Universidade Federal do Maranhão

Coordenador: Prof. Dr. Thiago Targino Gurgel

Título do Projeto: Síntese e Caracterização Estrutural dos Nanocompósitos XCr_2O_4 ($\text{X} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}$ e Zn) pelos métodos de coprecipitação e sol-gel modificado.

São Bernardo, MA, 2019

Objetivos

1.1 Gerais

O objetivo deste trabalho é produzir o sistema XCr_2O_4 ($\text{X} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}$ e Zn); pelos métodos de coprecipitação e sol-gel modificado, a partir de precursores de alta pureza (Nitratos), mantendo mesma forma geométrica e tamanho de partículas. Após os tratamentos térmicos, as propriedades estruturais e morfológicas serão caracterizadas por diversas técnicas, tais como difração de raios X, imagens em microscópio eletrônico de varredura. Além da obtenção e análise dos dados experimentais, o objetivo do trabalho é estudar futuramente a influência das interações entre as partículas nas propriedades magnéticas do sistema.

1.2 Específicos

- Obter um sistema de NP de o sistema espinelio de XCr_2O_4 ($\text{X} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}$ e Zn); e com geometria bem definida;
- Obter amostras com diferentes concentrações de dopantes, XCr_2O_4 ($\text{X} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}$ e Zn); mantendo-se a forma geométrica e o tamanho das NP. O objetivo aqui é variar a distância média entre partículas e, conseqüentemente, favorecer a interação do tipo dipolar entre as NP;
- Analisar as alterações ocorridas nas propriedades magnéticas gerais ao ser variada a concentração de dopante, ou seja, de um sistema de NP não-interagentes para um sistema com presença de interações (interação dipolar);.

2.1 Justificativas para seu Desenvolvimento

Muitos dos grandes avanços tecnológicos da nossa era que incluem o desenvolvimento dos aparelhos de DVD e blu-ray telas de cristal líquido, equipamentos hospitalares de ressonância magnética nuclear, nasceram das investigações em nível de pesquisa básica da Física da Matéria Condensada. Por seu vasto alcance é considerada a mais ampla das sub-áreas da Física e promete continuar expandindo os limites da tecnologia nos anos que virão.

O desenvolvimento de novos materiais na escala nanométrica na última década tem atraído considerável atenção, pois tais materiais propiciam novas propriedades físicas e químicas, propriedades estas que podem ser empregadas em nanotecnologias [1]. A maior dificuldade na síntese de nanopartículas é o controle de tamanho na escala nanométrica. Desta forma, a pesquisa de rotas de síntese que sejam fáceis e flexíveis para produzir nanopartículas com tamanho desejado, com estreita distribuição de tamanho e sem agregação é muito importante para o uso desses materiais em aplicações tecnológicas. Os compostos deste trabalho foram preparados pelo método de coprecipitação, que é uma técnica de síntese que apresenta grande parte das qualidades necessárias na produção de nanopartículas citadas anteriormente.

Óxidos com a estrutura espinelha são alguns dos compostos mais estudados na ciência do estado sólido devido à vasta gama de aplicações tais como: sensores de umidade, pigmentos cerâmicos especiais, filtros de micro-ondas, aditivos de cimento Portland, entre outras aplicações. A estrutura dos óxidos espinelios é responsável pela grande variedade de propriedades interessantes [2-4]. Dentre estas destaca-se o ferromagnetismo, ferrimagnetismo, antiferromagnetismo, efeitos de frustração e transições Jahn-Teller [5, 6].

3. Metodologias

3.1 Síntese

Os materiais magnéticos com dimensões de alguns nanômetros têm sido produzidos primariamente por três métodos: deposição química por vapor, atrito mecânico e rotas químicas através de soluções. As rotas de soluções químicas freqüentemente fornecem os melhores métodos para a produção de nanopartículas devido ao aumento da homogeneidade a nível molecular na formação do material e, em muitos casos, resultam em produções de baixo custo. Além disso, essas rotas também permitem o controle de tamanho, distribuição de tamanhos de partículas e morfologia.

As amostras policristalinas de XCr_2O_4 ($X = Co, Cu, Ni$ e Zn); serão produzidas pelo método do sol-gel modificado e pelo método de coprecipitação. Ambas as rotas de síntese permitem obter os compostos a temperaturas de calcinação mais baixas e também gera tamanhos de partículas menores.

3.1.1 Técnica sol-gel modificado:

Inicialmente, dissolveremos o ácido cítrico anidro ($C_6H_8O_7$, 99,5%) em etanol (CH_3CH_2OH) à temperatura de 50 °C para obter-se o citrato metálico, e posteriormente será resfriado até à temperatura ambiente. A seguir, adicionaremos os nitratos, fazendo a solução de $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $S(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ e $X(NO_3)_2 \cdot YH_2O$ (solução A), onde X representa o elemento principal das cromitas objetivadas ($X = Mn$ e Cu), em seguida já diluído e dissolvido em etanol, os quais serão mantidos durante duas horas à temperatura de 80 °C. a solução decorrente desse processo, resultará em uma resina polimerizada com a adição de etilenoglicol ($C_2H_6O_2$, 99 %). Essa resina será mantida sob aquecimento, com o objetivo de aumentar a viscosidade da solução. Todo o processo descrito acima será realizado sob agitação magnética. Por meio de um pré-tratamento térmico promove-se uma pré-pirólise do material orgânico. Assim, essa resina será tratada termicamente ao ar a 300 °C por 2 h, desagregada em um moinho de bolas, peneirada (ABNT 200) e, então, os pós todo o processo, será calcinados a 500 °C por 2 h sob fluxo de N_2 . A amostra resultante consiste de um pó fino e com cores variadas.

3.1.2 Técnica Coprecipitação:

Na literatura, o termo coprecipitação é utilizado para designar o método de preparação de pós precursores, no qual a solução contendo a mistura de cátions é condicionada para que estes precipitem juntos. Portanto, o método de coprecipitação, é o da precipitação simultânea [24]. Para este método, acredita-se que inicialmente ocorra a formação de hidróxidos ou oxihidróxidos dos metais, onde esta fase seria formada de partículas coloidais sólidas pela coprecipitação dos cátions metálicos no meio alcalino.

O processo de coprecipitação homogênea à temperatura ambiente resulta na formação de sólidos, cristalinos ou amorfos, nos quais as propriedades químicas e magnéticas dependem das condições do processo no qual foram formados. Para garantir uma boa reprodutibilidade e bom desempenho do produto final, o controle cuidadoso de algumas variáveis é muito importante. As variáveis que devem ser controladas com maior cuidado são: pH final da solução de precipitação, tipo de ânion, ordem de adição dos reagentes, concentração dos metais, razão molar dos metais, temperaturas de precipitação e calcinação, velocidade de agitação, e outras. Estas variáveis afetam de forma significativa a natureza, a homogeneidade, o tamanho, o comportamento magnético e a energia da superfície das partículas resultantes.

Este método consiste em dois processos: a nucleação (formação de centros de cristalização) e o crescimento subsequente das partículas. As taxas relativas destes dois processos determinam o tamanho e a polidispersão das partículas obtidas. O controle do tamanho das partículas é estabelecido na etapa de coprecipitação. Desta forma, para que os resultados sejam reprodutíveis é importante que as condições experimentais já citadas acima sejam fixadas. Sabe-se que quanto maior a velocidade de agitação da solução, menor é o diâmetro médio das partículas, este comportamento indica que o mecanismo de crescimento das partículas em função da velocidade de agitação por reação de condensação química é dominante, sobretudo, pela difusão de nanopartículas através do meio.

3.2 Difratomia de Raios-X

Para esta análise usaremos o software comercial JADE e nos casos necessários refinamento Rietveld. As propriedades estruturais das partículas magnéticas serão caracterizadas por difração de raios X (DRX) em um difratômetro da Rigaku modelo D_{max}-2500. As amostras representativas serão analisadas na escala de da escala 10°

$< 2\theta < 90^\circ$ usando a radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), em passos de 0.02° , e com o tempo de contagem de 1 segundo por a etapa. A análise da estrutura cristalina das amostras policristalinas produzidas emprega a técnica de difração de raios X. Faremos uma estimativa das fases existentes ou formadas para cada concentração x.

3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica microestrutural muito útil hoje em dia, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, mais particularmente engenharias, ciências de materiais, geociências e ciências biológicas, dentre outras áreas,

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV / SEM – *Scanning Electron Microscopy*) baseia-se no fenômeno de interação entre um feixe de elétrons e a amostra a ser analisada.

Com a MEV, é possível a obtenção de imagens mais detalhada das partículas, com aumentos de até 9×10^5 vezes, em aparência tridimensional. A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons de alta energia na amostra, onde, ocorre uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector. A imagem obtida a partir dos elétrons secundários provém de interações inelásticas, que compreende diferentes interações em que há perda da energia cinética dos elétrons para os átomos da amostra. Este tipo de imagem foi escolhida neste trabalho, por fornecer imagens de melhor resolução, com grande profundidade de campo, impressão tridimensional e de fácil interpretação.

3.4 Magnetização e Susceptibilidade Magnética

As medidas de magnetização dc e as curvas de susceptibilidade magnética serão tomados num equipamento de medidas múltiplas PPMS-9 adquirido recentemente na NPGFI-UERN em 2013.

As medidas da magnetização *dc* em função da temperatura serão feitas em dois procedimentos no magnetômetro comercial MPMS com detecção Squid:

- Modo ZFC (Zero Field Cooled), o qual consiste em resfriar a amostra até 2 K na ausência de campo magnético. Após este procedimento, um campo DC desejado é

aplicado e mede-se a magnetização do material elevando-se a temperatura até 400 K.

- Modo FC (Field Cooled) consiste em submeter o material a um campo DC desejado em temperatura alta (300 K) decrescendo-a até 2K. Após este procedimento, o campo DC permanece e mede-se a magnetização do material elevando-se a temperatura até 300 K. Para este processo foram obtidas curvas de magnetização em função da temperatura para diferentes campos magnéticos aplicados com a finalidade de realizar as análises da susceptibilidade magnética, sendo esta obtida através da razão entre os valores de magnetização e o campo magnético aplicado.

4. Resultados esperados e impactos pelo projeto

Trabalhos apresentados em congressos regionais e nacionais.

Monografia de Graduação.

Projetos de iniciação científica.

Artigos científicos.

2 trabalhos apresentados em congressos nacionais ou encontros internacionais

1 monografia de Graduação.

1 projetos de iniciação científica

2 artigos científicos submetidos

Com a formação de recursos humanos nesta área, o Estado passa a ter influência e impacto no contexto nacional, de forma a atrair contatos e colaboradores na mesma. Isto trará mais subsídios para formação de pessoal, tais como bolsas de pesquisa e pós-graduação. As publicações obtidas surtiram o mesmo efeito acima, além da valorização e reconhecimento do Estado do Maranhão pela comunidade científica como presente no setor científico-tecnológico. Isto levará a participações em eventos de projeção nacional e internacional.

5. ORÇAMENTO DETALHADO

Projeto sem Agência de Fomento.

Infra-estrutura:

Estes equipamentos são utilização em nosso grupo de pesquisa para preparação de amostras policristalinas e monocristalinas.

- 1) Forno indutivo tipo mufla com temperatura máxima de 1000 oC da Universidade Federal do Ceará, através de parcerias.
- 2) Agitador magnético, Capela, Estufa, Balanças de Precisão e Vidrarias, pertencentes ao Laboratório de Química de nosso Campus.
- 3) Centrífuga pertencentes ao Laboratório de Biologia de nosso Campus.
- 4) Reagentes, óxidos de terras raras e metais de transição (Laboratório de Química).
- 5) Nitratos e cloretos (Laboratório de Química).

Tal infra-estrutura certamente contribuirão de forma inestimável para a manutenção deste processo de expansão de pesquisa do grupo de magnetismo da UFMA – Campus São Bernardo.

6. Cronograma

Duração 14 meses.

Atividade	2019			2020											
	Out	Nov	Dez	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	■	■	■												
SÍNTESE/ PREPARAÇÃO			■	■	■	■	■								
CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL						■	■	■	■	■	■				
MEDIDAS MAGNÉTICAS									■	■	■	■	■		
RELATÓRIOS DO PROJETO											■	■	■	■	
REDAÇÃO DE ARTIGOS											■	■	■	■	■

7. Equipe

CPF	Nome	Categoria	CH Dedicada	Tipo de Participação
067.686.723-55	ANDRE DA SILVA PORTELA	DISCENTE	0	COLABORADOR(A)
617.991.603-94	FRANCISCO DAS CHAGAS CRISPIM RAMOS JUNIOR	DISCENTE	0	COLABORADOR(A)
615.205.343-96	MARCELO CANDEIRA COSTA	DISCENTE	0	COLABORADOR(A)
073.861.434-35	THIAGO TARGINO GURGEL	DOCENTE	4	COORDENADOR(A)

8. Referências Bibliográficas

- [1] Tishin A M and Spichkin Y I (2003) *The Magnetocaloric Effect and its Applications* (Bristol: Institute of Physics Publishing).
- [2] Pecharsky V K, Gschneidner K A and Tsokol A O (2005) *Rep. Prog. Phys.* 68 1479
- [3] Bruck E (2005) *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38 R381.
- [4] Phan M H and Yu S C (2007) *J. Magn. Magn. Mater.* 308 325.
- [5] Pecharsky V K and Gschneidner K A (1997) *Phys. Rev. Lett.* 78 4494.
- [6] Tegus Q, Bruck E, Buschow K H and de Boer F R (2002) *Nature* 415 150.
- [7] Hu F X, Shen B G, Sun J R and Wu G H (2001) *Phys. Rev. B* 64 132412.
- [8] Wada H and Tanabe Y (2001) *Appl. Phys. Lett.* 79 3302.
- [9] Fujieda S, Fujita A and Fukamichi K (2002) *Appl. Phys. Lett.* 81 1276.
- [10] McMichael R D, Shull R D, Swartzendruber L J, Bennett L H and Watson R E (1992) *J. Magn. Magn. Mater.* 111 29.
- [11] Provenzano V, Li J, King T, Canavan E, Shirron P, DiPirro M and Shull R D (2003) *J. Magn. Magn. Mater.* 266 185.
- [12] Srikanth H and Gass J (2005) *Rev. Adv. Mater. Sci.* 10 398.
- [13] Poddar P, Gass J, Rebar D J, Srinath S, Srikanth H, Morrison S A and Carpenter E E (2006) *J. Magn. Magn. Mater.* 307 227.
- [14] Zhang X X, Wei H L, Zhang Z Q and Zhang L (2001) *Phys. Rev. Lett.* 87 157203.
- [15] Poddar P, Srinath S, Gass J, Prasad B L V and Srikanth H (2007) *J. Phys. Chem. C* 111 14060.
- [16] Gass J, Srikanth H, Kislov N, Srinivasan S S and Emirov Y (2008) *J. Appl. Phys.* 103 07B309.
- [17] Yamamoto T A, Tanaka M, Nakayama T, Nishimaki K, Nakagawa T, Katsura M and Nihara K, (2000) *Japan. J. Appl. Phys.* 39 4761.
- [18] Kinoshita T, Seino S, Maruyama H, Otome Y, Okitsu K, Nakayama T, Niihara K, Nakagawa T and Yamamoto T A, (2004) *J. Alloys Compounds* 365 281.
- [19] Ma S, Li W F, Li D, Xiong D K, Sun N K, Geng D Y, Liu W and Zhang Z D, (2007) *Phys. Rev. B* 76 144404.
- [20] Franco V, Pirota K R, Prida V M, Neto A M J C, Conde A, Knobel M, Hernando B and Vazquez M (2008) *Phys. Rev. B* 77 104434.
- [21] Geller S., Gilleo M.A. (1957) *J. Phys. Chem. Solids* 3 30.
- [22] Pauthenet R, (1958) *Ann. Phys.* 3 424–462.
- [23] Pauthenet R, (1959) *J. Appl. Phys.* 30 290S–292S.
- [24] Pauthenet R, J. (1959) *Phys. Radium* 20 388.
- [25] Aleonard, (1960) *J. Phys. Chem. Solids* 15 167.
- [26] Parida S.C. et al. (2008) *J. Solid State Chem.* 181 101–121.