1 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	33
3.2 TUTORIAL DE UTILIZAÇÃO DO PROGRAMA GSAS-II PARA ANÁLISE DE DADOS DE NANOPARTÍCULAS	33
3.2.1 Preparação para o refinamento	34
3.2.2 Refinamento das amostras	35
3.2.3 Observação do valor de χ^2	37
3.2.4 Wt. Fraction	38
3.2.5 Picos de coordenadas	39
3.2.6 Tamanho do cristalino	41
3.3 UTILIZAÇÃO DO ORIGIN PARA VISUALIZAÇÃO GRÁFICA DAS AMOSTRAS	45
3.4 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	50

3.5 TUTORIAL DE UTILIZAÇÃO DO PROGRAMA IMAGEJ PARA ANÁLISE DE IMAGENS MET, ACRESCIDO DO USO DE EXCEL PARA CRIAÇÃO DE HISTOGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO	51
.....	
3.5.1 Seleção de partículas	52
3.5.2 Tratamento das imagens utilizadas	54
3.5.3 Recolhimento de dados	59
3.5.4 Cálculo do diâmetro utilizando o Excel	60
4 CAPÍTULO III – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	62
5 CAPÍTULO IV – CONCLUSÃO.....	68
REFERÊNCIAS.....	69

1 INTRODUÇÃO

Os nanomateriais vêm se destacando e ganhando cada vez mais espaço na indústria e no mercado devido à sua alta capacidade de aplicação nas mais variadas áreas. Um exemplo disso é o crescente uso desses materiais na indústria cosmética e medicinal, onde seu tamanho permite maior mobilidade de princípios ativos [1-3]. Com uma dimensão de 100 nm ou inferior, nesta escala nanométrica, as nanopartículas (NPs) adquirem propriedades de grande interesse, como propriedades magnéticas [1,4], abrangendo cada vez mais participação nos setores tecnológicos e terapêuticos [5-7].

Assim sendo, os métodos de caracterização e análise tornam-se cada vez mais precisos e refinados, mas o aprimoramento contínuo traz também mais possibilidades de formas de análise, tendo isso em vista, percebe-se a necessidade de centralizar as informações de quais aplicativos podem ser utilizados e como usá-los.

Em suma, foi proposta a utilização do óleo de palmiste na produção de nanomateriais à base de níquel, com o intuito de alcançar as propriedades nanométricas por meio da síntese por decomposição térmica e caracterizá-las por meio dos métodos de análise por Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para que assim seja demonstrado na prática como utilizar os programas GSAS-II, IMAGEJ e Origin em forma de tutorial para que seja usado como ponto de partida para alunos que pretendem usar os mesmos no futuro.

O presente trabalho foi dividido em quatro capítulos. No Capítulo I, é realizada a revisão bibliográfica de conceitos básicos para o entendimento do processo de síntese por decomposição térmica, bem como dos processos de caracterização e das características das nanopartículas (NPs), contexto histórico do descobrimento do raio-x como também seu funcionamento na difração.

No Capítulo II, é apresentado e discutido as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho, sendo elas: DRX e MET, assim como é relatado o passo a passo do uso dos aplicativos acima citados para analisar os dados obtidos.

No Capítulo III, são relatados os resultados obtidos ao longo do trabalho, assim como discutidas as análises feitas por meio de programas nos quais baseamos nossos resultados.

Por fim, a conclusão é apresentada no Capítulo IV, onde os resultados são abordados de forma geral e debatidos, juntamente com as perspectivas de duas formas de análises para os mesmos métodos, e quais as percepções de usá-los.

- **Objetivos**

Geral: Registrar de forma sucinta e flexível o processo de análise de nanopartículas através de programas comumente usados para este fim, registrando para que sirva de tutorial inicial de acordo com necessidade do trabalho.

Específicos:

- a) Sintetizar nanopartículas de Ni a partir do método de decomposição térmica utilizando óleo de palmiste;
- b) Analisar os resultados de DRX utilizando o método de Reiltveld;
- c) Verificar o tamanho e a morfologia das partículas através de imagens de MET.
- d) Demonstrar o processo de análise do GSAS-II E ImageJ em forma de tutorial.

2 CAPÍTULO I – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

Diante da necessidade de produzir nanomateriais com processos de fabricação menos agressivos ao meio ambiente e mais baratos, porém mantendo as especificações necessárias para o uso, tem-se notado o aumento constante de estudos sobre métodos e materiais cada vez mais didáticos e diretos aquele fim, facilitando assim que novas pesquisas tenham bases cada vez mais sólidas da teoria e prática já trabalhadas com os processos pesquisados, facilitando até mesmo questões como medidas, materiais solventes, equipamentos a serem utilizados, explicações de processos desde a fase inicial como a coleta de materiais orgânicos, contexto para o uso de materiais inorgânicos, colaborações entre pesquisadores e laboratórios, aplicativos. Assim sendo, este capítulo reserve a leitura e estudo de artigos para melhor entendimento dos métodos, materiais, coleta e refinamentos apresentados neste trabalho.

2.1 NANOPARTÍCULAS E SUAS APLICAÇÕES: Destaque para o uso do níquel.

Em uma palestra intitulada “*Não falta espaço lá embaixo*” (FEYMAN, 1959) [12], Richard P. Feynman fez a famosa indagação “*Por que não podemos escrever todos os 24 volumes da enciclopédia Britânica na cabeça de um alfinete?*”, como também, previu a manipulação individual de átomos futuramente. Essas ideias foram revolucionárias, e consideradas o ponto de partida para os grandes avanços em nanotecnologia que surgiram desde então.

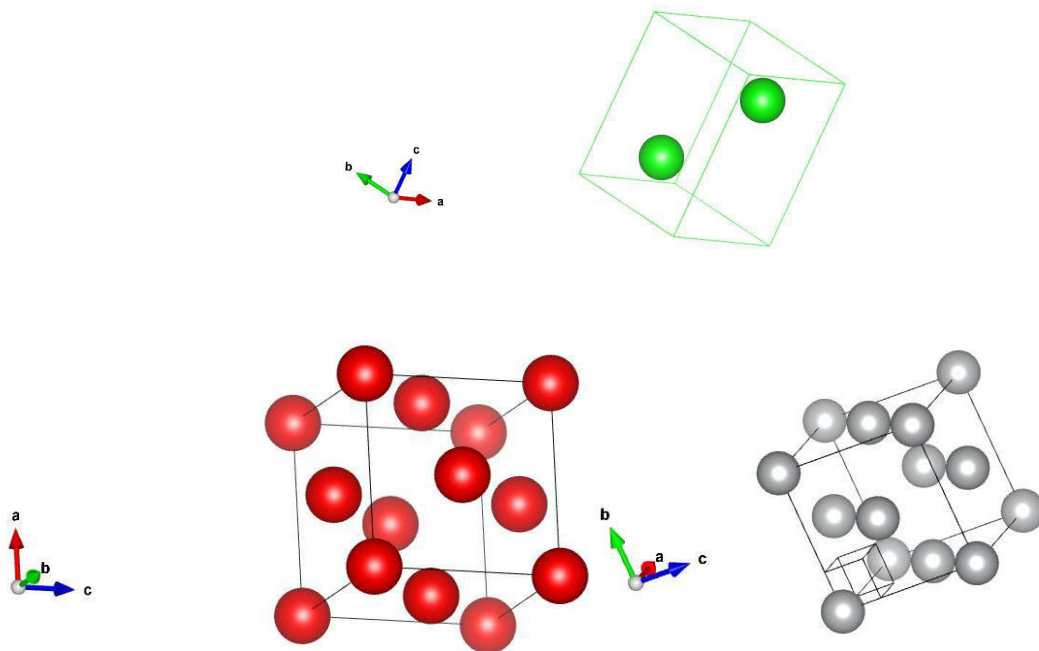
A nanotecnologia está intrinsecamente ligada a escala manométrica, que é a bilionésima parte de 1 metro ou 1×10^{-9} . Esta barreira de tamanho foi quebrada em 1981 com a construção do Microscópio de Varredura por Tunelamento (STM), onde uma das primeiras questões que ele foi usado para resolver foi a estrutura da célula unitária do silício (111), que é um importante modelo, como também, serve de material para grande parte dos materiais manufaturados, desde celulares a células solares (REINHARDT SCHUHMANN. 2008.) [13].

Nanopartículas metálicas ganham cada vez mais destaque ao passar dos anos devido as propriedades físicas e químicas que adquirem ao atingir a escala nano, propriedades essas que vem gerando interesse não somente no meio acadêmico como também no industrial. Os metais mais comumente utilizados para a produção de NPs são metais nobres, como platina, ouro, prata e paládio, o que torna o custo de fabricação elevado. Assim, metais de baixo custo, como níquel, ferro, estanho e zinco, que adquirem propriedades semelhantes, promovem um melhor custo-benefício na produção de NPs.

Dentre estes, destacamos as NPs de Níquel (NPs-Ni), as quais já vêm sendo bastante estudadas devido à sua capacidade de serem utilizadas como catalisadores em reações

químicas [1,4,6,7], além de suas propriedades magnéticas adquiridas na escala nano [1,4,14,15]. Através da literatura, sabemos que o Níquel metálico pode assumir diferentes tipos de fases cristalinas que dependem de fatores como temperatura e pressão, sendo as principais Cúbica de Face Centrada (FCC) mais comum e estável em pressão e temperatura ambiente onde comumente ambas apresentam o grupo de simetria $Fm\bar{3}m$ e parâmetros de rede $a = b = c = 2,479$, e a Hexagonal Compacta (HCP) que geralmente pode ser estabilizada sob condições de alta temperatura e pressão com grupo de simetria $P63/mmc$ e parâmetros de rede respectivamente, $a = b = 2,474$ e $c = 4,070$. Podemos ver uma representação destas fases na figura 1.

Figura 1: Representação das fases FCC, CCC e HCP respectivamente do Níquel



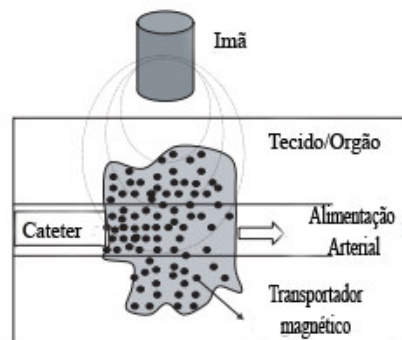
Fonte: Acervo pessoal.

Sínteses de NPs-Ni vêm sendo feitas através dos mais diversos métodos para se obter comportamentos magnéticos e reduzir cada vez mais os custos, resultando em diferentes propriedades e morfologias. Dentre tais métodos, destacamos a dissolução ou decomposição térmica. O uso de NPs abrangem uma vasta gama de aplicações, como em motores, tintas e selos magnéticos, aplicações magnéticas, precursores metálicos, aplicações na medicina como contraste de ressonância magnética, meios de comunicação e agentes terapêuticos no tratamento do câncer [8,16-18]. No entanto, para cada aplicação em potencial das NPs, é necessária uma propriedade diferente. Por exemplo, para o armazenamento de dados e aplicativos, é necessário um estado magnético comutável que não seja afetado por variações

de temperatura.

Na biomedicina, são preferidas NPs com comportamento supermagnético à temperatura ambiente, estáveis em água com pH neutro e salinidade fisiológica. Além disso, as aplicações *in vivo* devem levar em consideração que o material das NPs magnéticas não seja nocivo ao organismo, e geralmente precisam estar revestidas com materiais orgânicos ou polímeros biocompatíveis. Esse revestimento também serve para o transporte de drogas por meio de ligação covalente, adsorção ou aprisionamento nas NPs [2,3,19], como demonstrado na figura 2.

Figura 2: Representação esquemática da entrega de drogas para uma região específica onde um cateter é inserido por uma artéria e guiada pelo sistema vascular como auxílio de ondas magnéticas até o destino.



Fonte: TARTAJ P. MORALES, adaptado [2].

O Níquel, por ser um metal capaz de adquirir tais propriedades na escala nanométrica, é um dos materiais utilizados nos exemplos citados acima, como em trabalhos mais recentes envolvendo sua utilização na produção de eletrodos de pasta de carbono e como catalisador na obtenção de nanotubos de carbono [1]. Quando tratamos de nanopartículas revestidas de material orgânico, ressaltamos o grande potencial da flora nativa da floresta amazônica, assim sendo, foi utilizado um óleo comumente achado nesta região.

2.2 ÓLEOS DA AMAZÔNIA: Óleo de palmiste.

Nos últimos anos, tem havido um aumento do interesse na extração de compostos bioativos de matrizes vegetais amazônicas, especialmente por indústrias que processam alimentos, cosméticos e medicamentos. Isso se deve à grande diversidade de espécies na região que são fontes de compostos bioativos usados na medicina popular para prevenção e tratamento de várias doenças. Exemplos desses compostos incluem ácidos graxos da pupunha e do açaí, além do dendê (Pinto, 2016, p. 16-17[10]). O dendê, por sua vez, além do óleo de palma, possui outra variação extraída de seu fruto, conhecida como óleo de palmiste, que tem

chamado a atenção como uma potencial fonte de compostos bioativos, devido à presença de antioxidantes e de ácidos graxos mono e poli-insaturados no óleo, que podem trazer benefícios à saúde. (Pombo et al, 2021.[20]). No entanto, os métodos convencionais de extração de óleos vegetais, podem reduzir a qualidade dos extratos lipídicos devido à exposição aos solventes nocivos à saúde humana, por essa razão, pesquisadores estão cada vez mais interessados em usar tecnologias mais limpas e sustentáveis para obter compostos bioativos. Essa mudança é motivada tanto por questões de saúde pública quanto por leis ambientais mais rigorosas.

A Palma (*Ellaeis guineensis*) é uma palmeira nativa da costa oeste africana, também conhecida como Dendezeiro, Palmeira-de-dendê, Palma-de-guiné, entre outros. No Brasil, seu cultivo e extração de óleo foram introduzidos durante o período da escravidão no século XVI, e com a cultura africana herdou-se o uso do azeite na alimentação, que consiste hoje na principal identidade da cozinha baiana, com destaque no preparo do acarajé. A partir do fruto do Dendezeiro, são produzidos dois tipos de óleo: o óleo de palma ou azeite de dendê, extraído da polpa ou mesocarpo, e o óleo palmiste, extraído da amêndoa ou parte interna do fruto. Apesar de serem obtidos do mesmo fruto, esses dois óleos possuem composição e propriedades bem diferentes (Pura Chuva, 2019.)

Figura 3: Fruto do Dendê.



Fonte: Pura Chuva [21].

Os ácidos graxos presentes no óleo de palmiste são principalmente láurico e mirístico, enquanto no óleo de palma predominam o palmítico e oleico. O óleo de palmiste é considerado saudável, especialmente para o sistema digestivo, semelhante ao óleo de coco, mas sem cheiro e cor. Ele passa por um processo de refinamento por destilação, o que o torna um produto que não prejudica a saúde. Possui propriedades antioxidantes, anti-inflamatórias,

antibacterianas e antifúngicas, além de contribuir para a saúde do estômago e intestinos devido à presença de ácido láurico. O óleo de palmiste é produzido de maneira sustentável, utilizando apenas matérias-primas certificadas com o Certificado de Óleo de Palma Sustentável (CSPO) para evitar impactos ao meio ambiente com a devastação da vegetação nativa [20,22].

O método utilizado para extrair o óleo de palmiste utilizado chama-se “Extração de Fluidos Supercrítico” o qual se caracteriza por se um método de extração que utiliza de pressão e temperatura para se obter uma substância líquida pura, livre de reagentes ou materiais orgânicos indesejados. Denomina-se ponto condições de ponto crítico pois a condições de temperatura e pressão estão acima de seus parâmetros críticos, respectivamente T_C e P_C .

Bruno Corrêa [11] cita que o método supercrítico é amplamente utilizado para extração de óleos devido aos grandes resultados de rendimento, pois a alta capacidade de difusão intermediária entre os estados líquido e gasoso e a baixa viscosidade, semelhante à dos gases, conferem ao fluido supercrítico propriedades de transporte melhores que as dos líquidos. Assim, é possível obter produtos livres de solventes, já que a separação entre o óleo e o fluido se dá pela alteração das condições de pressão e/ou temperatura, com o fluido estando no estado gasoso nessas condições, não liberando resíduos tóxicos no meio ambiente [10]. Portanto, trata-se de um método verde de produção.

O fluido mais comumente utilizado em extrações supercríticas é o dióxido de carbono (CO_2), pelo motivo de em temperatura ambiente ser gasoso e possuir baixa temperatura e pressão crítica, sendo respectivamente por volta $31^\circ C$ a 74 bar [11], o material sólido é colocado em uma câmara onde passará o fluxo de CO_2 que em determinada pressão e temperatura arrastará o óleo.

O óleo de palmiste utilizado neste trabalho foi cedido pela Dra. Cleidilane Sena e fornecido pelo grupo do Laboratório de Extrações (LabEx/UFPA), sendo este extraído utilizando o método de extração com dióxido de carbono (CO_2) em estado supercrítico, processo onde CO_2 é resfriado após sair do cilindro e passa pro estado líquido, e em seguida é empurrado com alta pressão com uma bomba e compressor que o faz circular para o resto do sistema do aparato onde passa por um forno e a fonte de extração do óleo. Após essa circulação, o processo finaliza ao passar pelo coletor, onde o CO_2 volta ao estado gasoso, permanecendo assim somente o óleo [3,11].

O óleo utilizado neste trabalho foi extraído a $40^\circ C$ e 150 bar seguindo a metodologia descrita na referência [9], a qual também informa os perfis de ácidos graxos obtidos por

cromatografia gasosa. Na tabela 2 observamos a porcentagem dos ácidos graxos contidos no óleo de palmiste, sendo estes: Caprílico (C8:0), cáprico (C10:0), láurico (C12:0), mirístico (C14:0), palmítico (C16:0), ácidos esteáricos (C18:0), oleico (C18:1) e linoleico (C18:2). Ele possui maior quantidade de ácidos graxos saturados, com maior proporção de ácido Láurico (C12:0). Assim como no caso das nanopartículas de óxido de ferro, os ácidos graxos saturados demonstram maior eficácia na redução e estabilização da fase das partículas de cobalto (Co), contribuindo para um controle mais preciso de suas propriedades e comportamento (SOUZA JUNIOR. [3]).

Tabela 1: Composição de ácidos graxos em porcentagem (%) obtidos por cromatografia gasosa.

Ácidos Graxos	Porcentagem (%)
C8:0	2,66
C10:0	2,79
C12:0	45,55
C14:0	16,43
C16:0	9,53
C18:0	2,40
C18:1	17,77
C18:2	2,88
SFA	79,36
MUFA	17,77
PUFA	2,88

Fonte: COSTA, A. Wanessa [9].

2.3 DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA.

A decomposição térmica, ou dissolução térmica, está entre os métodos químicos de produção de nanopartículas com mais apressado atualmente, pois a mesma tem ampla capacidade de controle de tamanho e de adaptação de materiais orgânicos para substituir químicos, o que a torna menos agressora a natureza e a deixa mais “verde”, além de ser um método simples de fácil utilização e aprendizado, mas que em contrapartida, alcança resultados significantes na comunidade científica [24].

O processo de produção envolve elementos físico-químicos para a produção de nanopartículas, baseando-se no uso de agentes redutores e altas temperaturas. No método utilizado aqui, a decomposição ocorreu a 170°C, aquecida por 2 horas. Além disso, o tamanho

e a forma das nanopartículas dependem fortemente da variação dos parâmetros utilizados. Sendo assim, o processo de decomposição térmica utilizado neste projeto pode ser definido em seis etapas: agentes de redução ou oxidação, agentes surfactantes, decomposição térmica, centrifugação, secagem a vácuo e análise e caracterização do material coletado.

2.3.1 Agentes de Redução ou Oxidação:

Os agentes de redução são compostos orgânicos e inorgânicos que através de reações químicas quebram as ligações do material com o ganho ou perda de elétrons. O uso desses agentes tem como objetivo auxiliar e potencializar a redução do tamanho do material para que assim se alcance a escala nano. O uso destes agentes depende do material a ser dissolvido, por ventura, existe uma grande quantidade de artigos demonstrando e ensinando a forma correta do uso e das quantidades de reagentes a serem utilizados nos mais variados materiais a serem dissolvidos, como podemos ver na tese de doutorado de Cimei Borges [25] sobre a caracterização e estudo de fluido magnético baseado em nitreto, que a partir da página 63 descreve as quantidades, agentes e métodos para este material. Assim como textos mais específicos para este trabalho, como o de Bruno Correa [11] e Giselle do Couto [1] por se tratarem do mesmo material aqui trabalhado.

2.3.2 Agentes Surfactantes.

Os surfactantes evitam a aglomeração das nanopartículas, impedindo a interação entre elas. Assim, esses agentes podem ser referidos nos artigos como agentes estabilizadores, que atuam tanto regulando o crescimento quanto criando um recobrimento orgânico quando se utiliza material vegetal, como relatado no trabalho de Crystian Silva [26]. Outra característica desses agentes é a coloração que a mistura assume, indicando inicialmente as características que o material nano adquiriu.

2.3.3 A Decomposição Térmica.

Como relatado por Odularu [27], fatores como a natureza do íon metálico e a força de reação com os ligantes nos compostos de coordenação têm efeito sobre a temperatura e a pressão em que ocorre a decomposição térmica. Em outras palavras, os compostos de coordenação podem ser termodinamicamente estáveis ou cineticamente estáveis. Com isso podemos perceber que ao aquecermos nossa composição em altas temperaturas, as ligações também são rompidas, permitindo que ocorra a dissolução térmica.

2.3.4 Centrifugação.

A centrifugação desempenha um papel crucial na separação dos precipitados das nanopartículas mediante altas rotações. Isso possibilita uma separação mais eficaz do material sólido para análise.

2.3.5 Secagem do Material.

Após o material esfriar até atingir a temperatura ambiente e passar pela centrifugação, ele é colocado em uma dessecadora para, em seguida, utilizar uma bomba a vácuo e retirar quaisquer líquidos ainda existentes, secando a amostra.

2.3.6 Processo prático da Decomposição térmica.

Neste trabalho as NPs-Ni foram sintetizadas utilizando de duas maneiras, onde uma amostra denominada de A1 foi produzida utilizando somente o óleo de Palmiste, enquanto a amostra A2 foi utilizada de óleo de palmiste e Oleilamina para o revestimento. Em ambas as amostras foram utilizadas também o ácido oleico que é amplamente usado em sínteses químicas, em especial na produção de nanopartículas metálicas, por conta de sua capacidade de atuar como surfactante, agente redutor e estabilizante. Ambas as sínteses foram realizadas no LFCAnano (Laboratório de Física do Campus de Abaetetuba de nanomateriais) pelo método de decomposição térmica utilizando uma manta térmica, balão de três bocas, termômetro, um condensador, um sistema com balde e água para manter o fluxo de água gelada e gás nitrogênio. Estes foram conectados de acordo como mostra a Figura 12. Foi inserido no interior do balão, por uma extremidade, um termômetro para medir a temperatura da solução. Na boca central, foi conectado o condensador com fluxo contínuo de água a baixa temperatura, possibilitando conservar o conteúdo dentro do balão. Na terceira boca, injetou-se gás nitrogênio (gás inerte), pois este não interage com a amostra e evita que ela interaja com o oxigênio da atmosfera do laboratório.

Figura 4: Esquema para o processo de decomposição térmica.



Fonte: Acervo pessoal.

As amostras foram preparadas inserindo no balão 0,696 gramas de níquel, 1,5 mL de octanodiol, 20 mL de éter difenil e 2 mL de óleo de palmiste e 1,5 ml de ácido oleico na A1. Em seguida, o balão foi levado à lavadora ultrassônica por 280 segundos. Após a lavagem, o balão foi inserido na armação mostrada na Figura 12 e iniciou-se a circulação do gás inerte. Posteriormente, o balão foi aquecido por meio de uma manta térmica até alcançar o ponto de fusão e, em seguida, o processo de nucleação. O aquecimento teve duração total de 3 (três) horas, sendo 1 hora a 170 °C e as 2 horas seguintes a 270 °C.

O processo foi repetido para a amostra A2 utilizando as mesmas medidas da amostra A1, acrescida somente de 1,5 ml de Oleilamina. Após o período de aquecimento, deu-se início o processo de resfriamento das amostras que ocorreu de maneira natural, sem influências externas. Ou seja, a manta térmica foi desligada, e o balão de três bocas foi desconectado do aparato geral para que atingisse o equilíbrio térmico naturalmente, à temperatura ambiente. Em seguida, realizou-se a lavagem da amostra com tolueno e, posteriormente, com álcool 100%. Essa lavagem foi realizada utilizando a lavadora ultrassônica por 250 segundos e, em seguida, a centrifuga, onde a amostra permaneceu por 20 minutos em rotação a uma velocidade de 7000 rpm para a precipitação do material sólido. A amostra sólida foi então colocada em um dessecador, onde, com o auxílio de uma bomba de vácuo, foi possível secá-la para que pudesse ser enviada para análise.

2.4 ESTRUTURA CRISTALINA E A DIFRAÇÃO DE RAIOS X.

Ao estudar um material percebe-se que as propriedades dos mesmos estão ligadas a sua estrutura cristalina, como por exemplo, a dureza e a capacidade de deformação de certos materiais. Por isso, compreender os arranjos e estruturas cristalinas dos materiais é um passo fundamental, pois, dependendo do arranjo, um material pode ser mais frágil e inflexível como o berílio, fraturando com uma menor deformação plástica, ou ser mais flexível como o ouro, que por ter uma estrutura diferente, consegue suportar uma deformação sem partir-se [28].

2.4.1 Estruturas Cristalinas.

Callister a fim de informar a importância do entendimento das estruturas cristalinas e das relações diretas com suas propriedades cita como exemplo:

O magnésio e o berílio puros e não deformados, que possuem determinada estrutura cristalina, são muito mais frágeis (isto é, fraturam com menor deformação plástica) do que metais puros e não deformados, tais como o ouro e a prata, que possuem outra estrutura cristalina. Além disso, existem diferenças significativas de propriedades entre materiais cristalinos e não cristalinos, que possuem a mesma composição. Por exemplo, as cerâmicas e os polímeros não cristalinos são, em geral, opticamente transparentes; os mesmos materiais na forma cristalina (ou semicristalina) tendem a ser opacos ou, na melhor das hipóteses, translúcidos. (CALLISTER, 2016, p.47.) [28].

Esta relação direta de propriedade dos materiais e a estrutura cristalina tornou-se um ramo de pesquisa amplo e requisitado. A sua compreensão permite produzir peças mais resistentes, melhores condutores, aperfeiçoadas e mais dinâmicas. A participação do silício na evolução tecnológica de computadores e celulares, assim como sua facilidade de uso como composto para outros materiais, é um exemplo perfeito desta afirmação. O silício atua de maneira eficiente em várias aplicações, graças às propriedades de sua estrutura cristalina. Ou seja, assim como foi previsto por Graham Templeton [29], tornou-se possível trabalhar com as estruturas individuais de tamanhos incrivelmente pequenos, estruturas essas estudadas, catalogadas e manipuladas para utilização na indústria.

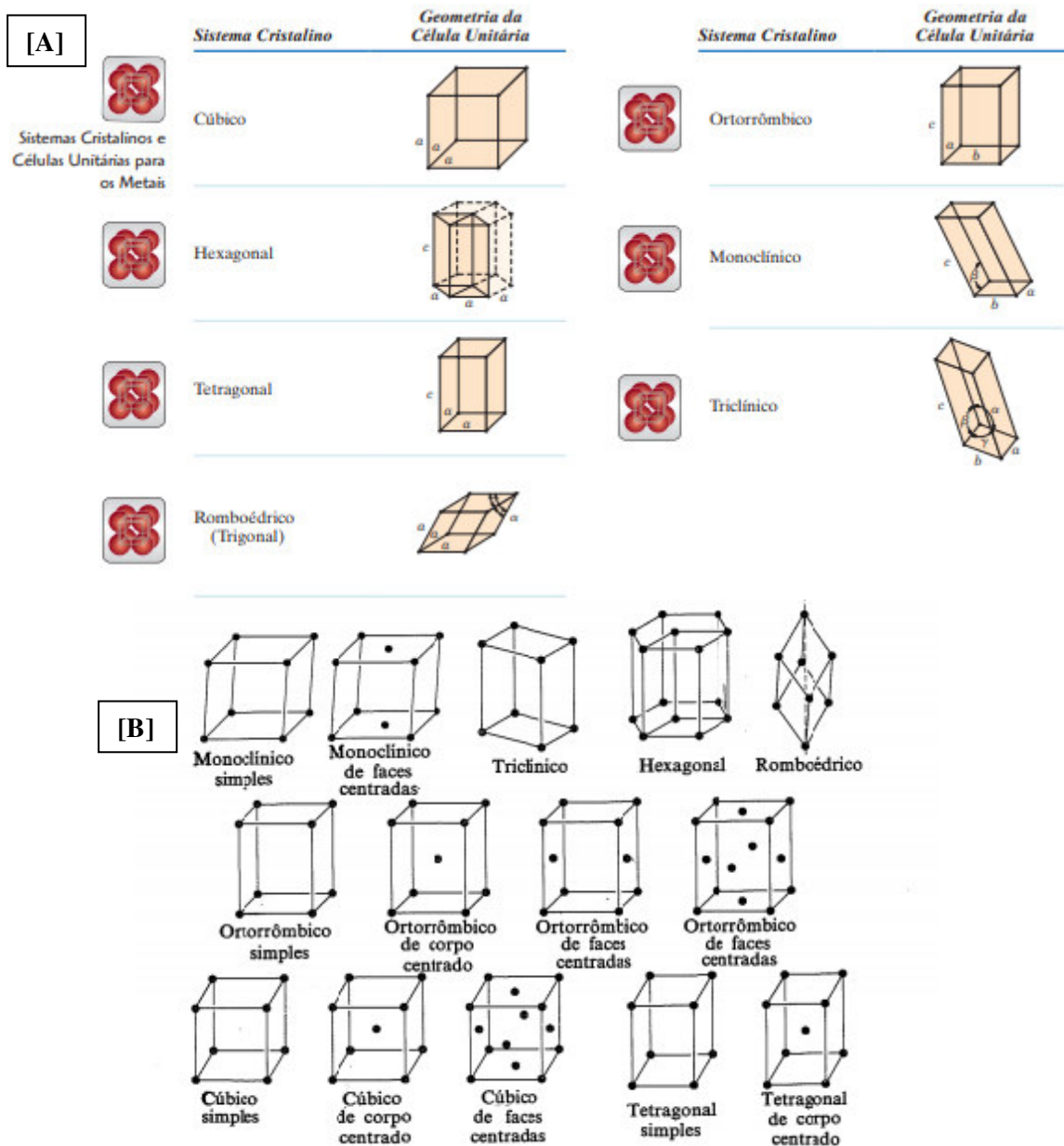
Porém, iniciamos esta seção citando Callister, onde fomos apresentados aos termos "Cristalino" e "Não-Cristalino". Para uma melhor compreensão do assunto, retomamos aos conceitos básicos de uma estrutura cristalina.

Ao lermos o *"Princípio da Ciência dos Materiais"* de Lawrence H. Van Vlack [30] entendemos que cristalino é quando há um padrão na organização dos átomos formando uma

regularidade periódica ao longo de grandes distâncias atômica.

Assim, as estruturas cristalinas são os arranjos formados nesses espaços, os quais cada arranjo atribui propriedades e classificações diferentes aos sólidos cristalinos segundo as suas variações. Um mesmo sólido cristalino pode possuir várias estruturas ao longo de grandes distâncias atômicas, podendo variar de estruturas simples a muito complexas, como podemos ver na Figura 4, onde visualizamos os 07 (sete) sistemas cristalinos principais que ramificam-se em 14 (quatorze) tipos de células unitárias, cada qual com suas características específicas que nos ajudam a identificá-las na rede de bravais, como melhor veremos a seguir, assim como a tabela 2 que demonstra as diferenças dos parâmetros.

Figura 5: (A) Representações dos sete principais padrões das estruturas cristalinas. (B) variações das estruturas cristalinas.



Fontes:[A]Ciência e engenharia dos materiais, Callister[28]. [B] Ciência dos Materiais, Lawrence H. Van Vlack [30].

Tabela 2: Parâmetros de arestas e angulares dos sistemas cristalinos.

Sistema	Parâmetro de rede	Ângulos
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Romboédrico	$a = b = c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta > 90^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Fonte: Adaptado [6].

2.4.2 Rede de Bravais e Parâmetro de Rede.

Um conceito fundamental na descrição de qualquer sólido cristalino é o da rede de Bravais, que especifica o arranjo periódico no qual as unidades repetidas do cristal são distribuídas (ASHOCROFT, 1976[31]). Esta afirmação se dá ao empenho do físico francês August Bravais, que no século XIX estudou as estruturas geométricas de arranjos, notou e formulou um conceito fundamental a ser usado na caracterização de qualquer sólido cristalino, especificando o arranjo periódico no qual as unidades repetidas do cristal são distribuídas. Essas unidades podem ser um único átomo, grupos de átomos, moléculas, íons, etc, mas a rede de Bravais descreve apenas a geometria da estrutura periódica, independente da natureza dessas unidades, assim, duas definições equivalentes para a rede de Bravais são [32]:

- Uma rede de Bravais é um arranjo infinito de pontos dispostos e orientados de tal maneira que parece exatamente o mesmo, independente do ponto do qual a estrutura é observada.
- Uma rede de Bravais (tridimensional) é o conjunto de todos os pontos, cujas posições são definidas pelos vetores \mathbf{R} , da forma:

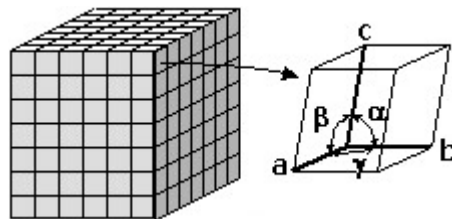
$$R = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3 \quad ,$$

onde a_1 , a_2 e a_3 são quaisquer três vetores não-coplanares, e n_1 , n_2 e n_3 são quaisquer números inteiros. Então, o ponto $\sum n_i a_i$ é alcançado, movendo-se n_i passos de comprimento $|a_i|$ na direção de a_i , para $i = 1, 2$ e 3 . O conjunto de vetores \vec{a}_i da rede de Bravais são denominados vetores primitivos e tem a propriedade de preencherem todo o espaço. A escolha desses vetores não é única e sua escolha é feita sempre procurando simplificar ou melhor aproveitar as simetrias existentes.

Devido a existências de muitas estruturas cristalinas, torna-se conveniente dividi-las

em grupos de acordo com as configurações de suas células unitária ou dos arranjos atômicos. Assim, é estabelecido [33] um sistema de coordenadas x , y e z cuja a origem está localizada em um dos vértices da célula unitária, onde os eixos x , y e z coincidem cada um com uma das três arestas da estrutura se estendendo a partir desse vértice. Portanto, graças a isto temos as sete principais redes de Bravais denominadas: cúbica, tetragonal, ortorrômbica, trigonal, monoclínica, triclínica e hexagonal, assim como suas sete variações que formam o total de 14 (quartoze) tipos diferentes de rede como visto anteriormente na figura 4. Além da forma de análise da geometria dessas células, que obedece à relação entre os parâmetros das arestas (a , b e c) e os parâmetros angulares (α , β e γ), denominados de parâmetros de rede [28,33], como pode ser visto na Tabela 1 e representada na figura 6. Vale ressaltar que o sistema cúbico, para o qual $a = b = c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, possui o maior grau de simetria, e a menor simetria é exibida pelo sistema triclínico, uma vez que nele $a \neq b \neq c$ e $\alpha \neq \beta \neq \gamma$, essas diferenças nos parâmetros de rede podem foram demonstradas também na tabela 2, anteriormente mencionada.

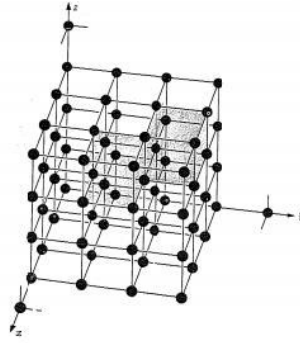
Figura 6: Parâmetro de Rede.



Fonte: Introdução a física do estado sólido [33].

Outro termo comumente usado para se referir as redes de Bravais é a “rede cristalina”, nas estruturas cristalinas os átomos (ou íons) são representados por esferas sólidas com diâmetros bem definidos, onde as esferas que representam os átomos vizinhos mais próximos da estrutura, este modelo é conhecido como modelo atômico da esfera rígida. Com isso, a rede cristalina costuma ser usado no contexto das estruturas cristalinas como uma representação tridimensional dos arranjos (figura 6).

Figura 7: Estrutura cristalina formada por várias formações cúbicas simples, onde a célula unitária está destacada.



Fonte: Ciência dos Materiais, Lawrence H. Van Vlack.[30].

2.4.3 Direções Cristalográficas.

Uma direção cristalográfica é definida como uma linha direcionada entre dois pontos, ou um vetor. As seguintes etapas são usadas para determinar os três índices direcionais: (CALLISTER, 2016) [28].

- Em primeiro lugar, constrói-se um sistema de coordenadas xyz . Por uma questão de conveniência, a origem desse sistema é posicionada em um vértice da célula unitária, conforme mostrado na Figura 7.
- Em segundo, são determinadas as coordenadas de dois pontos que estão sobre o mesmo vetor direção (em referência ao sistema de coordenadas). Por exemplo, para a parte traseira do vetor, o ponto 1: x_1, y_1 e z_1 ; enquanto para a parte dianteira do vetor, o ponto 2: x_2, y_2 e z_2 .
- As coordenadas do ponto traseiro são subtraídas dos componentes do ponto dianteiro, isto é, $x_2 - x_1, y_2 - y_1$ e $z_2 - z_1$
- Essas diferenças nas coordenadas são então normalizadas em termos de (isto é, divididas por) seus respectivos parâmetros da rede cristalino a, b e c , ou seja:

$$\frac{x_2 - x_1}{a} \quad \frac{y_2 - y_1}{b} \quad \frac{z_2 - z_1}{c}$$

- Se necessário, esses três números são multiplicados ou divididos por um fator comum para reduzi-los aos menores valores inteiros.
- Os três índices resultantes, sem separação por vírgulas, são colocados entre colchetes: $[uvw]$. Os inteiros u, v e w correspondem às diferenças de coordenadas normalizadas com referência aos eixos x, y e z , respectivamente. Resumindo, os índices u, v e w podem ser determinados utilizando as seguintes equações:

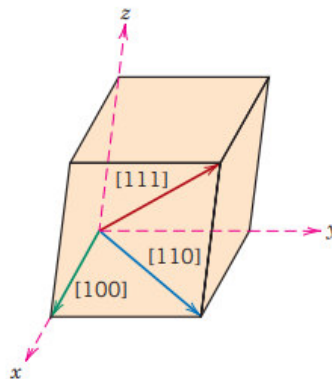
$$\mathbf{u} = n \left(\frac{x_2 - x_1}{a} \right)$$

$$\mathbf{v} = n \left(\frac{y_2 - y_1}{b} \right)$$

$$\mathbf{w} = n \left(\frac{z_2 - z_1}{c} \right)$$

Nessas expressões, n é o fator que pode ser exigido para reduzir u , v e w a números inteiros. Para cada um dos três eixos haverá tanto coordenadas positivas quanto coordenadas negativas. Dessa forma, índices negativos também são possíveis, os quais são representados por uma barra sobre o índice apropriado, por exemplo, a direção $[1\bar{1}1]$ teria um componente na direção $-y$ assim como pode ser visto na figura 8:

Figura 8: Representação das direções cristalográficas, onde vemos os vetores mostrando as direções.



Fonte: Callister[28].

2.4.4 Planos Cristalográficos.

As orientações dos planos em uma estrutura cristalina são representadas de uma maneira semelhante. Novamente, a célula unitária é a base, com o sistema de coordenadas com três eixos como está representado na Figura 9. Em todos os sistemas cristalinos, à exceção do sistema hexagonal, os planos cristalográficos são especificados por três índices de Miller na forma (hkl) . Quaisquer dois planos paralelos entre si são equivalentes e possuem índices idênticos. O procedimento utilizado para determinar os valores dos índices h , k e l é o seguinte [28,33]:

- a) Se o plano passa pela origem que foi selecionada, um outro plano paralelo deve ser construído no interior da célula unitária mediante uma translação apropriada, ou uma nova origem deve ser estabelecida no vértice de outra célula unitária.

- b)** Desse modo, ou o plano cristalográfico intercepta ou é paralelo a cada um dos três eixos. A coordenada para a interseção do plano cristalográfico com cada um dos eixos é determinada (em referência à origem do sistema de coordenadas). Essas interseções para os eixos x , y e z serão designadas por A , B e C , respectivamente.
- c)** É preciso obter os valores inversos desses números. Para um plano paralelo a um eixo, deve-se considerar como tendo uma interseção no infinito resultando, portanto, em um índice igual a zero.
- d)** Os inversos das interseções são então normalizados em termos de seus respectivos parâmetros da rede cristalina a , b e c . Ou seja:

$$\frac{a}{A} \frac{b}{B} \frac{c}{C}$$

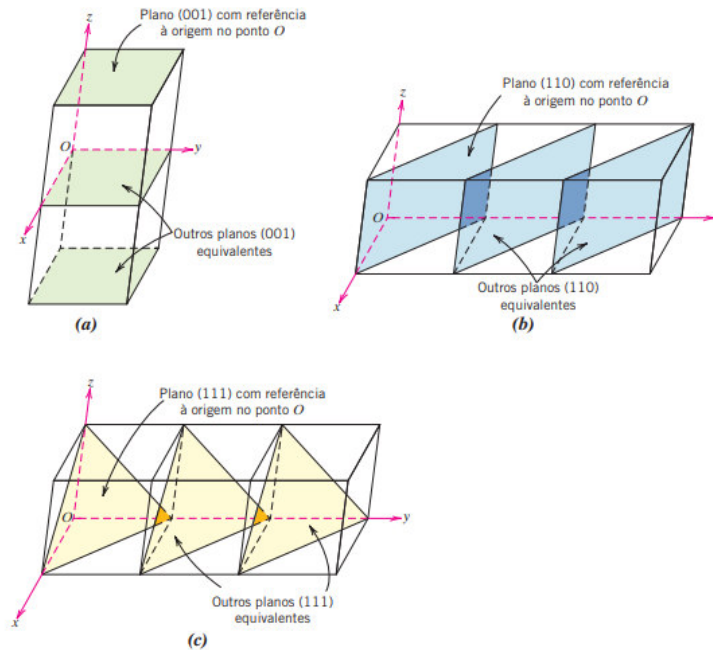
- a)** Se necessário, esses três números são mudados para o conjunto de menores números inteiros pela multiplicação ou divisão por um fator comum.
- b)** Finalmente, os índices inteiros, não separados por vírgulas, são colocados entre parênteses: (hkl) . Os inteiros h , k e l correspondem aos inversos normalizados das interseções, com referência aos eixos x , y e z , respectivamente:

$$h = \frac{na}{A}$$

$$k = \frac{nb}{B}$$

$$l = \frac{nc}{C}$$

Nessas expressões, n é o fator que pode ser exigido para reduzir h , k e l a números inteiros. Na figura 8 vemos representações dos planos (001) em (a), (110) em (b) e (111) em (c).

Figura 9: Planos Cristalino-gráficos.

Fonte: Callister[28].

2.4.5 A Descoberta do Raio X e a Interação com a Matéria.

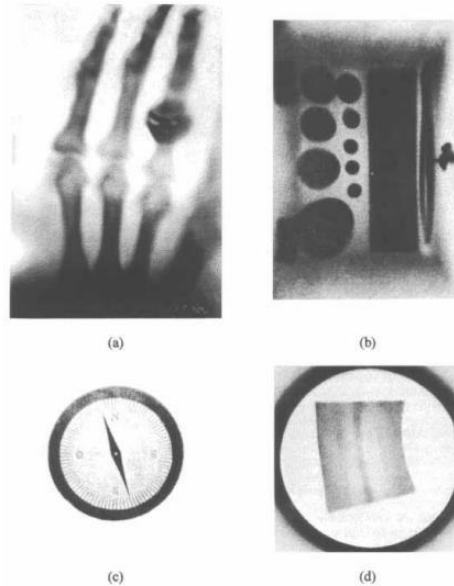
O raio X foi descoberto pelo físico ganhador do Nobel Wilhelm Conrad Röntgen. Ele fez essa descoberta no final do ano de 1895, enquanto realizava experimentos para detectar a radiação eletromagnética de alta frequência prevista por Heinrich Hertz. Röntgen repetiu o experimento de Joseph John com um tubo de Crookes [34].

Ao tentar observar o estranho fenômeno descrito pelo físico Philipp Lenard, os raios catódicos que escapavam do tubo termiônico iluminavam uma superfície a uma certa distância do tubo. Essa superfície havia recebido uma camada de material fosforescente. Após envolver o tubo com uma caixa de papelão preto, ligar o instrumento e apagar as luzes do laboratório, observou algo notável: uma placa no fundo da sala, que continha tetracianoplatinato(II) de bário ($Ba[Pt(CN)_4]$), um material fosforescente em uma das faces, se iluminou. Esse fenômeno ocorria mesmo se a superfície da placa estivesse virada para baixo [34,35].

Tal fenômeno intrigou Röntgen, que continuou a estudar intensamente suas propriedades e características, testando seus efeitos em diversos materiais com densidades diferentes para observar seu poder de penetração. Com auxílio de um detector fluorescente, fez uma importante observação: ao segurar um disco de chumbo com a mão, com a intenção de verificar o poder de penetração dos raios naquele metal, percebeu que, além da sombra do disco, surgia a sombra dos ossos de sua mão, como visto na figura 9, descobrindo assim a

radiografia [34,36].

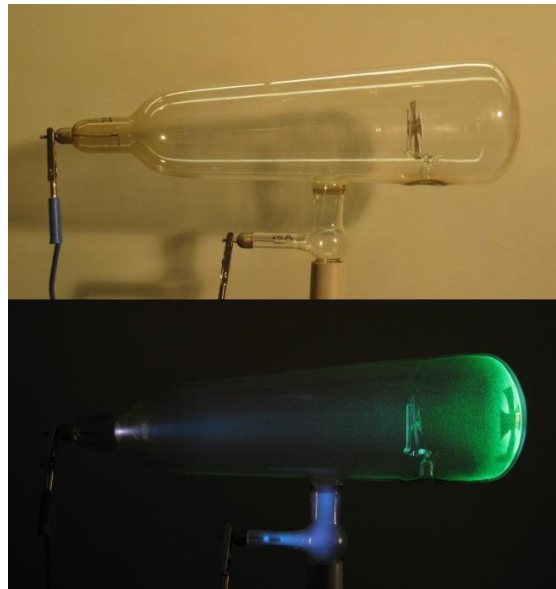
Figura 10: Radiografias feitas por Röntgen onde observamos (a) ossos da mão de sua esposa com 2 anéis, (b) Caixa de madeira contendo pesos de balança, (c) uma bússola, (d) Amostra de metal (Zinco).



Fonte: A descoberta do Raio-X. Roberto de Andrade. 1998.[35].

No início, houve muita confusão sobre a verdadeira natureza dos raios X, devido à confusão entre raios X e os raios catódicos. Tanto jornais quanto alguns físicos da época usavam ambos os termos como sinônimos, uma situação que persistiu até dois anos após a descoberta dos raios X, devido à caracterização da natureza dos raios catódicos (feixe de partículas de carga elétrica negativa - os elétrons), resultado do trabalho de Joseph John Thomson. Além disso, havia dificuldade em entender como os raios X eram produzidos. Acredita-se que quando uma descarga elétrica ocorria no tubo de Crookes, a parede do tubo em frente ao cátodo ficava luminescente, e era ali que se acreditava que os raios X eram produzidos, podemos observar o modelo do tubo de Crookes na figura 10. Nos primeiros meses de 1896, entre os diversos trabalhos apresentados à Academia Francesa de Ciências, havia aqueles que descreviam outros modos de produzir os raios X. Moreau descreveu que eles eram gerados por meio de descarga de alta voltagem de uma bobina de indução, sem o uso de tubo de vácuo e sem a intervenção dos raios catódicos [35,37].

Hoje, sabe-se que os raios X são radiações eletromagnéticas de alta energia oriundas de transições eletrônicas de níveis e subníveis mais internos no átomo, podendo ser de dois tipos: por interações nucleares ou por freamento.

Figura 11: Experimento de Croocks.

Fonte: Adaptado [38].

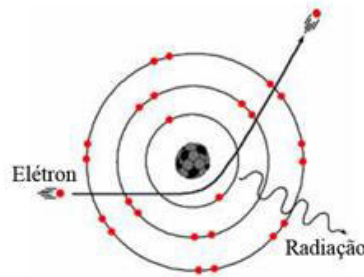
Cerca de 2 anos após os trabalhos pioneiros de Röntgen, a primeira e imediata aplicação dos raios X era a visualização das estruturas ósseas. Os raios X permitiam a aplicação da fotografia para fins médicos e clínicos. A anatomia humana jamais tinha sido investigada dessa forma, especialmente em pessoas vivas, saudáveis ou não [37]. A possibilidade de localizar corpos estranhos introduzidos no corpo foi mais um feito assombroso, facilitando assim as cirurgias de retirada dos mesmos. O Brasil possui contribuições nesse campo com o médico radiologista Álvaro Alvim, que foi o primeiro a radiografar um caso de gêmeas xifópagas, identificando os órgãos de cada uma delas para então separá-las com sucesso em 1897. Essas análises foram possíveis graças às características dos raios X, como seu comprimento de onda (0,1 a 100 Å), que os torna ideais devido à média do comprimento de onda das estruturas cristalinas analisadas compreender a faixa de 0,2 a 2,5 Å [31,36]. Isso ocorre porque as distâncias interatômicas típicas em sólidos estão da ordem de um angstrom (10^{-8} cm), e uma onda eletromagnética capaz de explorar a estrutura microscópica de um sólido deve ter um comprimento de onda pelo menos dessa ordem, correspondente a uma energia da ordem [31]:

$$\omega\hbar = \frac{hc}{\lambda} = \frac{hc}{10^{-8}\text{cm}} \approx 12,3 \times 10^3 \text{ eV} .$$

Outra utilidade do raio X, além das mencionadas anteriormente, está em sua aplicação para a caracterização da morfologia das estruturas cristalinas. Através da emissão de raios X, um elétron acelerado é direcionado para o núcleo de um átomo, onde a força de atração entre

o elétron e o átomo altera sua trajetória, como demonstrado na figura 12. Nesse processo, parte da energia cinética é convertida em radiação eletromagnética na forma de raios X. Essa radiação de frenagem é denominada bremsstrahlung [36].

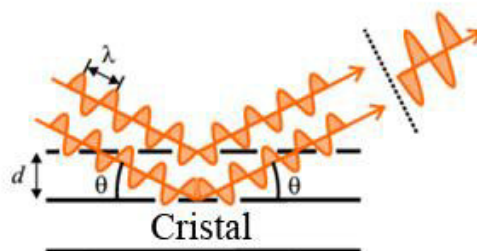
Figura 12: Ilustração da radiação de freamento bremsstrahlung.



Fonte: Adaptado [36].

Para obtermos o espectro de emissão característico de um certo elemento, é necessário separar os diversos comprimentos de onda da radiação incidente. No caso dos raios X, esses comprimentos de onda são muito pequenos, então os materiais não conseguem separar o feixe através de refração, por isso é utilizada a técnica de difração. Em 1913, W. L. Bragg observou os efeitos de emissão em substâncias cuja forma macroscópica era cristalina e percebeu que a radiação incidente no cristal é refletida por cada um dos planos paralelos de átomos, produzindo padrões bastante característicos. Para comprimentos de onda e direções bem definidos, foram observados picos intensos da radiação espalhada, conhecidos hoje em dia como picos de Bragg [31]. Podemos observar na figura 13

Figura 13: Ilustração da lei de Bragg onde a vemos uma representação da reflexão da radiação incidentes.



Fonte: Adaptado [36].

Os picos de interferência se formam quando as reflexões produzem interferências construtivas [31,36]. Consideremos uma rede cristalina com um espaçamento entre seus planos. A diferença de caminho óptico entre os raios refletidos por planos adjacentes é de $2d\sin\theta$. A interferência construtiva ocorre quando essa diferença de caminho é um múltiplo

inteiro n do comprimento de onda λ . Temos então a Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Na qual:

λ = comprimento de onda da radiação incidente;

n = número inteiro;

θ = ângulo de difração entre o feixe incidente e plano espalhado;

d = distância interplanar.

2.5 O MÉTODO DE RIETVELD

A Difração de Raios X (DRX) é um método de caracterização simples, de fácil entendimento e alta confiabilidade, devido ao seu amplo desenvolvimento nos campos de estudo da matéria. Para facilitar a análise e identificação das fases cristalográficas dos materiais, criou-se um banco de dados com padrões de DRX de vários materiais obtidos experimentalmente, os quais podem ser comparados com os padrões da amostra em estudo por meio de softwares. Geralmente, utiliza-se softwares que possuem o método de refinamento de dados chamado método de Rietveld.

O método de Rietveld é uma técnica computacional de refinamento de estruturas cristalinas desenvolvida por Hugo Rietveld para análises estruturais. Ele utiliza o método dos mínimos quadrados para minimizar as diferenças entre o padrão de difração de raios X (DRX) experimental e os parâmetros de DRX de uma estrutura cristalina conhecida, os quais são ajustados para reproduzir os resultados obtidos pela difratometria da amostra. Esse método é empregado para obter diversas informações estruturais de amostras cristalinas, tais como coordenadas atômicas, parâmetros de rede, parâmetros térmicos, estequiometria da amostra analisada, entre outras [39].

Possuindo os parâmetros desejados e os dados a serem analisados, a quantidade minimizada no refinamento é dada pela somatória das diferenças de intensidade sobre todos os pontos medidos, escrita como [40]:

$$S_y = \sum_j^n w_j$$

onde:

$$w_j = \frac{1}{y_j};$$

y_j = intensidade observada no i -ésimo ponto;

y_{jc} = intensidade calculada no i -ésimo ponto

Assim, a intensidade calculada pode ser escrita conforme a equação abaixo:

$$y_{jc} = y_{jb} + \sum_p \sum_{k=k_l^p}^{k_r^p} G_{jk}^p I_k$$

onde;

y_{jb} = intensidade do background;

G_{jk}^p = Função normalizada de pico;

I_k = intensidade da k -ésima reflexão de Bragg;

p = Possíveis fases presentes na amostra.

A intensidade de Bragg I_k é dada por:

$$I_k = SL_k + |F_k|^2$$

onde S é o fator de escala, L_k é o fator de polarização de Lorentz e F_k é o fator de estrutura, descrita pela seguinte equação:

$$F_k = \sum_{j=1}^n N_j f_j \exp\left[\frac{B_j \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right] \exp[hX_j + kY_j + lZ_j]$$

Assim, consideramos os parâmetros atômicos da célula unitária as posições atômicas (x_j , y_j , z_j , B_j e N_j) e o fator de espalhamento f_j , pois a posição do pico de Bragg é determinado a partir da célula unitária. Ademais, outro aspecto a ser mencionado é que existe uma função que melhor representa o perfil de uma reflexão, o mesmo depende muito do equipamento e da fonte de radiação. Tais funções podem ser vistas na tabela 2.

Tabela 3: Funções para o perfil de reflexão mais frequentemente usadas na difração de raio-x

Função	Representação matemática
Gaussiana	$G = \frac{C_0^{\frac{1}{2}}}{H_k \pi^{\frac{1}{2}}} \exp(-C_0(2\theta_i - 2\theta_k)^2 / H_k^2)$
Lorentziana	$L = \frac{C_1^{\frac{1}{2}}}{\pi H_k} 1 / \left[1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2}\right]$
Pseudo-Voigt	$pV = n_p L + (1 - n_p) G$

Onde ηp é o parâmetro que estabelece o peso de cada função considerada e H é a

largura à meia altura (*FWHM*), assim, a função *H* é escrita conforme a equação 20:

$$H = \sqrt{U \tan^2(\theta) + V \tan^2(\theta) + W}$$

Onde *U* está relacionado com efeitos de divergência do feixe e imperfeições óticas do equipamento, afetando a largura dos picos de forma dependente do ângulo, *V* tem influência no alargamento do pico de maneira linear com o tangente do ângulo e *W* representa uma constante, que corresponde ao alargamento mínimo do pico devido à resolução do instrumento. Os parâmetros n_p e m podem ser refinados como funções 2θ , conforme as equações a seguir:

$$n_p = NA + NB(2\theta)$$

$$m = NA + \frac{NB}{2\theta} + \frac{NC}{(2\theta)^2}$$

Os parâmetros *NA*, *NB* e *NC* são Coeficientes que ajustam a forma assimétrica dos picos e o alargamento devido a fatores como micro deformações e anisotropia do alargamento do pico. Podendo estar ligados a correções para assimetria dos picos devido a efeitos como transparência do material ou deslocamentos da fonte de radiação.

De tal modo, no método de Rietveld os parâmetros refináveis são ajustados para minimizar a quantidade de S_y , e para isso são definidos que quantidades serão utilizadas para mensurar a concordância entre os resultados experimentais e o modelo do padrão simulado. Essas quantidades são monitoradas durante o refinamento e definidas Pelas equações **(a)** R-perfil (R_p), **(b)** R-perfil ponderado (R_{wp}), **(c)** R-esperado (R_{exp}) e **(d)** Goodness of fit (“GOF” ou “S”), como veremos a seguir:

$$R_p = \frac{\sum |y_{io} - y_{ic}|}{y_{io}} \quad \text{(a)}$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum W_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum W_i y_{ic}^2}} \quad \text{(b)}$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum W_i y_{io}^2}} \quad \text{(c)}$$

$$GOF = S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad \text{(d)}$$

Onde N é o número de pontos experimentais e P é o número de parâmetros ajustados, o índice “ σ ” indica observado e o “ c ” indica calculado. No entanto, o índice R_φ (R-weighted pattern) é o fator estatisticamente mais significativo no contexto de refinamento, pois nele é usada a técnica de minimização da soma de quadrados. O goodness-of-fit (GOF) define a qualidade do ajuste entre o difratograma calculado e o experimental, e deve ser equivalente a 1,0 em um refinamento perfeito, mas na prática valores inferiores a cinco refletem um refinamento otimizado.

3 CAPÍTULO II – PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão abordados os métodos de análise utilizadas neste trabalho em forma de tutorial com o objetivo de esclarecer e servir como ponto de partida para o uso dos aplicativos aqui trabalhados.

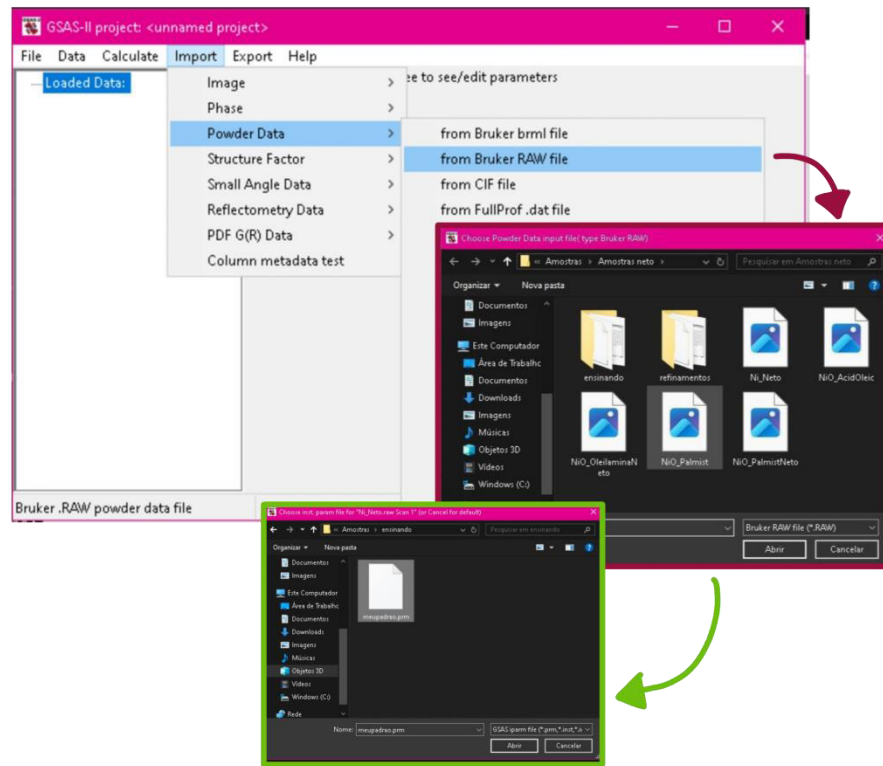
3.1 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).

O material foi caracterizado pelo método de difração de Raios X (DRX) no Centro do Reator Nuclear de Pesquisas (CERPQ) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). O refinamento foi realizado usando o método de Rietveld na plataforma GSAS-II. Com esse aplicativo, foi possível calcular a aproximação dos dados da amostra desenvolvida em laboratório com os dados da amostra de exemplo base obtida em bibliotecas virtuais. Os dados de DRX foram obtidos em dois difratômetros diferentes da empresa Rigaku com radiação Cu ($K\alpha_1=1,540598 \text{ \AA}$), angulação que varia no intervalo $2\theta = 5-75^\circ$ e intervalo de $0,05^\circ$ a cada 3 segundos, dados que permitem a análise dos picos de interferência refletidos pela amostra, assim possibilitando a identificação das fases obtidas.

3.2 TUTORIAL DE UTILIZAÇÃO DO PROGRAMA GSAS-II PARA ANÁLISE DE DADOS DE NANOPARTÍCULAS.

O GSAS-II é um programa para refinamento de estruturas cristalinas a partir de dados de DRX. Ao iniciar o programa é necessário importar os arquivos que, no caso deste trabalho, estavam em formato "RAW" utilizando os comandos "Import", "Powder Date" e "from Bruker RAW file". Após utilizar os comandos uma janela é aberta dando acesso aos arquivos do computador para localizar e selecionar o DRX em formato "RAW". Após o arquivo ser selecionado uma nova aba é aberta de forma automática para a inserção dos parâmetros de dados em formato "prm".

Figura 14: “Import” dos padrões DRX e arquivo “prm”.

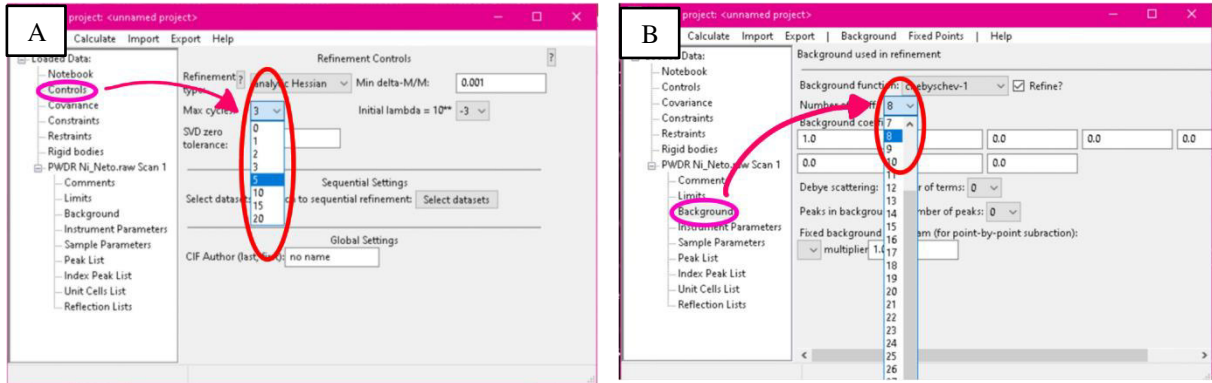


Fonte: Autoria própria.

3.2.1 Preparação para Refinamento

Com o DXR e parâmetros já devidamente selecionados foram feitos alguns ajustes iniciais no programa, sendo estes em "Controles", "Max cycles" onde o valor foi alterado de "3" para "5" e "Background", "Number of coeff" que foi alterado para 8.

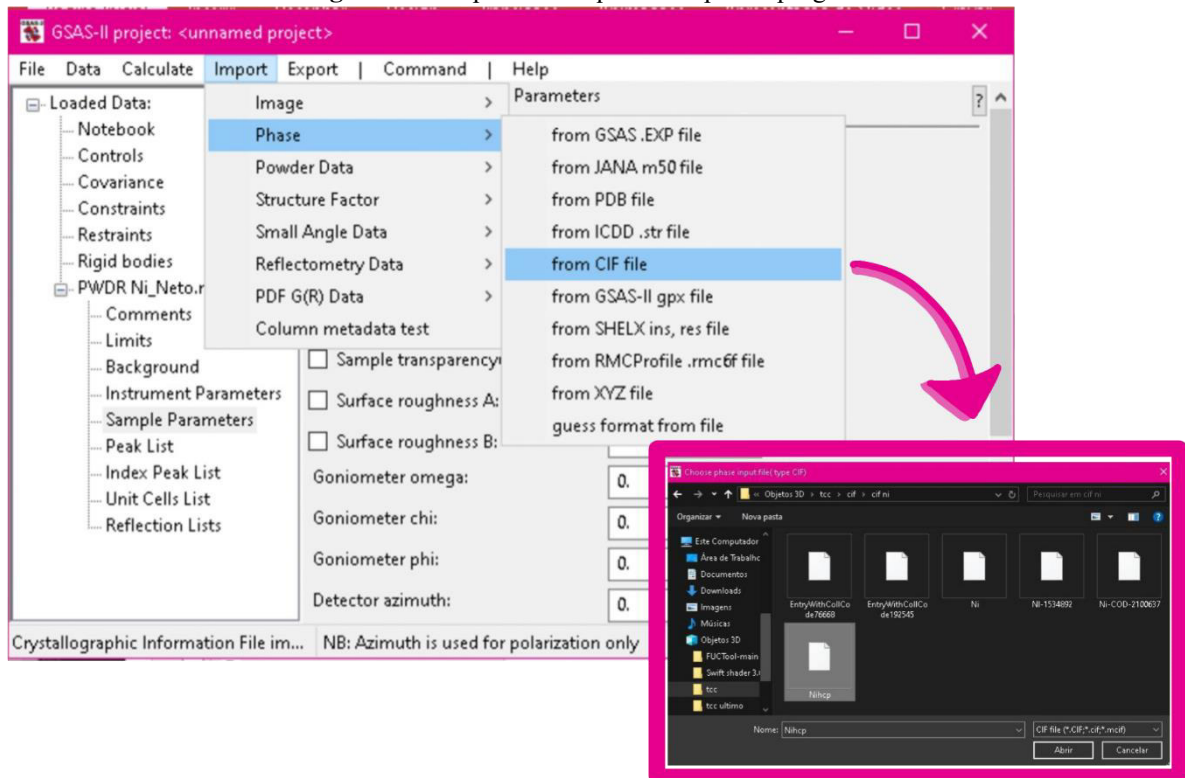
Figura 15: Configurações prévias para o refinamento. (A) Mudança “Max cycles”. (B) Mudança em “number of coefficient”.



Fonte: Autoria própria.

Partindo agora para adição dos CIFs no programa foram usados os comandos "Import", "Phase" e "from CIF file" onde foram adicionados os CIFs para cada amostra onde no total foram utilizados 3 CIFs diferentes sendo seus códigos respectivamente (Nickel ICSD-162279), (Nickel ICSD-76668) e (Nickel Carbide ICSD-192545).

Figura 16: “Import” do arquivo CIF para o programa.



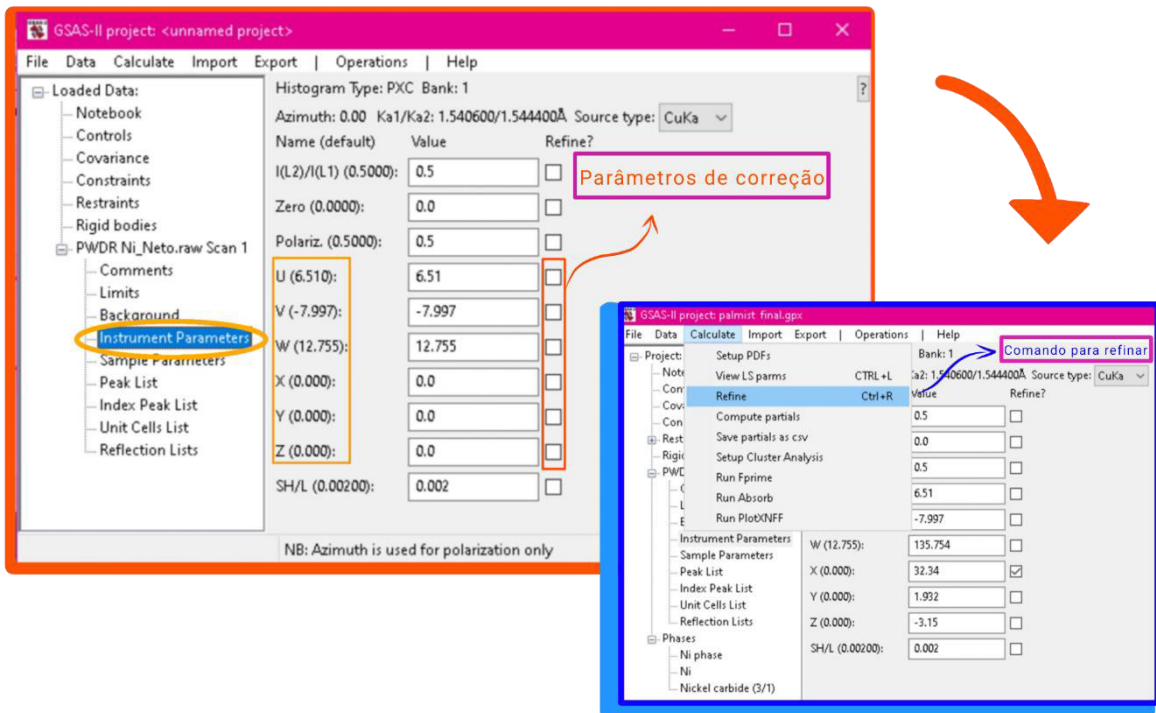
Fonte: Autoria própria.

3.2.2 Refinamento das amostras

Continuando o processo que foi descrito anteriormente teve início o processo de

refinamento e coleta dos dados. Com a inclusão dos CIFs corretos para cada amostra foi possível fazer o ajuste e definir o parâmetro do instrumento de difração através do comando "Instrument Parameters" nesse caso fazendo uma correção dos parâmetros U, V, W e X, Y, Z que fornecem um ajuste nos picos e em possíveis distorções geométricas, esses ajustes podem ser feitos selecionando o parâmetro em questão e selecionando a função "Calcular" e "Refine" ou pressionando as teclas "Ctrl+R" para fazer o refinamento.

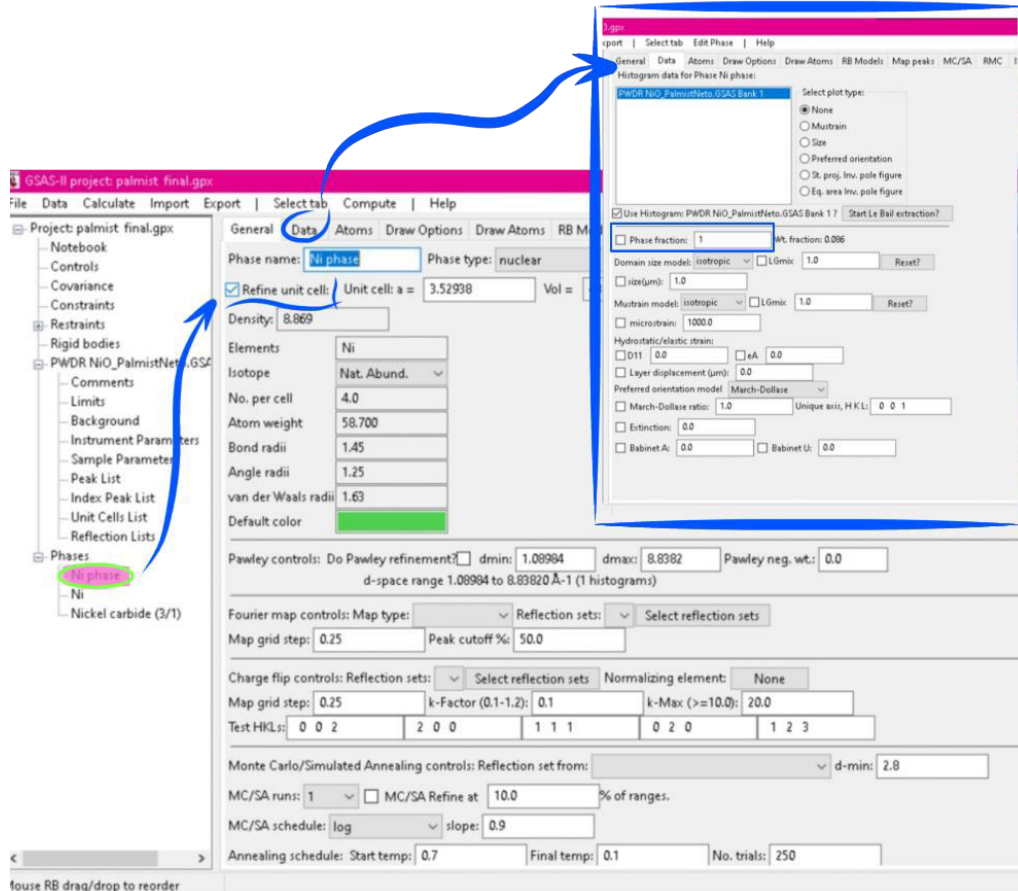
Figura 17: Parâmetros de correção U, V, W e X, Y, Z.



Fonte: Autoria própria.

Outro possível ajuste que pode ser feito para correção das fases é o refinamento com apenas uma ou mais células unitárias em suas respectivas frações de fases que são acionadas na opção "Phases" e selecionando a fase que deseja realizar o refinamento pode ir em "General" e marcar a opção "Refine unit cell" a próxima opção que pode auxiliar no refinamento está novamente em "Phases" e em "Data" além de selecionar a opção "Phase fraction".

Figura 18: Opções de refinamento selecionando célula unitária e/ou fração de fase.



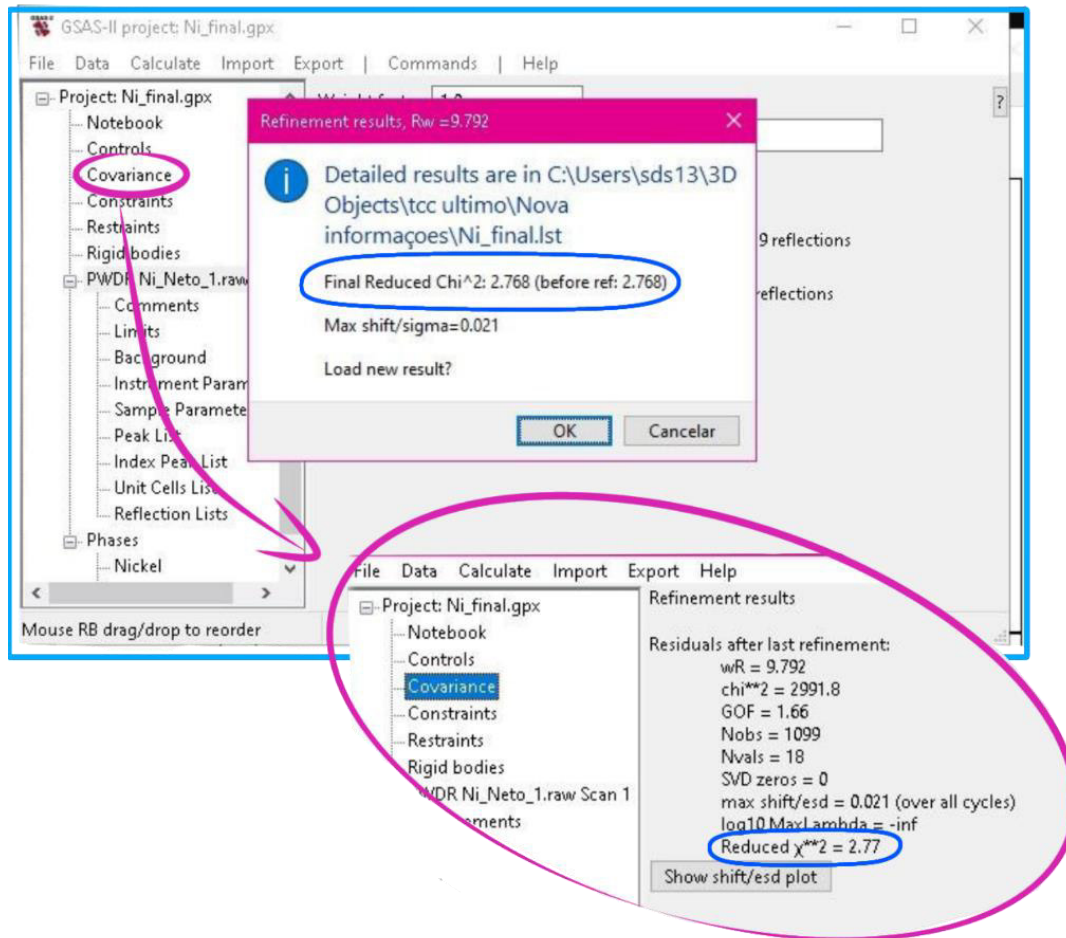
Fonte: Autoria própria.

Após cada comando de refinamento uma janela abre mostrando algumas informações sobre a amostra.

3.2.3 Observação do valor de χ^2

Dentre as informações após o comando “Refine” está o valor de χ^2 que serve de parâmetro para avaliar a qualidade do modelo estrutural ajustado. Podemos ver essa métrica estatística sempre que efetuamos o comando "Refine" ou indo em "Covariance" que abre a aba de "Refinement results" onde a informação consta em "Reduced X^2 ".

Figura 19: Observação do χ^2 após a realização de um refinamento e através da opção “Covariance”.

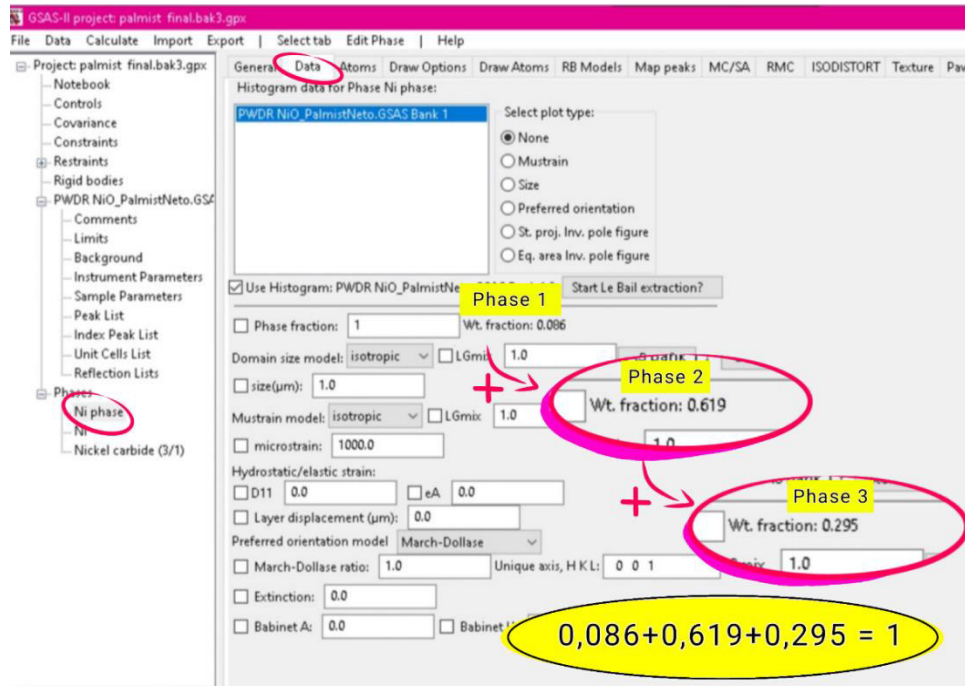


Fonte: Autoria própria.

3.2.4 Wt. Fraction

Para poder verificar o Wt. Fraction da amostra que está relacionado a massa contida em cada fase em relação ao total de massa da amostra, primeiramente precisamos dos valores desta métrica que por sua vez pode ser adquirido em "Phases" clicando em cada uma das fases presentes no refinamento é possível verificar o valor em "Data" e obter o valor descrito em "Wt. fraction" onde o peso varia entre 0 e 1 e a soma das frações sendo igual a 1.

Figura 20: Obtenção dos valores e soma das frações de fase.

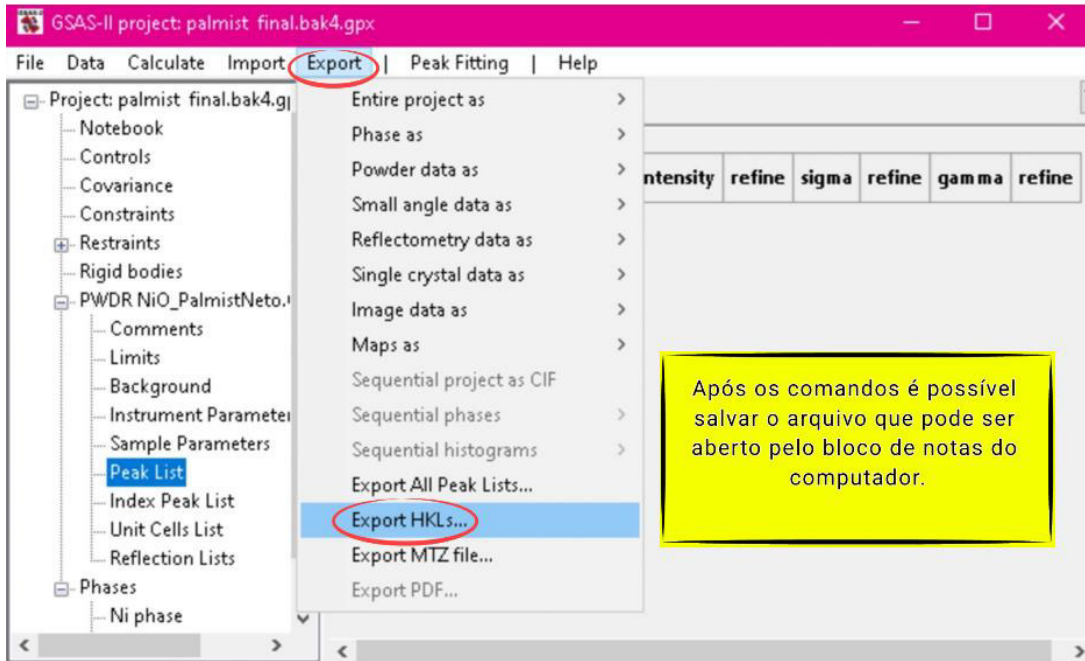


Fonte: Autoria própria.

3.2.5 Picos de coordenadas

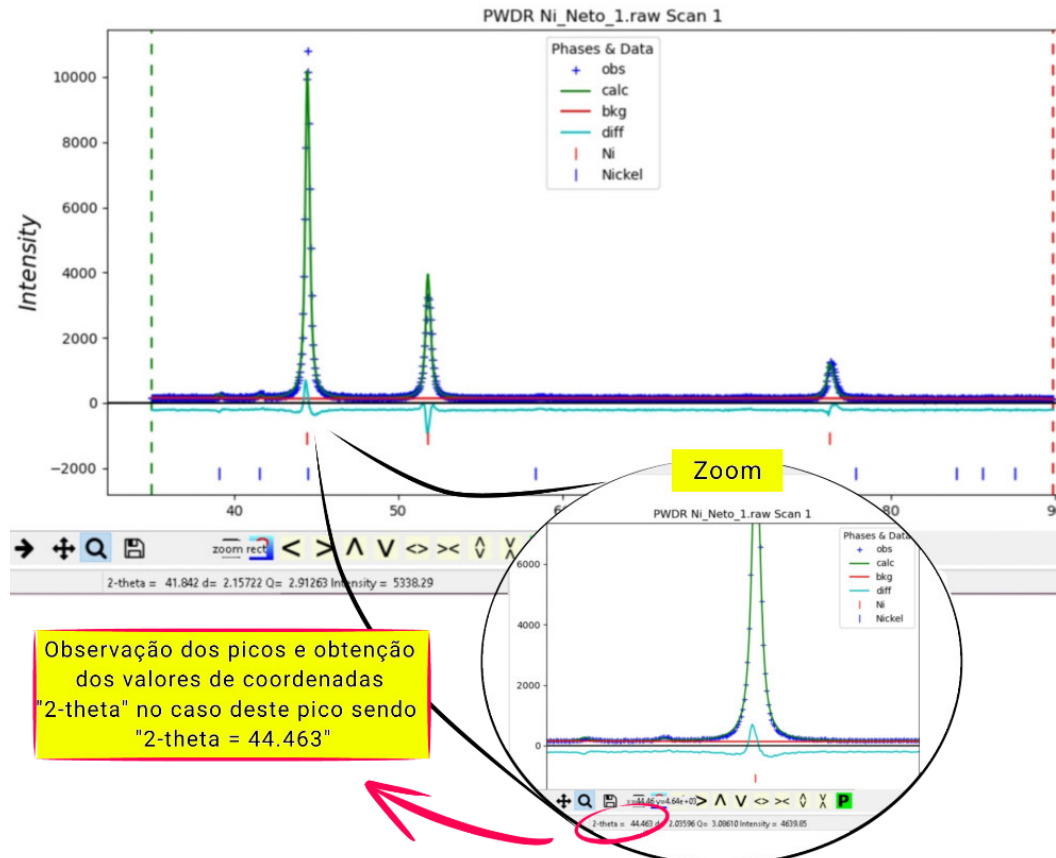
Os picos de coordenadas ou posições de Bragg que são coordenadas angulares (2θ) correspondentes aos planos cristalinos dos materiais estudados, que são mostrados graficamente como picos em um sistema de coordenadas. Para ter acesso a tais coordenadas basta ir na aba "Export" em seguida "Export HKLs" pressionando a opção citada uma janela que dá acesso aos arquivos só computador é aberta e você pode por um nome selecionar um local de destino pra salva o arquivo "txt" com os dados de coordenadas de acordo com a quantidade de Cifs que constam na amostra. O arquivo salvo pode ser aberto pelo bloco de notas do computador, com base na posição angular (2θ) do gráfico com as dos Cifs podemos determinar os índices de Miller "HKL" que por sua vez são números inteiros relacionados aos planos de uma rede cristalina.

Figura 21: Forma de exportar o arquivo de texto com as informações do Índice de Miller e valores de 2θ .



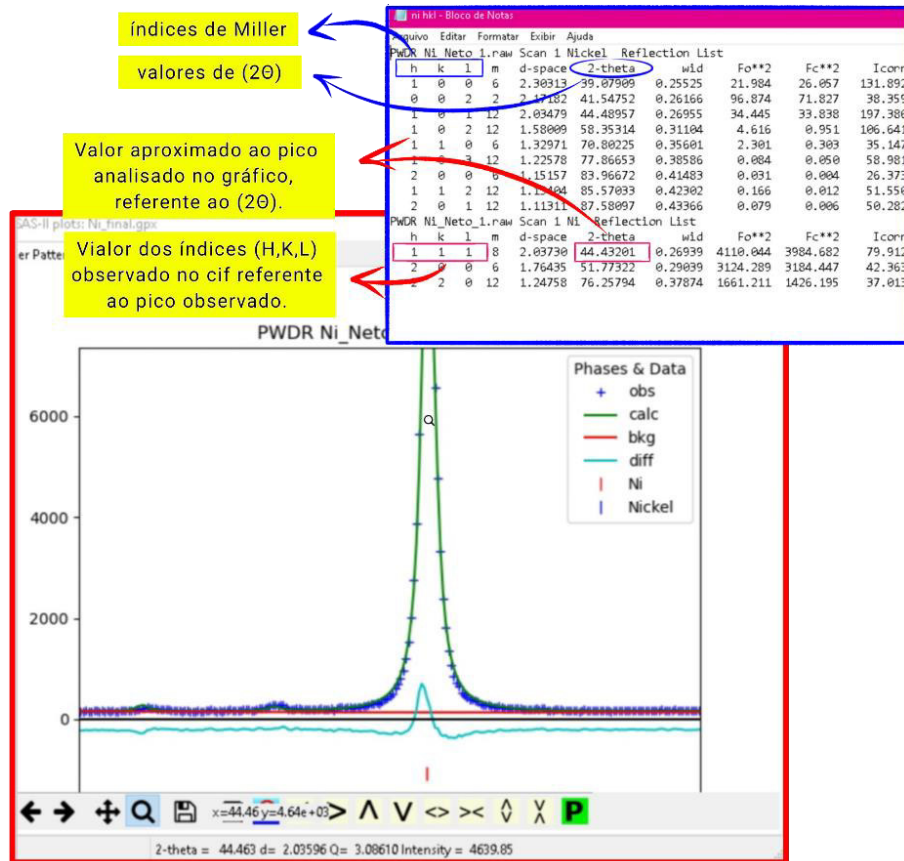
Fonte: Autoria própria.

Figura 22: Exemplo de obtenção dos valores de 2θ para fins de comparação com os valores dos CIFs aplicados.



Fonte: Autoria própria.

Figura 23: Comparação dos valores observados e calculados; obtenção dos Índices de Miller para cada pico observado, como no exemplo ilustrado.

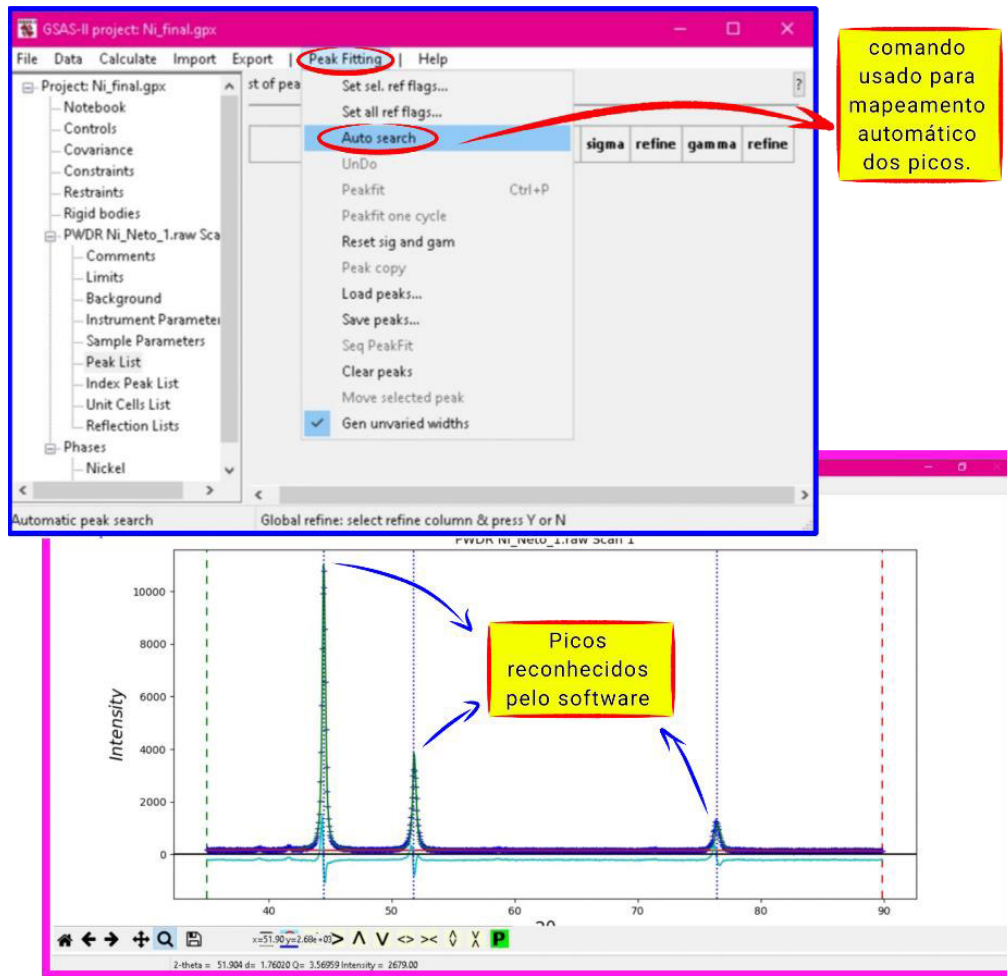


Fonte: Autoria própria.

3.2.6 Tamanho do cristalito

Para definir o tamanho do cristalito é preciso identificar os picos no gráfico da amostra indo em "Peak Fitting" e clicando em "Auto search" onde os picos são selecionados automaticamente.

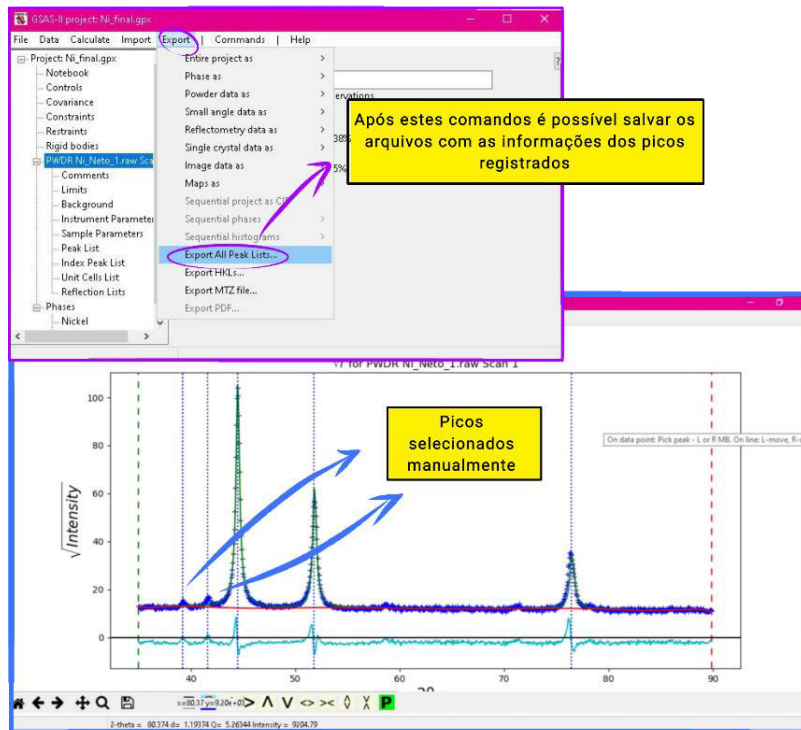
Figura 24: Reconhecimento automático dos picos através do software.



Fonte: Autoria própria.

Porém alguns picos podem não ser mapeados no processo, nesse caso também podemos selecioná-los clicando em sua posição no gráfico. Com os processos anteriores pontos podemos ir na aba "Export" selecionar "Export All Peak List" que irá gerar um arquivo de texto para salvar no computador.

Figura 25: Seleção manual dos picos e exportação dos picos listados.



Fonte: Autoria própria.

Selecionando o arquivo com o bloco de notas temos informações sobre os picos com informações importantes para o nosso cálculo utilizando a equação de Scherrer.

Figura 26: Equação de Scherrer.

Equação utilizada para determinar o tamanho do cristalito.

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Fonte: Autoria própria.

Onde:

"D" é o tamanho do cristalito (descrito em nanômetros)

"λ" é valor do comprimento de onda da radiação utilizada (dado em Angmstrong e convertido para nanômetros e é obtido em "wavelength").

"K" Constante de Scherrer (com valor utilizando de 0,91.)

"β" é a largura do pico de difração (FWHM - Full Width at Half Maximum, dado em graus e convertido para radianos.)

"θ" Ângulo de Bragg sendo o ângulo que deseja calcular (dado em graus e convertido para radianos).

A seguir, é possível observar passo a passo de como foi feito o processo de cálculo.

Figura 27: Passos para calcular e obter o tamanho do cristalito.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

D= Tamanho do cristalito.

K= Constante de Scherrer .

λ = Comprimento de onda do aparelho inicialmente em Angstrom "Å" e convertido para nanômetros .

β = FWHM do DRX inicialmente em graus e convertido para radianos.

θ = Ângulo (2 θ) retirado a amostra dividido por 2 e convertido de graus para radianos.

<p>Pico 1</p> <p>$2\theta = 39,25;$ FWHM = 0,0771</p> <p>$k = 0,91$ $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ $\beta = 0,0771 = 0,00134 \text{ Rad}$ $\theta = 19,625 = 0,342 \text{ Rad}$</p> <p>$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)}$</p> <p>$D = \frac{0,91 \cdot 0,154}{0,00134 \cdot \cos(0,342)}$</p> <p>$D = \frac{0,140}{0,00134 \cdot \cos(0,342)}$</p> <p>$D = \frac{0,140}{0,00134 \cdot 0,942}$</p> <p>$D = \frac{0,140}{0,00126}$</p> <p>$D = 111,11$</p>	<p>Pico 2</p> <p>$2\theta = 41,65$ FWHM = 0,0765</p> <p>$k = 0,91$ $\lambda = 0,154$ $\beta = 0,0765 = 0,00134$ $\theta = 20,825 = 0,365$</p> <p>$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)}$</p> <p>$D = \frac{0,91 \cdot 0,154}{0,00134 \cdot \cos(0,365)}$</p> <p>$D = \frac{0,140}{0,00134 \cdot \cos(0,365)}$</p> <p>$D = \frac{0,140}{0,00134 \cdot 0,929}$</p> <p>$D = \frac{0,140}{0,00125}$</p> <p>$D = 112$</p>	<p>Pico 3</p> <p>$2\theta = 41,450;$ FWHM = 0,0765</p> <p>$k = 0,91$ $\lambda = 0,154$ $\beta = 0,0765 = 0,00133$ $\theta = 20,725 = 0,363$</p> <p>$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)}$</p> <p>$D = \frac{0,91 \cdot 0,154}{0,00133 \cdot \cos(0,363)}$</p> <p>$D = \frac{0,140}{0,00133 \cdot \cos(0,363)}$</p> <p>$D = \frac{0,140}{0,00133 \cdot 0,925}$</p> <p>$D = \frac{0,140}{0,00123}$</p> <p>$D = 113,321$</p>	<p>Pico 4</p> <p>$2\theta = 51,800;$ FWHM = 0,0759</p> <p>$k = 0,91$ $\lambda = 0,154$ $\beta = 0,0759 = 0,00132$ $\theta = 25,9 = 0,452$</p> <p>$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)}$</p> <p>$D = \frac{0,91 \cdot 0,154}{0,00132 \cdot \cos(0,452)}$</p> <p>$D = \frac{0,140}{0,00132 \cdot \cos(0,452)}$</p> <p>$D = \frac{0,140}{0,00132 \cdot 0,799}$</p> <p>$D = \frac{0,140}{0,00118}$</p> <p>$D = 118,699$</p>
<p>Pico 5</p> <p>$2\theta = 76,450;$ FWHM = 0,0762</p> <p>$k = 0,91$ $\lambda = 0,154$ $\beta = 0,0762 = 0,00133$ $\theta = 38,225 = 0,667$</p> <p>$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)}$</p> <p>$D = \frac{0,91 \cdot 0,154}{0,00133 \cdot \cos(0,667)}$</p> <p>$D = \frac{0,140}{0,00133 \cdot \cos(0,667)}$</p> <p>$D = \frac{0,140}{0,00133 \cdot 0,786}$</p> <p>$D = \frac{0,140}{0,00104}$</p> <p>$D = 133,97$</p>	<p>Soma total do tamanho dos cristalitos: $D_T = 589,4 \text{ nm}$</p> <p>Média do tamanho dos cristalitos: $D_n = 117,88 \text{ nm}$</p>		

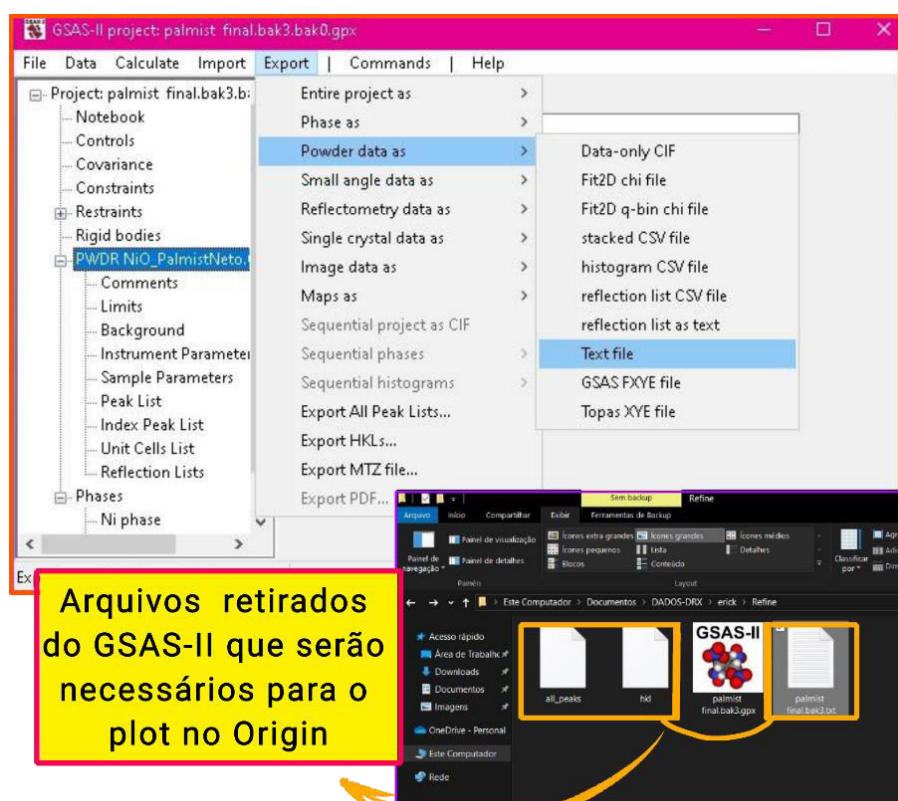
Fonte: Autoria própria.

3.3 UTILIZAÇÃO DO ORIGIN PARA VISUALIZAÇÃO GRÁFICA DAS AMOSTRAS.

O software Origin foi utilizado como uma ferramenta para melhor visualização e análise gráfica dos dados referentes às amostras refinadas no software anterior, GSAS-II.

Com a amostra DXR do GSAS-II já refinada basta ir em "Export", "Powder data as" e "Text file" salvar o arquivo com o nome desejado, preferencialmente contendo o nome da amostra em questão, também serão necessários os arquivos contendo os picos de coordenadas e índices HKL.

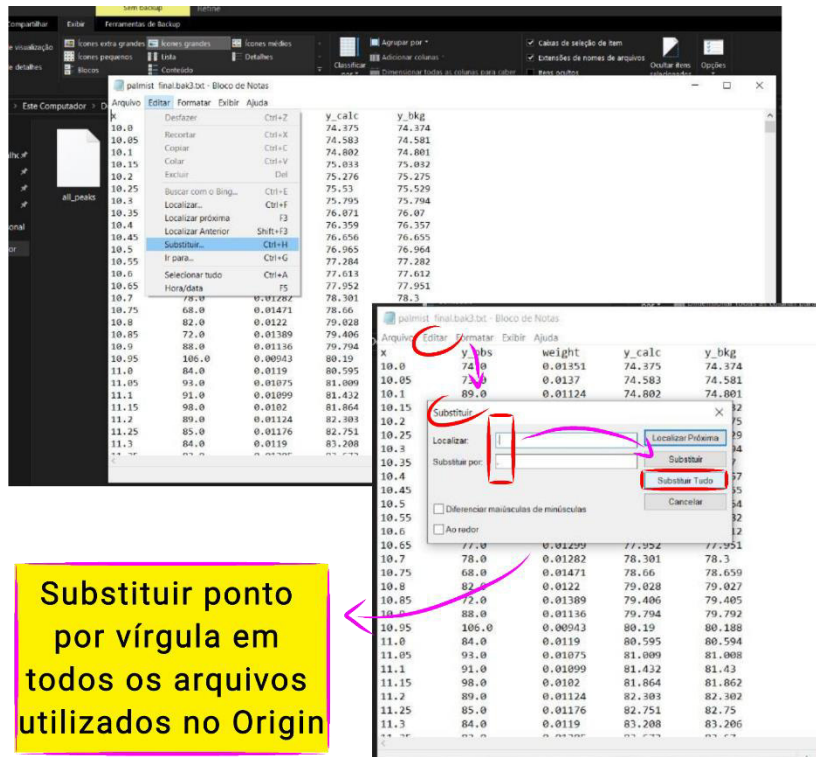
Figura 28: Retirada do arquivo de texto com informações do refinamento e arquivos necessários para plot no software Origin.



Fonte: Autoria própria.

Com os arquivos já salvos no computador é preciso fazer uma pequena edição em todos os arquivos que serviram para o plot no Origin, utilizando o próprio bloco de notas indo em "editar", "Substituir" e trocar ponto por vírgula pois o arquivo salvo do GSAS-II vem por padrão com ponto separando números inteiros de décimas, já o Origin faz a leitura destes números utilizando vírgula.

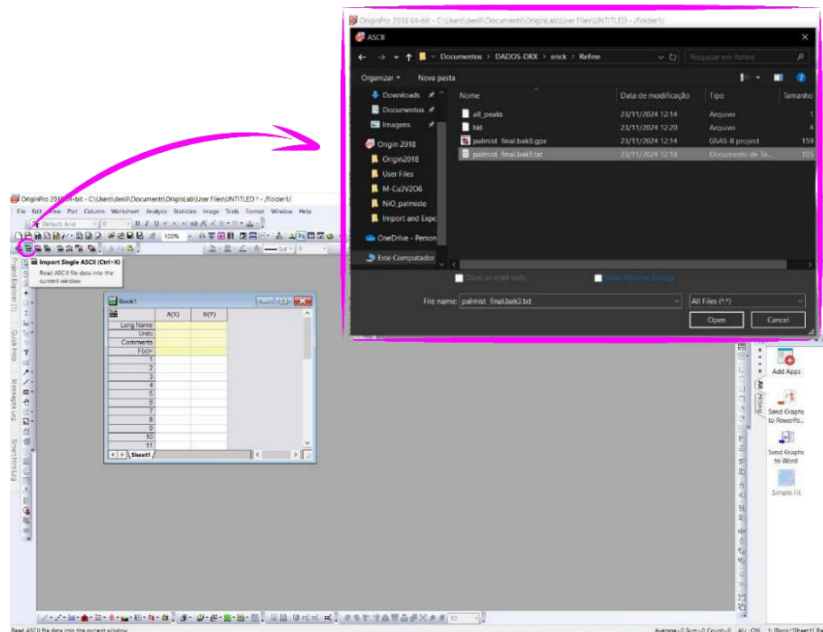
Figura 29: Edição para substituir ponto por vírgula para evitar erro na leitura dos dados.



Fonte: Autoria própria.

Utilizando o Origin, já na interface inicial podemos selecionar a função "Import Single ASCII (Ctrl+K)" para localizar o arquivo com informações da amostra que foram obtidas após o refinamento com o software anterior. Com as informações da amostra no programa podemos ver as informações em um sistema separando por linhas e colunas selecionáveis.

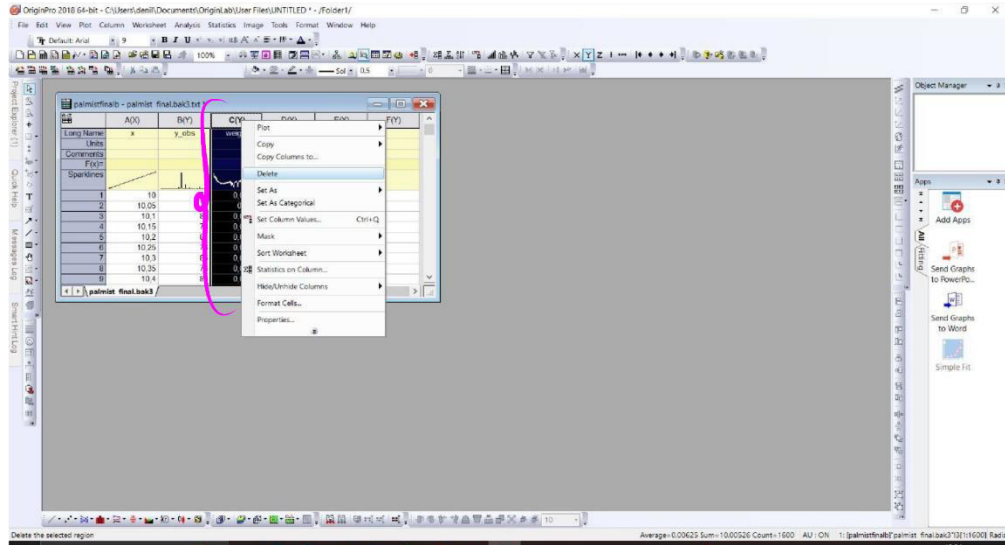
Figura 30: Interface inicial do programa e "import" dos dados do refinamento.



Fonte: Autoria própria.

Na coluna C(Y) que contém os valores de "weight" podemos selecionar por completo e deletar já que não será importante para nosso plot.

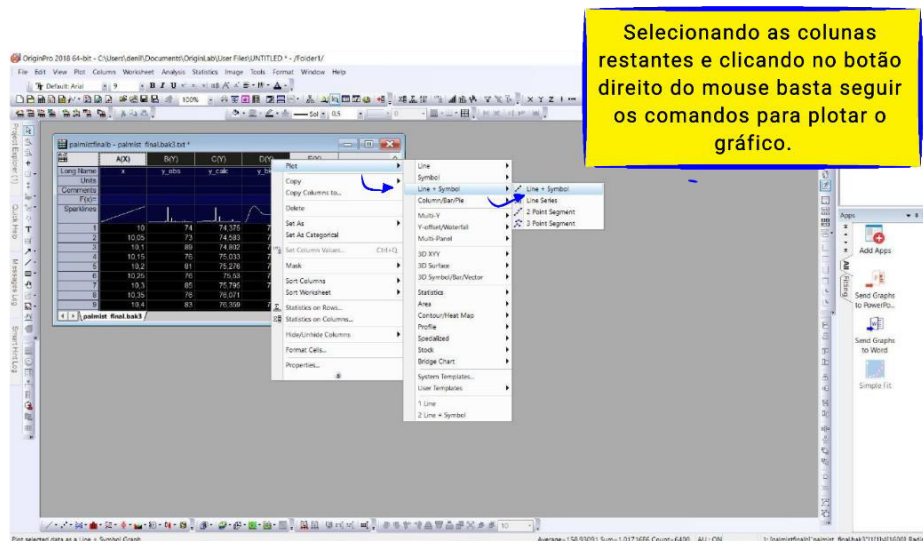
Figura 31: Dados já tabelados e exclusão da coluna "weight".



Fonte: Autoria própria.

Selecionando todas as colunas restantes e possível iniciar a representação gráfica dos valores usando os comandos "Plot", "Line", "Line + Symbol".

Figura 32: Seleção e plot gráfico dos dados passo a passo.



Fonte: Autoria própria.

Com o gráfico já visível é possível alterar algumas coisas como nome, cor, espessura, formas, etc.

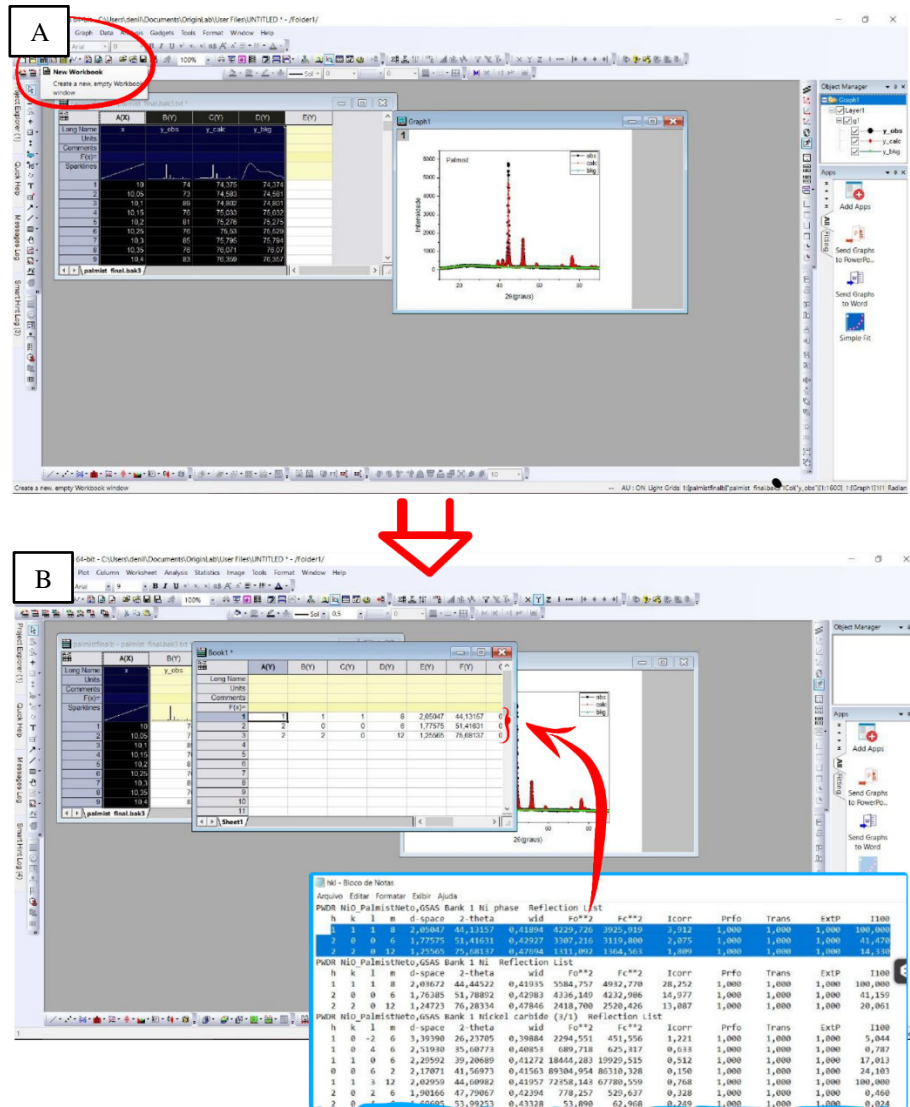
Figura 33: Opções para melhora visual do gráfico.



Fonte: Autoria própria.

Clicando na função "New Workbook" é criada uma planilha semelhante a que foi vista na interface inicial do programa, nela podemos colocar os valores que representam cada CIF do arquivo de texto HKL.

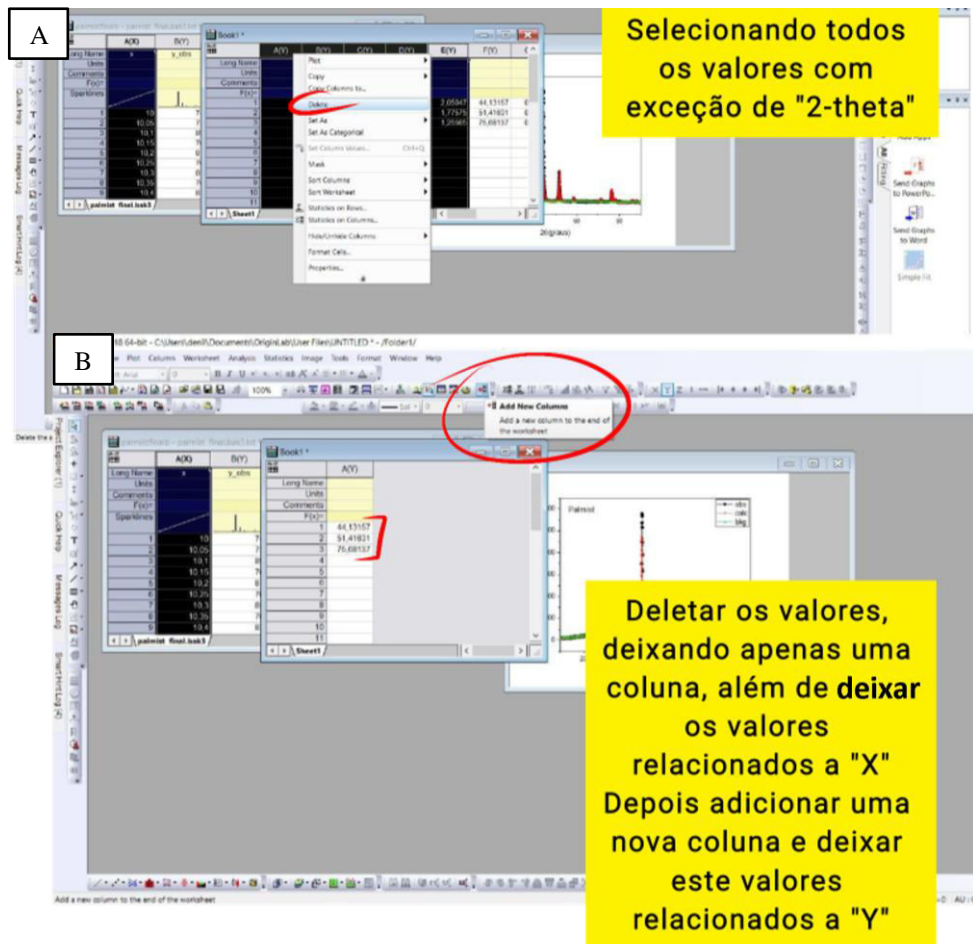
Figura 34: Adição dos valores dos CIFs. (A) “New Workbook” para aplicar uma nova fase, (B) informações do CIF desejado copiado e colado na tabela.



Fonte: Autoria própria.

Pegando as coordenadas de um determinado CIF do arquivo basta copiar e colar no Origin, deletar todas as colunas com exceção a "2-theta". Caso os valores de 2-theta não estiverem relacionados ao eixo (X) basta ir à opção "X", "Set as X" para colocar no eixo, para os valores em (Y) basta observar a altura do gráfico e colocar valores médios próximos ao da base.

Figura 35: (A) Exclusão dos dados não essenciais para esta etapa. (B) Adição de uma nova coluna para os valores relacionados a Y.



Fonte: Autoria própria.

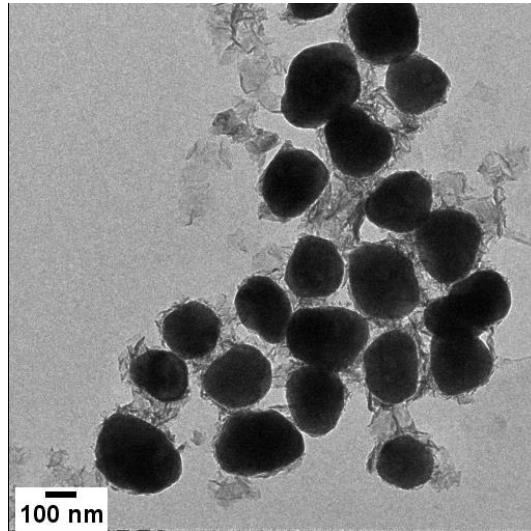
3.4 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET).

A microscopia eletrônica de transmissão é outro método de caracterização de grande importância, pois através da incidência de feixes de elétrons em materiais, essa técnica permite com que tenhamos imagens de alta resolução em escala manométrica e atômica [41]. Quando o feixe de elétrons interage com uma amostra fina, o feixe é capturado por lentes magnéticas que geram as imagens, como pode ser visto na Figura 13.

As imagens analisadas neste trabalho foram geradas no Laboratório de Microscopia e Microanálise (LMM) localizado no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) utilizando o microscópio eletrônico de transmissão modelo JEM-2100, marca Jeol com tensão

de aceleração de 200KV e inclinação da amostra de aproximadamente 30°¹.

Figura 36: Exemplo de imagem MET utilizada para medições de nanopartículas.



Fonte: Acervo Pessoal.

Devido o LFCAnano (Laboratório de Física do Campus de Abaetetuba de nanomateriais) possuir os meios para produzir as NPs, porém não possuir o equipamento necessários para produzir imagens MET, foram enviados ao laboratório parceiro, IPEN, a A1 para a produção das fotos MET e demais análises.

Com as imagens geradas através do MET, podemos obter dados como tamanho da área, diâmetro, circunferência e entre outras funções. Tais medidas foram analisadas utilizando o programa de código aberto ImageJ, e os cálculos desses dados foram realizados utilizando ferramentas nativas do Excel. Observando a figura 13, notamos no canto inferior esquerdo a escala da foto gerada pelo MET. Utilizando essa escala como referência, podemos realizar as medidas utilizando as ferramentas do programa como detalhado no tópico a seguir.

3.5. TUTORIAL DE UTILIZAÇÃO DO PROGRAMA IMAGEJ PARA ANÁLISE DE IMAGENS MET, ACRESCIDO DO USO DE EXCEL PARA CRIAÇÃO DE HISTOGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO.

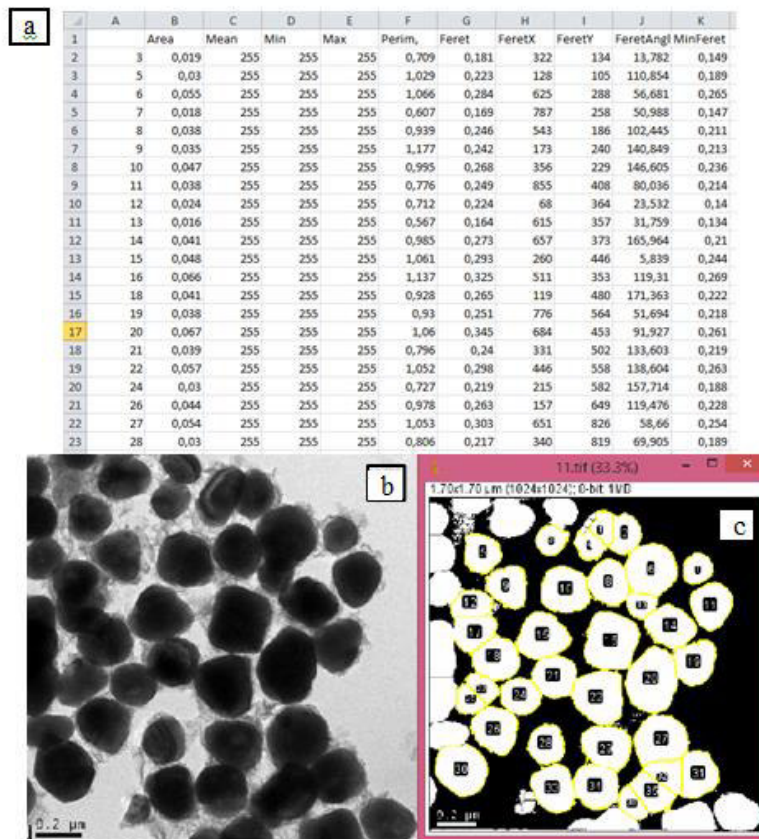
Considerando as NPs-Ni como esferas, e levando em conta que visualmente observamos erros em que o aplicativo ImageJ considerava duas partículas como uma e partículas cortadas na imagem MET, foi necessário selecionar manualmente quais dentre estes não seriam utilizados para a contagem final, seleção essa explicada a seguir:

¹ Disponível em: https://dportal.ipen.br/portal_por/portal/interna.php?secao_id=2430

3.5.1 Seleção de partículas.

De modo geral, na figura 26, podemos ver medidas excluídas(a) devido ao erro na medida(b) em comparação com a imagem original(c). Estes requisitos foram utilizados em todas as imagens e medidas restantes, onde usando a medida disponibilizada no canto inferior esquerdo da imagem b, padronizamos os tamanhos entre as distâncias entre dois pontos ou mais e assim calculamos de forma geral a área e outras medidas para então fazer o tratamento de dados com fórmulas matemáticas (Equação 28) para alcançarmos os dados desejados.

Figura 37: (a) Tabela Excel com dados extraídos pelo programa ImageJ, onde observamos retirados os dados enumerados 1, 2, 4, 23 entre outros, (c) Foto original recebida (b) Foto cuja algumas marcações do programa encontram-se fora dos limites impostos para análise.



Fonte: Acervo Pessoal.

Devido a duas partículas acabarem marcadas como uma, e partículas na borda da imagem entrarem no cálculo do aplicativo ImageJ, como observado ao comparar na imagem C com a B na figura anterior, houve a necessidade de selecionar manualmente quais dados seriam utilizados para a contagem realizada no Excel. Levando em consideração que a tabela plotada pelo aplicativo enumerava os dados analisados de acordo com a numeração da imagem, tornou-se fácil localizar e separar os valores a serem retirados. Ao aumentar a imagem gerada pelo imageJ, podemos melhor ver os limites “falsos” assim por se dizer (a

seguir na imagem 31 observamos uma região da imagem C da figura 26 aumentada para melhor observar como os limites das partículas 1, 2, 4, entre outras, interferem diretamente em suas marcações).

Figura 38: Parâmetros numerados pelo aplicativo onde vemos limites imperfeitos a serem desconsiderados da tabela.



Fonte: Autoria Própria.

Após escolher as numerações que entrariam na conta, o seguinte passo seria remover da tabela os números com limites falsos. Ainda a exemplo da figura anterior, observemos na imagem a seguir a tabela com valores completos plotada pelo aplicativo (A) onde na imagem ao lado (b) vemos os valores 1, 2 e 4 (lembrando que somente estes valores foram removidos na imagem a seguir para o uso do exemplo).

Figura 39: Ilustração dos valores removidos das partículas com limites falsos, onde observamos os 3 valores enumerados citados no parágrafo anterior destacados em azul (A), removidos na imagem seguinte (B).

(A)	B	C	D	E	Peri	(B)	B	C	D	E	Per
1	Area	Mean	Min	Max		1	Area	Mean	Min	Max	Per
2	1	0,015	255	255	255	2	3	0,019	255	255	255
3	2	0,025	255	255	255	3	5	0,03	255	255	255
4	3	0,019	255	255	255	4	6	0,055	255	255	255
5	4	0,017	255	255	255	5	7	0,018	255	255	255
6	5	0,03	255	255	255	6	8	0,038	255	255	255
7	6	0,055	255	255	255	7	9	0,035	255	255	255
8	7	0,018	255	255	255	8	10	0,047	255	255	255
9	8	0,038	255	255	255	9	11	0,038	255	255	255
10	9	0,035	255	255	255	10	12	0,024	255	255	255
11	10	0,047	255	255	255						

Fonte: Autoria própria.

Tendo excluído as linhas as quais os dados não podiam ser utilizados por não terem limites confiáveis, o passo a seguir é somente reunir os dados desejados em uma única planilha para aplicar a fórmula. No caso deste trabalho utilizaremos somente a coluna referente à “área”.

Vale ressaltar que nem todas as amostras numeradas foram utilizadas para o cálculo final, já que precisamos levar em consideração fatores como o erro na divisão entre partículas muito próximas, assim como não podemos considerar como tamanhos verdadeiros aquelas que se encontram nas bordas, mas que mesmo assim acabando entrando no raio calculado do programa. Assim sendo, foram analisadas 12 fotos pelo programa ImageJ obtidas pelo método MET que totalizaram 157 medidas, nas quais 142 foram utilizadas para cálculos através do Excel com base no que foi dito anteriormente.

Tendo em vista que a média da área geral calculada pelo ImageJ era muito aproximada de quando se calculava apenas uma partícula por vez, foi realizada uma coleta geral para então plotar no programa Excel disponível no pacote Office para Windows e MacOS, onde utilizando a sua função de análise estatística, podemos calcular o diâmetro através do comando “=((área calculada da amostra)*4/Pi()^(1/2))”, que é o equivalente matemático a fórmula do diâmetro (Equação 28) sabendo a área do círculo (Equação 27).

$$A = \pi r^2 \quad (27)$$

$$D = 2 \sqrt{\frac{A}{\pi}} \quad (28)$$

Devido a avarias em relação aos equipamentos do autor, tornou-se desvantajoso o cálculo do diâmetro das NPs-Ni da maneira usual a qual o programa ImageJ propõe inicialmente, sendo assim, para dar continuidade ao trabalho, foi utilizado um método alternativo que teve como base recursos nativos tanto do ImageJ quanto do Excel, como veremos a seguir.

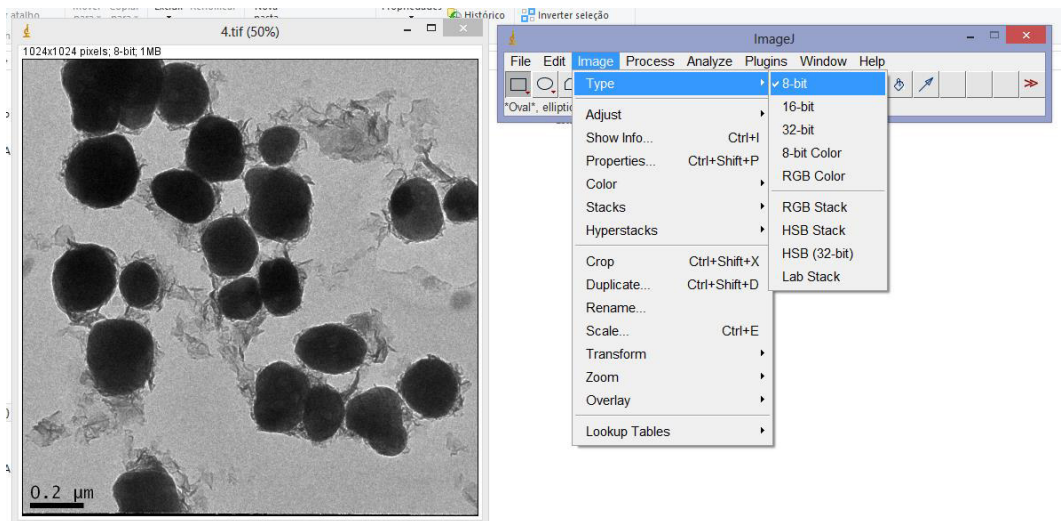
O programa ImageJ utiliza das imagens MET geradas junto de uma escala (figuras 12, 16 e 17) para realizar cálculos de raio, diâmetro, circunferência morfologia e outros recursos a mais. Mesmo sendo um programa open source, o mesmo dispõe de credibilidade. Por isso foi utilizado do seguinte procedimento:

3.5.2 Tratamento das imagens utilizadas.

Para garantir as melhores análises das imagens, deve-se maximizar os contrastes entre o background e as partículas de interesse, o ideal é que o procedimento ocorra no programa de origem das imagens tiradas, mas na impossibilidade de fazer isto, podemos utilizar do ImageJ para melhorar o máximo a visualização. Assim sendo, podemos converter a imagem de uma imagem colorida para uma imagem em 8-bits, aonde o aplicativo substitui os tons RGB da imagem por uma escala em tons de cinza, deixando o background mais escuro as

NPs mais claras possíveis. Este passo se realiza seguindo os seguintes comandos no aplicativo: após abrir a imagem de interesse no programa, executar os comandos na barra de tarefas: Image > Type > 8-bit.

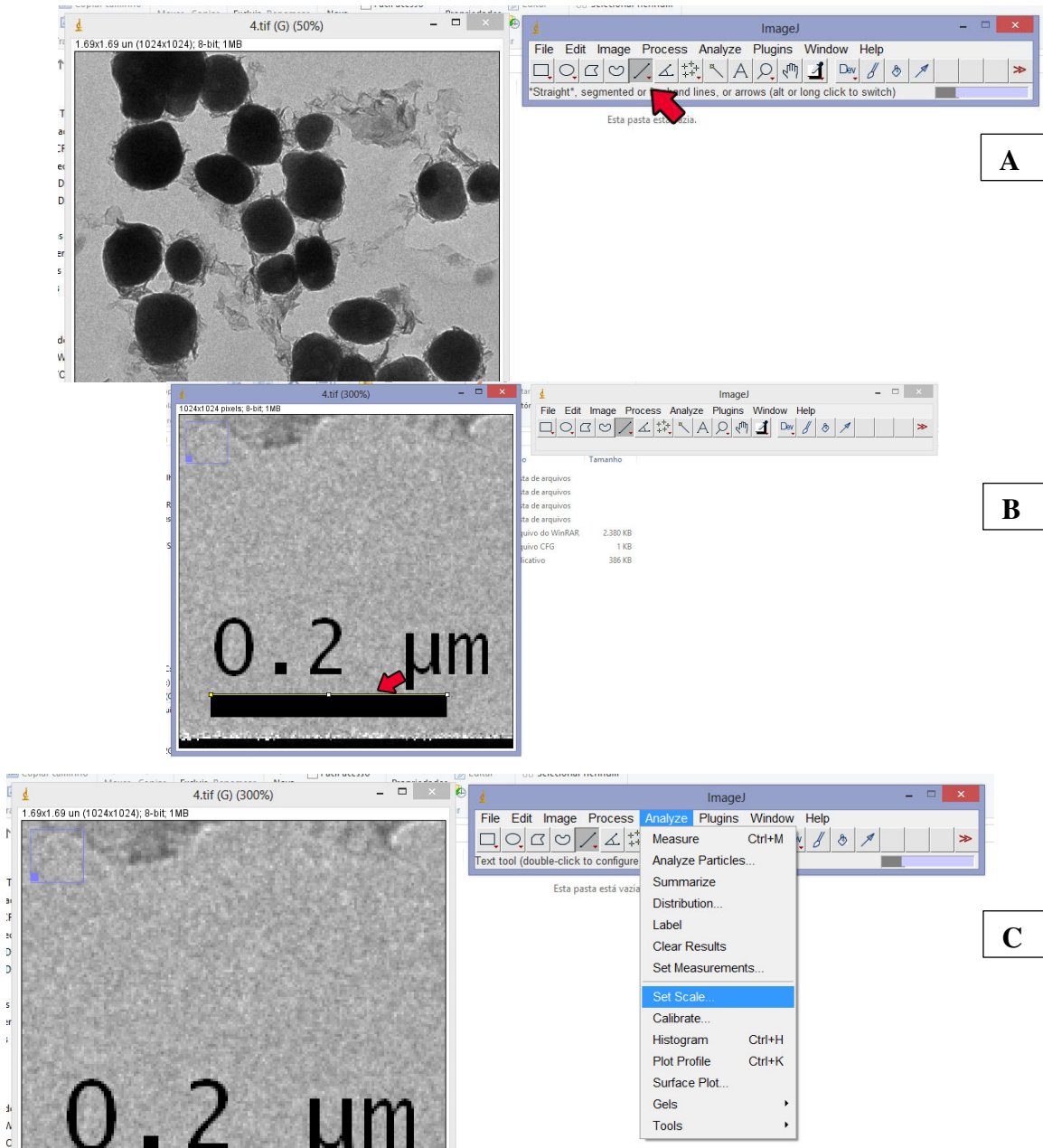
Figura 40: Demonstração da alteração de tons das imagens MET.



Fonte: Autoria própria.

Como observado na imagem 22, a nossa imagem MET já estava em 8-bit, então não seria necessário realizar este primeiro passo, porém, em caso de dúvida, realizar tal procedimento não altera a qualidade de uma imagem que já estava nesta configuração. Posteriormente a isto, indicaremos a escala a ser usada e seu respectivo valor em pixel assim sendo, daremos zoom na parte da imagem onde está a escala e utilizando a ferramenta de linha, remos cobrir a escala o mais reto possível, terminado isto, usaremos o comando: Analyze > Set Scale. Esse comando abrirá uma nova janela onde iremos identificar os dados da nossa escala.

Figura 41: Demonstração do processo de equivalência de escalas onde em (A) observamos a ferramenta utilizada para informar a escala, (B) a forma qual sobrepomos a marcação da escala, (C) O comando para determinar opções de análise.



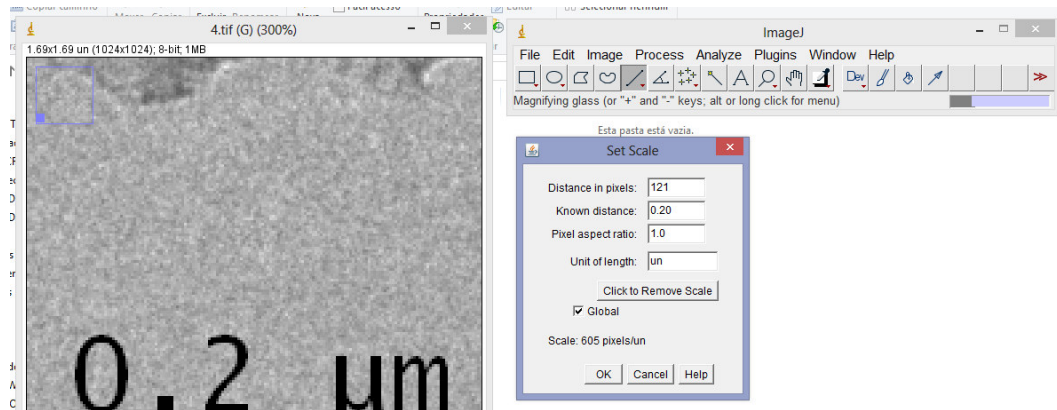
Fonte: Autoria própria.

Isto resultará em uma janela onde informaremos sobre a escala ali utilizada. A primeira caixa nos informa a quantidade de pixels que a escala que cobrimos ocupa, este valor deve se manter inalterado por nós. A segunda caixa informaremos a distância conhecida por nós para que o aplicativo faça a equivalência em pixels e assim converter na escala que queremos.

Na quarta caixa informaremos a escala conhecida, ou seja, se a imagem MET estiver em nanômetros colocaremos “nm”, se estiver em micrômetro colocaremos “ μm ” ou “um” no

caso de “ μm ” não estar acessível no teclado. E finalizamos marcando a caixa “Global” para que todas as imagens utilizadas daqui em diante usem esta escala.

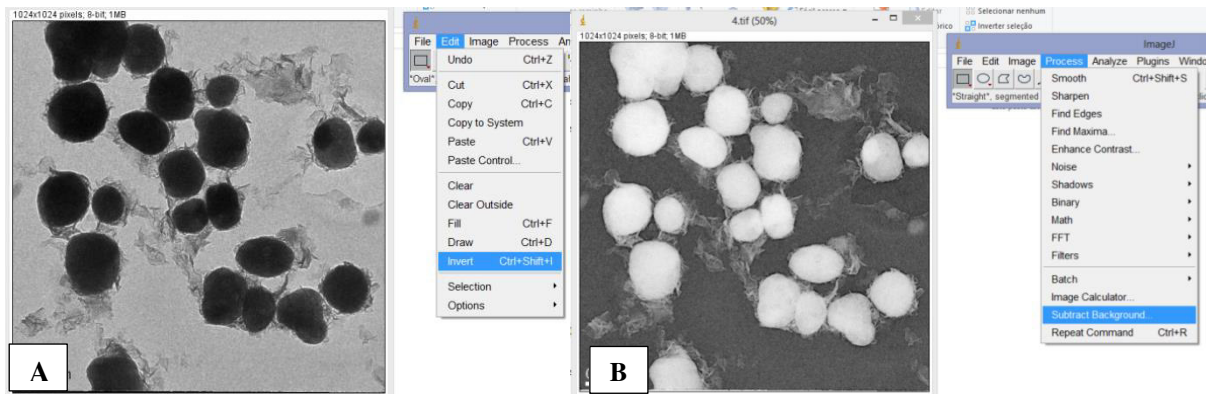
Figura 42: Finalização das opções de parâmetros a serem consideradas em análise pelo programa ImageJ.



Fonte: Autoria própria.

Devido o background ser mais claro que as NPs, foi utilizada o comando “Edit > Invert” para a trocar as cores entre as partículas e o fundo para então melhor funcionamento dos recursos. Em seguida trabalharemos no background para deixa-lo o mais homogêneo possível escurecendo as possíveis partes claras do fundo da imagem. Para realizar esta parte realizaremos o seguinte comando: Process > Subtract Background. Em seguida abrirá uma janela de comando para seguirmos para o próximo passo.

Figura 43: (A) Devido a necessidade de maior diferença entre background e partículas analisadas usamos o comando invert, (B) Comando para deixar mais homogêneo possível o background.

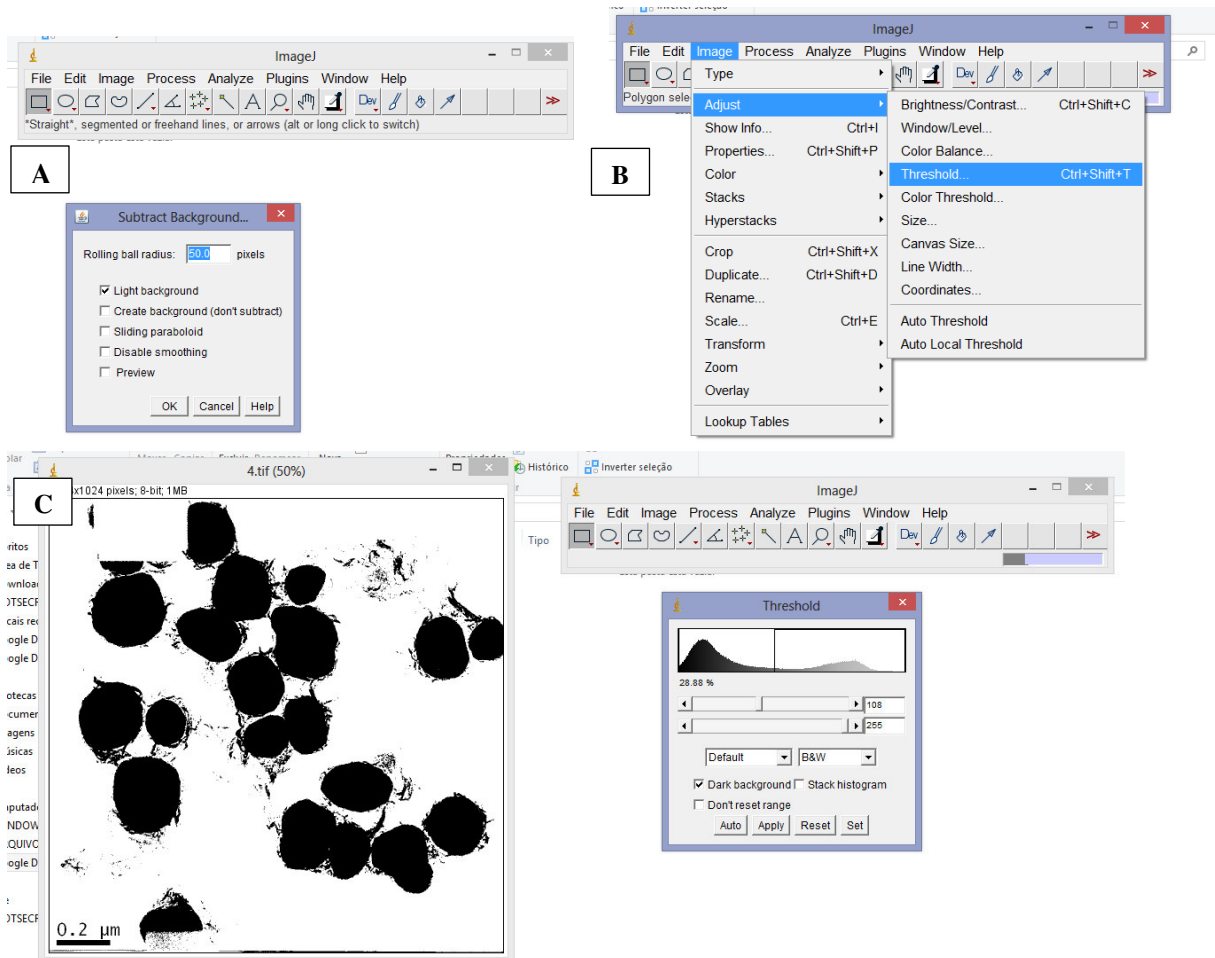


Fonte: Autoria própria.

Assim que a janela abrir (Figura 21 imagem A), nosso foco será a opção “*Rolling ball radius*” onde definiremos um valor em pixel para o raio das partículas o qual ele priorizará manter inalterado ao ajustar os tons do background da imagem. Em relação a utilizada de exemplo aqui em questão, foi utilizado o valor de 95 pixels, porém a média foi o valor de 50 pixels, ou seja, o valor varia de acordo com o tamanho do material, sendo preciso então testar

vários até encontrar aquele que realize o melhor contraste, e após identificar o mesmo, dar ok para que seja mantida a alteração.

Figura 44: (A) Definição de um parâmetro que elimine ruídos e pontos indesejados na imagem para análise, (B) Comando para alterar o contraste entre partículas e background, (C) Demonstração do contraste e janela de opções para ajustes.



Após realçar o contraste entre o background e as NPs, iremos destacar as partes que realmente queremos trabalhar nas imagens utilizando o seguinte comando: Image > Adjust > Threshold (figura 22 imagens B e C). Isso fará com que o fundo fique branco e as partículas fiquem pretas, diferente de anteriormente que usávamos a escola em cinza, aqui ficará nítido branco e preto. Lembrando que a intensidade pode ser ajustada também. Para finalizar este ponto, na jaenla que abrirá marcamos a caixa “*Dark Background*”.

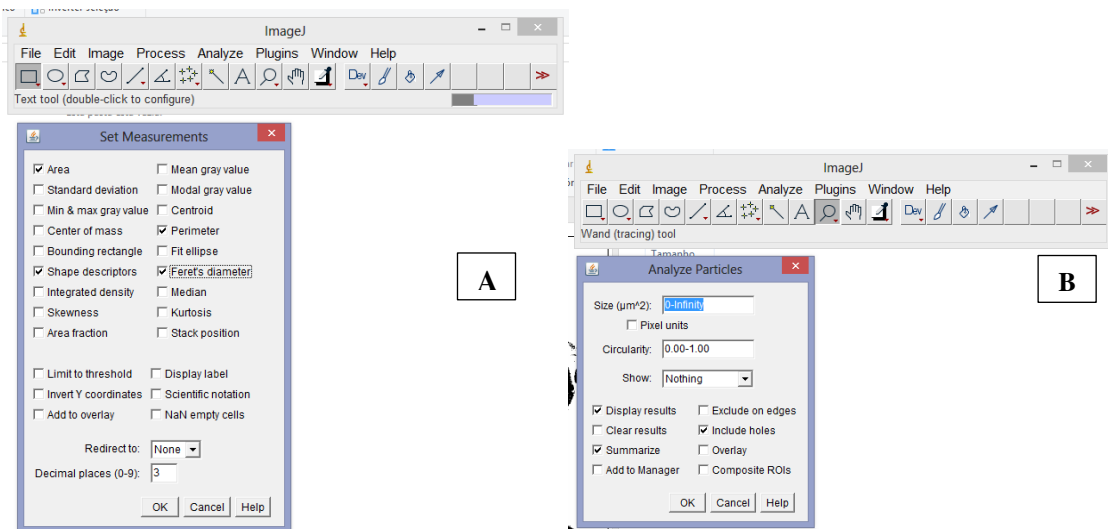
Ao executar o comando já notamos menos interferência do material orgânico na imagem. Em casos de análise onde não há revestimento de material orgânico, as imagens são mais nítidas e limpas dos a que vista neste capítulo. Usaremos aqui a primeira caixa em 108, pois este valor abrangueu as NPs sem haver percas severas do contorno (Figura 22 imagem C). Ao finalizar a escola da melhor intensidade, encerramos clicando em “*Apply*” e finalizamos a

parte de tratamento para iniciar a parte de análise efetivamente.

3.5.3 Recolhimento de dados.

Após realizar todos os processos do ponto 1, faremos a detecção e em seguida medidas da imagem tratada, para isso diremos a programa quais medidas queremos que o mesmo nos informe através do comando: Analyze > Set Measurements. Isso abrirá uma janela com todas as medidas possíveis que o programa pode identificar de maneira automática.

Figura 45: (A) Comando para definir os parâmetros para serem analisados automaticamente pelo aplicativo. (B) Comando de análise onde definimos um tamanho mínimo de partícula para a análise.



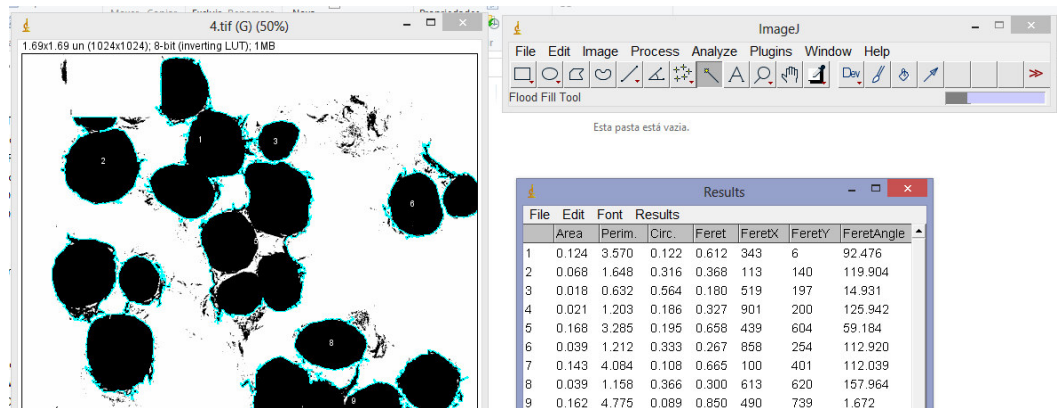
Fonte: Autoria própria.

Para análises de Partículas as opções mais uteis são: Área, descritores de forma (Shape descriptors), perímetro (perimeter), diâmetro de Feret (Feret's diameter). Em seguida retornaremos ao comando Analyze para então realizar as medidas pelo aplicativo usando os comandos: Analyze > Analyse particles. Na caixa Size (tamanho) veremos o padrão de identificação de uma partícula que por padrão está de 0-infinito, porém recomenda-se pôr o valor de "0.01" para que a análise automática não inclua pontos de imperfeição na imagem, como o próprio revestimento orgânico. Na caixa Circularity (circularidade) é uma medida do quanto a forma está próxima ou distante de um círculo perfeito, onde 0 é diferente de um círculo e 1 equivale a um círculo perfeito. Na caixa Show (exposição) marcaremos a opção Overlay para que o programa colorize as partículas detectadas e medidas. Finalizamos marcando as tais medidas a serem colorizadas e clicando em ok.

Após recolher os dados e exibi-los em uma tabela, notamos que o programa assumiu as partículas como um círculo devido a sua morfologia, e adotando esta ideia, poderemos usar

esses dados para calcular o diâmetro através da fórmula de cálculo de área. Para utilizar esses dados, basta salvar o arquivo da tabela, o programa salvará o arquivo no formato csv, ou seja, um arquivo de texto separado por vírgula, assim na hora de usar basta abrir com a opção “editar” para abrir como bloco de notas, e em seguida usar a opção de substituir para alterar de “,” por “;” clicando na opção de “substituir tudo”. Após isso substitui o “.” pela “,” e salvar, assim, agora o arquivo abrirá como excel com tudo devidamente tabelado.

Figura 46: Demonstração das partículas marcadas pelo programa com um contorno azulado, assim como os resultados da análise na caixa de texto.



Fonte: Autoria própria.

3.5.4 Cálculo do diâmetro utilizando o Excel.

Depois de realizar o ponto 2, o documento abrirá normalmente no Excel com todas as colunas devidamente organizadas, assim sendo, para calcular diâmetro basta inserir uma coluna nomeando de diâmetro após a coluna área e utilizar a fórmula: $=((\text{área calculada da amostra}) * 4 / \text{Pi}())^{(1/2)}$.

Figura 47: (A) Fórmula a ser utilizada para cálculo de diâmetro. (B) resultados dos cálculos realizado pelo Excel.

	A	B	C	D	E	F	G	H
	Area	diâmetro (µm)	Perim.	Circ.	Feret	FeretX	FeretY	FeretAngle
1	0,124	$=((B2*4/PI())^{(1/2)})$	3,57	0,122	0,612	343	6	92,476
2	0,068		1,648	0,316	0,368	113	140	119,904
3	0,018		0,632	0,564	0,18	519	197	14,931
4	0,021		1,203	0,186	0,327	901	200	125,942
5	0,168		3,285	0,195	0,658	439	604	59,184
6	0,039		1,212	0,333	0,267	858	254	112,920
7	0,143		4,084	0,108	0,665	100	401	112,039
8	0,039		1,158	0,366	0,3	613	620	157,964
9	0,162		4,775	0,089	0,85	490	739	1,672
10	0,024		1,553	0,125	0,238	203	961	

Fonte: Autoria própria.

O programa Excel nativamente realiza funções e cálculos matemáticos, sendo muito

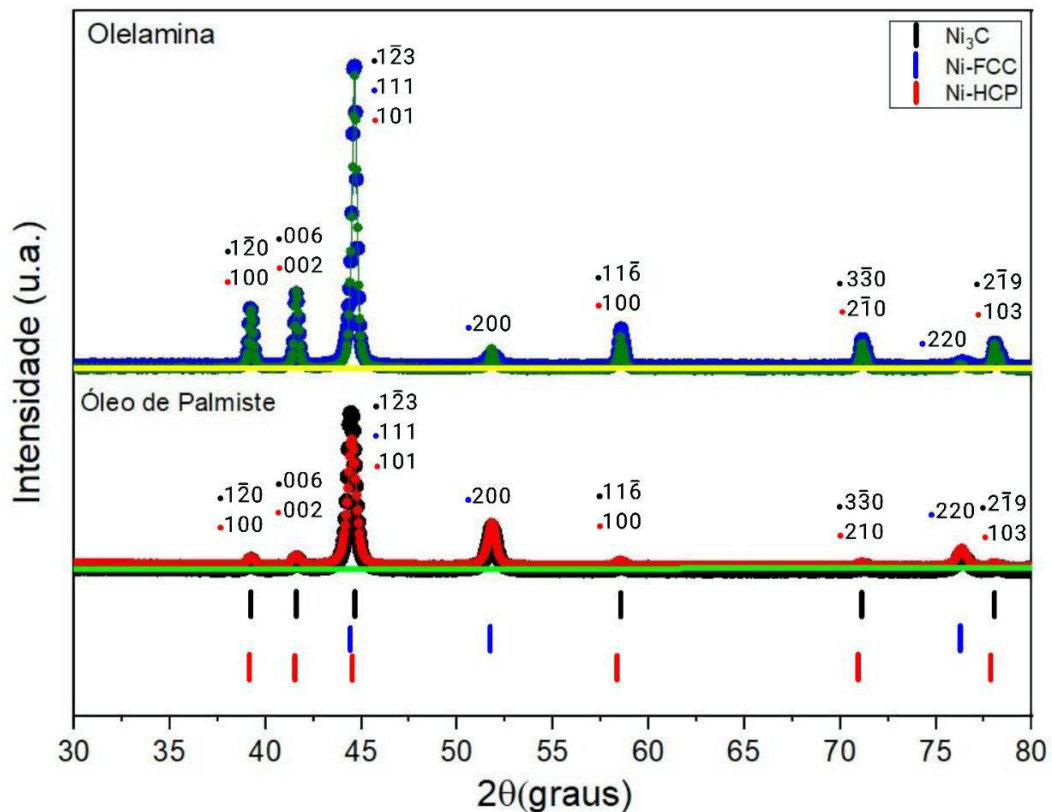
utilizado pelas mais variadas instituições para calcular bases de dados, por isso, o mesmo foi usado para em todas as imagens MET restantes após a avaria e impossibilidade de calcular manualmente somente com o imageJ.

4 CAPÍTULO III – RESULTADOS E DISCUSSÕES.

Perante o que foi apresentado nos capítulos anteriores, apresentamos os resultados encontrados e discussões sobre os dados analisados referentes as amostras A1 e A2.

Analisando o gráfico da intensidade de raios X difratados em função do ângulo de difração (2θ) das amostras A1 e A2, utilizando o método de Reitveld, observou-se picos de difração nos ângulos de $44,43^\circ$, $51,77^\circ$ e $76,25^\circ$ relacionados respectivamente as coordenadas dos planos cristalinos (1,1,1), (2,0,0) e (2,2,0), referentes aos picos característicos da fase cúbica de faces centrada (FCC), assim como picos característicos referentes ao (Ni₃C) romboédrico indicando a presença de ambas as fases nas amostras. Após refinamento e análise das amostras foi possível identificar a fase de níquel Hexagonal Compacta (HCP), que possui similaridades ao carbeto de níquel onde seus picos tem uma leve diferença angular, os quais verificamos ao comparar os difratogramas experimentais, juntamente com os padrões teóricos utilizados nos refinamentos.

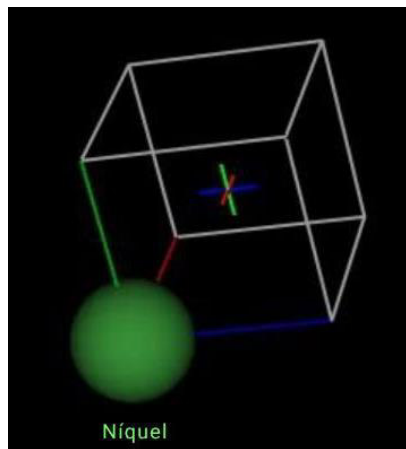
Figura 48: Gráfico da intensidade de raios X difratados em função do ângulo de espalhamento 2θ da amostra sintetizada com de óleo de palmiste e oleilamina, utilizando o método de Reitveld.



Fonte: Acervo pessoal.

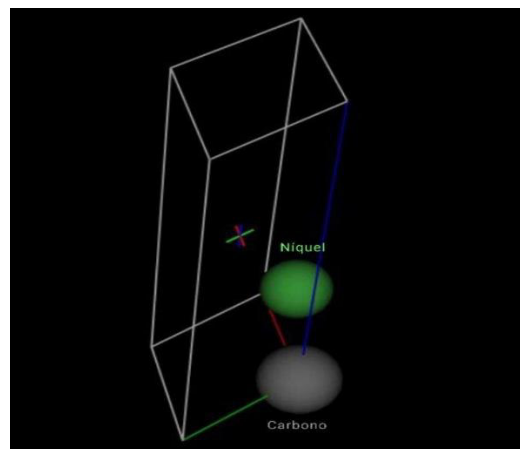
Comparando as duas amostras de DRX, a amostra A1 e a amostra A2, observa-se a presença de duas fases principais: Ni-fcc e carboneto de níquel (Ni_3C). Os arquivos CIF utilizados para a análise no software GSAS-II foram o níquel fcc (Nickel ICSD-162209) e o carboneto de níquel (Nickel carbide ICSD-192545). A seguir, são apresentadas suas representações visuais nas Figuras 16 e 17.

Figura 49: Representação GSAS-II CIF código (Nickel ICSD-162209)



Fonte: Autoria própria

Figura 50: Representação GSAS-II CIF código (Nickel carbide ICSD-192545)

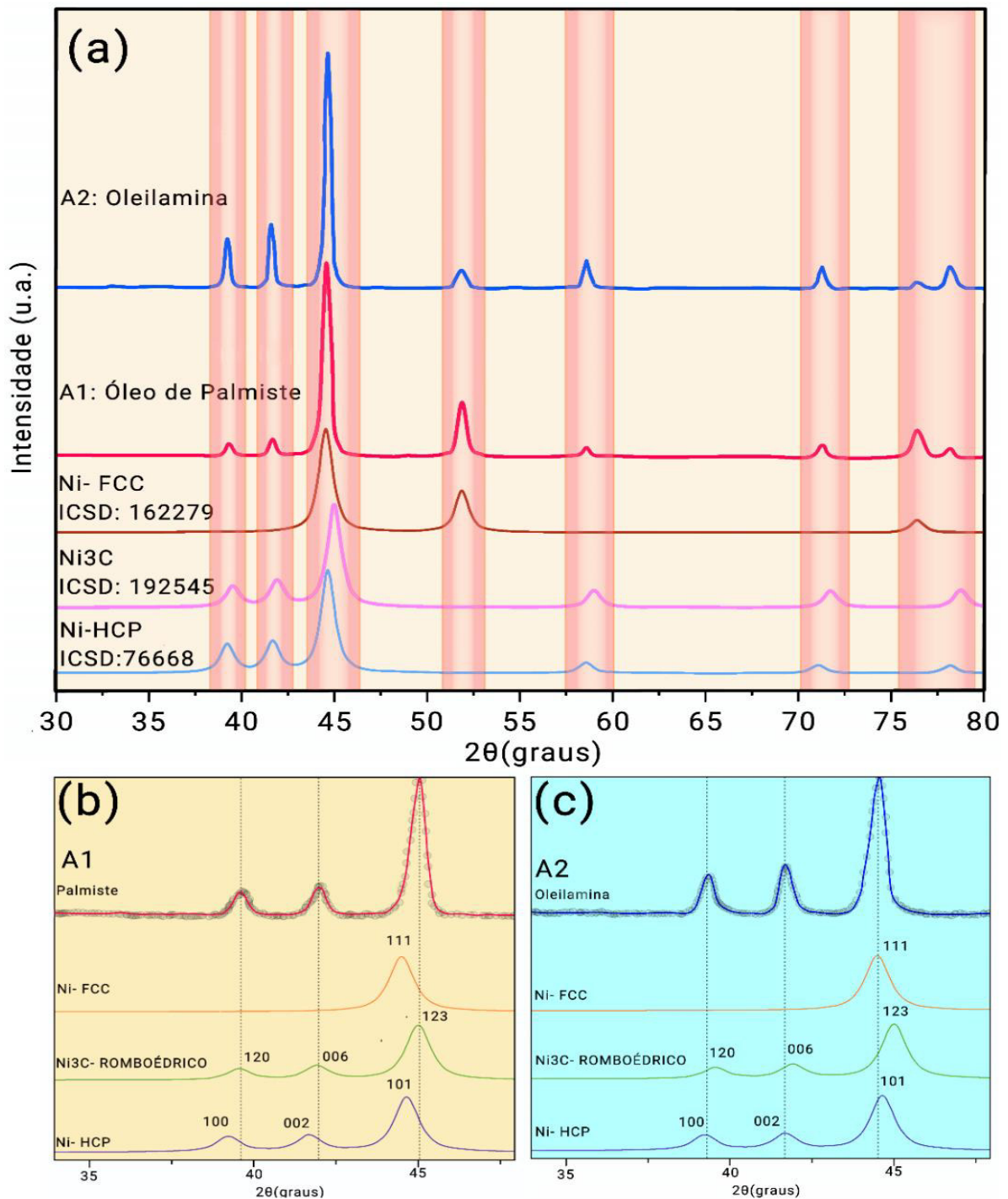


Fonte: Autoria própria

A amostra A1 apresenta maior similaridade com a estrutura de Ni_3C que pode ser um indicativo de maior teor de carbono intersticial presente na amostra, já a amostra A2 possui uma grande similaridade com Ni-hcp, como é possível observar nos gráficos obtidos abaixo na figura 18, além de possuírem as seguintes frações de 31,5% de Ni-fcc e 52,5% de Ni_3C para a amostra com palmiste e 20,7% de Ni-fcc e 32,6% de Ni-hcp para a amostra com Oleilamina e seus tamanhos médios de cristalitos são respectivamente 117,8 nanômetros e

121,5 nanômetros, resultados que corroboram com o que foi observado em trabalhos anteriormente citados como de Crystian Silva (SILVA, 2023 [26]) e Bruno Correa (Costa, Bruno S. Correa. 2018.[11])

Figura 51: Amostras de palmiste e oleilamina comparação gráfica de difogramas de fases (a), picos característicos da fase Ni₃C para amostra A1(b), picos característicos da fase Ni-hcp para a amostra A2.



Fonte: Autoria própria

Quando observamos estas amostras A1 e A2 (**figura 18**) sintetizadas utilizando

diferentes agentes de refinamento, através da análise dos espectros permitindo identificar as fases cristalinas predominantes em cada amostra. No caso da amostra A1 (Figura 18 (b)), observa-se uma maior tendência para a formação da fase Ni₃C com estrutura romboédrica, conforme evidenciado pelos picos característicos nos ângulos 2 θ de aproximadamente 37,5° (120), 39,8° (006) e 43,5° (101). Além disso, há a presença de uma fase minoritária de níquel na estrutura cúbica de face centrada (FCC), indicada pelo pico em 44,5° (111). Pequenos indícios da fase hexagonal compacta (HCP) de níquel também podem ser observados, mas com menor intensidade. Já a amostra A2 (Figura 18 (c)), sintetizada com oleilamina, apresenta um comportamento distinto, com maior contribuição da fase HCP de níquel. Os picos característicos desta fase aparecem em torno de 38,3° (100), 41,5° (002) e 44,8° (101). Observa-se ainda a presença de níquel FCC, com um pico relevante em 44,5° (111), e traços da fase Ni₃C, embora com menor intensidade em comparação à amostra A1. Os resultados indicam que o agente de refinamento desempenha um grande papel na estabilização das fases cristalinas das NP-Ni.

O uso somente do óleo de palmiste favorece a formação da fase Ni₃C, enquanto que acrescido de oleilamina promove a estrutura HCP. Essa variação estrutural pode impactar diretamente as propriedades físico-químicas e catalíticas das nanopartículas, tornando esses materiais promissores para diferentes aplicações tecnológicas.

Tabela 4: Parâmetros Estruturais e Cristalográficos de Refinamento dos dados de DRX das amostras A1 e A2.

	A1	A2
Chi²	1,62	3,74
(Wt. Fraction) Ni FCC	31,5%	20,7%
(Wt. Fraction) Ni HCP	16%	32,6%
(Wt. Fraction) Ni₃C	52,5%	46,7%
Cristalito	117,8 nm	121,5 nm

Fonte: autoria própria

Na tabela temos alguns dados no refinamento feito via software onde nela está o valor de chi² que sempre visa valores próximos de 1 para atestar uma boa qualidade do refinamento, assim como as frações de Ni FCC, HCP e Ni₃C. Além de alguns outros parâmetros sendo estes:

wR (Weighted Residual Factor) indicando o ajuste dos dados experimentais pelo modelo refinado ao considerar seus pesos estatísticos, para este tipo de difração de

partículas (análise de amostras policristalinas) valores entre 5% a 15% são considerados razoáveis.

Wt. fraction representa a fração da fase em termos de massa, levando em conta as densidades das fases envolvidas.

GOF (Goodness of Fit) consiste na razão entre X^2 e o número de graus de liberdade do ajuste, com valores próximos a 1 indicando um ajuste ideal e valores acima de 2 indicando que o modelo pode não explicar ou demonstrar incertezas nos dados.

Nobs (Number of Observations) possibilita obter o número de dados observados no padrão de difração, números picos de difração ou intensidades presentes. Um número grande de observações pode indicar uma maior precisão no ajuste, se o mesmo for feito com dados confiáveis.

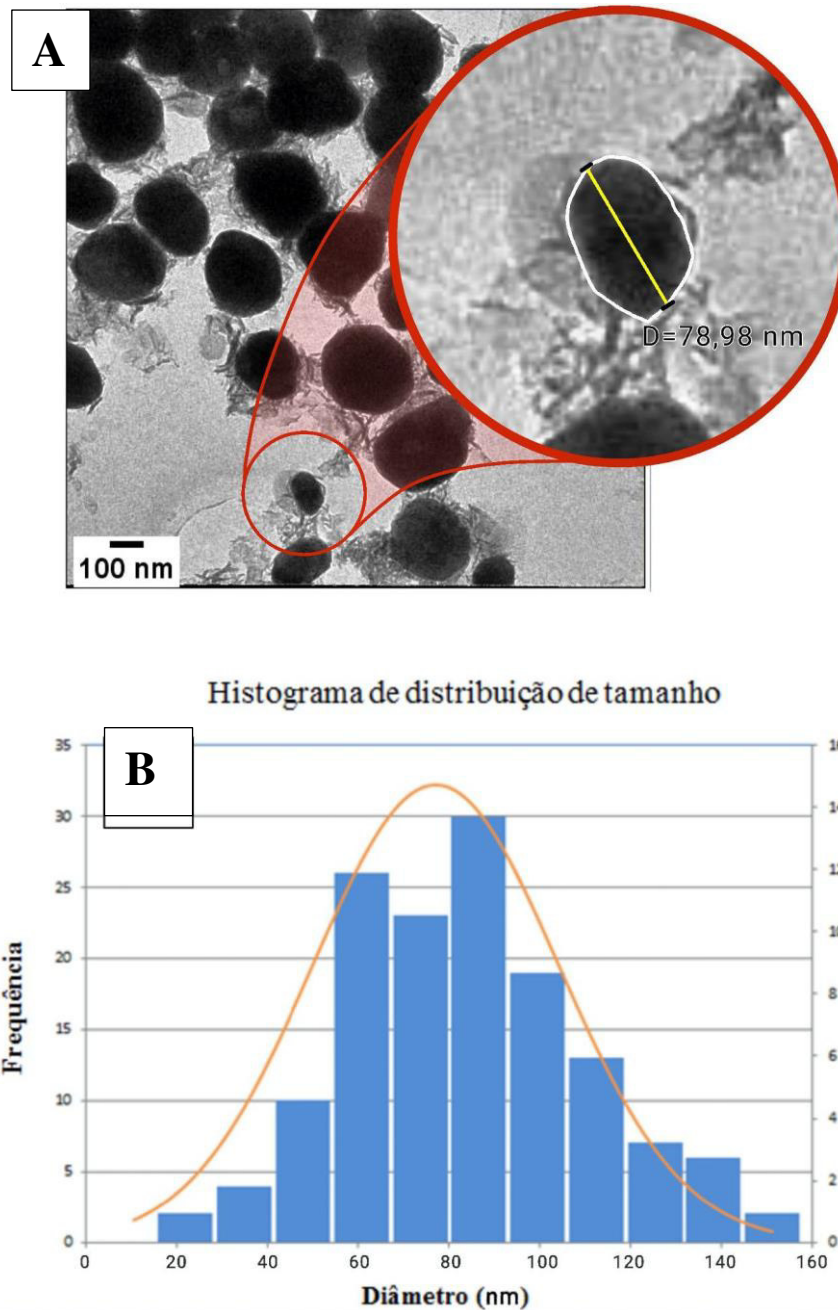
Nvals (Number of Parameters) quantidade de parâmetros ajustados no modelo estrutural como deslocamentos térmicos, parâmetros de rede, ocupações atômicas, etc. Este parâmetro tem relação direta com o Nobs podendo causar (overfitting) caso o número de Nvals seja alto em relação ao Nobs.

Tamanho do cristalito em análises DRX tem sua importância para caracterizar materiais manocrystalinos com seu tamanho, onde para ser considerado nanométrico o cristalito deve ter seu tamanho abaixo de 100 nm. Como o observado é o tamanho médio dos cristalitos para uma maior precisão e averiguação real dos tamanhos dos cristais podem ser usadas técnicas como Microscopia eletrônica de transmissão.

Através destes parâmetros é possível observar um ajuste razoável entre os dados experimentais e valores calculados. Não foram detectados problemas de singularidade na matriz de covariância (SVD Zeros = 0), que sugere um modelo matematicamente estável e consistente.

Ao observarmos as imagens de MET (Figura 51) juntamente do método de análise pelo imageJ, verifica-se que a amostra apresenta partículas com morfologia esférica e diâmetro médio (D_m) de 118 nm e desvio padrão (σ) de ± 20 nm. Observa-se, porém, que, apesar da média de diâmetro das nanopartículas estar em torno de 118 nanômetros, como pode ser observado no histograma da imagem abaixo (Figura 51, imagem B), houveram nanopartículas com tamanhos menores, variando onde destacamos uma com 78,98 nm de diâmetro. Isso indica a possibilidade de produzir NPs-Ní com uma média ainda menor do que a obtida pelo método de decomposição térmica, mediante a variação de alguns fatores.

Figura 52: (A) Imagens MET das nanopartículas, Imagem com escala ampliada onde observa-se o material orgânico de revestimento do núcleo das partículas (B) Histograma da média de distribuição do diâmetro.



Fonte: Acervo pessoal.

5 CAPÍTULO IV – CONCLUSÃO

Este trabalho teve como objetivo demonstrar de forma didática e direta de análise da nanopartículas, onde utilizando dois métodos podemos observar uma disparidade entre os resultados encontrados. Logo concluímos que apesar da disparidade, ambos os métodos tem seus méritos para áreas específicas de análises.

Como citado nos capítulos acima, o ideal seria melhorar as imagens MET em seu programa original, tendo isso em mente, levamos em consideração que neste trabalho o método mais fiel aos dados seriam o método de análise DRX através da plataforma GSAS II.

As análises de Difração de Raios X (DRX) confirmaram a formação de duas fases cristalinas independentes, FCC e HCP. O refinamento pelo método de Rietveld indicou um tamanho médio de cristalito de 117,88 nm, demonstrando a eficácia do processo na maturação da estrutura cristalina da amostra. Além disso, a caracterização morfológica por MET revelou partículas esféricas com diâmetro médio de 78,98 nm, sugerindo a possibilidade de reduzir ainda mais o tamanho médio utilizando a mesma técnica.

REFERÊNCIAS.

- [1] DO COUTO, G. Giselle. **Nanopartículas de Níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono**. 2006. Dissertação de mestrado. Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 151 p.
- [2] TARTAJ, P., MORALES, M. P., VERDAGUER, S. V., CARREÑO, T. G., SERNA, C. J., **The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine**, Journal of Physics D: Applied Physics, v.36, R182–R197, 2003.
- [3] SOUZA JUNIOR, João Batista. **“Nanopartículas magnéticas de cobalto metálico e ferrita de cobalto recobertas com ouro como materiais biocompatíveis visando aplicações em biomedicina”**. 2012. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Mestre em Ciência, Instituto de Química de São Carlos, São Paulo, 2012.
- [4] CHEN, D.-H., HSIEH, C.-H., **Synthesis of nickel nanoparticles in aqueous cationic surfactant solutions**, Journal of Materials Chemistry, v. 12, p. 2412-2415, 2002.
- [5] Charles S W and Popplewell J 1986 **Properties and applications of magnetic liquids** **Hand Book of Magnetic Materials** vol 2, ed K H J Buschow, p 153.
- [6] CHINNASAMY, C. N., JEYADEVAN, B., SHINODA, K., TOHJI, K., NARAYANASAMY, A., SATO, K., HISANO, S., **Synthesis and magnetic properties of facecentered-cubic and hexagonal-close-packed Ni nanoparticles through polyol process**, Journal of Applied Physics, v. 97, p. 10J309, 2005.
- [7] NAGAVENI, K., **Pd-coated Ni nanoparticles by the polyol method: an efficient hydrogenation catalyst**, Journal of Materials Chemistry, 12, p. 3147, 2002.
- [8] JUN, Y. W.; SEO, J. W.; CHEON, J. **Nanoscaling laws of magnetisc nanoparticles and their applicabilitis in biomedical scienses**. Accounts of Chemical Research, V. 41, n.2 p. 179-189, 2008.
- [9] COSTA, A. Wanessa. *et al.* **Supercritical CO₂ extraction and transesterification of the residual oil from industrial palm kernel cake with supercritical metanol**, Editora Eselvier 2019. Pg 179-187.
- [10] PINTO, R. H. H. **Extração do óleo de bacaba (Oenocarpus bacaba) com CO₂ supercrítico: Parâmetros de processo, perfil de ácidos graxos e aplicação na síntese de nanopartículas de Fe₃O₄**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2016.
- [11] SANTOS CORRÊA, Bruno. **UTILIZAÇÃO DE ÓLEOS DA AMAZÔNIA EXTRAÍDOS COM CO₂ SUPERCRÍTICO NA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE Fe₃O₄**. 2018. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, 2018.
- [12] Feynman R. **There is plenty of room at the Bottom**. Caltech Engineering and Science. 1960. Disponível em: <http://calteches.library.caltech.edu/1976/>.
- [13] Reinhardt Schuhmann. [Physical Review Letters](#), *Scanning Proble Microscop: From Sublime to Ubiquitos*, v. 100, 2008.
- [14] Imtiyaz Hussain, N. B. Singh, Ajey Singh, Himani Singh & S. C. Singh. **“Green synthesis**

- of nanoparticles and its potential application”** in Green synthesis of nanoparticles and its potential application. *Biotechnology Letters*, V. X, p. 545-561, 2016.
- [15] Hafeli U, Schütt W, Teller J and Zborowski M 1997 **Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers** (New York: Plenum).
- [16] AGUILHON, J., BOISSIÈRE, C., DURUPHTY, O., THOMAZEAU, C., SANCHEZ, C. 2010. **Nickel nanoparticles with controlled morphologies application in selective hydrogenation catalysis**. Pp. 521-524 in E.M. Gaigneaux, M. D. S. H. P. A. J. J. A. M. & Ruiz, P. (eds.). *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier.
- [17] GONG, J. et al. **Structural and magnetic properties of hcp and fcc Ni nanoparticles**. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 457, n. 1-2, p. 6-9, 2008.
- [18] Hafeli U, Schütt W, Teller J and Zborowski M 1997 **Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers** (New York: Plenum).
- [19] HOU, Y, KONDOH, H., OHTA, T., GAO, S., **Size-controlled synthesis of nickel nanoparticles**, *Applied Surface Science*, 241, p. 218-222, 2005.
- [20] Pombo, J., Barroso, M., Ribeiro, D., & Sousa, S. (2021). QUALIDADE FÍSICO-QUÍMICA DOS ÓLEOS BRUTOS DE PALMA E PALMISTE. *Revista Brasileira De Agrotecnologia*, 11(2), 479–484. <https://doi.org/10.18378/REBAGRO.V12I2.8743>.
- [21] Óleos Vegetais de Palma e Palmiste – A Riqueza do Dendzeiro. *In: Pura Chuva. Catálogo de Ingredientes Naturais*. 2019. Disponível em: <https://www.purachuva.com.br/oleos-vegetais-de-palma-e-palmiste-a-riqueza-do-dendzeiro/>. Acesso em 01 de Novembro de 2022.
- [22] BRAZILIO, Marcia; BISTACHIO, Natalia Juliana; PERINA, Vanessa de Cillos Silva; NASCIMENTO, Daniela Defavari do Revisão: O Dendzeiro (*Elaeis guineensis* Jacq.) bioenergia em revista: diálogos, v. 2, n. 1, p.27-45, jan./jun. 2012.
- [23] Wang XW, Zhang L, Ma CL, Song RY, Hou HB, Li DL (2009) **Enrichment and separation of silver from waste solutions by metal ion imprinted membrane**. *Hydrometal* 100:82–86.
- [24] Yuanzhi Chen et al 2007. **“Preparation and magnetic properties of nickel nanoparticles via the thermal decomposition of nickel organometallic precursor in alkylamines”**. *Nanotechnology* V. 18 (2007) 505703, 6 pages.
- [25] CIMEI BORGE, S. T. **Caracterização e estudo de fluido magnético baseado em nitreto de ferro**. 2007. 116 f. Tese de Doutorado em Física) –Universidade de Brasília, Brasília-DF, 2013.
- [26] SILVA, Crystian W. C. **Síntese de nanopartículas de Ni/Ni₃C via decomposição térmica na presença dos pares ligantes oleilamina/ácido oleico e oleilamina/óleo de palmiste: um estudo comparativo através de técnicas de caracterização convencionais e análise local por espectroscopia de correlação angular γ - γ perturbada**. Dissertação de Mestrado em Física – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo, 2023.
- [27] ODULARU, Ayodele. **“Metal Nanoparticles: Thermal Decomposition, Biomedical Applications to Cancer Treatment, and Future Perspectives”**. *Bioinorganic Chemistry and Applications*. Volume 2018, Article ID 9354708, p. 6.

- [28] CALLISTER, William D; RETHWISCK, David G. **Ciência e Engenharia de Materiais**. 9ª edição.
- [29] Graham Templeton. **What is silicon, and why are computer chips made from it?**. Extreme Tech. 2015. Disponível em <<https://www.extremetech.com/extreme/208501-what-is-silicon-and-why-are-computer-chips-made-from-it>> Acesso em: 22 Jun. de 2015.
- [30] LAWRENCE H. Van Vlack. *Elements of Materials Science*, 1964.
- [31] ASHCROFT, W. Neil. Mermin, M. David. **Solid State Physics**. Estados Unidos: Harcourt inc, 1076. 848 p.
- [32] **Estruturas Cristalinas**. Disponível em <https://sites.ifi.unicamp.br/brum/files/2014/01/F888_JAB_1s2010_P2_cap2.pdf>.
- [33] Kittel, Charles (1978). *Introdução à Física do Estado Sólido* 5 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois. p. 12-14.
- [34] Glasser, O.; *William Conrad. Roentgen and the Early Story of the Roentgen Rays*, Charles C. Thomas: Springfield, 1934.
- [35] **A Descoberta Do Raio-X: O Primeiro Comunicado De Rontgen**. Disponível em <http://www.sbfisica.org.br/rbef/pdf/v20_373.pdf>.
- [36] **Difração de Raio-X**. Disponível em <https://www.ifsc.usp.br/~lavfis/images/BDapostilas/ApRaios-X/Manual_RX_v2.pdf>.
- [37] **Raio-x: Fascinação, medo e ciência**. Disponível em <<https://www.scielo.br/j/qn/a/xtjYm7RZvYjTyGf5zJJgCQ/?lang=pt#>>.
- [38] **Ampola de Croocks**, Info Escola. Disponível <<https://www.infoescola.com/fisica/ampola-de-crookes/>>.
- [39] **Análise Microestrutural usando a Difração de Raio-X e o Método de Rietveld**. Disponível em <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/5624668/mod_resource/content/1/Aula_Rietveld.pdf>.
- [40] R.A. Young, “The Rietveld Method”, Oxford: University Press (1993).
- [41] PADILHA, F. Angêlo. **Microscopia Eletrônica de Transmissão**. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de materiais da ESPUSP (UENF), 2006.
- [42] LIMA, P. Nicole, **Validação do método de Análise por Ativação com Nêutrons para a Determinação de Urânio em Amostras Ambientais**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada a Universidade de São Paulp, IPEN. 2018.