

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

LUCIANO DE PELEGRINI LOPES

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE NANOPARTÍCULAS DOS
COMPÓSITOS [ZnO-NiO] UTILIZANDO MÉTODOS DE ANÁLISE DE PERFIL DE
LINHA NA DIFRAÇÃO DE RAIOS X**

**Bagé
2022**

LUCIANO DE PELEGRINI LOPES

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE NANOPARTÍCULAS DOS
COMPÓSITOS [ZnO-NiO] UTILIZANDO MÉTODOS DE ANÁLISE DE PERFIL DE
LINHA NA DIFRAÇÃO DE RAIOS X**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Wladimir Hernandez Flores

**Bagé
2022**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais) .

L937c Lopes, Luciano de Pelegrini

Caracterização estrutural de nanopartículas dos compósitos [ZnO-NiO] utilizando métodos de análise de perfil de linha na difração de raios X / Luciano de Pelegrini Lopes.

126 p.

Dissertação(Mestrado)-- Universidade Federal do Pampa,
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, 2022.

"Orientação: Wladimir Hernandez Flores".

1. Análise de perfil de linha. 2. Compósitos [ZnO-NiO]. 3. Difração de raios X. 4. Método sol-gel proteico. I. Título.

LUCIANO DE PELEGRINI LOPES

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE NANOPARTÍCULAS DOS COMPÓSITOS [ZnO-NiO] UTILIZANDO MÉTODOS DE ANÁLISE DE PERFIL DE LINHA NA DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Dissertação defendida e aprovada em 18 de maio de 2022.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Wladimir Hernandez Flores
Orientador
UNIPAMPA

Prof. Dr. André Gündel
UNIPAMPA

Prof. Dr. Lucio Strazzabosco Dorneles
UFSM



Assinado eletronicamente por **WLADIMIR HERNANDEZ FLORES, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 19/05/2022, às 09:46, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **ANDRE GUNDEL, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 19/05/2022, às 10:18, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **Lucio Strazzabosco Dorneles, Usuário Externo**, em 19/05/2022, às 10:22, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0816245** e o código CRC **35F38319**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por essa oportunidade de vida tão valiosa, em um país como o Brasil, onde a sorte na vida praticamente depende do berço em que nasceu.

A meus pais pelo amor e ensinamentos, por me incentivarem a estudar e buscar o conhecimento.

A minha esposa Natali e meu amado filho Martin, que são a minha força motriz.

A universidade pública brasileira, que apesar desse momento político de retrocessos e de ódio ao pensamento, contribui para a transformação social e redução das desigualdades.

Aos docentes deste curso de mestrado, que sempre se disponibilizaram e contribuíram de alguma forma para meu aprendizado.

Em especial ao prof. Dr. Wladimir Hernandez Flores, por aceitar eu ser seu orientando e sempre disposto a ensinar, ajudando-me a trilhar esse desafio da aprendizagem em uma pós-graduação diferente da minha área de formação.

Ao meu colega e amigo Jean Laner, que me incentivou a cursar o programa, sempre prestativo para dúvidas e para os ensaios de apresentação.

Aos professores Prof. Dr. André Gündel e Dr. Lúcio Strazzabosco Dorneles pelo aceite em contribuir para este trabalho de dissertação.

RESUMO

Estudos têm sido realizados envolvendo a produção e caracterização de nanocompósitos de [ZnO-NiO] gerando materiais multifuncionais com aplicação em vários campos, tais como biomedicina, células solares e dispositivos optoeletrônicos. Baseado nesse cenário, o objetivo deste trabalho foi investigar a evolução estrutural das nanopartículas dos compósitos [ZnO-NiO], envolvendo a difração de raios X através da análise de perfil de linha (APL) para determinar os parâmetros estruturais de tamanhos de domínios cristalinos e microdeformações. Sistemas puros de ZnO e NiO foram preparados pelo método sol-gel proteico utilizando o nitrato e cloreto como fontes do NiO, respectivamente. Os compósitos [ZnO-NiO] foram produzidos em quatro sistemas utilizando as duas fontes de NiO nas concentrações de 1% e 10%, onde todos os sistemas foram preparados na temperatura fixa de 550°C nos tempos de 2, 3, 4, 5 e 6h. A APL obteve os parâmetros estruturais dos sistemas através da aplicação dos métodos de Scherrer, Scherrer modificado e Williamson-Hall, onde também demonstrou a importância da correção instrumental das medidas de difração. A evolução dos tamanhos de domínios cristalinos em função desses tempos de tratamento térmico apresentou padrões semelhantes, sendo a fonte precursora do NiO o parâmetro mais relevante nas dimensões dos tamanhos de domínios cristalinos. Os resultados indicaram a presença de deformação homogênea em função do deslocamento dos picos nestes compósitos. Os sistemas [ZnO-NiO-nitrato] apresentaram resultados de tamanhos de domínios cristalinos e microdeformações coerentes entre os métodos, ao contrário dos compósitos [ZnO-NiO-cloreto], em que a divergência foi motivada pelo limite de validade dos métodos.

Palavras-Chave: Análise de perfil de linha, Compósitos [ZnO-NiO], Difração de raios X, Método sol-gel proteico.

ABSTRACT

Studies have been carried out involving the production and characterization of [ZnO-NiO] nanoparticles generating multifunctional materials with application in various fields, such as biomedicine, solar cells and optoelectronic devices. Based on this scenario, the objective of this work was to investigate the structural evolution of nanoparticles of the [ZnO-NiO] composites, involving the X-ray diffraction through line profile analysis (APL) to aim determining the structural parameters of crystalline domain sizes and microdeformations. Pure systems of ZnO and NiO were prepared by the protein sol-gel method using nitrate and chloride as sources of NiO, respectively. The [ZnO-NiO] composites were produced in four systems using the two sources of NiO at concentrations of 1% and 10%, where all systems were prepared at a fixed temperature of 550°C in times of 2, 3, 4, 5 and 6 hours. The APL obtained the structural parameters of the systems through the application of Scherrer, modified Scherrer and Williamson-Hall methods, where it also demonstrated the importance of instrumental correction of diffraction measurements. The evolution of the sizes of crystalline domains as a function of these heat treatment times showed similar patterns, with the precursor source of NiO being the most relevant parameter in the dimensions of the sizes of crystalline domains. The results indicated the presence of homogeneous deformation as a function of the displacement of the peaks in these composites. The [ZnO-NiO-nitrate] systems presented results of crystalline domain sizes and microstrain coherent between the methods, unlike the [ZnO-NiO-chloride], in which the divergence was motivated by the validity limit of the methods.

Keywords: Line profile analysis, [ZnO-NiO] composites, X-ray diffraction, Protein sol-gel method.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Difratoograma padrão do ZnO obtido da fonte de raios X de Cu (a). Estrutura cristalina do ZnO hexagonal wurtzita (b).....	15
Figura 2.2 – Difratoograma padrão do NiO obtido da fonte de raios X de Cu (a). Estrutura CCC do NiO (b).	16
Figura 2.3 – Geometria da difração de raios X no plano cristalográfico.....	17
Figura 2.4 – Esquema da Geometria Bragg-Brentano.....	19
Figura 2.5 – Simulação da intensidade difratada por um cristal para diferentes tamanhos de arestas N.	20
Figura 2.6 – Efeito das microdeformações na largura do pico de difração.	21
Figura 2.7 – Função Gaussiana e Lorentziana fornecendo uma função Voigt.....	22
Figura 2.8 – Remoção de Ruído de Fundo (Background).....	24
Figura 2.9 – Suavização (Smoothing) aplicada no perfil de difração do ZnO.....	25
Figura 2.10 – Remoção do dubleto K_alfa2 aplicada na amostra de ZnO nos ângulos de 60° e 75°.....	26
Figura 2.11 – Alargamento do perfil de difração derivado de defeitos cristalinos (a). Perfil de difração ideal (b).	27
Figura 2.12 – Gráfico obtido do método de Scherrer para amostras de NPs de ZnO calcinadas em 650° e 750°.....	29
Figura 2.13 – Gráfico obtido pelo método de Scherrer Modificado.	30
Figura 2.14 - Gráfico de W-H aplicada em uma amostra de ZnO.....	31
Figura 3.1 – Fluxograma de preparação dos sistemas [ZnO-NiO].....	34
Figura 3.2 – Material obtido durante as etapas de preparação de NPs.....	35
Figura 3.3 – Representação esquemática da difração de raios X. (a) difratômetro de raios X Rigaku; (b) Amostra do sistema a ser medido; (c) Comparação no banco de dados de padrões para auxiliar na identificação do material analisado.....	35
Figura 3.4 – Interface dos programas: (a) PDXL (@Rigaku) e (b) XPA. As abas da interface são para carregar os arquivos dos difratogramas da amostra e do material padrão. Os botões são para aplicação da correção instrumental.	36
Figura 4.1 – Representação esquemática para aplicação da APL.	37
Figura 4.2 – Difratoogramas normalizados das amostras do sistema ZnO calcinadas a 550°C nos diferentes tempos. O encarte detalha os três picos mais intensos do ZnO. Os difratogramas foram deslocados verticalmente para melhor visualização.....	38

Figura 4.3 – Etapa de remoção da radiação de fundo no sistema ZnO da amostra de 6h para a reflexão (112), sendo (a) para o pico sem tratamento e (b) após a remoção do background.	39
Figura 4.4 – (a) Perfil de difração (112) do ZnO de 6h somente com a correção de background. (b) Perfil de difração após a correção de $K_{\alpha 2}$	40
Figura 4.5 - (a) Perfil de difração (112) do ZnO de 6h com a correção de background e $K_{\alpha 2}$. (b) Perfil de difração após aplicar a suavização.	40
Figura 4.6 – (a) Correção a correção de Lorentz-Polarização na amostra de ZnO de 6h. (b) Reflexão (112) normalizada.	41
Figura 4.7 – (a) Tamanhos de domínios cristalinos obtidos pelo método de Scherrer. (b) Resultados obtidos pelo método de Scherrer Modificado.	42
Figura 4.8 – Evolução dos tamanhos de domínios cristalinos do ZnO obtidos pelo método de Williamsom-Hall.	44
Figura 4.9 – Microdeformação obtida pelo método de W-H no sistema ZnO de acordo com os tempos de tratamento térmico a 550 °C.	45
Figura 4.10 – Difratomogramas normalizados das NPs de NiO calcinadas a 550°C nos diferentes tempos: (a) [NiO-nitrato] e (b) [NiO-cloreto]. O encarte detalha os dois picos mais intensos. Os difratogramas foram deslocados verticalmente para melhor visualização.	46
Figura 4.11 – Gráfico representando os tamanhos de domínios cristalinos e função do tempo de tratamento térmico obtidos pelo método de Scherrer aplicado nos sistemas [NiO-nitrato] e [NiO-cloreto].	48
Figura 4.12 – Gráfico representando os tamanhos de domínios cristalinos e função do tempo de tratamento térmico obtidos pelo método de Scherrer modificado nos sistemas [NiO-nitrato] e [NiO-cloreto].	49
Figura 4.13 - Gráfico representando os tamanhos de domínios cristalinos em função do tempo de tratamento térmico obtidos pelo método de W-H nos sistemas [NiO-nitrato] e [NiO-cloreto].	50
Figura 4.14 - Microdeformação obtida pelo método W-H nos sistemas [NiO-nitrato] e [NiO-cloreto] conforme os tempos de tratamento térmico a 550 °C.	51
Figura 4.15 – (a) Difratomogramas normalizados dos sistemas [ZnO-NiO-nitrato] calcinadas a 550°C no tempo de 2h para diferentes concentrações. O encarte detalha a sobreposição dos picos do ZnO (103) e NiO (022). (b) Valores das distâncias	

dos planos (101) do ZnO dos sistemas [ZnO-NiO-nitrato] em função dos tempos de tratamento térmico.....	53
Figura 4.16 – (a) Difractogramas normalizados dos sistemas [ZnO-NiO-cloreto] calcinadas a 550°C no tempo de 2h para diferentes concentrações. O encarte detalha a sobreposição dos picos do ZnO (103) e NiO (022). (b) Valores das distâncias dos planos (101) do ZnO dos sistemas [ZnO-NiO-cloreto] em função dos tempos de tratamento térmico.....	55
Figura 4.17 – Gráfico dos tamanhos de domínios cristalinos (D) em função dos tempos de tratamentos aplicando o método de Scherrer nos sistemas [ZnO-NiO].	57
Figura 4.18 - Gráfico dos tamanhos de domínios cristalinos (D) em função dos tempos de tratamentos aplicando o método de Scherrer modificado nos sistemas [ZnO-NiO].....	58
Figura 4.19 - Gráfico dos tamanhos de domínios cristalinos (D) em função dos tempos de tratamentos aplicando o método de Williamson-Hall nos sistemas [ZnO-NiO].	59
Figura 4.20 - Microdeformação obtida pelo método W-H nos sistemas [ZnO-NiO] conforme os tempos de tratamento térmico a 550 °C.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composições dos materiais e reagentes aplicados nos sistemas [ZnO-NiO].33

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APL	Análise de Perfil de Linha
β	<i>integral breadth</i> (largura integrada)
D	Tamanho de domínio cristalino
DRX	Difração de Raios X
FWHM	<i>full width at half maximum</i> (largura a meia altura)
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
NiO	Óxido de Níquel
NPs	Nanopartículas
O	Oxigênio
UFES	Universidade Federal de Santa Maria
UNIPAMPA	Universidade Federal do Pampa
XLPA	X-Ray Profile Analysis
XPA	Cristal Mat
W-H	Williamson e Hall
Zn	Zinco
ZnO	Óxido de Zinco

Sumário

1 INTRODUÇÃO	11
1.1 Objetivo geral.....	12
1.2 Objetivos específicos.....	12
2 CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DE LITERATURA.....	14
2.1 Óxido de Zinco	14
2.2 Óxido de Níquel	15
2.3 Fundamentos da difração de raios X.....	17
2.4 Difração de pó	18
2.5 Geometria Bragg-Brentano	18
2.6 Análise do Perfil de Linha	19
2.7 Remoção da contribuição instrumental.....	21
2.8 Método da Deconvolução de funções	22
2.9 Tratamento Preliminar das Medidas de Difração.....	23
2.9.1 Remoção de Radiação de Fundo (<i>Background</i>)	23
2.9.2 Suavização (<i>Smoothing</i>).....	24
2.9.3 Remoção do dubleto K _{α2}	25
2.9.4 Correção de Lorentz e da Polarização.....	26
2.10 Determinação do tamanho médio dos domínios cristalinos e microdeformação.....	27
2.10.1 Método de Scherrer	27
2.10.2 Método de Scherrer Modificado.....	29
2.10.3 Método de Williamson-Hall.....	30
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
3.1 Preparação das NPs dos sistemas [ZnO-NiO].....	32
3.2 Medidas de difração de raios X (DRX).....	35

3.3 Análise do perfil de linha das medidas de DRX.....	35
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
4.1 Sistema [ZnO-nitrato]	38
4.1.1 Determinação do Tamanho de Domínios Cristalinos e Microdeformação do sistema [ZnO-nitrato].	41
4.2 Sistemas NiO	45
4.2.1 Determinação do Tamanho de Domínios Cristalinos e Microdeformação dos Sistemas NiO.	47
4.3 Sistemas [ZnO-NiO]	52
4.3.1 Determinação do Tamanho de Domínios Cristalinos e Microdeformação dos Sistemas [ZnO-NiO].	56
4.4 Avaliação dos principais resultados dos métodos de APL.....	60
5 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	62
APÊNDICES	67
Apêndice A – Sistema [ZnO]	68
Apêndice B – Sistema [NiO-nitrato]	77
Apêndice C – Sistema [NiO-cloreto]	86
Apêndice D – Sistema [ZnO-NiO1%-nitrato].....	95
Apêndice E – Sistema [ZnO-NiO10%-nitrato]	104
Apêndice F – Sistema [ZnO-NiO1%-cloreto]	113

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o óxido de zinco (ZnO) despertou interesse nos campos de aplicações fotovoltaicas, fotocatalise, supercapacitores e spintrônica. Este semicondutor, dispõe de uma largura de banda de 3,37 eV, possuindo uma condutividade do tipo n devido aos defeitos nativos, nas quais incluem defeitos intersticiais de zinco e vacâncias de oxigênio. No entanto, em aplicações para fotocatalise possui algumas limitações, por exemplo, a ocorrência de fotocorrosão severa durante o processo fotocatalítico dificultando a degradação efetiva de poluentes orgânicos (DEV *et al.*, 2019; DING *et al.*, 2018).

Muitos grupos de pesquisa têm buscado a melhoria das propriedades e eficiência do ZnO inserindo em sua matriz íons de outros materiais metálicos formando assim nanocompósitos com propriedades químicas e físicas únicas. O óxido de níquel (NiO), que devido sua estrutura cristalina e propriedades (semicondutor do tipo p) possui alta compatibilidade de rede com o ZnO, cujo nanocompósitos de [ZnO-NiO] têm apresentado, dependendo da aplicação, desempenhos funcionais superiores se comparados a estes mesmos semicondutores puros (DEV *et al.*, 2019; DING *et al.*, 2018).

Estudos envolvendo a produção e caracterização de nanocompósitos de [ZnO-NiO] tem sido realizado atualmente, pois o ZnO e o NiO são materiais considerados multifuncionais e aplicados, por exemplo, em biomedicina e dispositivos optoeletrônicos. (ANBUSELVAN *et al.*, 2021) realizou a dopagem de NiO (1, 3 e 5%) na matriz de ZnO aplicando o método de co-precipitação para compreender sua influência nas propriedades magnéticas do ZnO, cujo resultados indicam que nanopartículas (NPs) de ZnO dopado com NiO são potenciais candidatos para dispositivos spintrônicos.

O artigo de (DEV *et al.*, 2019) investigou o efeito da concentração do NiO em nanocompósitos de [ZnO-NiO] produzidos pelo método de co-precipitação. Através da técnica de difração de raios X, espectroscopia de Raman e microscopia eletrônica de varredura (MEV), os resultados obtidos para a concentração de 0,10 M de NiO foram relevantes. Ainda podem ser destacados os trabalhos (DING *et al.*, 2018), na qual foi pesquisado a eficiência de fotodegradação de sistemas [ZnO-NiO] produzidos por deposição eletroquímica em substratos de tecido de fibra de carbono e o artigo de (KERLI; ALVER, 2016), onde foi pesquisado os efeitos do [ZnO-NiO] em células solares caracterizando estruturalmente e morfologicamente através das técnicas difração de raios X e MEV respectivamente.

Considerando o contexto apresentado acima, este trabalho de dissertação de mestrado tem o objetivo de investigar a evolução estrutural das NPs em nanocompósitos de [ZnO-NiO], na qual esta evolução é voltada nos tempos de tratamento térmico de 2, 3, 4, 5 e 6h a 550°C e diferentes precursores do NiO nas concentrações de 1% e 10%. Atendendo os requisitos de desenvolvimento limpo e baixo custo, as nanopartículas foram preparadas usando o método sol-gel proteico (NOGUEIRA, 2005).

O estudo das estruturas cristalinas destes sistemas de nanopartículas foi através da difração de raios X (*X-ray Line Profile Analysis - XLPA*, em inglês), na qual é a principal técnica de análise de materiais policristalinos (MITTEMEIJER; WELZEL, 2008b), visando investigar a influência de diferentes condições de preparação usando a análise de perfil de linha vislumbrando novas aplicações, onde todo o trabalho desenvolvido foi realizado nas dependências da Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA) campus Bagé.

Esta dissertação está organizada em 5 (cinco) capítulos divididos em seções secundárias e terciárias numeradas de modo progressivo. O Capítulo 1 apresenta esta introdução juntamente com os objetivos desse trabalho. No Capítulo 2 será abordada a revisão bibliográfica destacando os principais fundamentos para este trabalho. O Capítulo 3 apresenta a parte experimental da pesquisa detalhando os métodos de síntese dos materiais bem como os equipamentos e softwares utilizados. O Capítulo 4 traz os resultados e discussões da aplicação dos métodos de análise de perfil de linha nos compósitos [ZnO-NiO] correlacionando-os aos resultados dos sistemas puros destas nanopartículas. No Capítulo 5 serão apresentadas a conclusão e perspectivas futuras, sendo que ao final desta dissertação são apresentadas as referências bibliográficas que serviram de base para a pesquisa.

1.1 Objetivo geral

Investigar a evolução estrutural na formação das NPs do sistema $[(\text{ZnO})_{1-x}(\text{NiO})_x]$ - $[x = 0; 0,01; 0,10; 1]$, usando dois precursores diferentes para obtenção do NiO.

1.2 Objetivos específicos

Estudar a influência das funções na análise de perfil de linha pelos métodos de Scherrer, Scherrer-Modificado e de Williamson-Hall.

Investigar a influência das correções nos resultados obtidos pelos métodos de Scherrer, Scherrer-Modificado e de Williamson-Hall.

Obter os parâmetros estruturais do sistema $[\text{ZnO}]_{1-x}$ e $[\text{NiO}]_x$ - $[x = 0; 0,01; 0,10; 1]$, em função do tempo de tratamento térmico.

Identificar quais parâmetros tem influência na evolução estrutural do ZnO após o tratamento isotérmico.

2 CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DE LITERATURA

Materiais nanoestruturados, também conhecidos por nanocompósitos, possuem um diferencial de melhorar as propriedades físicas e químicas dos materiais proporcionando um interesse crescente em novas aplicações tecnológicas, tais como a nanobiotecnologia, nanofármacos e a nanoeletrônica (capacidade de armazenamento e processamento de dados dos computadores) (NOGUEIRA, 2005). Portanto, visando compreender e caracterizar os sistemas de nanocompósitos propostos neste trabalho, é necessário um entendimento teórico sobre as técnicas aplicadas que auxiliam na identificação das fases cristalinas e distâncias entre os planos atômicos destes sistemas de nanopartículas.

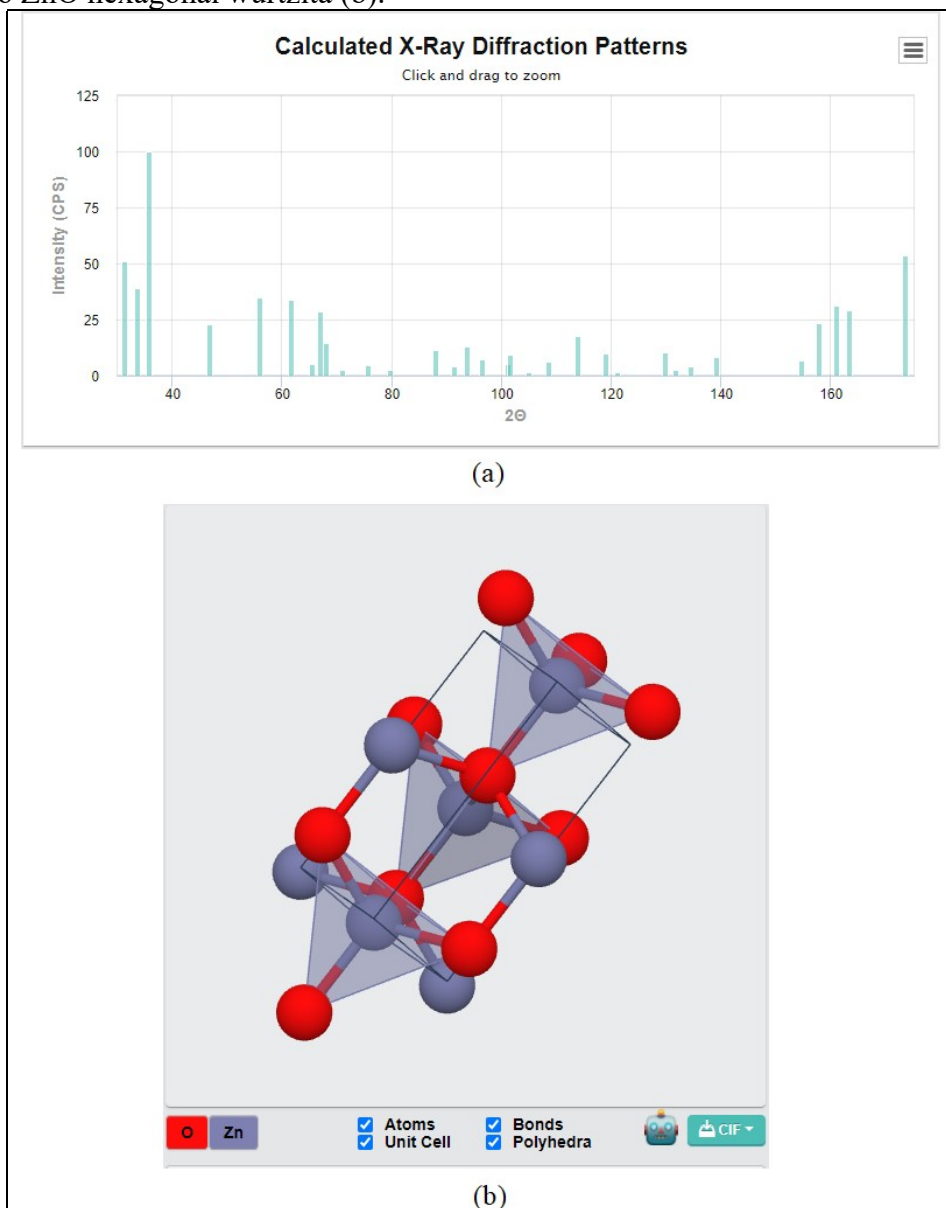
2.1 Óxido de Zinco

O ZnO é considerado um importante semicondutor principalmente para aplicações na área de tecnologia, cerâmicas, materiais luminescentes devido suas propriedades tais como excelente estabilidade química e largura de banda de 3.37eV (ZAK *et al.*, 2011). Este semicondutor intrínseco é do tipo n e obtido em sua forma natural do mineral zincita pertencendo a classe de óxidos transparentes (TCO), com a presença de defeitos intrínsecos, como vacâncias de oxigênio, intersticiais e vacâncias de zinco, os quais afetarão suas propriedades ópticas e comportamento elétrico (ONG; NG; MOHAMMAD, 2018). Quando extraído, caracteriza-se como pó de coloração branca, amorfo com densidade de 5,6 gcm⁻³ com uma molécula covalente exibindo hibridização sp³ e se decompõe a temperaturas superiores a 2070 K (DIAS; PAES JÚNIOR, 2006; NYE; *et. al.*, 1985; WANG; HERRON, 1987).

Esta nanoestrutura se caracteriza em se cristalizar basicamente em três estruturas: hexagonal wurtzita, cúbica do tipo “rock-salt” e a cúbica do tipo “zinc-blend” sendo que em condições normais de temperatura e pressão a hexagonal tipo wurtzita é considerado o ZnO mais estável (SILVA *et al.*, 2014).

A Figura 2.1(a) mostra o difratograma padrão de raios X obtido da fonte Cu do ZnO hexagonal wurtzita pertencente ao grupo espacial P63mc. A Figura 2.1(b) exhibe a estrutura cristalina do ZnO, na qual está formada por átomos de zinco (Zn⁺²) e oxigênio (O⁻²) cujo tetraedros desta estrutura cristalina se formam com O nos vértices e Zn no centro ou vice-versa (PERSSON, 2019).

Figura 2.1 – Difratoograma padrão do ZnO obtido da fonte de raios X de Cu (a). Estrutura cristalina do ZnO hexagonal wurtzita (b).



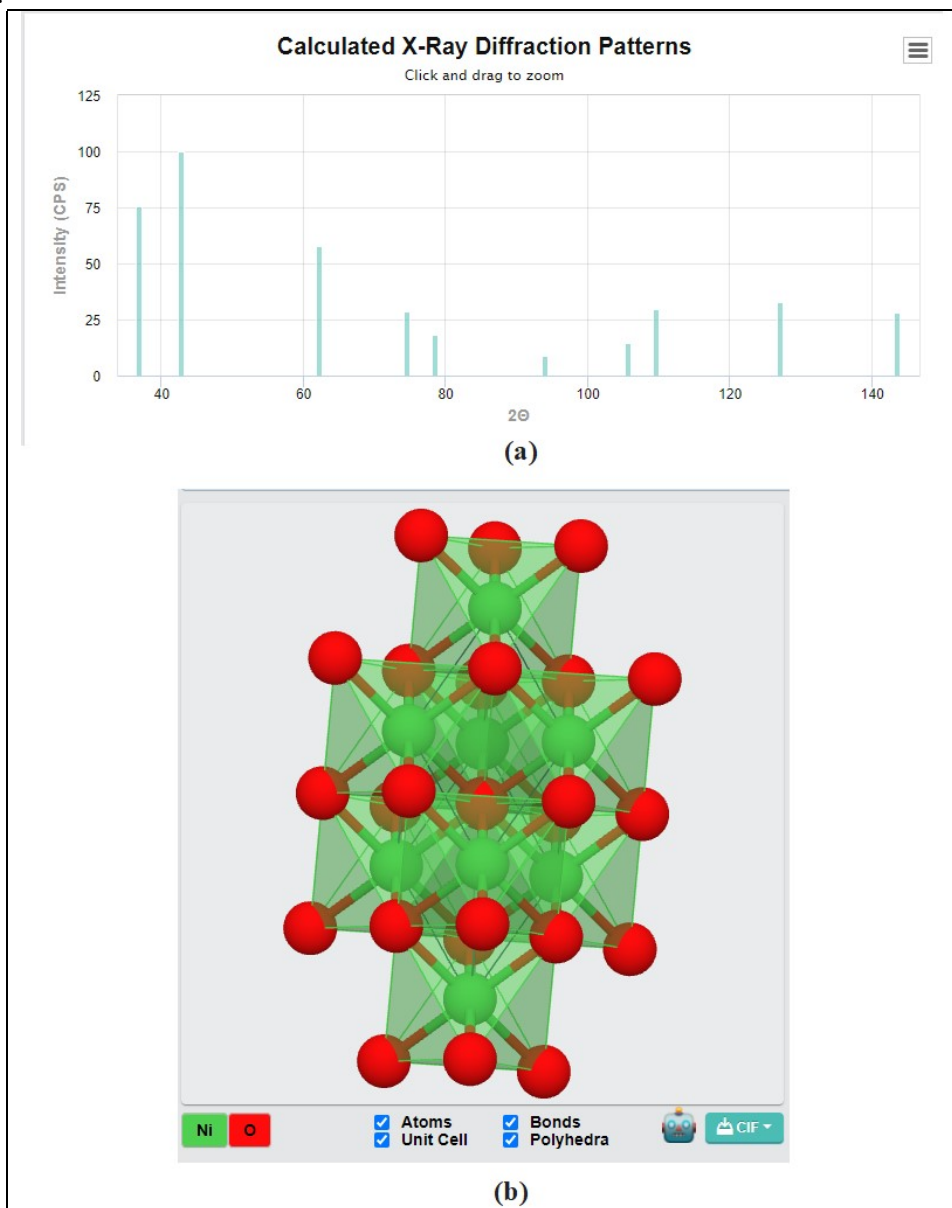
Fonte: Materials Project¹

2.2 Óxido de Níquel

Recentemente, o óxido de níquel (NiO) e outros materiais a base de hidróxido de níquel vem chamando atenção devido à sua importância em diversas aplicações científicas e tecnológicas. Nestas diversas aplicações destacam-se, por exemplo, na fabricação de baterias, sensores amperométricos, eletrocatalise, dispositivos electrocrômicos e supercapacitores (ANDRADE *et al.*, 2018).

¹ <https://materialsproject.org/materials/mp-2133/>

Figura 2.2 – Difratoograma padrão do NiO obtido da fonte de raios X de Cu (a). Estrutura CCC do NiO (b).



Fonte: Materials Project².

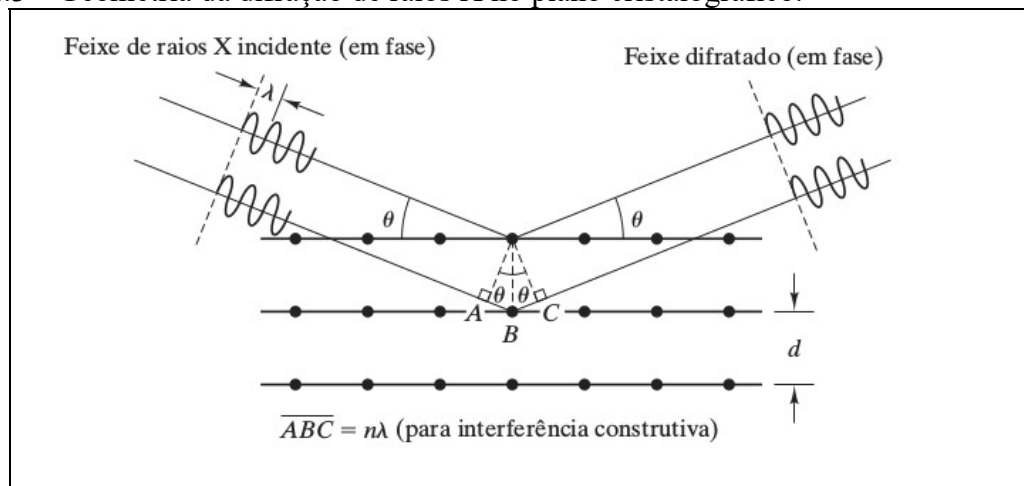
O níquel metálico é um material ferromagnético apresentando a estrutura cúbica de face centrada sendo que este metal em escala de tamanho nanométrica tem atraído atenção devido às aplicações em mídias magnéticas para gravação e como catalisadores em uma série de reações químicas (COUTO, 2006). A Figura 2.2(a) mostra o difratograma padrão do NiO e a estrutura cristalina CCC (Figura 2.2(b)) pertencente ao grupo espacial mp-19009.

² <https://materialsproject.org/materials/mp-19009/>

2.3 Fundamentos da difração de raios X

A pesquisa em difração de raios X desenvolvida por von Laue (1912) permitiu o estudo das estruturas cristalinas e o espaçamento interatômico em diversos materiais através da interferência construtiva entre raios X monocromáticos em uma amostra cristalina. A partir disso, William Bragg e Lawrence Bragg (1913) observaram através de seus experimentos que se um feixe de raios X ou comprimento de onda incidir em determinado átomo isolado, os elétrons serão excitados e espalharão na mesma frequência do feixe incidente emitindo assim raios X em todas as direções. Quando esta radiação, com comprimento de onda da mesma ordem do espaçamento atômico, incidir e espalhar pelos elétrons dos átomos, observamos um processo de interferência construtiva ou destrutiva (PADILHA, 1997).

Figura 2.3 – Geometria da difração de raios X no plano cristalográfico.



Fonte: Shackelford (2008).

A Figura 2.3 mostra um feixe monocromático de raios X incidindo sobre um ângulo θ com um comprimento de onda λ em um conjunto de planos cristalinos d . Neste caso, a interferência construtiva ABC é maior que o feixe difratado pelo primeiro plano de átomos. A interferência construtiva deve ocorrer satisfazendo a Equação 1:

$$AB + BC = n * \lambda = 2d * \text{sen}\theta \quad (1)$$

onde, $n = 1, 2, 3$;

A Equação 1 é conhecida como Lei de Bragg e os ângulos θ nas quais ocorrem a difração são denominados de ângulos de Bragg. Apesar de necessária, a lei de Bragg é insuficiente para a difração, pois define a condição de difração para células unitárias primitivas, a qual pertencem as estruturas cristalinas cúbica e tetragonal simples. Em

estruturas cristalinas com células unitárias não primitivas (possuem átomos em locais adicionais da rede), pode ocorrer difração fora de fase em certos ângulos de Bragg e conseqüentemente parte da difração prevista pela equação não ocorre (SHACKELFORD, 2008).

2.4 Difração de pó

Os métodos de raios X empregados em estudos de materiais monocristalinos e policristalinos basicamente se diferenciam tanto em função da fixação do ângulo de incidência quanto à radiação incidente. Na análise de monocristais (método de Laue), a radiação incidente está contida em todos os comprimentos de onda e o ângulo de incidência é fixo, diferente do que ocorre na análise de materiais policristalinos, também conhecida por método do pó, onde a radiação incidente é monocromática sendo que o ângulo varia durante o ensaio (PADILHA, 1997).

O método de difração de pó foi idealizado inicialmente por Debye e Scherrer em 1916 e por Hull em 1917 cujo maiores avanços ocorreram a partir da década de 70, onde houve grandes progressos no refinamento das estruturas cristalinas aplicando este método (LANGFORD, 1978). A técnica se baseia na medição dos ângulos de Bragg em função da intensidade espalhada pelo material permitindo assim identificar picos com suas respectivas intensidades. A partir da análise dos parâmetros de largura de pico, intensidade e posição é possível observar e caracterizar a microestrutura do material envolvendo principalmente o tamanho do domínio cristalino e a deformação (VITALIJ K. PECHARSKY; PETER Y. ZAVALIJ, 2008).

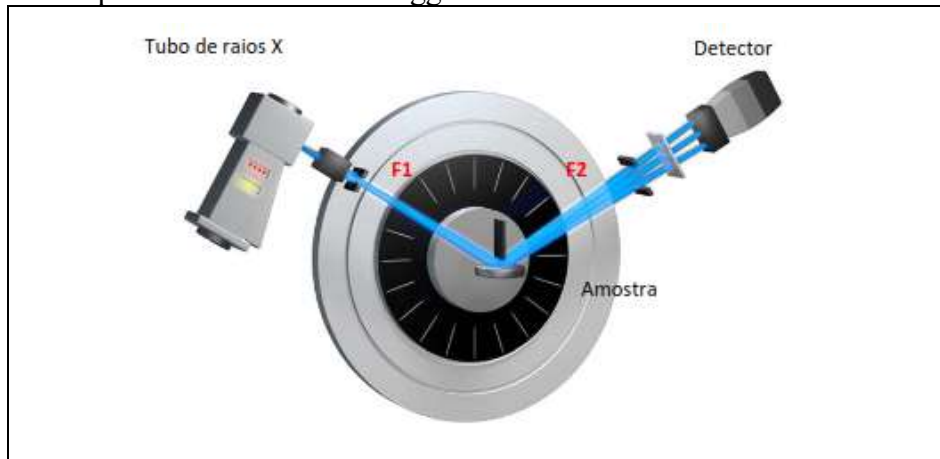
2.5 Geometria Bragg-Brentano

A maioria dos difratômetros de pó usa a geometria de *Bragg-Brentano*, na qual a instrumentação nos difratômetros dos dias de hoje permite um avanço significativo na obtenção de dados de alta qualidade em relação a resolução, intensidade e tempo mínimo de varredura na medida do perfil.

Um difratômetro de raios X que utiliza a geometria *Bragg-Brentano* é composto basicamente de uma fonte de raios X, fendas divergentes e anti-divergentes e uma posição para a amostra (DA SILVA, 2020). Nesta geometria a amostra é mantida em um plano tangente ao círculo de focagem de modo que a radiação seja completamente refletida em

direção ao detector. Portanto, neste arranjo um feixe divergente passa em um sistema de fendas, atinge a amostra e conseqüentemente difratado na direção de um sistema de fendas anti-divergentes chegando enfim ao detector. A Figura 2.4 apresenta a geometria *Bragg-Brentano* aplicada em um equipamento D8 Advance, da Bruker.

Figura 2.4 – Esquema da Geometria Bragg-Brentano.



Fonte: Da Silva (2020).

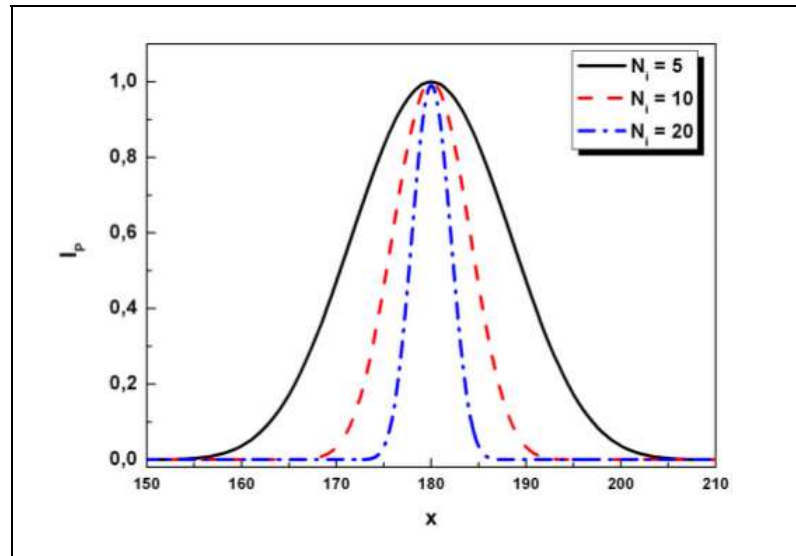
2.6 Análise do Perfil de Linha

Em razão da alta sobreposição dos picos em altos ângulos de difração, a caracterização de materiais até meados da década 60 era baseada na análise qualitativa, isto é, na identificação das fases cristalinas e distâncias entre os planos atômicos (lei de Bragg). Com os avanços do método difração de raios X devido as melhorias dos modelos matemáticos (ajustes de funções) e computacionais, permitiu-se a realização de mais análises quantitativas usando o método do pó, tais como o tamanho dos domínios cristalinos, microdeformação da rede e análise de ocupação de sítios cristalográficos por dopantes adicionados aos materiais (estequiometria) (ANDRADE, 2003).

O feixe de raios X em uma estrutura cristalina, considerando-se um cristal perfeito, deve ser muito estreito. Entretanto, devido a fatores estruturais e defeitos na rede cristalina ocorre um alargamento do perfil de difração. Este alargamento do perfil é objeto de estudo da distribuição de microdeformações e permite estimar o tamanho dos cristalitos (CULLITY; STOCK, 2001). Desse modo, a largura e o formato do perfil de linha são determinados basicamente pelo tamanho médio dos cristalitos e por microdeformações presentes na rede cristalina da amostra associado a contribuição instrumental (DE CARVALHO PINHEIRO, 2011).

A Figura 2.5 exibe uma simulação na intensidade dos picos em um cristal na forma de um paralelepípedo alterando o tamanho das arestas representadas pela letra N. Observa-se que diminuindo o valor de N, mais alargado é o pico, portanto menor é o tamanho do cristalito e vice-versa.

Figura 2.5 – Simulação da intensidade difratada por um cristal para diferentes tamanhos de arestas N.

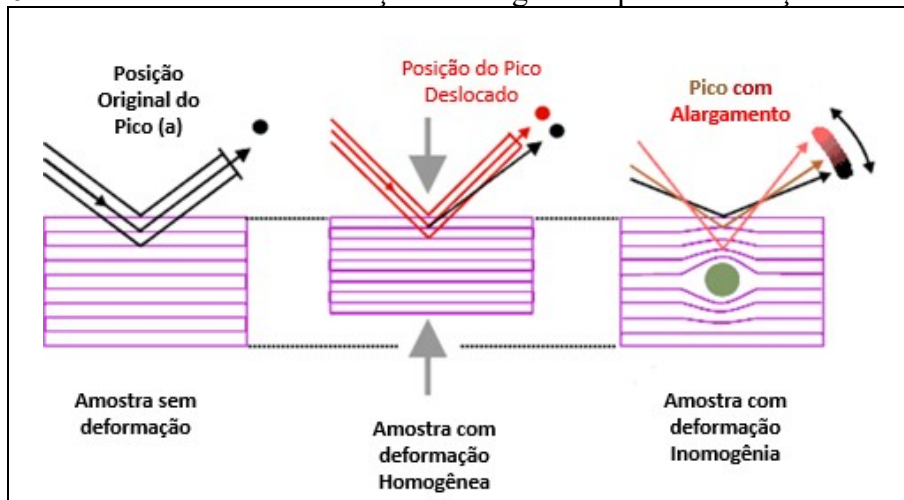


Fonte: Ichikawa (2013).

A principal contribuição do alargamento do pico de difração é determinar o tamanho do domínio cristalino, que é considerado como a menor repetição de uma esfera por células unitárias (BORCHARDT-OTT, 2011), para a deformação são as distâncias interplanares da amostra sendo diferentes em relação a distância original podendo assim haver deformação de tração ou compressão de acordo com o deslocamento dos picos em função dos ângulos de Bragg. Outros fatores como discordâncias, vacâncias e outros defeitos na rede cristalina também contribuem para as microdeformações.

A Figura 2.6 apresenta uma amostra sem efeito de microdeformações (a), uma amostra com deformação homogênea (b) onde há deslocamento do pico para ângulos maiores ou menores indicando deformação por compressão ou tração, respectivamente. Na deformação inhomogênea (c) ocorre o alargamento do pico para ambos os lados, sendo o tipo de deformação mais recorrente nos materiais.

Figura 2.6 – Efeito das microdeformações na largura do pico de difração.



Fonte: Adaptado de Birkbeck College³.

2.7 Remoção da contribuição instrumental

O alargamento dos picos de difração pode ser motivado por dois fatores: de natureza estrutural (tamanho do cristalito e microdeformação da rede) e instrumental nas quais são em relação à própria medida tais como: comprimento de onda aplicado, dimensões das fendas do feixe e dos ângulos de *Bragg*. Deste modo, três funções podem ser relacionadas ao perfil de difração observado: h (medido), f (perfil somente da amostra) e $w * y$ (instrumento) (CULLITY, 1978; FERREIRA *et al.*, 2016).

$$h = [(\omega * \gamma) * f] + background \quad (2)$$

Sendo fatores trigonométricos, comprimentos de onda, deslocamentos e defeitos são tratados como erros provenientes do instrumento conforme Equação 3:

$$g = \omega * \gamma \quad (3)$$

De acordo com a Equação 2, deve-se separar o perfil puro f do perfil medido h . Uma técnica para separar a contribuição instrumental é realizando duas medidas no difratômetro sendo uma com a amostra do material a ser estudado e a outra com um material padrão de modo que este apresente um perfil de difração bem estreito em relação ao da amostra, de forma que o perfil de difração medido seja somente o do equipamento, sendo o perfil medido denominado por h e o perfil padrão de g .

Outros métodos podem ser empregados para a remoção da contribuição instrumental destacando-se o método da deconvolução de funções. Além da remoção da contribuição instrumental, a caracterização de material policristalino através da difração de pó pode incluir

³ Tamanho e tensão cristalina (ucl.ac.uk)

o tratamento preliminar das medidas (remoção do *background*, suavização, ruído e $K_{\alpha 2}$), que serão descritos nas seções subsequentes.

2.8 Método da Deconvolução de funções

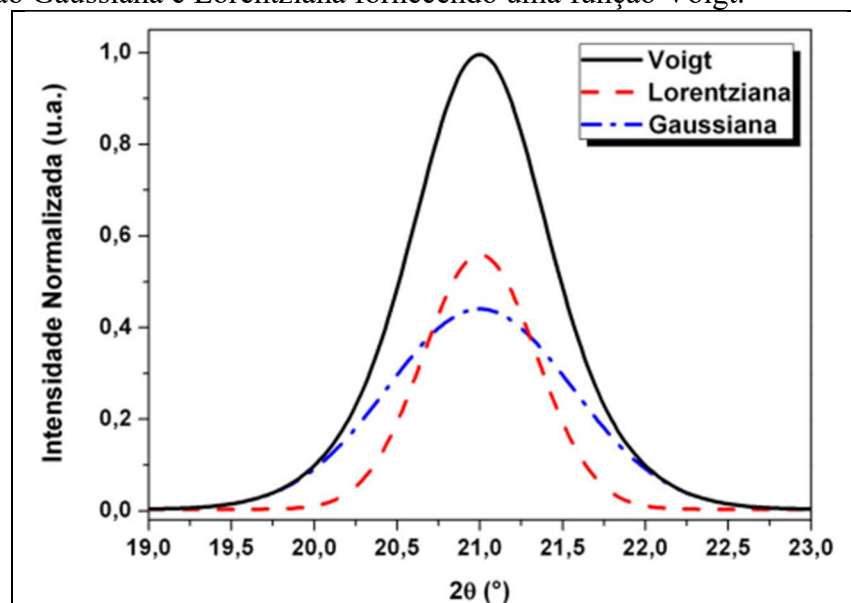
Este processo de correção instrumental desenvolvido por (LANGFORD *et al.*, 1988) se aplica ajustando-se funções nos picos de difração utilizando o método da largura integrada. Inicialmente são usadas as funções Gaussiana e Lorentziana descritas respectivamente:

$$B_f^2 G = B_h^2 G - B_g^2 G \quad (4)$$

$$B_f L = B_h L - B_g L \quad (5)$$

Portanto, através das Equações 4 e 5, a correção instrumental pode ser realizada por uma subtração aproximada dos picos por uma função Lorentziana e por uma subtração dos quadrados das larguras integradas quando os picos foram aproximados por uma função Gaussiana. Levando-se em conta que a função Gaussiana varia em função de $\cos\theta$ para determinar o tamanho de domínio cristalino e que a função Lorentziana varia em função de $\tan\theta$ para determinar a microdeformação da rede. Langford (1978) aprimorou este processo de correção instrumental derivando assim a função Voigt a partir da convolução destas duas funções conforme apresentado na Figura 2.7. A função Voigt estabeleceu conceitos importantes que levam em conta o fator de forma, razão entre a largura a meia altura (FWHM) e a largura integral (β).

Figura 2.7 – Função Gaussiana e Lorentziana fornecendo uma função Voigt.



Fonte: Ichikawa (2013).

2.9 Tratamento Preliminar das Medidas de Difração

Nos próximos subtópicos serão apresentadas as técnicas para a remoção da contribuição instrumental e erros de medidas tais como: Radiação de fundo ou *Background*, Suavização (*Smoothing*), dubleto $K_{\alpha 2}$ e Fator de Lorentz e Polarização.

2.9.1 Remoção de Radiação de Fundo (*Background*)

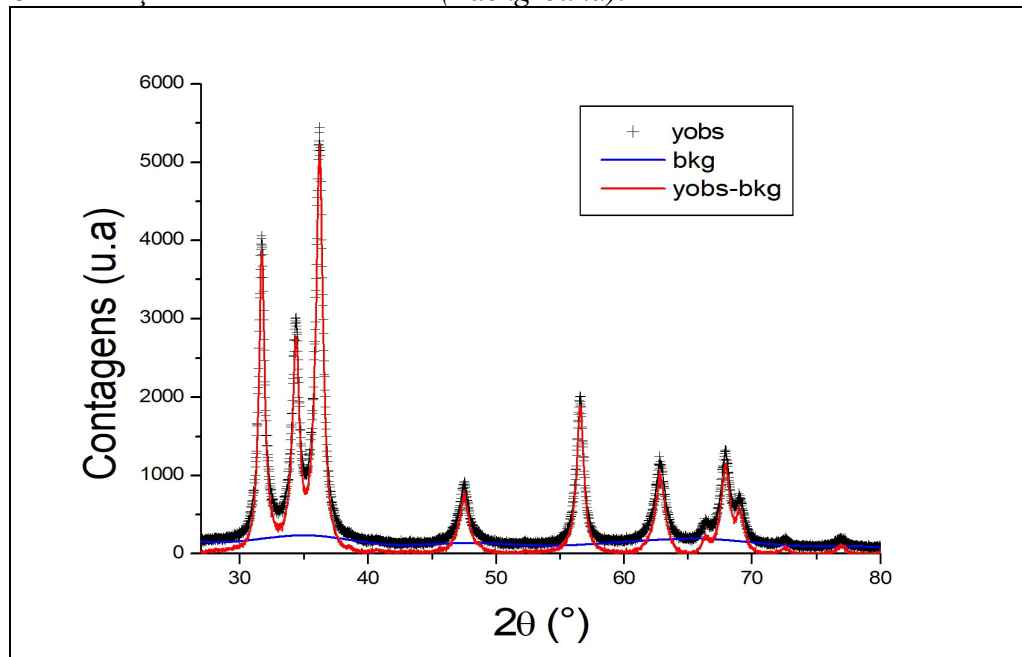
A radiação de fundo é inevitável no método do pó sendo que este se origina do espalhamento inelástico, espalhamento do ar, suporte de amostra, fluorescência de raios X, monocromatização incompleta e ruído do detector. Por este motivo, a medida de *background* deve ser contabilizada e geralmente faz parte do processamento preliminar dos dados adicionando sua contribuição (VITALIJ K. PECHARSKY; PETER Y. ZAVALIJ, 2008).

A remoção de *background* é considerada obrigatória durante o tratamento preliminar dos dados antes de retirar as contribuições de $K_{\alpha 2}$ para uma pesquisa posterior de pico. O *background* deve ser removido porque a separação $K_{\alpha 2}$ é baseada na razão de intensidade fixa de $K_{\alpha 1}$ para $K_{\alpha 2}$ (2:1), além da divisão do ângulo de Bragg devido à diferença nos comprimentos de onda desses dois componentes do espectro de raios X. Nesta razão de intensidade mencionada está incluído o espalhamento elástico em pontos de rede recíproca, mas não o ruído de fundo (VITALIJ K. PECHARSKY; PETER Y. ZAVALIJ, 2008).

Dependendo do tipo de amostra, principalmente quando são amorfas, a remoção da radiação de fundo pode excluir informações dos picos de difração e até o desaparecimento deles. Em alguns casos a remoção de fundo é realizada pelo truncamento das caudas de maneira cuidadosa principalmente para o método de Williamson e Hall (W-H), pois se for superestimado esta radiação, o pico poderá ficar com baixa resolução após a transformada de Fourier (CULLITY, 1978; DE ROOI *et al.*, 2014; LADELL; ZAGOFISKY; PEARLMAN, 1975).

A Figura 2.8 exibe um perfil de difração de pó em uma amostra de ZnO onde o perfil observado extraído do difratômetro está representado na cor preta (yobs). Em vermelho está o perfil calculado pela função pseudo-Voigt, sendo que o fator de *Background* está na cor azul demonstrando neste caso a necessidade de ser removido para uma análise posterior dos picos.

Figura 2.8 – Remoção de Ruído de Fundo (*Background*).



Fonte: Próprio Autor (2022).

2.9.2 Suavização (*Smoothing*)

A suavização é um processo de condicionamento numérico utilizado para suprimir o ruído estatístico produzido pela contagem dos picos durante a medição em θ , pois este efeito está presente em qualquer padrão de difração de pó. Este método de remoção melhora a aparência do padrão de difração de pó podendo também contribuir em outros métodos como a remoção de fundo e de $K_{\alpha 2}$ (VITALIJ K. PECHARSKY; PETER Y. ZAVALIJ, 2008).

Entretanto este condicionamento numérico não melhora a qualidade dos dados e pode contribuir para o alargamento dos picos de *Bragg* gerando perda de resolução podendo resultar no desaparecimento dos picos menos intensos. Ao contrário, aumentar o tempo de experimento melhora o padrão, pois reduz os *spreads* estatísticos (VITALIJ K. PECHARSKY; PETER Y. ZAVALIJ, 2008). O método mais comum para a remoção deste tipo de flutuação estatística é aplicar uma média dos pontos adjacentes, onde N representa quantos pontos a direita e esquerda são selecionados conforme a Equação 6:

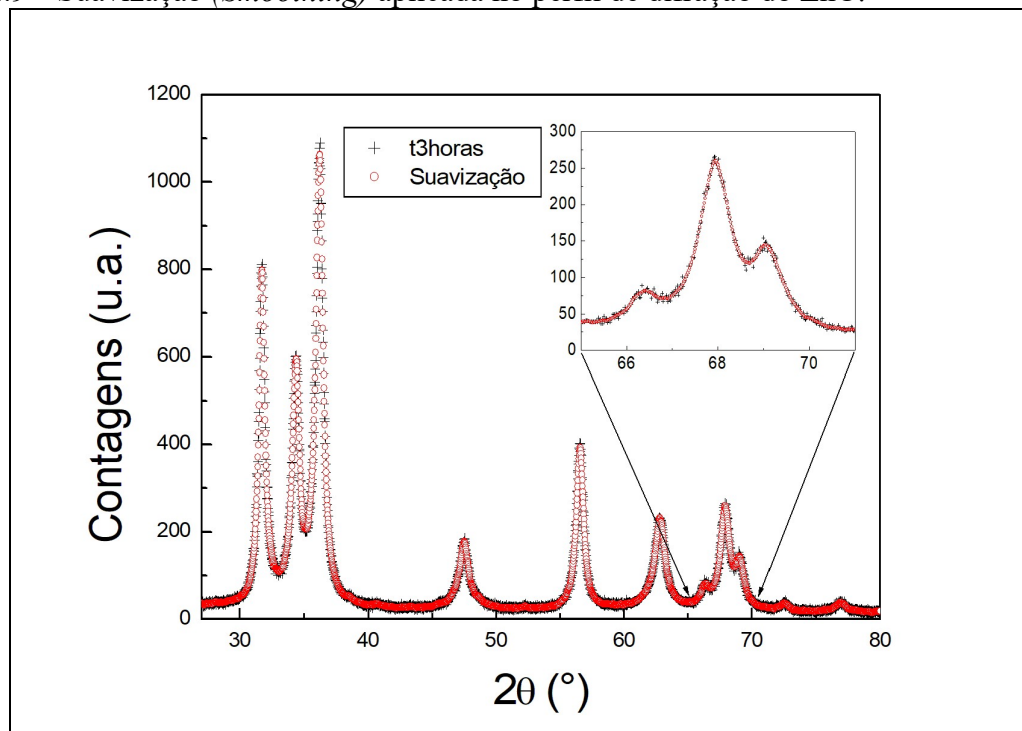
$$Y_s(i) = \frac{1}{2N+1} (\psi(i+N) + \psi(i+N-1) + \dots + \psi(i-N)) . \quad (6)$$

Outro método considerado popular em química analítica é o método de *Savitzky-Golay*, o qual afina a suavização variando a ordem do polinômio local e o número de funções básicas (DE ROOI *et al.*, 2014). A Equação 7 seleciona um número ímpar de números (m) e os valores de normalização do coeficiente (C_i):

$$Y_i = \sum_{i=\frac{-m-2}{2}}^{\frac{m-2}{2}} C_i Y_{j+iy} \quad \frac{m-1}{2} \leq j \leq n - \frac{m-1}{2} \quad . \quad (7)$$

A Figura 2.9 apresenta o perfil de difração do ZnO medido durante três horas na varredura de 2θ , cujo encarte da mesma figura mostra o ruído estatístico entre a contagem nos ângulos de 66° e 70° . A suavização foi realizada via software ajustando os picos (em preto) conforme tratamento representado na cor vermelha suprimindo assim o ruído da medida.

Figura 2.9 – Suavização (*Smoothing*) aplicada no perfil de difração do ZnO.



Fonte: Próprio Autor (2022).

2.9.3 Remoção do dubleto K_alfa2

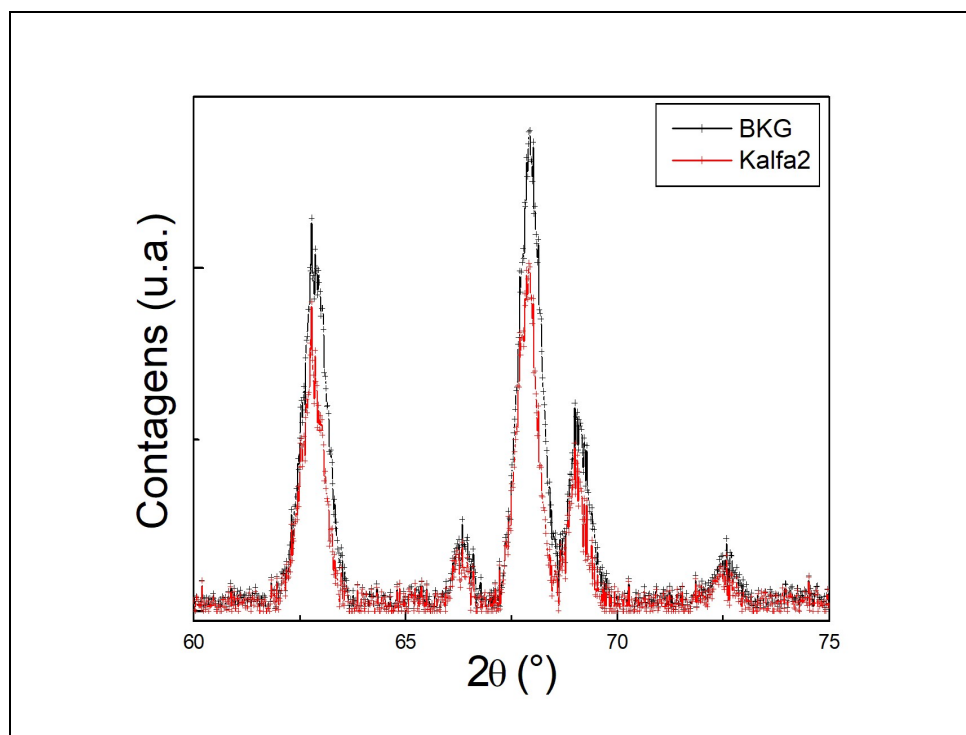
As fontes de raios X possuem comprimentos de ondas duplos, mais conhecidos como componentes K_alfa1 e K_alfa2, nos feixes incidentes e difratados devido estarem localizados em ângulos de *Bragg* ligeiramente diferentes quando comparados ao componente principal K_alfa1. Por este motivo, a resolução é diminuída e aumenta os picos de *Bragg* gerando um efeito adverso na caracterização dos picos de difração de pó (VITALIJ K. PECHARSKY; PETER Y. ZAVALIJ, 2008).

Não existe um método perfeito para eliminar o efeito de K_alfa2 em dados de difração de pó, sendo às vezes necessário determinar o padrão para um único comprimento de onda (DONG; CHEN; WU, 1999). O método de Rachinger (1948) é o mais utilizado atualmente, o

qual este aplica uma porção estatística da lei de Bragg em função aos níveis de energia gerados por K_alfa1 e K_alfa2 (LADELL; ZAGOFISKY; PEARLMAN, 1975).

A remoção de K_alfa2 pode gerar distorções nos valores na varredura em altos ângulos de Bragg, portanto é um método considerado válido na preparação do padrão de pó para a posterior pesquisa de pico, mas não como condicionante de dados padrão de difração para ajuste e para refinamento de Rietveld (VITALIJ K. PECHARSKY; PETER Y. ZAVALIJ, 2008).

Figura 2.10 – Remoção do dubleto K_alfa2 aplicada na amostra de ZnO nos ângulos de 60° e 75°.



Fonte: Próprio Autor (2022).

A Figura 2.10 destaca a contribuição de K_alfa2 na amostra de ZnO, exibindo o efeito da subtração (em vermelho) em comparação com a correção anterior (em preto), de *background*. Como o difratômetro usado emprega a radiação do Cu, então as radiações desta fonte são respectivamente 0,1537400 nm e 0,1541220 nm.

2.9.4 Correção de Lorentz e da Polarização

O fator de Lorentz junto ao fator de polarização produz um efeito na medida de difração uma tendência de decréscimo na intensidade das reflexões para os ângulos

intermediários devido a fatores trigonométricos (Lorentz) e radiação não polarizada (Polarização). A remoção deste fator é realizada ao dividir-se a intensidade de cada posição angular do pico medido pelo fator de Lorentz-Polarização conforme as Equações 8 e 9:

$$\text{Lorentz (L)} \longrightarrow L = \frac{1}{\text{sen}^2\theta \cos\theta} \quad (8)$$

$$\text{Polarização (P)} \longrightarrow P = \frac{1+\cos^2 2\theta}{2} \quad (9)$$

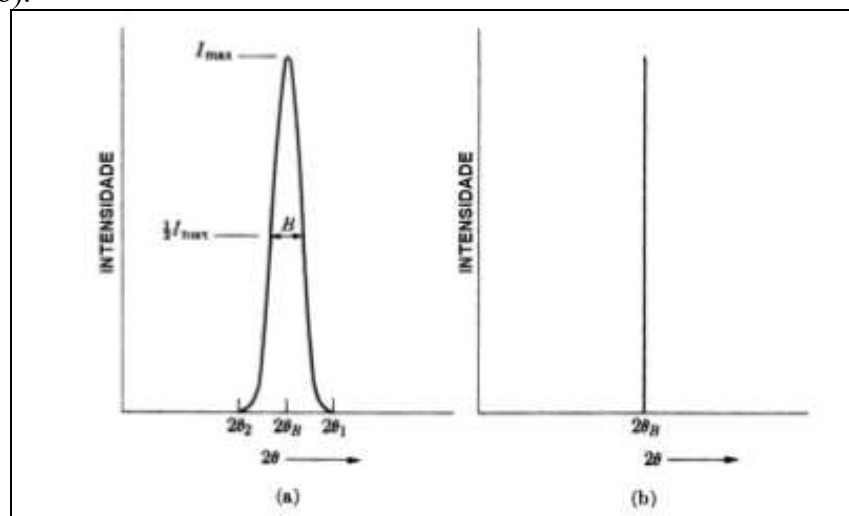
2.10 Determinação do tamanho médio dos domínios cristalinos e microdeformação

Nesta seção serão apresentados os métodos de análise de perfil de linha mais empregados para a caracterização do tamanho dos domínios cristalinos e a microdeformação: Método de Scherrer (SCHERRER; GOTTINGEN, 1918), Scherrer Modificado (MONSHI; FOROUGHI; MONSHI, 2012) e Williamson-Hall (WILLIAMSON; HALL, 1953).

2.10.1 Método de Scherrer

O perfil de difração ideal de uma amostra de pó do material policristalino deveria ser muito estreito conforme Figura 2.11(b). Porém, fatores como defeitos cristalinos e tensão na rede propiciam o alargamento do perfil de difração (Figura 2.11(a)).

Figura 2.11 – Alargamento do perfil de difração derivado de defeitos cristalinos (a). Perfil de difração ideal (b).



Fonte: Cullity (1978).

O alargamento do perfil de difração permitiu que Scherrer (1918) propusesse uma dedução através de perfis gaussianos e cristalitos cúbicos de tamanho uniforme. A equação fornece o tamanho de domínio aparente t na qual é ponderado pelo volume conforme a Equação 10:

$$t = \frac{K\lambda}{FWHM \cos\theta} \quad , \quad (10)$$

onde $FWHM$ (*Full width at half maximum*) é a largura a meia altura do pico considerado, λ é o comprimento de onda do raio X e θ é o ângulo de Bragg. O fator K da equação é denominada de constante de Scherrer ($K \approx 0,89$) considerando esta constante relacionada à morfologia do cristal. A equação de Scherrer não considera a deformação da rede e somente é levado em conta a largura a meia altura do perfil ajustada pela função Gaussiana para determinar o tamanho do cristalito (MONSHI; FOROUGH; MONSHI, 2012).

O método também emprega o uso de larguras integradas (β – *integral breadth*), onde foi desenvolvido por Stokes e Wilson (1944) um tratamento mais geral para o perfil de linha em relação ao tamanho cristalino na qual há independência de sua distribuição de forma e simetria. Essa dedução resulta no tamanho efetivo do cristalito, pois este valor é o tamanho médio dos cristalitos ponderado pelo volume normal dos planos refletos hkl (KLUG; ALEXANDER, 1974):

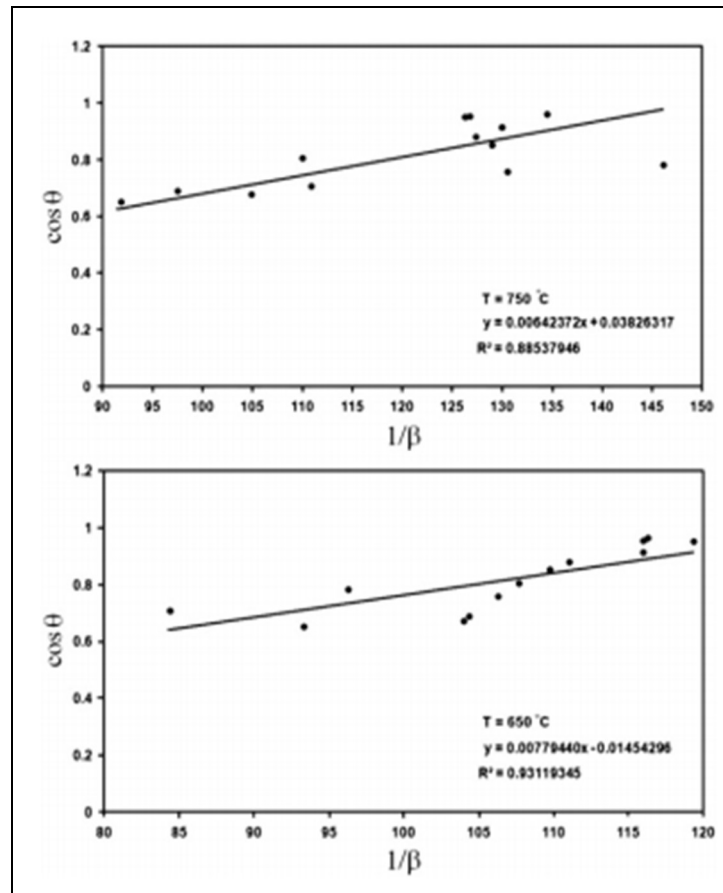
$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad , \quad (11)$$

onde, t é o tamanho do domínio cristalino (cristalito), K é a constante de Scherrer, λ é o comprimento de onda, θ o ângulo de Bragg e β a largura integrada que é a razão entre a área do pico e sua altura máxima. Rearranjando a Equação 11 na forma de:

$$\cos\theta = \frac{K\lambda}{t} \frac{1}{\beta} \quad , \quad (12)$$

o tamanho do domínio cristalino, t , é extraído da inclinação da reta ajustada no gráfico de $\cos\theta$ em função de $1/\beta$ para todos os picos, conforme exemplo extraído da literatura na Figura 2.12.

Figura 2.12 – Gráfico obtido do método de Scherrer para amostras de NPs de ZnO calcinadas em 650° e 750°.



Fonte: Zak et al., (2011).

2.10.2 Método de Scherrer Modificado

A equação de Scherrer sistematicamente apresenta um aumento dos valores de tamanho nanocristalino quando as distâncias interplanares dos picos difratados diminuem e os valores da contagem de 2θ aumenta, uma vez que $\beta \cdot \cos\theta$ não se mantém constante. Para minimizar os erros de acurácia, (MONSHI; FOROUGHI; MONSHI, 2012) introduziu modificações na equação original de Scherrer (equação 11), resultando em uma melhor precisão para todos ou para picos escolhidos de uma amostra para estudo conforme apresentado na Equação 13:

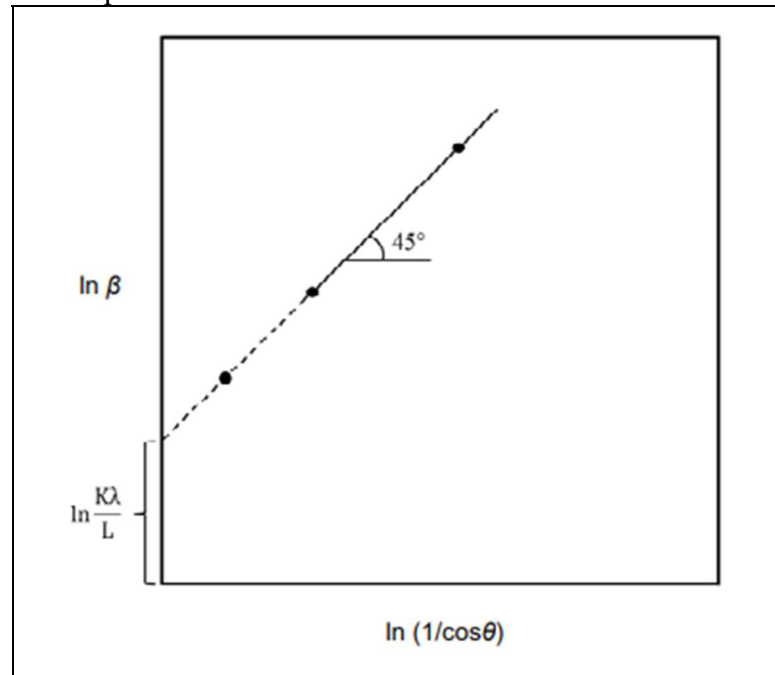
$$\ln \beta = \ln \left(\frac{K\lambda}{L} \right) + \ln \left(\frac{1}{\cos\theta} \right). \quad (13)$$

Através de um gráfico entre $\ln \beta$ e $\ln \left(\frac{1}{\cos\theta} \right)$ é possível a análise e caracterização de todos os picos ou selecionados de uma amostra, sendo $\left(\frac{K\lambda}{L} \right)$ o coeficiente linear (Figura 2.13) obtido pelo ajuste da função aplicada. Neste caso, L (tamanho de domínio cristalino) é um

único valor obtido para todos os picos, sendo que para alcançar o valor de domínio cristalino conforme mostrado na equação 14 (RABIEI *et al.*, 2020):

$$\frac{K\lambda}{L} = e^{(intercept)}. \quad (14)$$

Figura 2.13 – Gráfico obtido pelo método de Scherrer Modificado.



Fonte: Monchi; Foroughi; Monshi, (2012).

2.10.3 Método de Williamson-Hall

Em 1949 foi proposto por Hall um modelo para separação dos efeitos relacionados ao tamanho cristalino e a microdeformação do perfil de linha sendo que em 1953 Williamson e Hall (W-H) apresentaram um método para determinar esses efeitos na qual se devem ao alargamento do perfil de linha e podem ser representados por funções Lorentziana (MOTE; PURUSHOTHAM; DOLE, 2012).

Este método considera a deformação como efeito do alargamento do pico fornecendo assim o cálculo do tamanho de domínio cristalino junto a microdeformação intrínseca da amostra, portanto o alargamento do pico é uma combinação do tamanho e deformação conforme apresentados na Equação 15:

$$\beta_{total} = \beta_{size} + \beta_{strai} . \quad (15)$$

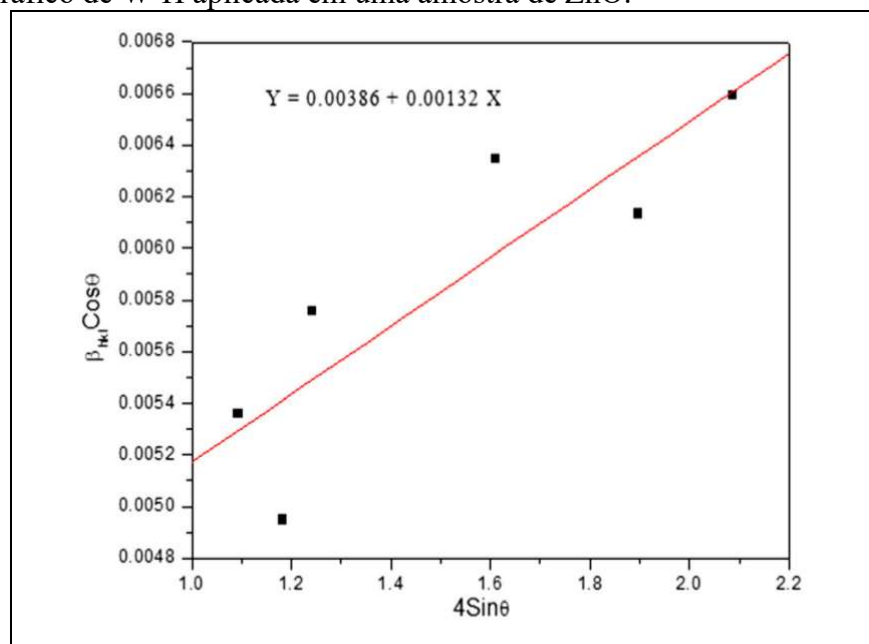
A Equação 15 mostra a dissociação do tamanho e a deformação, pois o tamanho possui uma dependência de $1/\cos\theta$ e a deformação varia em função de $\tan\theta$, resultando na

Equação 16. Reescrevendo a Equação 16, o tamanho cristalino irá variar em função $\beta \cos\theta$ e a deformação em função de $4\epsilon \sin\theta$ (Equação 17). Portanto, o tamanho de domínio cristalino é estimado a partir do coeficiente linear da equação e a microdeformação pela inclinação do ajuste sendo que neste caso por ser positivo este ajuste, indica uma deformação uniforme de tensão conforme apresentado na Figura 2.14:

$$\beta_{hkl} = \left(\frac{K\lambda}{D \cos\theta} \right) + 4\epsilon \tan\theta \quad (16)$$

$$\beta_{hkl} \cos\theta = \left(\frac{K\lambda}{D} \right) + 4\epsilon \sin\theta \quad (17)$$

Figura 2.14 - Gráfico de W-H aplicada em uma amostra de ZnO.



Fonte: Mote; Purushotham; Dole, (2012).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será apresentada a metodologia empregada nesta pesquisa que está compreendida em duas etapas: Preparação das nanopartículas (NPs) dos sistemas [ZnO-NiO] abrangendo a rota de preparação aplicando o método sol-gel proteico assim como os materiais utilizados e medidas de difração de raios X (DRX) aplicando os métodos de Análise de Perfil de Linha (APL) com o intuito de caracterizar os parâmetros estruturais dos sistemas investigados.

3.1 Preparação das NPs dos sistemas [ZnO-NiO]

As NPs dos óxidos foram obtidas pelo método sol-gel proteico (ETCHEVERRY *et al.*, 2018; MENESES; FLORES; SASAKI, 2007), que pode ser classificado como um método de sacrifício. Tal método tem como principal característica o uso de um biopolímero que serve como portador dos íons metálicos para promover a dispersão deles.

O biopolímero empregado neste estudo foi o colágeno obtido da gelatina da marca Gelita, pelo motivo que este material de origem orgânica possui diversas cadeias de proteínas provenientes dos aminoácidos, facilitando assim a ligação com outros metais (MENESES, 2007). Neste método, para a obtenção das NPs também foi necessário a utilização de sais precursores nas quais farão as ligações com o material orgânico, sendo estes: Nitrato de Zinco P.A $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ da marca Vetec (pureza 98%), Nitrato de Níquel P.A $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ – ACS (pureza 98%) e Cloreto de Níquel Hexahidratado $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ marca Vetec (pureza 98%).

A quantidade de colágeno e dos sais precursores para criação dos sistemas foram medidos em uma balança analítica de quatro dígitos marca Gibertini, a seguir o biopolímero foi adicionado em um béquer com 20 ml de água ultrapura ($\rho=18,2 M\Omega \cdot cm$) extraída de um Milli-Q. Este Béquer foi posicionado sob uma chapa de aquecimento da marca Velp, assim a água e o colágeno passaram por um processo de agitação na chapa através de uma barra magnética à uma temperatura estabilizada de 45°C até a completada dissolução do biopolímero, formando assim uma solução. Em seguida foi adicionado o sal precursor para posterior obtenção do sistema de NPs desejado, sendo agitado até dissolver completamente na solução levando em torno de 20 a 30 minutos.

Este processo inicial de dissolução do material orgânico na água, na faixa de temperatura de 45°C, permite quebrar as ligações mais fracas (ligações de hidrogênio)

desnovelando a estrutura de tripla hélice dos aminoácidos presentes no colágeno, favorecendo assim a aderência do metal ao adicionar o sal precursor (MENESES; FLORES; SASAKI, 2007). Após a preparação e homogeneização das soluções, estas permaneceram na estufa (marca Ética) de secagem por 48 horas a temperatura de 50°C para a remoção da água, mas sem degradar o colágeno mantendo assim seu poder de gelificação. Nessa etapa, a solução se transforma em uma resina de cor esbranquiçada na formação de ZnO ou esverdeada quando for NiO, independentemente do tipo de precursor de Ni empregado para a formação das NPs, pois esta mudança de estado foi devido a eliminação da água residual da solução obtida.

O próximo estágio deste método foi realizar a pré-queima do material a uma temperatura de 250°C durante 3h, utilizando um forno (EDG 3000 – 1100°C) com o intuito de quebrar a estrutura do biopolímero, promovendo sua degradação e a eliminação da água estrutural ainda presente na estrutura da resina, formando assim o xerogel de coloração marrom escura. Quando concluído este estágio, a amostra foi colocada em cinco cadinhos cerâmicos e postos na mufla para os tratamentos térmicos em diferentes tempos (2, 3, 4, 5 e 6 horas) até atingir a temperatura de 550°C, promovendo a eliminação do biopolímero e dos diferentes compostos orgânicos voláteis, concomitante a formação do óxido do íon metálico presente. Este processo de síntese de NPs foi realizado para todas as amostras dos seis sistemas [ZnO-NiO] de acordo com suas composições conforme apresentado na Tabela 1. A preparação dos sistemas ocorreu no laboratório de Raios X da Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA) campus Bagé.

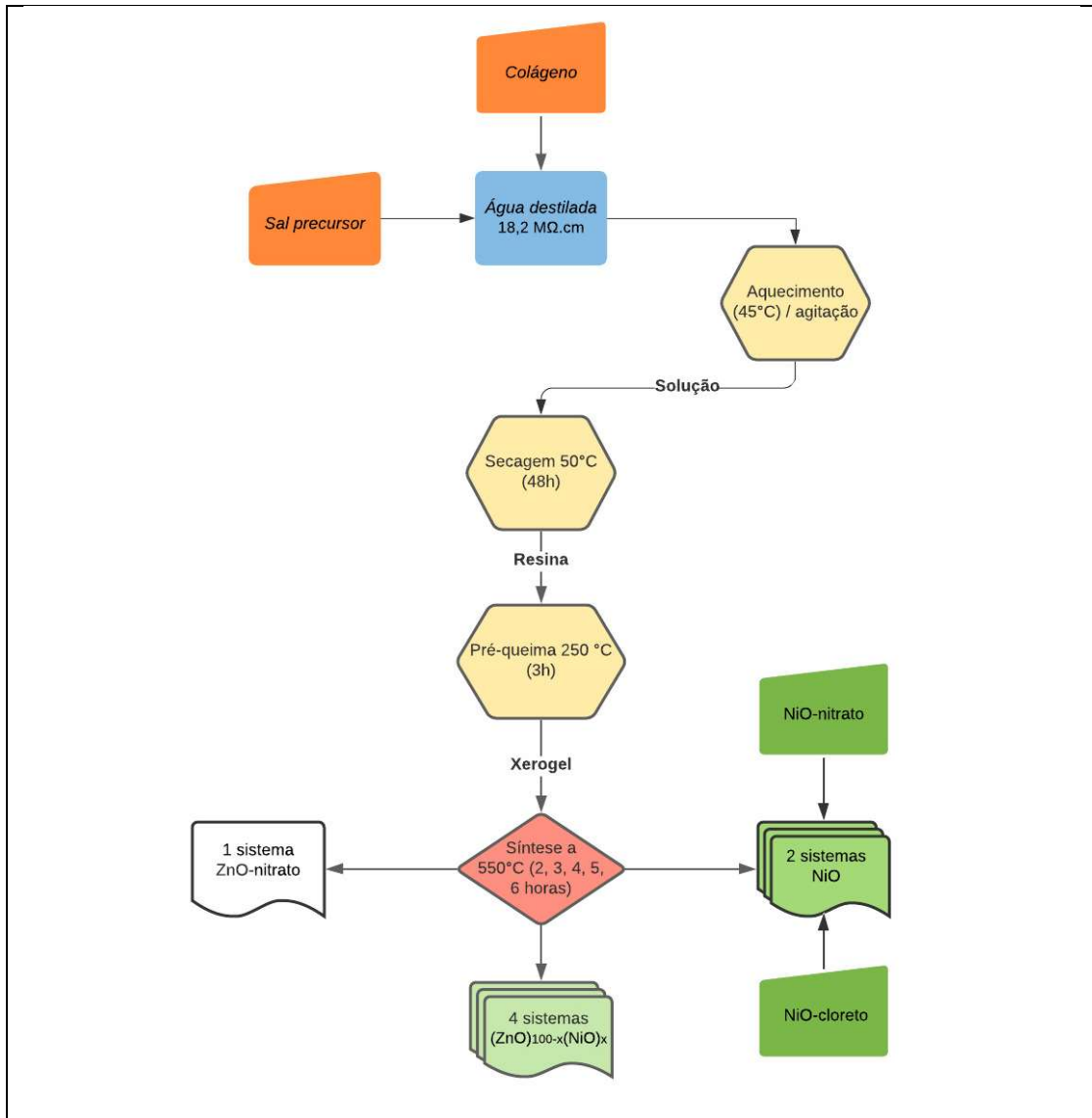
Tabela 1 – Composições dos materiais e reagentes aplicados nos sistemas [ZnO-NiO].

Composição	ZnO	NiO	NiO	[ZnO] _{0,99}	[NiO] _{0,01}	[ZnO] _{0,90}	[NiO] _{0,10}
1,25g de colágeno	X	X	X	X			X
20ml de H ₂ O (18,2 MΩ.cm)	X	X	X	X			X
0,40g de Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O							X
0,10g de Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O							X
0,10g de NiCl ₂ .6H ₂ O							X
0,49g de Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O				X			
0,01g de Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O				X			
0,01g de NiCl ₂ .6H ₂ O				X			
0,50g de Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	X						
0,50g de Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O		X					
0,50g de NiCl ₂ .6H ₂ O			X				

Fonte: Próprio Autor (2022).

A Figura 3.1 apresenta um fluxograma das etapas de preparação das NPs. Após tratadas em temperatura de 550°C por diferentes tempos (2, 3, 4, 5 e 6 horas). As composições de $[\text{ZnO}]_{1-x}[\text{NiO}]_x$ investigadas são de $x=0$; 0,01; 0,10 e 1.

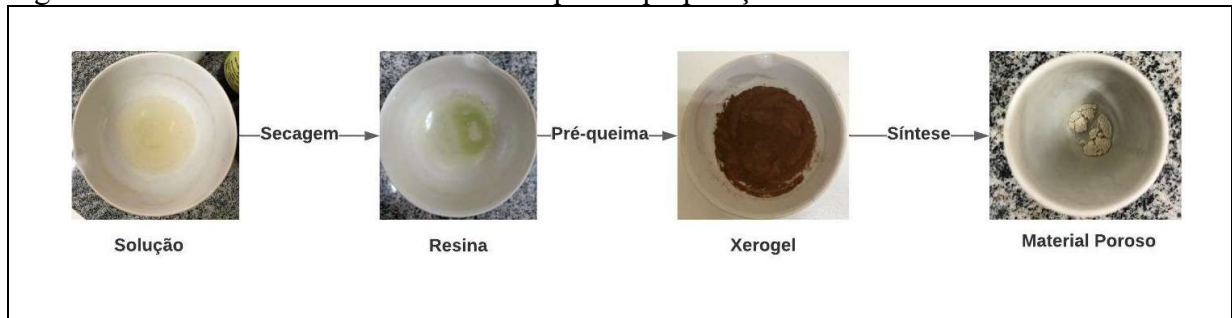
Figura 3.1 – Fluxograma de preparação dos sistemas $[\text{ZnO-NiO}]$.



Fonte: Próprio Autor (2022).

A Figura 3.2 exhibe o estado do material processado durante a execução do método sol-gel proteico até a obtenção das NPs conforme o fluxograma da Figura 3.1 com a finalidade de aplicação do método do pó e análise de perfil de linha (APL).

Figura 3.2 – Material obtido durante as etapas de preparação de NPs.

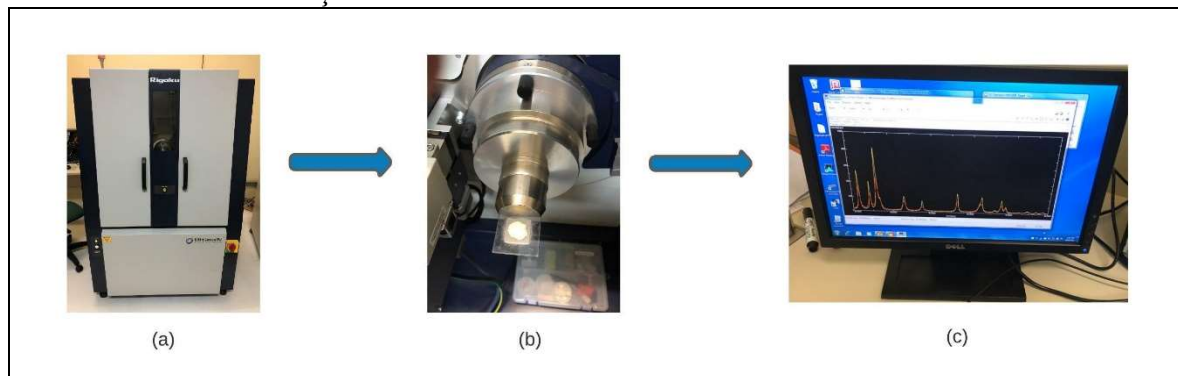


Fonte: Próprio Autor (2022).

3.2 Medidas de difração de raios X (DRX)

As medidas de DRX foram realizadas aplicando a geometria de Bragg-Brentano (Theta/2Theta) em um difratômetro Rigaku, modelo ULTIMA IV (Figura 3.3) com raio de 285mm e detector cintilador. O equipamento opera com radiação da linha K_{alfa} do cobre aplicando uma potência no tubo de raios X de 1 KW (40kV/20mA). O conjunto de fendas selecionado foi o seguinte: DS= $\frac{2}{3}$ de graus, DHL=10mm, SS= $\frac{2}{3}$ de graus, RS=0,3mm e fendas Soller de 5 graus entre as fendas DS e DHL. Por fim, um passo de 0,02 graus e um tempo de integração de 5s por ponto foram estabelecidos para todas as medidas.

Figura 3.3 – Representação esquemática da difração de raios X. (a) difratômetro de raios X Rigaku; (b) Amostra do sistema a ser medido; (c) Comparação no banco de dados de padrões para auxiliar na identificação do material analisado.



Fonte: Próprio Autor (2022).

3.3 Análise do perfil de linha das medidas de DRX

Para a análise qualitativa dos sistemas de nanopartículas deste trabalho, o qual se identificou as fases cristalinas, utilizou-se o software PDXL (@Rigaku) conforme mostrado na Figura 3.4(a). A etapa de remoção da contribuição instrumental aplicando os tratamentos

preliminares (remoção do ruído de fundo, $K_{\alpha 2}$, suavização, correção de Lorentz e Polarização e normalização) foi empregando o software XPA - Cristal Mat⁴, desenvolvido pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN (SILVA, 2018). O uso deste software possibilitou o tratamento pico a pico dos sistemas de nanopartículas, onde é carregado os difratogramas da amostra a ser analisada e do material padrão conforme interface do programa apresentada na Figura 3.4(b). A aplicação dos métodos de análise de perfil de linha para obter os valores quantitativos dos sistemas de nanopartículas foi com o software proprietário Origin⁵ licenciado pela UNIPAMPA.

Figura 3.4 – Interface dos programas: (a) PDXL (@Rigaku) e (b) XPA. As abas da interface são para carregar os arquivos dos difratogramas da amostra e do material padrão. Os botões são para aplicação da correção instrumental.



Fonte: Próprio Autor (2022).

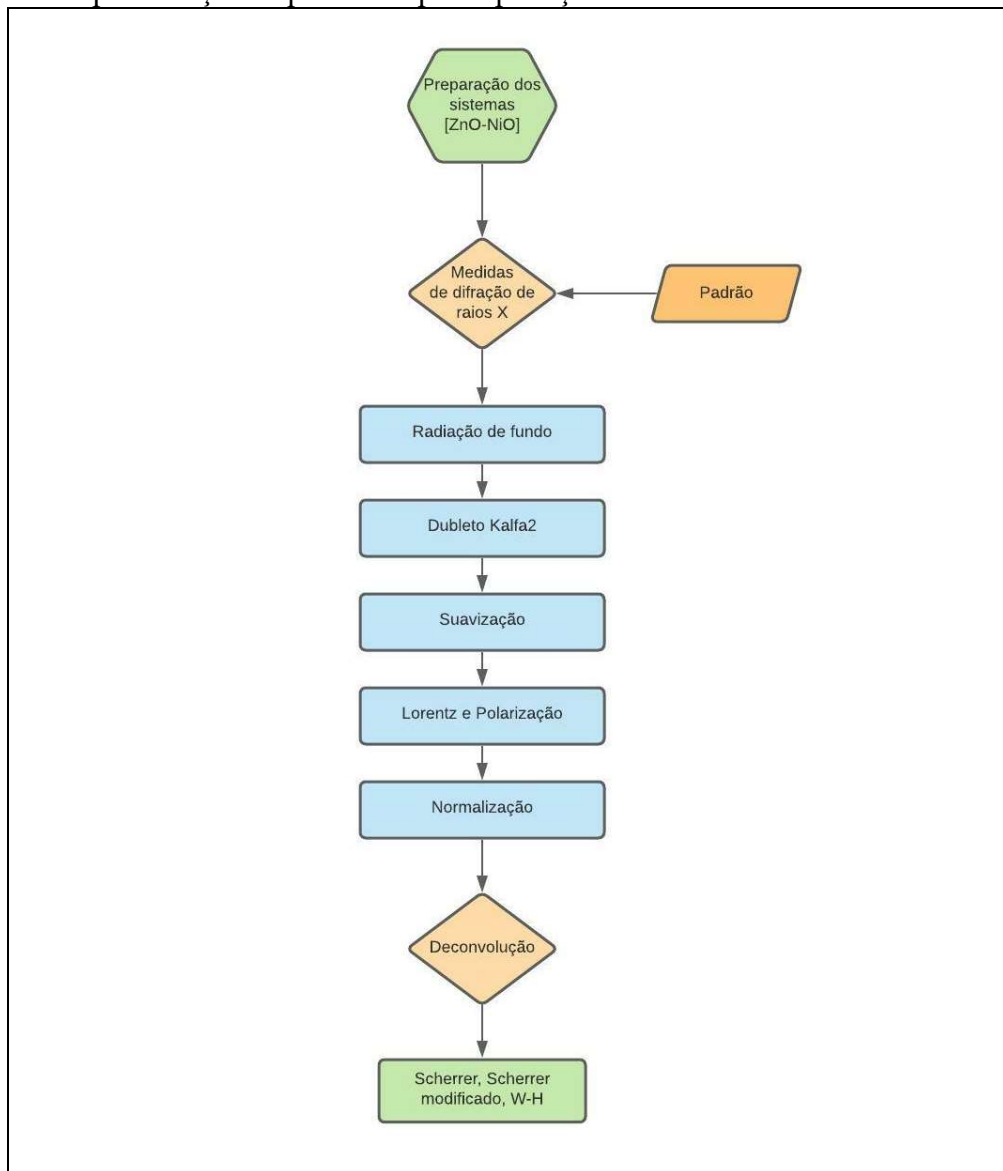
⁴ <http://www.cristalnet.br/>

⁵ <https://www.originlab.com/>

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados da caracterização estrutural dos sistemas [ZnO-nitrato], [NiO-nitrato], [NiO-cloreto] e [ZnO-NiO] com suas respectivas análises usando os diferentes métodos para APL. Para a realização desta análise foi necessário, além do difratograma da amostra, também o difratograma de um material padrão medido nas mesmas condições experimentais para fins de correção da contribuição instrumental no perfil de linha, conforme mencionado na seção 2.8.

Figura 4.1 – Representação esquemática para aplicação da APL.



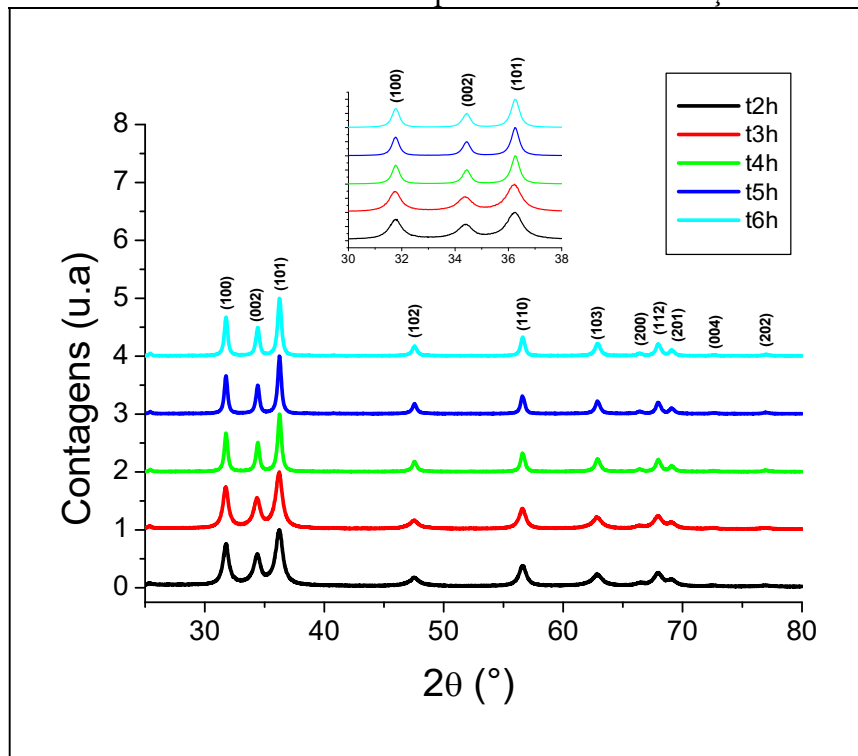
Fonte: Próprio Autor (2022).

Essa prática é recomendável uma vez que a amostra padrão tenha um perfil bem estreito a fim de evitar valores distorcidos, negativos ou sem significado físico no momento da deconvolução aplicada na medida. O difratograma do padrão de Si foi medido nas mesmas condições das amostras para avaliação da contribuição instrumental nos sistemas estudados, sendo que a APL foi aplicada conforme o fluxograma da Figura 4.1. Na apresentação da APL no sistema [ZnO-nitrato] serão mostrados de forma detalhada a remoção da contribuição instrumental através do software XPA. Quanto aos outros sistemas de NPs estudados, será mostrado um breve resumo dos tratamentos preliminares aplicados nas medidas de DRX.

4.1 Sistema [ZnO-nitrato]

Neste estudo, foram produzidas para o sistema ZnO cinco amostras obtidas do $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a partir do método sol-gel proteico e tratamentos térmicos a 550°C nos tempos de 2, 3, 4, 5 e 6 horas. A etapa seguinte foi a realização das medidas de DRX destas amostras, que estão apresentadas na Figura 4.2.

Figura 4.2 – Difratogramas normalizados das amostras do sistema ZnO calcinadas a 550°C nos diferentes tempos. O encarte detalha os três picos mais intensos do ZnO. Os difratogramas foram deslocados verticalmente para melhor visualização.

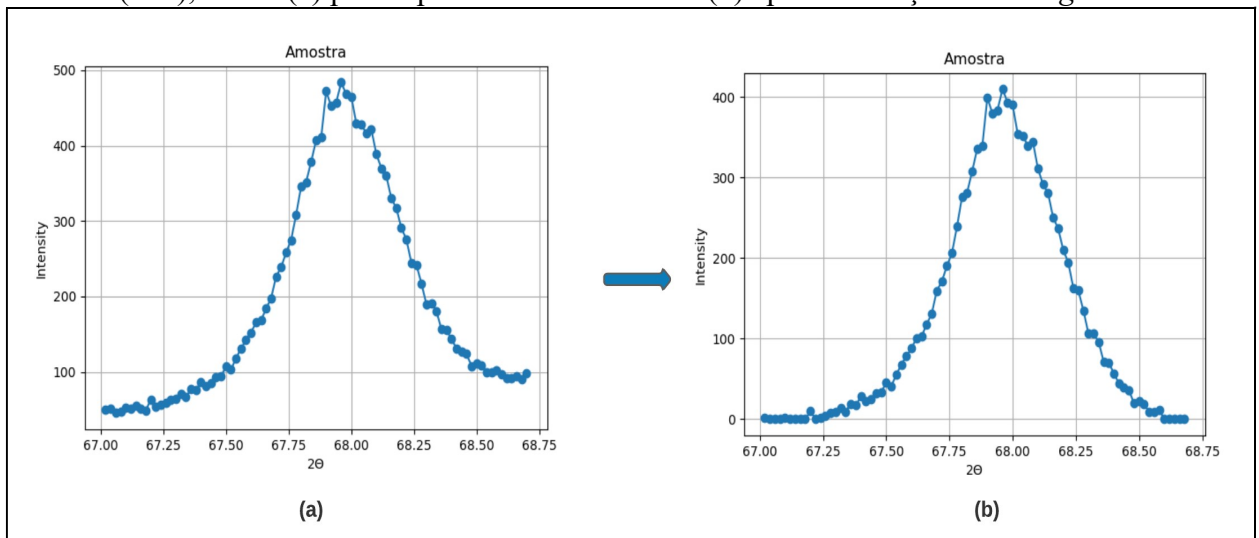


Fonte: Próprio Autor (2022).

Conforme apresentado na Figura 4.2 todos os picos detectados podem ser indexados ao ZnO hexagonal wurtzita de acordo com o difratograma de referência padrão PDF card n° 00-900-4179 com ângulos de 2θ , variando no intervalo entre 25° e 80° . O encarte da figura mostra os picos mais intensos do ZnO (hkl: (100), (002), (101)) sendo possível observar o estreitamento dos picos conforme aumenta o tempo de tratamento térmico. Portanto, este comportamento de estreitamento dos picos indica um aumento do tamanho do domínio cristalino do sistema em função dos tempos de tratamento.

A aplicação da APL partiu inicialmente da remoção da contribuição instrumental nas medidas de DRX aplicando os tratamentos nos 11 picos das amostras de ZnO usando o software XPA, uma vez que este programa possibilita o tratamento e aplicação dos métodos de análise de perfil pico a pico. Todas as etapas de tratamento são apresentadas abaixo para uma das reflexões, usando uma das amostras do referido sistema.

Figura 4.3 – Etapa de remoção da radiação de fundo no sistema ZnO da amostra de 6h para a reflexão (112), sendo (a) para o pico sem tratamento e (b) após a remoção do *background*.

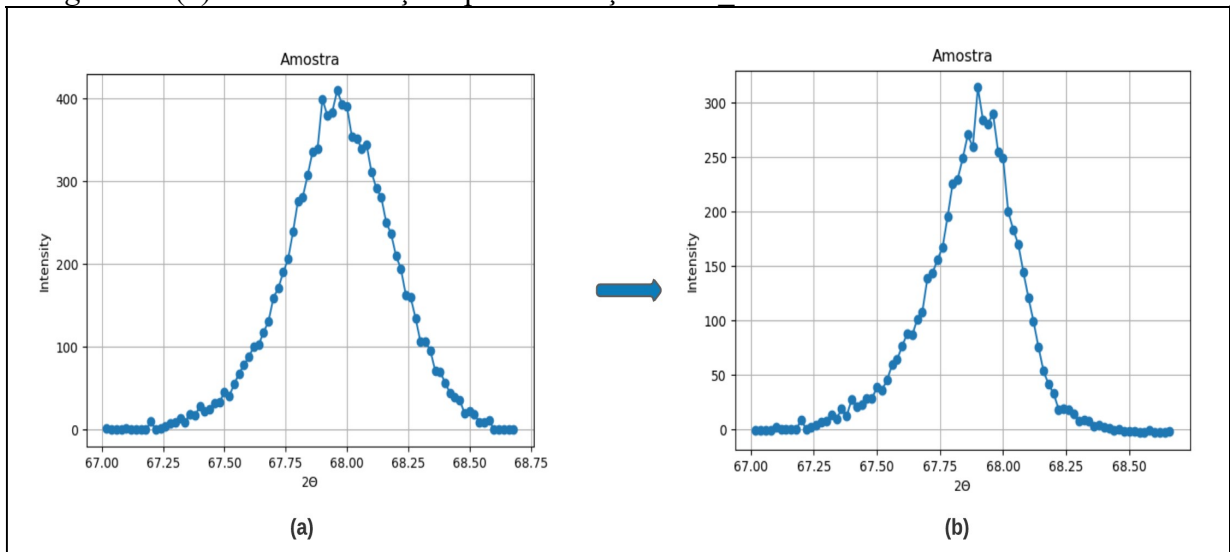


Fonte: Próprio Autor (2022).

A Figura 4.3 apresenta a remoção da radiação de fundo (*background*) no pico (112), em que a remoção desta contribuição foi bem-sucedida, pois não surgiram valores negativos no ajuste do perfil que poderiam influenciar na perda de informação e alargamento do pico.

O efeito de $K_{\alpha 2}$ se observa no lado direito do pico e sua remoção foi realizada extraindo um valor mais adequado em relação ao alargamento e intensidade do perfil conforme apresentado na Figura 4.4.

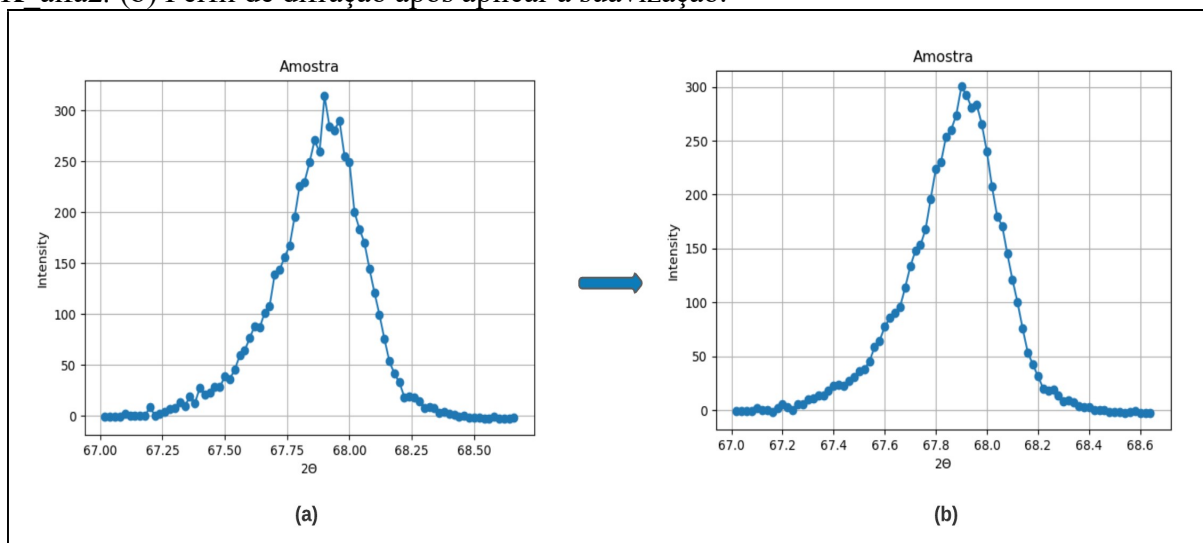
Figura 4.4 – (a) Perfil de difração (112) do ZnO de 6h somente com a correção de *background*. (b) Perfil de difração após a correção de K alfa2.



Fonte: Próprio Autor (2022).

A próxima etapa no processo, conforme o fluxograma da Figura 4.1, foi aplicar a suavização no perfil de difração através do polinômio Savitzky-Golay, com a finalidade de reduzir ruídos aleatórios ou flutuação nos dados na varredura de 2θ . Conforme a Figura 4.5, a suavização do pico (112) contribuiu para melhoria do formato do pico não ocasionando perdas de dados e aumento da largura do pico.

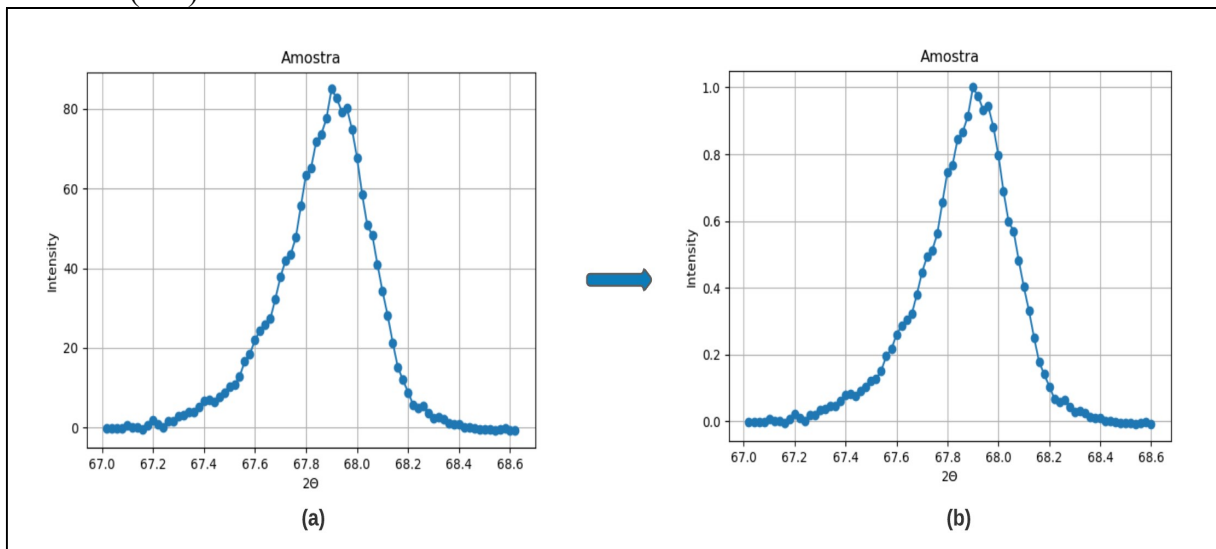
Figura 4.5 - (a) Perfil de difração (112) do ZnO de 6h com a correção de *background* e K alfa2. (b) Perfil de difração após aplicar a suavização.



Fonte: Próprio Autor (2022).

A partir deste ponto, a finalização da correção instrumental é realizada aplicando a correção de Lorentz-Polarização (LP), que apresenta uma dependência com o ângulo de Bragg. No caso da reflexão (112), que se situa numa região próxima da faixa em que a correção tem seu mínimo, o efeito da correção sobre sua intensidade ainda é significativo. Ao aplicar este tratamento, de acordo com a Figura 4.6(a), observamos o decréscimo na intensidade do pico, mas não influenciou nos resultados dos métodos para determinar os tamanhos dos domínios cristalinos deste sistema de ZnO. A última etapa é a realização da centralização do pico e normalizando sua intensidade, mantendo assim a simetria dos pontos em ambos os lados do pico em conformidade com a Figura 4.6(b).

Figura 4.6 – (a) Correção a correção de Lorentz-Polarização na amostra de ZnO de 6h. (b) Reflexão (112) normalizada.



Fonte: Próprio Autor (2022).

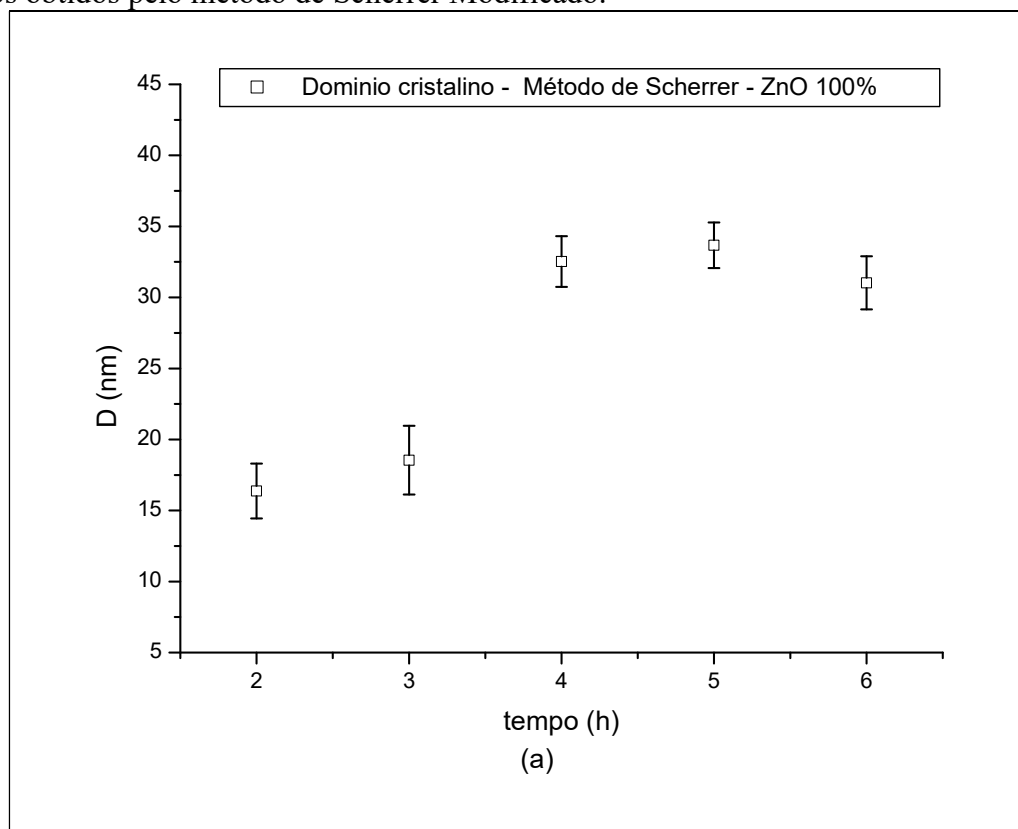
As contribuições de *Background* e $K_{\alpha 2}$ se mostraram mais relevantes em todas as análises das medidas do sistema ZnO. A deconvolução dos picos pelos métodos de Scherrer e Williamson-Hall (W-H) são apresentados a seguir em forma de gráficos e evidenciando os resultados.

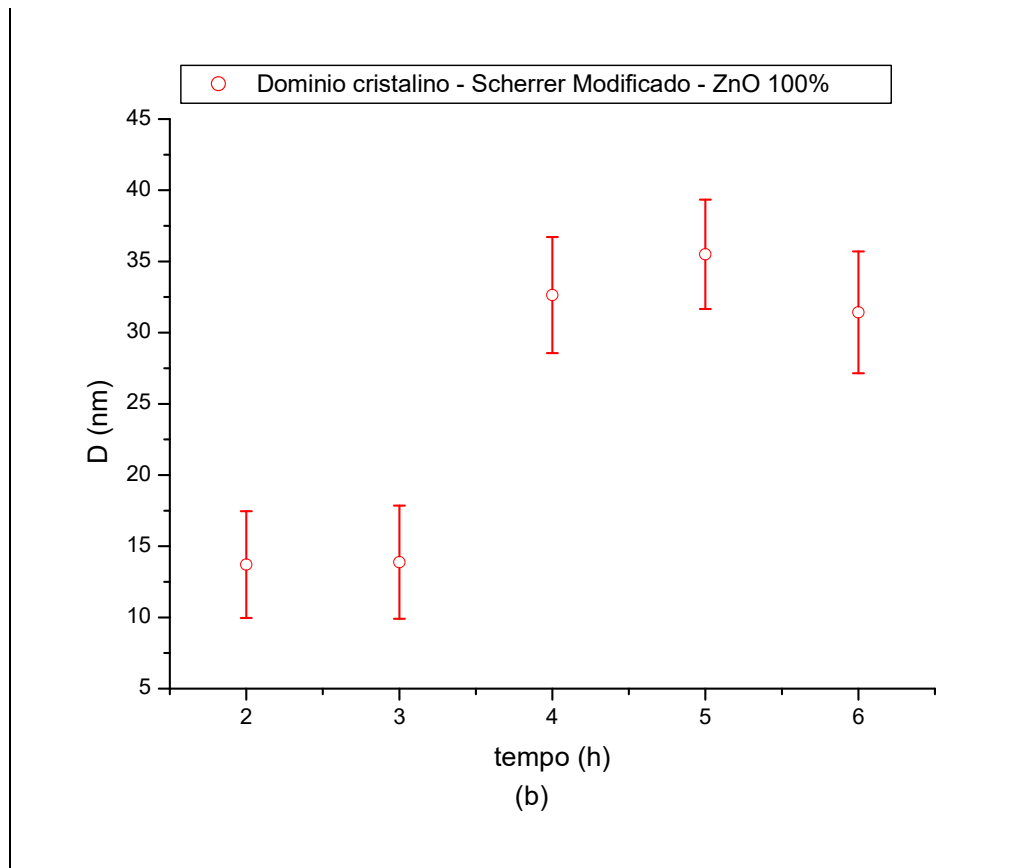
4.1.1 Determinação do Tamanho de Domínios Cristalinos e Microdeformação do sistema [ZnO-nitrato].

Nesta subseção serão apresentados os resultados da aplicação dos métodos de APL nos perfis de difração do sistema [ZnO-nitrato]. O primeiro método aplicado foi o de

Scherrer, no qual apenas se considera a contribuição do tamanho de domínio cristalino (D) no perfil de difração. Os resultados da aplicação do método são apresentados na Figura 4.7(a). Fica evidenciado a evolução do tamanho dos domínios cristalinos conforme aumenta-se o tempo de tratamento na temperatura de 550°C . Nos casos dos menores tempos de tratamento, para as amostras de 2h e 3h, observamos um tamanho variando entre 16 e 19 nm. A partir do tratamento de 4h praticamente dobra o valor do tamanho de domínio cristalino, atingindo seu maior valor em 5h (36 nm), tendo um decréscimo de D para a faixa de 30 a 32 nm no tempo de 6h. De acordo com os resultados obtidos pelo método, a evolução dos valores de D do sistema ZnO está coerente com o estreitamento dos picos conforme o aumento dos tempos de tratamento térmico observado na Figura 4.2.

Figura 4.7 – (a) Tamanhos de domínios cristalinos obtidos pelo método de Scherrer. (b) Resultados obtidos pelo método de Scherrer Modificado.



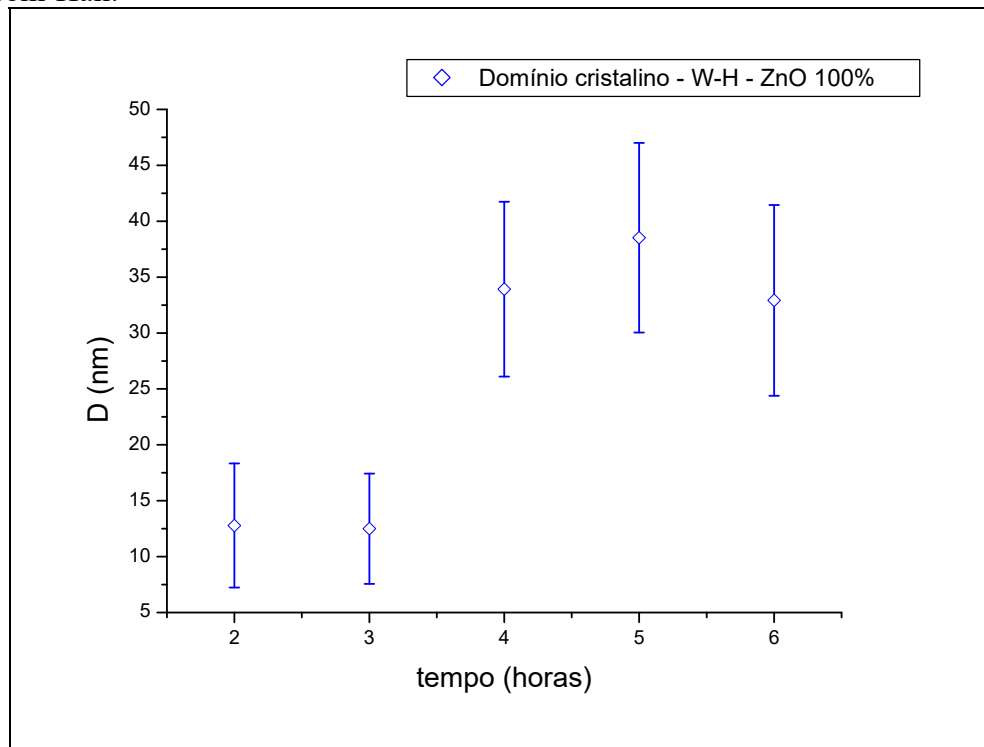


Fonte: Próprio Autor (2022).

O segundo método aplicado foi o de Scherrer modificado, onde os valores de D , para os respectivos tratamentos térmicos, são apresentados na Figura 4.7(b). Os resultados mostram o mesmo patamar para os valores de D nos tempos de 2h e 3h (13 nm), enquanto em 4h o tamanho de domínios cristalinos dobra alcançando o maior valor em 5h (35 nm), por fim no tempo de 6h há um pequeno decréscimo para 33 nm. O comportamento da evolução dos domínios cristalinos deste método está coerente com os valores alcançados pelo método Scherrer não modificado.

O último método aplicado no sistema ZnO, com o intuito de verificar a evolução do tamanho dos domínios cristalinos e a microdeformação, foi o de Williansom-Hall (W-H). A evolução dos valores de D em função dos tempos de tratamento é apresentada na Figura 4.8. O comportamento do crescimento dos domínios cristalinos está coerente com os obtidos com os métodos de Scherrer, onde os valores são semelhantes aos alcançados considerando-se o erro associado aos cálculos. Esta coerência entre os valores obtidos pelos métodos indica o bom ajuste dos perfis de difração do ZnO através da correção instrumental aplicada anteriormente.

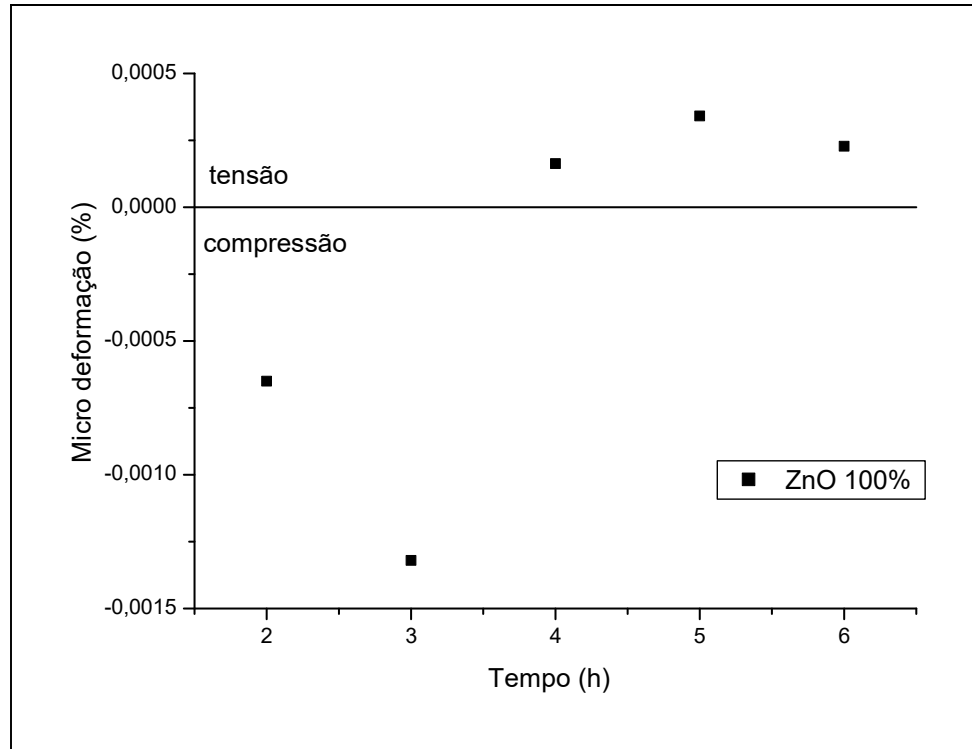
Figura 4.8 – Evolução dos tamanhos de domínios cristalinos do ZnO obtidos pelo método de Williansom-Hall.



Fonte: Próprio Autor (2022).

Os valores das microdeformações no sistema ZnO obtidos pelo método são apresentados na Figura 4.9. Esses valores das microdeformações podem ser considerados pequenos devido a ordem de grandeza se comparados aos resultados alcançados para os valores de D. Ainda assim, nota-se a influência da microdeformação durante a evolução temporal dos tratamentos térmicos no sistema ZnO. Entretanto, nos tempos de 2 e 3h não houve aumento no tamanho dos domínios cristalinos, onde a deformação por compressão foi observada. Por outro lado, nos tempos subsequentes, a microdeformação por tensão esteve presente, quando praticamente dobraram os valores de D.

Figura 4.9 – Microdeformação obtida pelo método de W-H no sistema ZnO de acordo com os tempos de tratamento térmico a 550 °C.



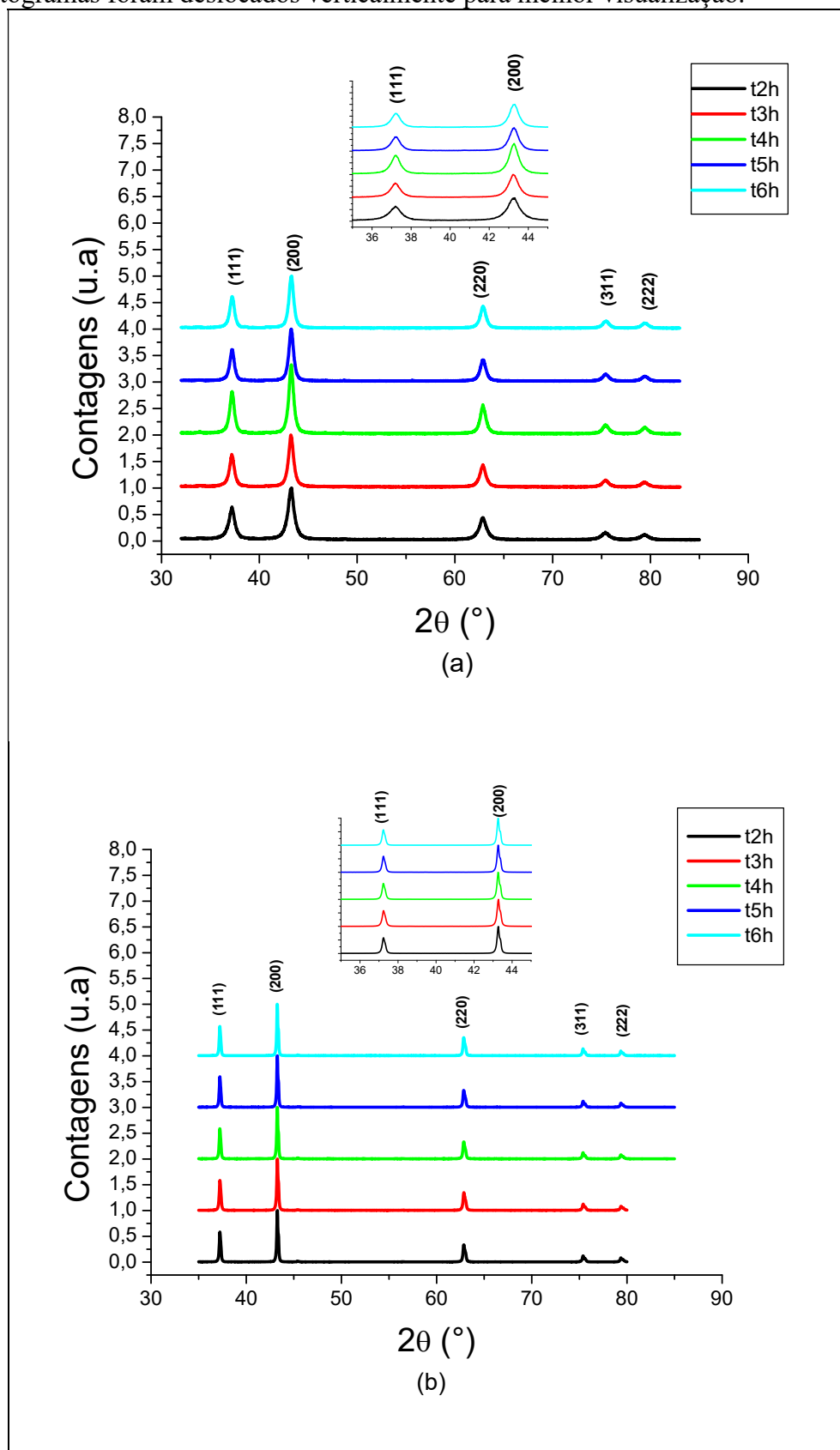
Fonte: Próprio Autor (2022).

4.2 Sistemas NiO

Nesta seção são apresentados os sistemas NiO oriundos dos sais precursores $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ empregando a mesma metodologia da seção 5.1. Tais sistemas serão identificados como [NiO-nitrato] e [NiO-cloreto], respectivamente. A Figura 4.10(a) e Figura 4.10(b) exibem os difratogramas dos sistemas NiO extraídos do difratômetro de raios X para os diferentes tempos de tratamento térmico.

Os picos detectados dos sistemas NiO mostrados na Figura 4.10(a) e (b) podem ser indexados como NiO cúbico de corpo centrado (CCC) conforme o difratograma de referência padrão PDF card nº 00-101-0095, com medidas variando entre 32° e 85°. De acordo com o encarte da mesma Figura 4.10(a), os picos mais intensos ((111) e (200)) extraídos do [NiO-nitrato] mostram de forma mais clara o comportamento da largura dos picos, em que é possível notar uma pequena redução desse parâmetro. Este padrão encontrado nos difratogramas do [NiO-nitrato] indicam o crescimento dos domínios cristalinos conforme aumenta o tempo de tratamento térmico.

Figura 4.10 – Difratomogramas normalizados das NPs de NiO calcinadas a 550°C nos diferentes tempos: (a) [NiO-nitrato] e (b) [NiO-cloreto]. O encarte detalha os dois picos mais intensos. Os difratogramas foram deslocados verticalmente para melhor visualização.



Fonte: Próprio Autor (2022).

A Figura 4.10(b) exibe os picos detectados do [NiO-cloreto], onde é observado um comportamento das reflexões mostrando a largura dos picos bem reduzida, quando comparada ao [NiO-nitrato]. Além disso, as larguras dos picos quase não apresentam alterações com a evolução temporal dos tratamentos, como evidenciado no encarte da mesma figura. Deve-se notar que os valores apresentados para as larguras dos picos desse sistema são muito próximos dos valores do material padrão de Si utilizado para correção instrumental. Cabe a destacar que ao compararmos as larguras dos picos dos difratogramas dos sistemas [NiO-nitrato] e [NiO-cloreto], apontam tamanhos de domínios cristalinos bem distintos, cujo resultados serão apresentados pela aplicação dos métodos após a realização dos tratamentos preliminares das medidas de acordo com a Figura 4.1.

A remoção da contribuição instrumental efetuada no sistema [NiO-nitrato] foi satisfatória, na qual todos os tratamentos preliminares foram aplicados. A remoção do *background* e a correção de $K_{\alpha 2}$ permitiram obter um valor mais adequado aos perfis de difração deste sistema. A suavização contribuiu para a redução de ruídos melhorando a aparência principalmente na amostra de 2h, sem gerar alargamento dos picos e nem ocasionando perdas de informações. A correção de Lorentz e Polarização não trouxe alterações em relação a intensidade dos picos, por último a normalização foi aplicada para fins de padronização e interpretação dos resultados. Assim como nas amostras de ZnO da seção 4.1, as contribuições instrumentais mais relevantes nas medidas do [NiO-nitrato] foram a remoção do *background* e $K_{\alpha 2}$.

Em relação a remoção da contribuição instrumental no sistema [NiO-cloreto], é possível observar no encarte da Figura 4.10(b) a presença do efeito de $K_{\alpha 2}$ na reflexão (200), evidenciando a necessidade da correção deste efeito para obter um melhor ajuste dos picos de difração. Entretanto, esse comportamento apresentado nas larguras dos picos implica em tamanho de domínios cristalinos bem elevados, de tal modo que se aproximam do limite de validade da equação de Scherrer. Por este motivo a correção instrumental não foi aplicada no sistema [NiO-cloreto].

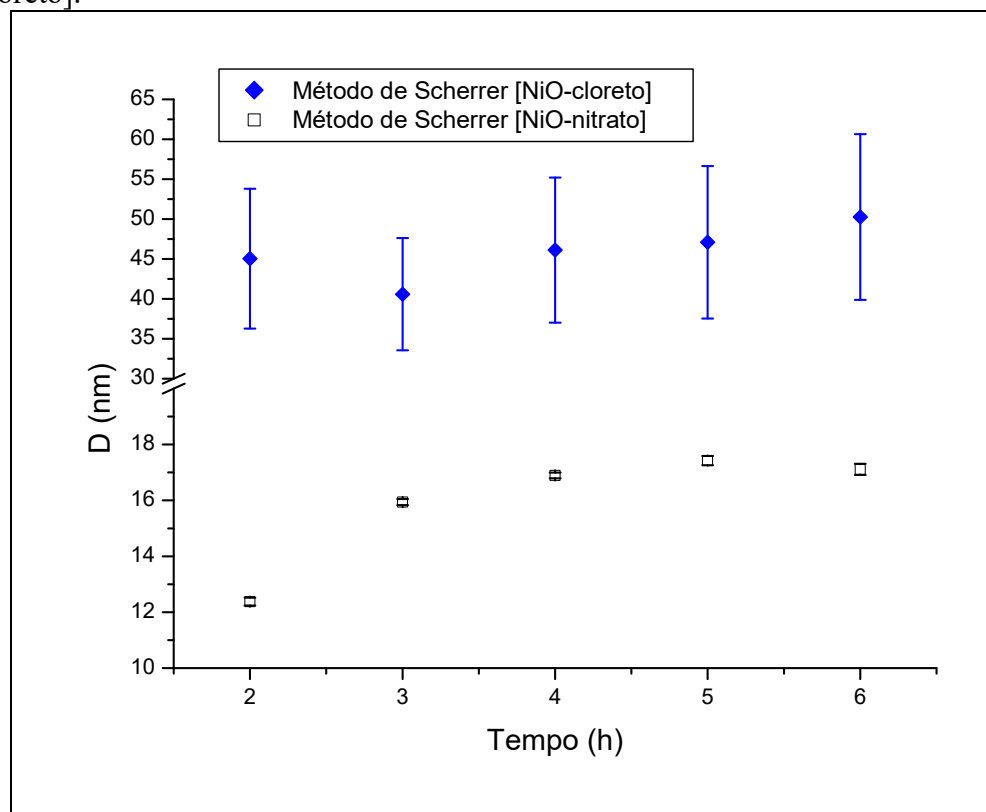
4.2.1 Determinação do Tamanho de Domínios Cristalinos e Microdeformação dos Sistemas NiO.

Nesta subseção serão apresentados os resultados das aplicações dos métodos nos sistemas [NiO-nitrato] e [NiO-cloreto] conforme o roteiro da Figura 4.1. Conforme os resultados alcançados pelo método de Scherrer, expostos na Figura 4.11, o sistema [NiO-

nitrato] apresenta crescimento do tamanho dos domínios cristalinos à medida que aumenta o tempo de tratamento térmico, onde são apresentados os tamanhos médios destes domínios (representados na cor preta) nos tempos de 2 a 6h, sendo estes valores entre 12,37 e 17,42 nm, respectivamente. As barras de erro observadas nos resultados de tamanho de domínios cristalinos do [NiO-nitrato], que são bastante reduzidas, indicam que os picos ficaram bem próximos do ajuste, sendo que, a remoção da contribuição instrumental colaborou para estes resultados.

A evolução dos valores de D no sistema [NiO-cloreto] em função dos tempos de tratamento térmico, expostos na Figura 4.11, evidencia a similaridade entre os tamanhos de domínio cristalino. Observando os pontos com suas barras de erro (cor azul), verifica-se que para esse sistema os tempos de tratamento térmico não são suficientes para promover alterações nas dimensões dos tamanhos dos domínios cristalinos.

Figura 4.11 – Gráfico representando os tamanhos de domínios cristalinos e função do tempo de tratamento térmico obtidos pelo método de Scherrer aplicado nos sistemas [NiO-nitrato] e [NiO-cloreto].

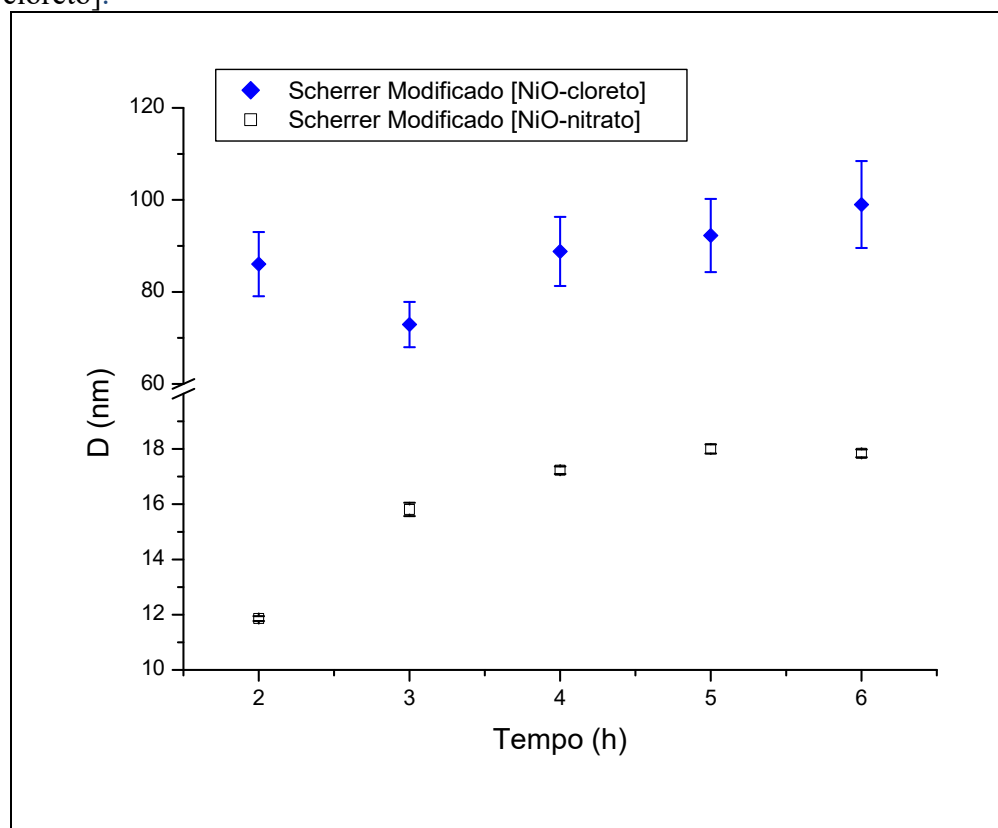


Fonte: Próprio Autor (2022).

Aplicando a Equação 13, os resultados produzidos pelo método de Scherrer modificado são apresentados na Figura 4.12 para [NiO-nitrato] e [NiO-cloreto]. O tamanho

dos domínios cristalinos alcançados para o [NiO-nitrato] foram de 12 a 18 nm, sendo que o maior aumento do domínio cristalino ocorre entre 2h e 3h. A partir disto, é observado que o aumento dos tamanhos de domínios cristalinos ocorre de maneira gradual até o tempo de 6h. Os resultados obtidos para este sistema são similares e coerentes aos atingidos pelo método de Scherrer na Figura 4.11. Em relação ao sistema [NiO-cloreto], os tamanhos de domínios cristalinos obtidos pelo método Scherrer modificado apresentam um comportamento muito similar aos resultados alcançados pelo método de Scherrer, com poucas alterações em função dos tempos. Por outro lado, os valores dos tamanhos de domínios cristalinos diferem, apresentando valores superiores aos obtidos pelo outro método, sendo o mínimo de 70 nm e os valores máximos aproximadamente em 100 nm, para o tempo de 6h. Portanto, os resultados alcançados pelos métodos de Scherrer e Scherrer modificados não ficaram coerentes no sistema [NiO-cloreto] quanto aos obtidos pelos métodos no sistema [NiO-nitrato].

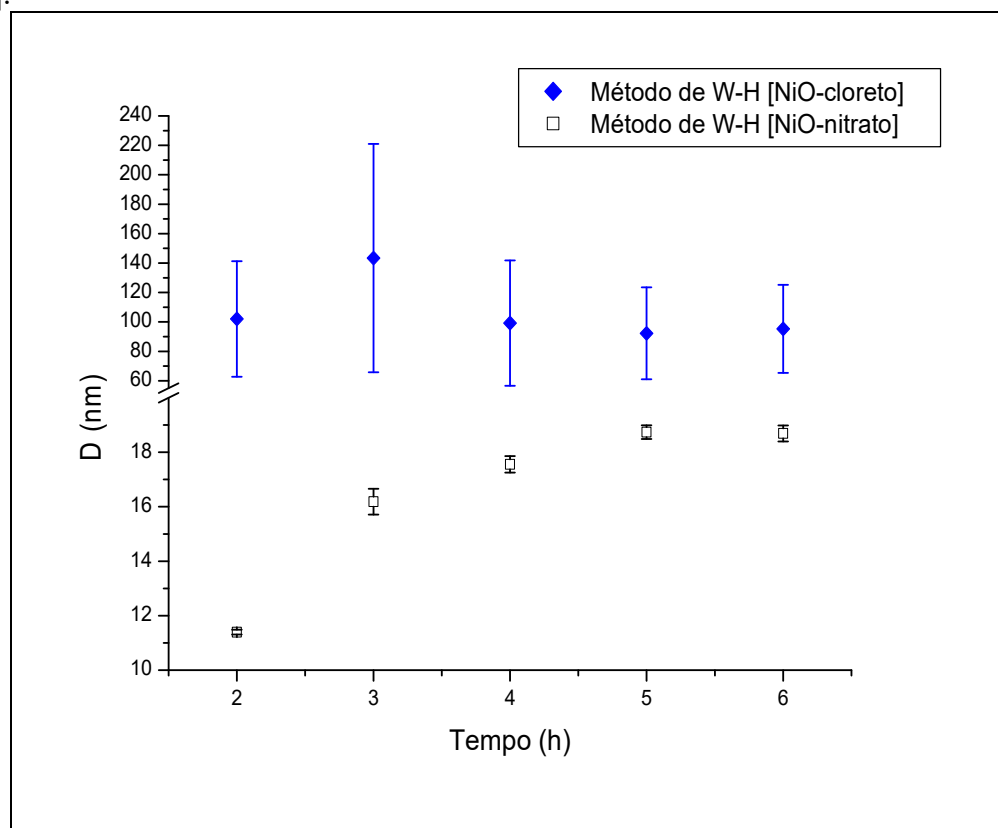
Figura 4.12 – Gráfico representando os tamanhos de domínios cristalinos e função do tempo de tratamento térmico obtidos pelo método de Scherrer modificado nos sistemas [NiO-nitrato] e [NiO-cloreto].



Fonte: Próprio Autor (2022).

A Figura 4.13 apresenta os resultados do método de W-H para o tamanho dos domínios cristalinos para os sistemas de NiO. Os valores de D para o sistema [NiO-nitrato] são entre 11 e 19 nm, mostrando a evolução dos tamanhos de domínios cristalinos conforme aumenta o tempo de tratamento térmico e evidenciando a coerência desses resultados obtidos com os dos métodos de Scherrer para o sistema [NiO-nitrato]. Quanto ao sistema [NiO-cloreto], os tempos de tratamento térmico não apresentaram influência significativa no aumento do tamanho dos domínios cristalinos. Verificam-se valores de D com grandezas de mesma ordem, conforme evidenciado pelas dimensões das barras de erro na Figura 4.13. Além disso, estes valores de D (>100nm) ultrapassam o limite de validade da equação de Scherrer (LANGFORD, 1978; RABIEI et al., 2020), pois o coeficiente linear do método de W-H (equação 16) é a própria equação de Scherrer. Sendo assim, a APL para este sistema apresentou resultados divergentes para os três métodos (Scherrer, Scherrer modificado e W-H) aplicados.

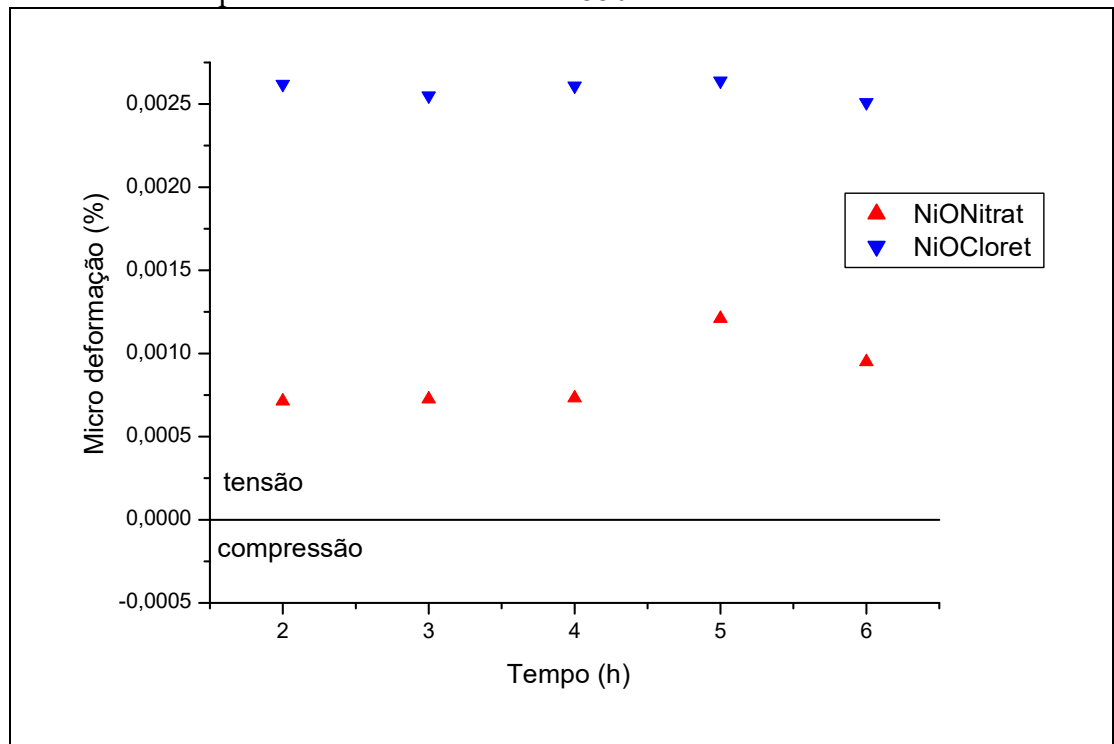
Figura 4.13 - Gráfico representando os tamanhos de domínios cristalinos em função do tempo de tratamento térmico obtidos pelo método de W-H nos sistemas [NiO-nitrato] e [NiO-cloreto].



Fonte: Próprio Autor (2022).

Na Figura 4.14 são apresentados os valores das microdeformações dos sistemas NiO, que tem em comum a característica de tensão. No caso do sistema [NiO-nitrato], os valores de deformação obtidos são de mesma ordem, com exceção ao tempo de 5h, onde alcançou-se o maior valor de microdeformação, que é coincidente quando atingido o maior valor de tamanho de domínio cristalino. As microdeformações obtidas no sistema [NiO-cloreto] são maiores do que as observadas no outro sistema, e apresentaram valores muito próximos em função dos tempos de tratamento térmico. Portanto, é o mesmo comportamento que se apresentou os tamanhos de domínios cristalinos deste sistema (Figura 4.12)

Figura 4.14 - Microdeformação obtida pelo método W-H nos sistemas [NiO-nitrato] e [NiO-cloreto] conforme os tempos de tratamento térmico a 550 °C.



Fonte: Próprio Autor (2022).

Após a realização da APL, os sistemas do NiO preparados nas mesmas condições apresentaram resultados bem distintos em relação a evolução do tamanho de domínio cristalino em função dos tempos de tratamento. O NiO obtido do $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ apresenta valores de tamanho de domínios cristalinos maiores que o NiO obtido do $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ conforme observado nas *FWHM* dos picos nos difratogramas da Figura 4.10. Desse modo, os resultados da APL aplicada nestes dois sistemas para obtenção do NiO estão em conformidade com o relatado na literatura (ANDRADE et al., 2018).

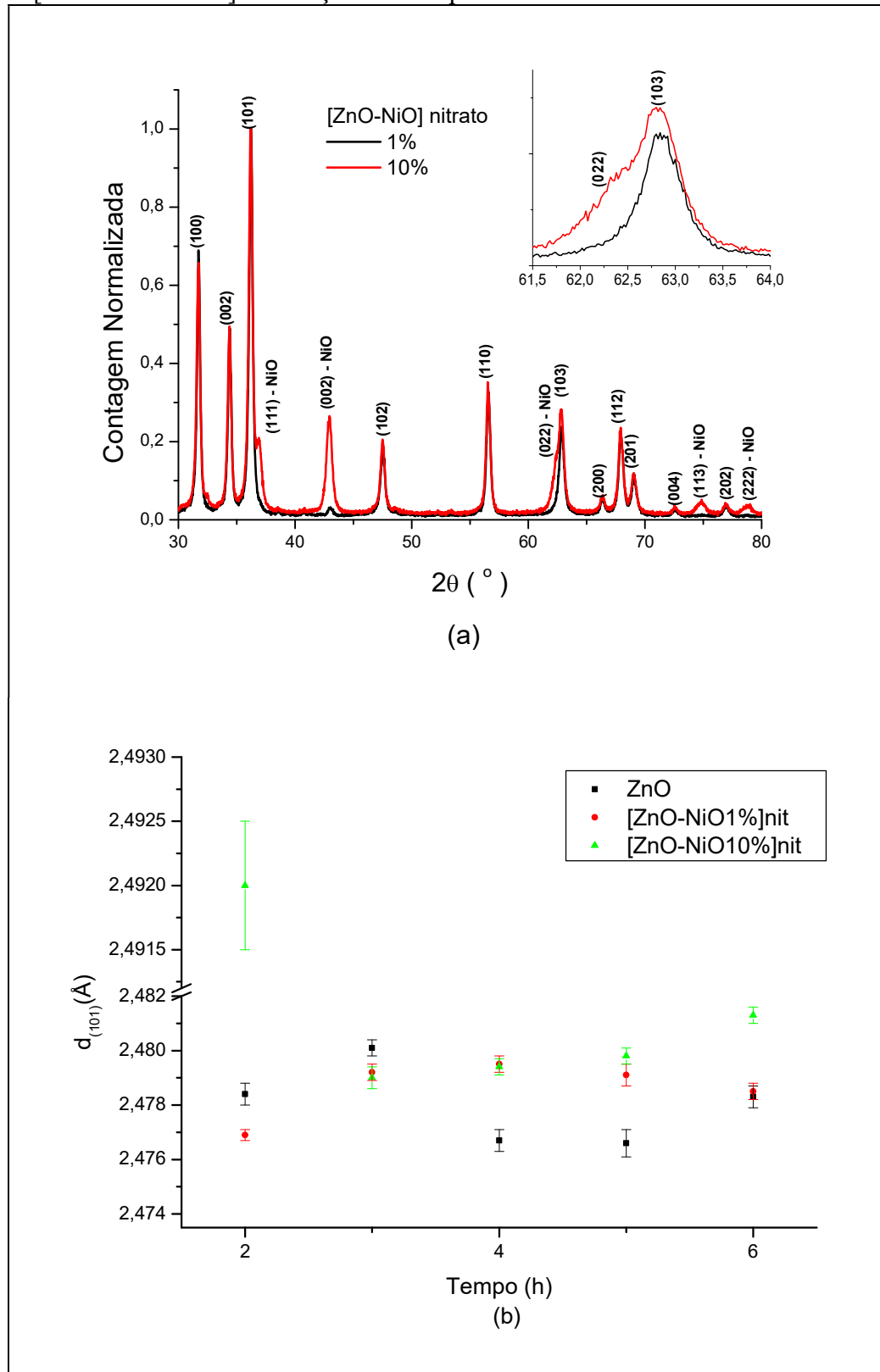
A partir da caracterização estrutural dos três sistemas de óxidos puros (ZnO, [NiO-nitrato] e [NiO-cloreto]), será apresentado a seguir a APL de quatro sistemas compósitos [ZnO-NiO], nas concentrações de 1% e 10% de NiO, e originados do $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Todos os sistemas [ZnO-NiO] foram preparados nas mesmas condições dos sistemas puros seguindo a metodologia que foi apresentada na Figura 3.1.

4.3 Sistemas [ZnO-NiO]

Nesta seção inicialmente são apresentadas as propriedades estruturais do sistema compósito [ZnO-NiO-nitrato] nas concentrações de 1% e 10% de NiO. A análise das medidas de difração de raios X, com variação angular entre 30° e 80° , seguiu os mesmos passos dos sistemas anteriores. A Figura 4.15(a) apresenta os difratogramas das amostras com tempo de tratamento térmico de 2h. Os picos do ZnO podem ser indexados com a estrutura hexagonal wurtzita conforme descrito na seção 4.1, assim como os picos de NiO encontrados também são correspondentes a estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, de acordo com a seção 4.2.

Como observado na Figura 4.15(a), o pico do plano (101) do ZnO possui a intensidade máxima sendo considerado o pico predominante, atingindo a maior intensidade. Desse modo, os difratogramas foram normalizados para essa reflexão. No caso das contribuições do NiO, pode-se perceber que a diferença nos percentuais de 1 a 10% ao compararmos as intensidades da reflexão (002), por exemplo. Os picos são um pouco mais estreitos na porcentagem de 1% de NiO indicando tamanhos de domínios cristalinos ligeiramente maiores que os sistemas com 10% de NiO. Este padrão de comportamento também é observado no restante dos picos de ZnO. O encarte da Figura 4.15(a) exhibe a sobreposição dos picos de ZnO e NiO nos ângulos entre $61,5^\circ$ ((022) NiO) a 64° ((103) ZnO), onde este comportamento foi observado em todos os tempos de tratamento térmico aplicados nas amostras deste sistema. Sendo assim, não foi possível separar esta sobreposição de picos para a aplicação dos métodos de APL com os materiais e métodos deste trabalho, portanto o pico (103) do ZnO foi descartado da APL.

Figura 4.15 – (a) Difratogramas normalizados dos sistemas [ZnO-NiO-nitrato] calcinadas a 550°C no tempo de 2h para diferentes concentrações. O encarte detalha a sobreposição dos picos do ZnO (103) e NiO (022). (b) Valores das distâncias dos planos (101) do ZnO dos sistemas [ZnO-NiO-nitrato] em função dos tempos de tratamento térmico.



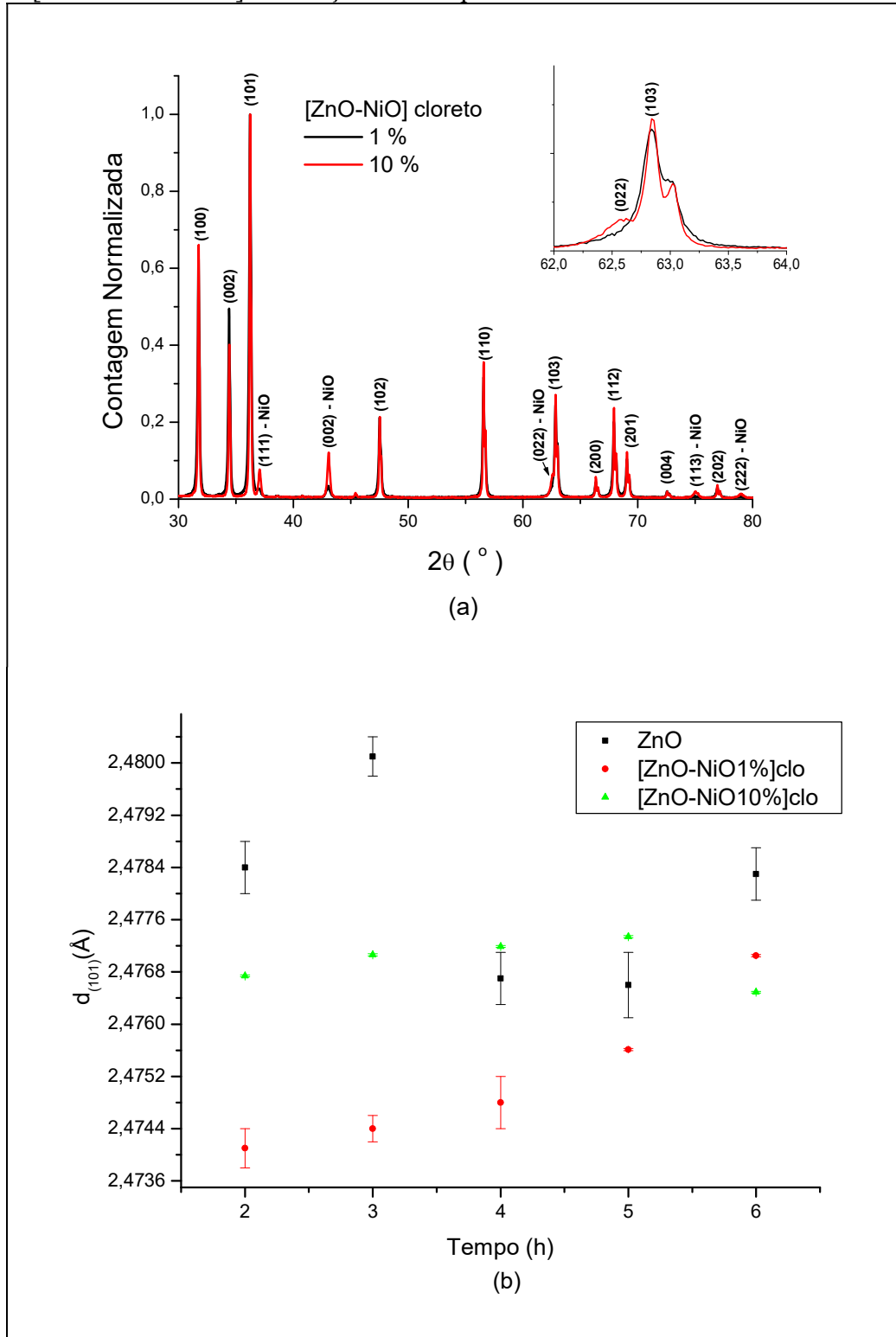
Fonte: Próprio Autor (2022).

O sistema com a maior concentração de NiO [ZnO-NiO10%-nitrato], produziu um deslocamento significativo dos picos no tratamento de 2h, demonstrando a influência de deformação homogênea na estrutura do sistema, e do mesmo modo o [ZnO-NiO1%-nitrato] também apresentou um deslocamento angular, com valores menores. A Figura 4.15(b) apresenta as distâncias interplanares da família de planos (101) do ZnO para as duas concentrações de NiO e o sistema ZnO puro, em função dos diferentes tempos de tratamento térmico. Este comportamento da deformação homogênea é observado para quase todos os tempos de tratamento e nas duas concentrações. Apenas a amostra com a concentração de 1% com tratamento de 6h apresenta valores compatíveis com o ZnO puro. Esses resultados mostram que embora as fases policristalinas do ZnO e do NiO sejam formadas no sistema [ZnO-NiO-nitrato], a característica é de um sistema compósito com uma matriz de ZnO e o NiO disperso.

Seguindo nesta seção, são apresentados os sistemas [ZnO-NiO-cloreto], sendo o NiO obtido a partir $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nas concentrações de 1% e 10% e preparados nas mesmas condições do sistema exposto no parágrafo anterior. Conforme mostrado na Figura 4.16(a), as amostras de ZnO impregnadas com NiO apresentam um padrão de *FWHM* bem distinto do ZnO puro e dos sistemas [ZnO-NiO-nitrato]. A diferença nas concentrações se reflete nas intensidades das contribuições do NiO. Este padrão de comportamento das larguras a meia altura e intensidade dos picos também foi observado nas amostras com tratamento térmico em 3, 4, 5 e 6h. Pode-se observar que as larguras de linha à meia altura são mais estreitas para o sistema com maior concentração (10%), indicando tamanhos de domínios cristalinos grandes, que são muito similares aos resultados encontrados no sistema [NiO-cloreto].

Em relação as concentrações de 1% e 10% de [NiO-cloreto], a amostra de 2h do ZnO impregnada com 10% de NiO apresenta a *FWHM* mais estreitas se comparada a obtida pela amostra com 1% de NiO (Figura 4.16(a)). Tais características irão se refletir nos resultados da APL. Conforme observado de forma detalhada no encarte da Figura 4.16(a), a sobreposição dos picos (103) ZnO e (022) NiO levou a desconsideração do pico do ZnO quando foi aplicada a APL. Outro ponto a destacar neste encarte da Figura 4.16 é a presença de forma observável o efeito de $K\alpha_2$, demonstrando a importância da correção instrumental nas medidas destes sistemas [ZnO] impregnados com [NiO-cloreto]. Entretanto, no sistema [ZnO-NiO1%-cloreto] somente foi aplicada a remoção da radiação de fundo, pois a correção de K_{α_2} implicou na redução das *FWHM*, se aproximando do padrão, e por consequência da validade da equação de Scherrer. A suavização e a correção de Lorentz e Polarização não foram aplicados também por serem tratamentos considerados opcionais.

Figura 4.16 – (a) Difratogramas normalizados dos sistemas [ZnO-NiO-cloreto] calcinadas a 550°C no tempo de 2h para diferentes concentrações. O encarte detalha a sobreposição dos picos do ZnO (103) e NiO (022). (b) Valores das distâncias dos planos (101) do ZnO dos sistemas [ZnO-NiO-cloreto] em função dos tempos de tratamento térmico.



Fonte: Próprio Autor (2022).

Quanto ao sistema [ZnO-NiO10%-cloreto], os quatro tratamentos preliminares não foram aplicados pela mesma razão exposta no parágrafo anterior, porém, mesmo com a não aplicação da correção instrumental nas amostras deste sistema, os valores de tamanho de domínios cristalinos ultrapassam o valor de 100nm, inviabilizando assim a aplicação dos métodos de APL para estes sistemas. Assim, a próxima subseção contempla a aplicação dos métodos de APL apenas no sistema [ZnO-NiO1%-cloreto].

A Figura 4.16(b) apresenta as distâncias interplanares da família de planos (101) do ZnO para as duas concentrações de NiO e o sistema ZnO puro, em função dos diferentes tempos de tratamento térmico. O comportamento da deformação homogênea, com deslocamento dos picos, apresenta uma variação menor do que a observada no sistema anterior. O sistema [ZnO-NiO10%-cloreto] apresenta uma variação muito pequena em função dos tempos de tratamento. No caso do sistema com concentração de 1% observa-se uma evolução gradual em função do tempo de tratamento térmico, se aproximando do valor do [ZnO] puro. Repetindo o mesmo comportamento do sistema anterior, embora as fases policristalinas do ZnO e do NiO sejam formadas no sistema [ZnO-NiO-cloreto], a característica é de um sistema composto com uma matriz de ZnO e o NiO disperso.

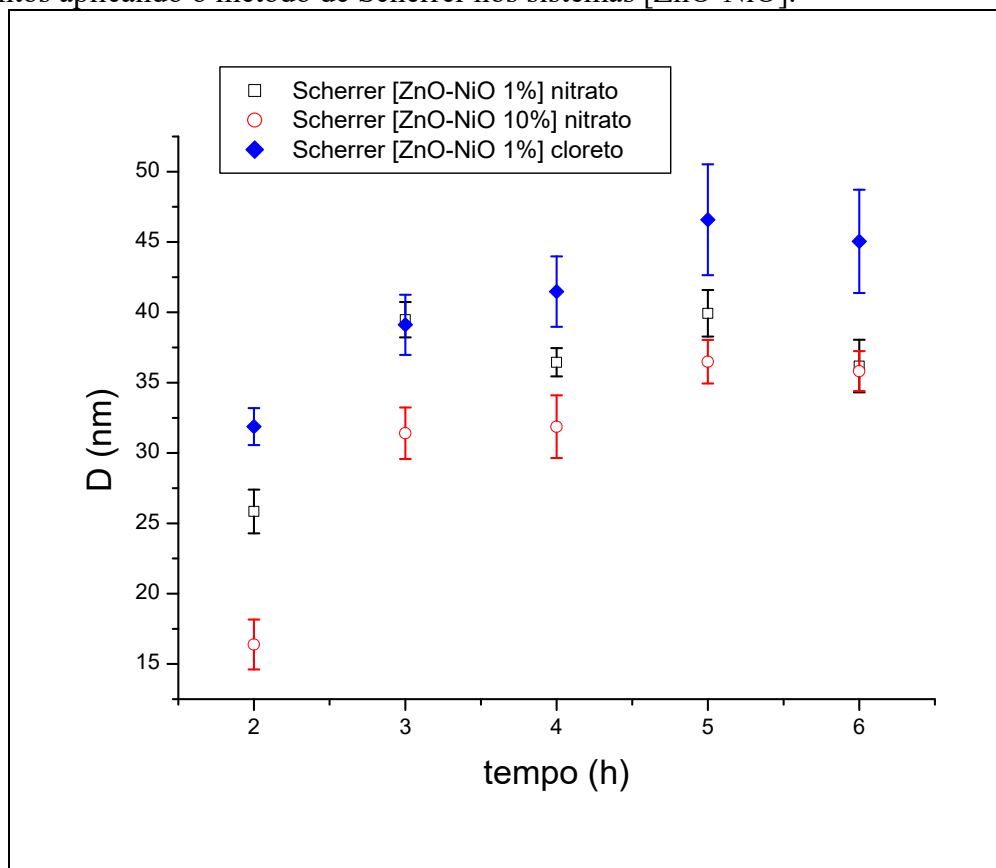
4.3.1 Determinação do Tamanho de Domínios Cristalinos e Microdeformação dos Sistemas [ZnO-NiO].

O primeiro método de APL aplicado nos sistemas [ZnO-NiO] foi o método de Scherrer utilizando a equação 11, onde os tamanhos de domínios cristalinos em função dos tratamentos térmicos são exibidos na Figura 4.17. Analisando os resultados [ZnO-NiO1%-nitrato], os valores de D alcançados estão entre 25 e 40 nm, obtendo assim tamanhos de domínios cristalinos um pouco maiores aos obtidos do [ZnO-NiO10%-nitrato] (15-35 nm), indicando que o aumento da concentração [NiO-nitrato] tende a diminuir os valores de D para estes sistemas. Em relação ao sistema [ZnO-NiO1%-cloreto], foram alcançados valores de D entre 30 e 50 nm. Esse resultado era esperado em função da contribuição do [NiO-cloreto], pois o [NiO] obtido do precursor cloreto produz tamanhos de domínios cristalinos maiores conforme descrito na seção 4.2.

Comparando os resultados dos tamanhos de domínios cristalinos alcançados pelo método de Scherrer dos sistemas [ZnO-NiO] com [ZnO] puro (Figura 4.7(a)), os valores de D apresentam a mesma tendência de crescimento nos tempos de 2, 4, 5 e 6h. Em 3h, os sistemas [ZnO-NiO] apresentaram uma tendência maior no crescimento de D, onde estes praticamente

dobram de valor no [ZnO-NiO1%-nitrato] semelhante ao atingido pelo [ZnO-NiO1%-cloreto]. Em relação ao [ZnO-NiO10%-nitrato], os tamanhos de domínios cristalinos obtidos pelo método ficaram no mesmo patamar de valores do [ZnO] puro, com exceção da amostra de 3h, a qual apresentou a mesma evolução de crescimento dos domínios cristalinos dos outros sistemas [ZnO-NiO].

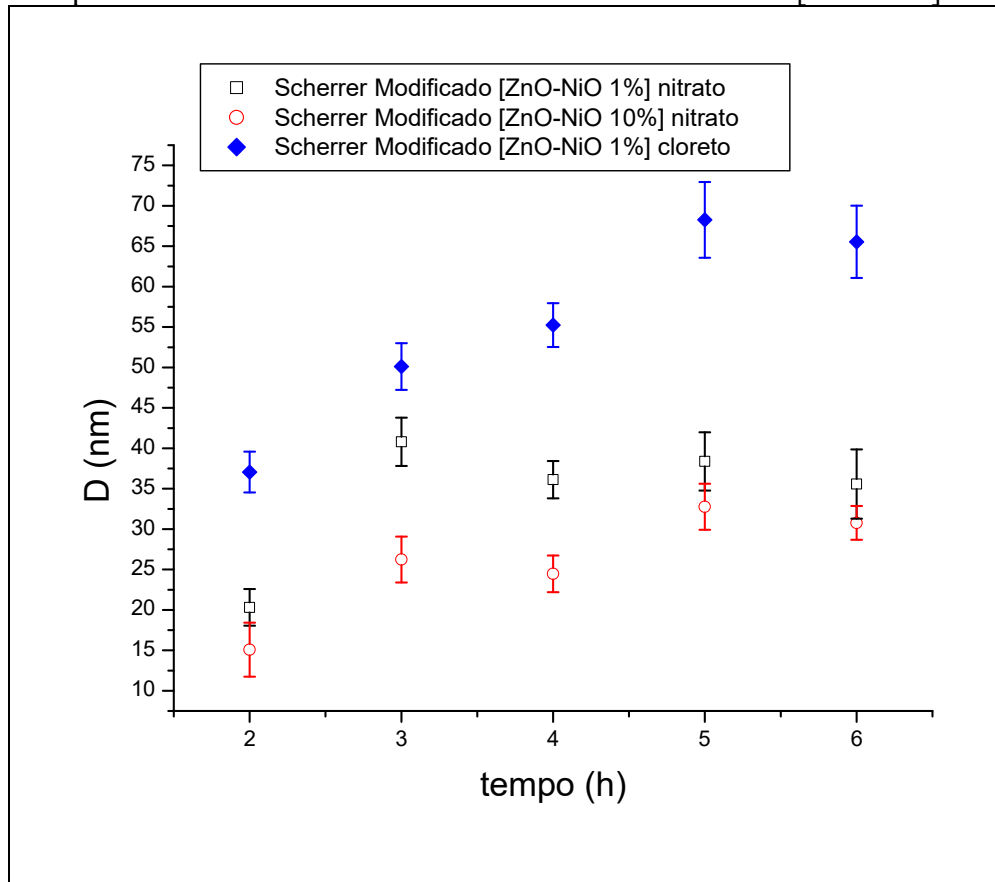
Figura 4.17 – Gráfico dos tamanhos de domínios cristalinos (D) em função dos tempos de tratamentos aplicando o método de Scherrer nos sistemas [ZnO-NiO].



Fonte: Próprio Autor (2022).

O próximo método de APL aplicado nos sistemas [ZnO-NiO] foi o de Scherrer modificado, demonstrando os tamanhos de domínios cristalinos em função do tempo conforme a Figura 4.18. Fica evidenciado que os tamanhos de domínios cristalinos alcançados estão coerentes em função das larguras dos picos observadas nas Figura 4.15(a) e Figura 4.16(a), assim como aos resultados obtidos pelo método de Scherrer. Os valores de D obtidos do [ZnO-NiO1%-nitrato] estão entre 20 e 45 nm, sendo este valor máximo alcançado na amostra de 3h, ao contrário do [ZnO-NiO-cloreto] e [ZnO-NiO10%-nitrato], onde os valores máximos de D foram alcançados nas amostras de 5h, com 75 e 35 nm, respectivamente.

Figura 4.18 - Gráfico dos tamanhos de domínios cristalinos (D) em função dos tempos de tratamentos aplicando o método de Scherrer modificado nos sistemas [ZnO-NiO].



Fonte: Próprio Autor (2022).

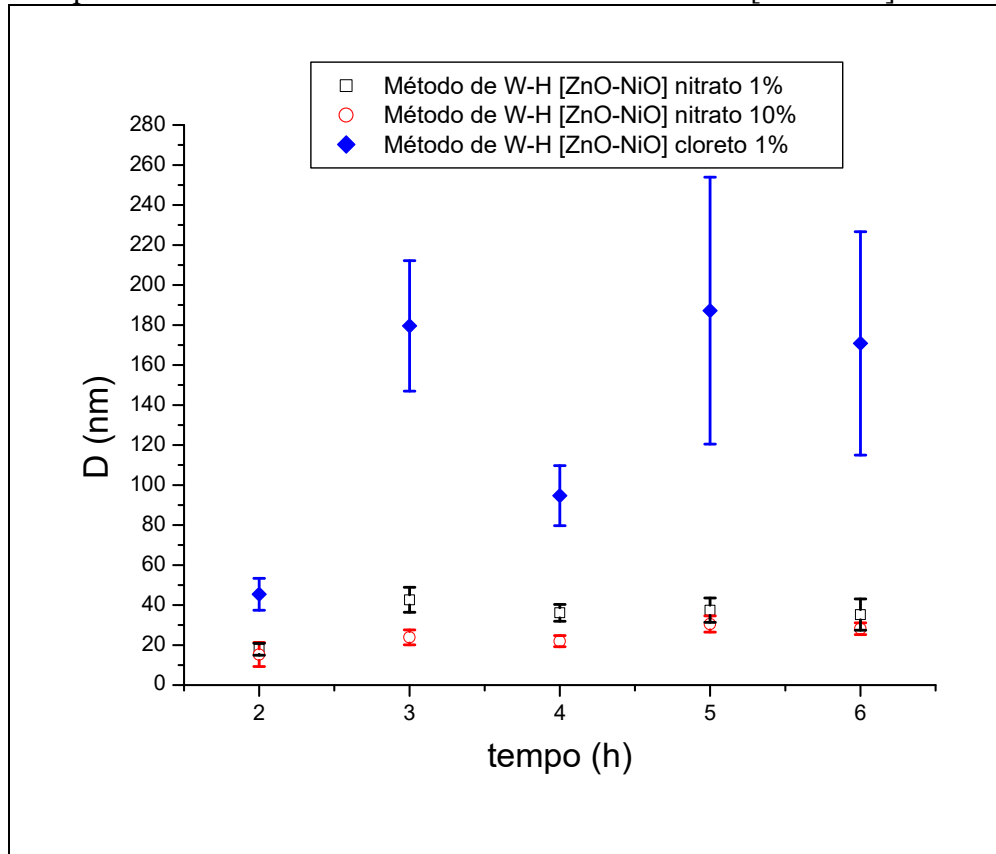
A Figura 4.19 mostra os tamanhos de domínios cristalinos alcançados pelo método de W-H em função dos tempos de tratamento térmico, onde este método também considera a deformação utilizando a Equação 17. Os resultados atingidos pelo método de W-H nos sistemas [ZnO-NiO-nitrato] estão coerentes aos alcançados pelos métodos de Scherrer, tanto em relação aos valores de D quanto a evolução de crescimento conforme os tempos de tratamento térmico aplicados.

Observando a evolução nos tamanhos de domínios cristalinos do [ZnO-NiO1%-cloreto], este apresenta resultados divergentes em relação aos atingidos pelos métodos de Scherrer, devido os valores de D nos tempos de 3, 5, e 6h não possuírem significado físico, pois excedem ao limite de validade da equação de Scherrer. Para a APL aplicada neste sistema [ZnO-NiO], somente tamanhos de domínios cristalinos de 2h e 4h podem ser considerados válidos, sendo 50 e 100 nm respectivamente.

Os resultados da APL deste sistema apresentam um comportamento similar ao apresentado pelo [NiO-cloreto], indicando que presença do NiO teve influência significativa na evolução do crescimento dos domínios cristalinos do ZnO. Cabe destacar também que as

correções devidas à contribuição instrumental estão presentes neste sistema [ZnO-NiO] da mesma forma, conforme descrito na seção 4.2.1.

Figura 4.19 - Gráfico dos tamanhos de domínios cristalinos (D) em função dos tempos de tratamentos aplicando o método de Williamson-Hall nos sistemas [ZnO-NiO].



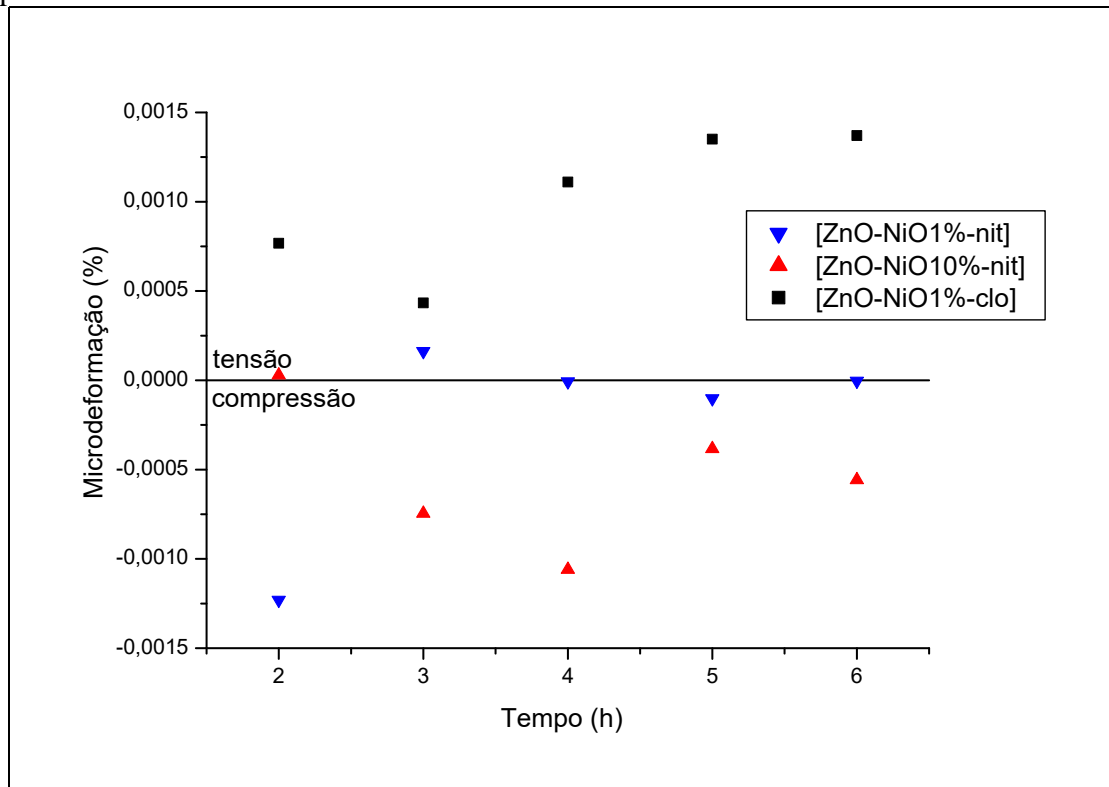
Fonte: Próprio Autor (2022).

A seguir, na Figura 4.20, são apresentadas as microdeformações calculadas através da Equação 17 (W-H) para os sistemas [ZnO-NiO]. Estes resultados indicam que a deformação tem relação com os tamanhos de domínios cristalinos. Observando o sistema [ZnO-NiO1%-nitrato], a deformação por compressão está presente nos tempos de 2 e 5h, com um valor mais significativo para o menor tempo. Em relação aos outros tempos, pode se observar que os valores são muito reduzidos com alguns casos (4 e 6h) indicando ausência de microdeformações. Esses resultados e os apresentados na Figura 4.15(b) indicam que o percentual de 1% de NiO da fonte de nitrato influencia nas tensões do ZnO, de modo a aliviar as mesmas.

Sobre o sistema [ZnO-NiO10%-nitrato], é observado uma pequena variação da microdeformação por tensão no tempo de 2h, onde o valor de D é semelhante ao [ZnO-NiO1%-nitrato]. Em 3, 4, 5 e 6h ocorre a deformação por compressão, cujo comportamento

de evolução é semelhante a evolução de crescimento dos tamanhos de domínios cristalinos da Figura 4.19. Sobre o sistema [ZnO-NiO1%-cloreto], somente há presença da deformação por tensão onde seus efeitos podem estar relacionados aos valores de D alcançados por este sistema.

Figura 4.20 - Microdeformação obtida pelo método W-H nos sistemas [ZnO-NiO] conforme os tempos de tratamento térmico a 550 °C.



Fonte: Próprio Autor (2022).

4.4 Avaliação dos principais resultados dos métodos de APL

Ao analisar e comparar os diferentes métodos de análise de perfil de linha aplicados nestes sistemas de NPs, pode-se destacar que os resultados qualitativos no geral mantiveram o comportamento semelhante em função dos tratamentos térmicos, pois a APL foi baseada comparando os valores alcançados com os mesmos métodos. Pequenas variações quantitativas foram observadas, principalmente nos resultados obtidos pelo método de W-H, por isso a utilização de mais de um método foi importante evidenciando resultados coerentes para esses sistemas de NPs.

Quanto aos resultados qualitativos dos sistemas [ZnO-NiO], as concentrações de NiO e a fonte do precursor contribuíram no crescimento dos domínios cristalinos ao compararmos com o ZnO puro, sendo que o [NiO-nitrato] propicia um crescimento dos tamanhos dos

domínios cristalinos na concentração de 1%, ao contrário ao que ocorre na concentração de 10%, cujo crescimento dos domínios ficaram praticamente estagnados apresentando valores bem próximos do ZnO puro. O [NiO-cloreto] propiciou um crescimento maior dos domínios cristalinos nos compósitos [ZnO-NiO], tanto que somente foi possível realizar a APL no sistema [ZnO-NiO1%-cloreto] devido a validade da equação de Scherrer.

A influência da fonte de NiO na evolução dos domínios cristalinos ficou evidente nos compósitos [ZnO-NiO] preparados pelo método sol-gel proteico, estando de acordo com a literatura. O comportamento do [NiO-nitrato] indica que o mesmo deve funcionar como uma barreira para o crescimento dos domínios cristalinos do [ZnO], ao contrário do [NiO-cloreto], que propicia a presença de tamanho de domínios cristalinos do [ZnO] maiores.

5 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Neste trabalho foi realizado o estudo das propriedades estruturais dos compósitos [ZnO-NiO] através da técnica de difração de raios X, usando métodos de análise de perfil de linha para obtenção de informações sobre o tamanho dos domínios cristalinos e microdeformações.

Foram preparados sistemas de ZnO puro e com NiO, com duas concentrações e usando diferentes fontes de sais precursores para obtenção do NiO. O método de preparação de todas as amostras foi o sol-gel proteico. Foi escolhida uma temperatura fixa para o tratamento térmico, de 550°C, variando-se os tempos de tratamento. Todas as análises foram realizadas para acompanhar o comportamento estrutural do ZnO nas diferentes condições de concentrações, fonte precursora e tempo de tratamento térmico.

Os resultados alcançados pelo sistema [ZnO-nitrato] indicaram formação de NPs sem a presença de material amorfo na temperatura fixada de preparação deste sistema, onde o tempo de tratamento térmico contribuiu no aumento dos tamanhos de domínios cristalinos. Mesmo com pequenas variações nos resultados quantitativos, os resultados obtidos pelos métodos foram coerentes. As microdeformações encontradas neste sistema ZnO mostram que os maiores tamanhos de domínios cristalinos atingidos foram onde a microdeformação por tensão atuou.

Os sistemas NiO apresentaram resultados diferentes devido a fonte de níquel usada na preparação das amostras, mas no geral os tamanhos de domínios cristalinos evoluíram com os tempos de tratamento térmico. O sistema [NiO-cloreto] apresentou tamanhos de domínios cristalinos maiores que os alcançados pelo [NiO-nitrato], chegando a ultrapassar o limite de validade dos métodos para alguns tempos de tratamento, cujo difratogramas destes dois sistemas de NiO já indicavam este comportamento devido ao estreitamento dos picos. Somente microdeformações por tensão atuaram nos sistemas [NiO].

A partir dos resultados qualitativos dos sistemas puros de ZnO e NiO, a análise da evolução estrutural dos nanocompósitos [ZnO-NiO] mostrou comportamentos diferentes no crescimento dos domínios cristalinos do ZnO destes nanocompósitos, onde a fonte e a concentração de NiO tiveram maior influência nos tamanhos de domínios cristalinos do que o tempo de tratamento térmico. O sistema [ZnO-NiO1%-nitrato] evoluiu no crescimento dos tamanhos de domínios cristalinos em relação ao [ZnO] puro, onde praticamente não houve influência da deformação, ao contrário ao que ocorreu no compósito [ZnO-NiO10%-nitrato], onde o crescimento do tamanho dos domínios cristalinos estagnou, atingindo valores

semelhantes aos do [ZnO] puro, nos quais as microdeformações por compressão apontam para estes resultados. O sistema [ZnO-NiO1%-cloreto] apresentou tamanhos de domínios cristalinos maiores que os sistemas [ZnO-NiO-nitrato], pois era um resultado esperado em função do comportamento de evolução do [NiO-cloreto]. A APL nesse sistema apresentou resultados dos tamanhos de domínios cristalinos divergentes entre os métodos, principalmente no método de W-H, onde estes resultados ultrapassaram o limite de validade dos métodos. Por este motivo também não foi possível a APL no sistema [ZnO-NiO10%-cloreto], mesmo não aplicando a correção instrumental nas amostras.

Nos compósitos [ZnO-NiO], houve alteração nas distâncias interplanares, indicando uma deformação homogênea. O comportamento dos picos dos sistemas [ZnO-NiO-cloreto] indica que estão se deslocando em direção aos valores do sistema puro do [ZnO], enquanto nos sistemas [ZnO-NiO-nitrato] não se observa qualquer comportamento coerente em função dos tempos de tratamento.

Os resultados da APL quanto a escolha do método indicou que os métodos de Scherrer apresentaram resultados com as menores divergências entre os sistemas, pois a evolução do tamanho dos domínios cristalinos em função dos tempos de tratamento térmico foram os mesmos. As divergências encontradas nos resultados extraídos pelo método de W-H foram nos sistemas onde havia NiO proveniente do cloreto. O aspecto mais importante na utilização de diferentes métodos é executar uma análise comparativa quanto a evolução dos parâmetros (tamanho de domínios cristalinos e microdeformações), e não analisar valores quantitativos entre métodos e/ou resultados encontrados na literatura.

A partir dos resultados obtidos pelas técnicas aplicadas nesta pesquisa, outras investigações para trabalhos futuros podem ser realizadas, tais como:

- a) Ampliar o estudo para outras temperaturas de tratamento térmico;
- b) Usar outras concentrações de NiO (mais elevadas);
- c) Diversificar as fontes precursoras, tanto para o ZnO quanto para o NiO;
- d) Usar outros métodos de APL, por exemplo, (Método de Warren-Averbach e Método Single-Line);
- e) Explorar o uso de diferentes funções no ajuste dos perfis para cada método;
- f) Estender as técnicas de caracterização dos sistemas, como por exemplo a morfológica e a eletrônica, de modo a melhor avaliar os potenciais de aplicação dos sistemas;

REFERÊNCIAS

ANBUSELVAN, D. *et al.* Room temperature ferromagnetic behavior of nickel-doped zinc oxide dilute magnetic semiconductor for spintronics applications. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, [s. l.], v. 129, 2021.

ANDRADE, André Vitor Chaves de. **Análises estrutural, nanoestrutural, e quantitativa de fases em materiais cerâmicos de interesse tecnológico, utilizando difração de raios X pelo método do pó.** [s. l.], 2003. Tese (Doutorado em Química). Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Araraquara, 2003. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/105648>. Acesso em: 23 mar. 2021.

ANDRADE, Tamara Maria de *et al.* Compreendendo as propriedades (estrutural, espectroscópica, colorimétrica e térmica) de sais de níquel. **Matéria (Rio de Janeiro)**, [s. l.], v. 23, 2018.

BORCHARDT-OTT, Walter. **Crystallography: an introduction.** [S. l.]: Springer Science & Business Media, 2011.

COUTO, Giselle Giovanna do. **Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono.** [s. l.], 2006. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006. Disponível em: <https://hdl.handle.net/1884/4287>. Acesso em: 05 mai. 2021.

CULLITY, B D. **Elements of X-ray Diffraction Addison Wesley Mass.** [S. l.]: USA, 1978.

CULLITY, B D; STOCK, S R. Elements of X-ray diffraction third edition. **Prentice hall, New Jersey**, [s. l.], 2001.

DA SILVA, Renato F. A Difração de Raios X: uma Técnica de Investigação da Estrutura Cristalina de Materiais. **Revista Processos Químicos**, [s. l.], v. 14, n. 27, p. 73–82, 2020.

DE CARVALHO PINHEIRO, Bianca. **Étude par diffraction des rayons X des modifications microstructurales en cours de fatigue.** 2011. [s. l.], 2011.

DE ROOI, Johan J *et al.* Smoothing of X-ray diffraction data and $K\alpha_2$ elimination using penalized likelihood and the composite link model. **Journal of Applied Crystallography**, [s. l.], v. 47, n. 3, p. 852–860, 2014.

DEV, Sarang S.G. *et al.* Raman spectroscopic study of ZnO/NiO nanocomposites based on spatial correlation model. **RSC Advances**, [s. l.], v. 9, n. 46, p. 26956–26960, 2019.

DIAS, Claudio André Chagas Martins; PAES JÚNIOR, Herval Ramos. Produção e caracterização de filmes finos de óxido de zinco intrínsecos e dopados com alumínio e boro. **Matéria (Rio de Janeiro)**, [s. l.], v. 11, p. 267–272, 2006.

DING, Meng *et al.* Fabrication of Hierarchical ZnO@NiO Core–Shell Heterostructures for Improved Photocatalytic Performance. **Nanoscale Research Letters**, [s. l.], v. 13, 2018.

DONG, C; CHEN, H; WU, F. A new Cu $K\alpha_2$ -elimination algorithm. **Journal of applied crystallography**, [s. l.], v. 32, n. 2, p. 168–173, 1999.

ETCHEVERRY, Louise Patron *et al.* Annealing effects on the structural and optical properties of ZnO nanostructures. **Materials Research**, [s. l.], v. 21, 2018.

FERREIRA, Marystela *et al.* **Técnicas de nanocaracterização**. [S. l.]: Elsevier Brasil, 2016. v. 3

ICHIKAWA, R U. **Aplicações do método de Warren-Averbach de análise de perfis de difração**. 2013, 94 f. 2013. [s. l.], 2013.

KERLI, S.; ALVER. Preparation and characterization of ZnO/NiO nanocomposite particles for solar cell applications. **Journal of Nanotechnology**, [s. l.], v. 2016, 2016.

KLUG, Harold P; ALEXANDER, Leroy E. **X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd Edition**. [S. l.: s. n.], 1974.

LADELL, J; ZAGOFISKY, A; PEARLMAN, S. Cu $K\alpha_2$ elimination algorithm. **Journal of Applied Crystallography**, [s. l.], v. 8, n. 5, p. 499–506, 1975.

LANGFORD, J il. A rapid method for analysing the breadths of diffraction and spectral lines using the Voigt function. **Journal of Applied Crystallography**, [s. l.], v. 11, n. 1, p. 10–14, 1978.

LANGFORD, J I *et al.* Profile analysis for microcrystalline properties by the Fourier and other methods. **Australian Journal of Physics**, [s. l.], v. 41, n. 2, p. 173–188, 1988.

MENESES, Cristiano Teles de. **Estudo da cristalização de nanopartículas de NiO por difração e absorção de raios-X**. 2007. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/11912>. Acesso em 08 ago. 2021.

MENESES, C T; FLORES, W H; SASAKI, J M. Direct Observation of the Formation of Nanoparticles by in situ Time-Resolved X-ray Absorption Spectroscopy. **J. Non-Cryst. Solids**, [s. l.], v. 352, n. 9, p. 1024–1027, 2006. Disponível em: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>. Acesso em: 05 nov. 2021.

MENESES, Cristiano T; FLORES, Wladimir H; SASAKI, José M. Direct observation of the formation of nanoparticles by in situ time-resolved X-ray absorption spectroscopy. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 19, n. 5, p. 1024–1027, 2007. Acesso em: 05 nov. 2021.

MONSHI, Ahmad; FOROUGH, Mohammad Reza; MONSHI, Mohammad Reza. Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. **World Journal of Nano Science and Engineering**, [s. l.], v. 02, n. 03, p. 154–160, 2012.

MOTE, V D; PURUSHOTHAM, Y; DOLE, B N. **Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles**. [S. l.: s. n.], 2012. Disponível em: <http://www.jtaphys.com/content/2251-7235/6/1/6>. Acesso em: 29 mar. 2021.

NOGUEIRA, Núbia Alves de Souza. **Sinterização de nanopartículas de NiAl₂O₄ por gelatina comestível**. [s. l.], 2005.

NYE, John Frederick; OTHERS. **Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices**. [S. l.]: Oxford university press, 1985.

ONG, Chin Boon; NG, Law Yong; MOHAMMAD, Abdul Wahab. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 81, p. 536–551, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032117311656>. Acesso em: 08 abr 2022.

PADILHA, Angelo Fernando. **Materiais de engenharia**. [S. l.]: Hemus, 1997.

PERSSON, K. **Materials Data on ZnO (SG: 186) by Materials Project**. [S. l.: s. n.], 2019.

RABIEI, Marzieh *et al.* Comparing methods for calculating nano crystal size of natural hydroxyapatite using X-ray diffraction. **Nanomaterials**, [s. l.], v. 10, n. 9, p. 1–21, 2020.

SCHERRER, P; GOTTINGEN, N G W. Bestimmung der Größe und inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlung, **Math-Pys. KI**, [s. l.], v. 2, p. 96–100, 1918.

SHACKELFORD, JAMES F. **Ciência dos materiais**. 6ª edição. **Pearson. São Paulo**, [s. l.], 2008.

SILVA, André Santos Barros da. **Desenvolvimento de ferramentas computacionais para análise de perfis de difração de raios X**. [s. l.], 2018. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, 2015. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-14062018-103718/en.php>. Acesso em: 20 mai. 2021.

SILVA, Hermínia Veridiana dos Santos Personi; et al. **Síntese, caracterização e estudo das propriedades magnéticas, ópticas e elétricas de nanopartículas de ZnO: Co**. [s. l.], 2014. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal de Goiás. Goiânia, 2014. Disponível em: <http://repositorio.bc.ufg.br/tede/handle/tede/4661>. Acesso em: 02 abr. 2021.

VITALIJ K. PECHARSKY; PETER Y. ZAVALIJ. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of**. [S. l.: s. n.], 2008-. ISSN 14337851.

WANG, Y; HERRON, N. Chemical effects on the optical properties of semiconductor particles. **Journal of Physical Chemistry**, [s. l.], v. 91, n. 19, p. 5005–5008, 1987.

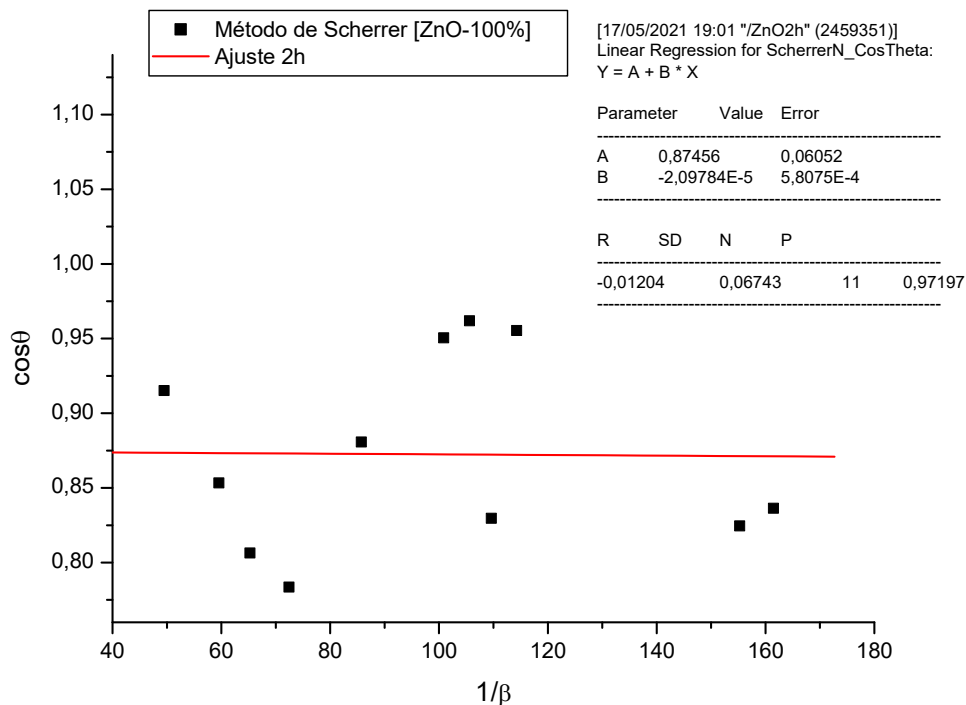
WILLIAMSON, G K; HALL, W H. X-ray line broadening from filed aluminum and wolfram. **Acta metallurgica**, [s. l.], v. 1, n. 1, p. 22–31, 1953.

ZAK, A Khorsand *et al.* X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size-strain plot methods. **Solid State Sciences**, [s. l.], v. 13, n. 1, p. 251–256, 2011.

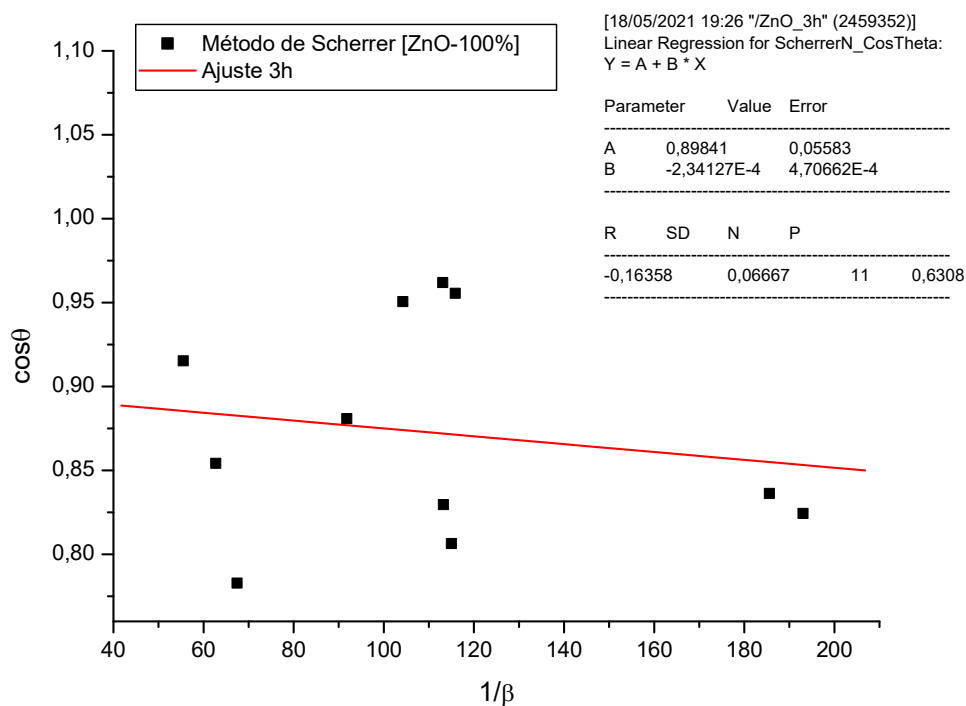
APÊNDICES

Apêndice A – Sistema [ZnO]

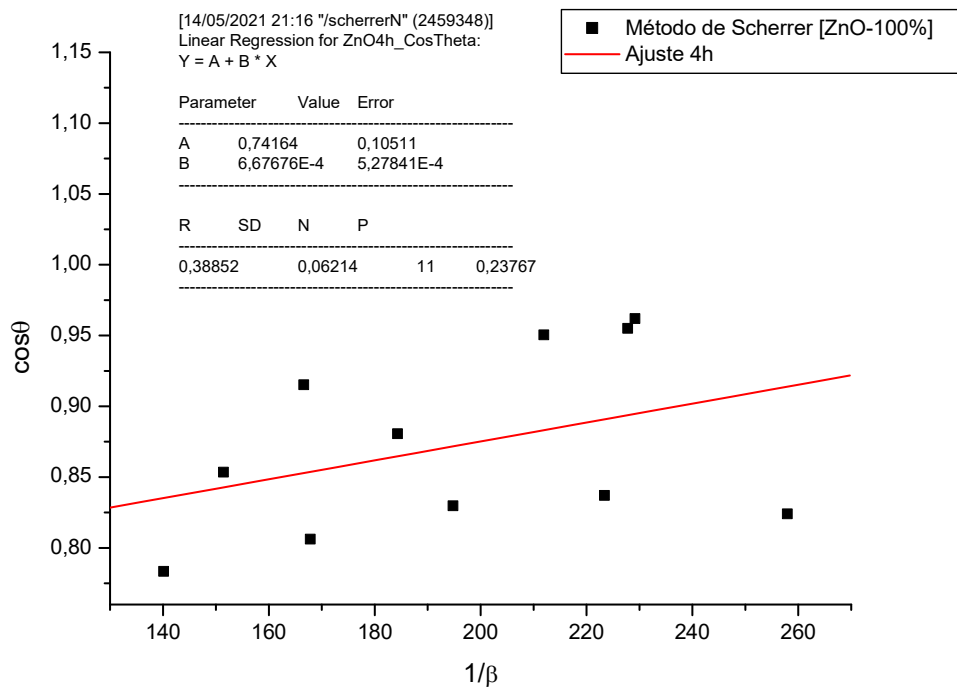
Figura A1 – Método de Scherrer para amostras de 2(a), 3(b), 4(c), 5(d) e 6h(e).



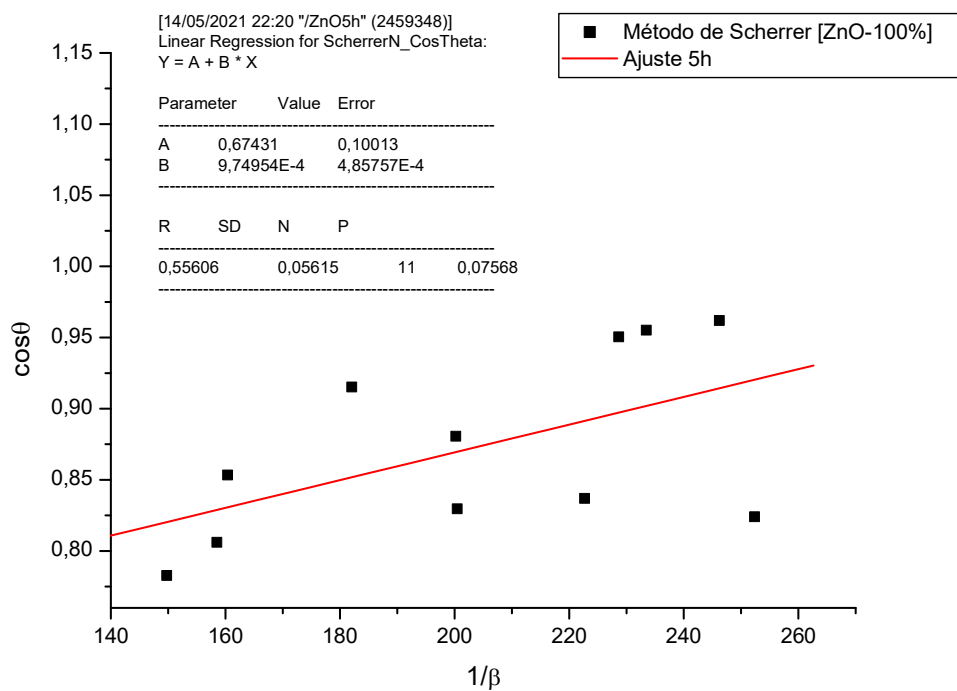
(a)



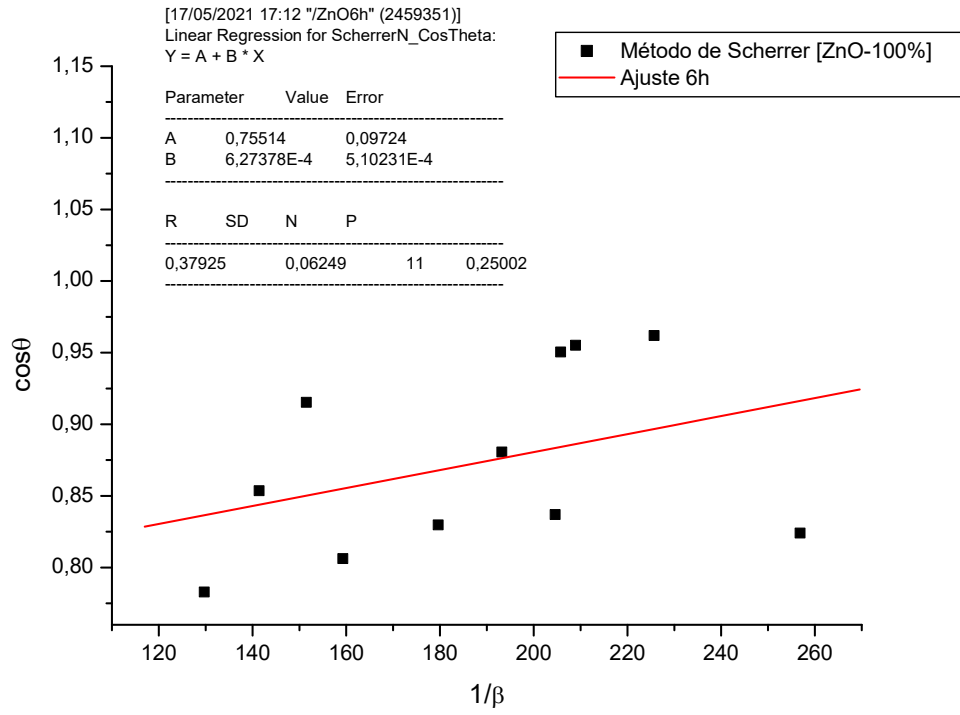
(b)



(c)

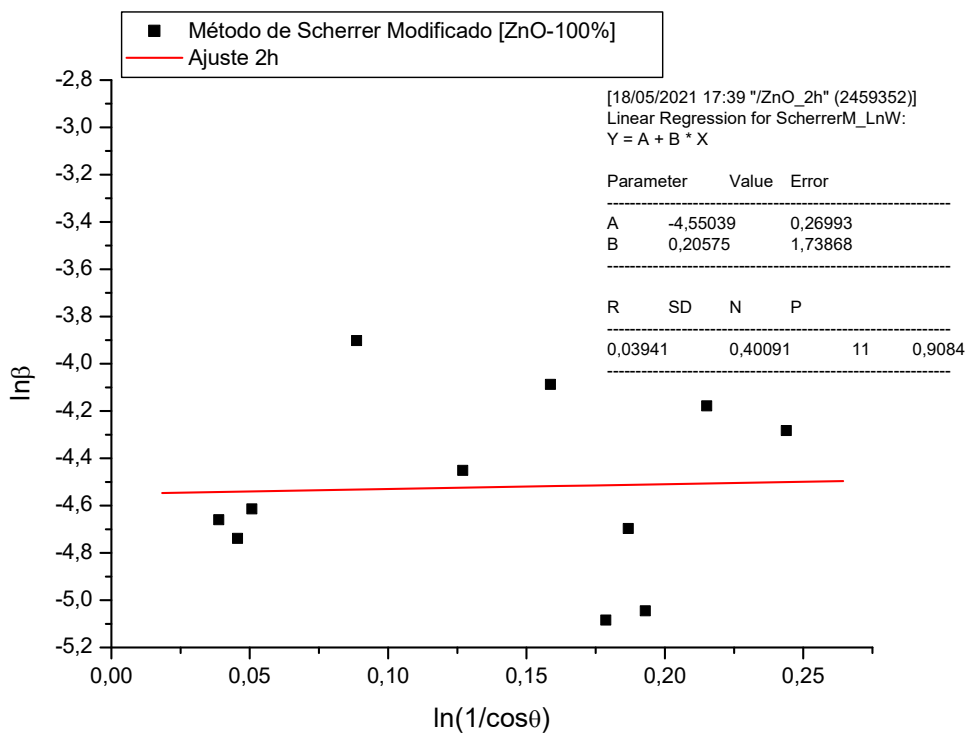


(d)

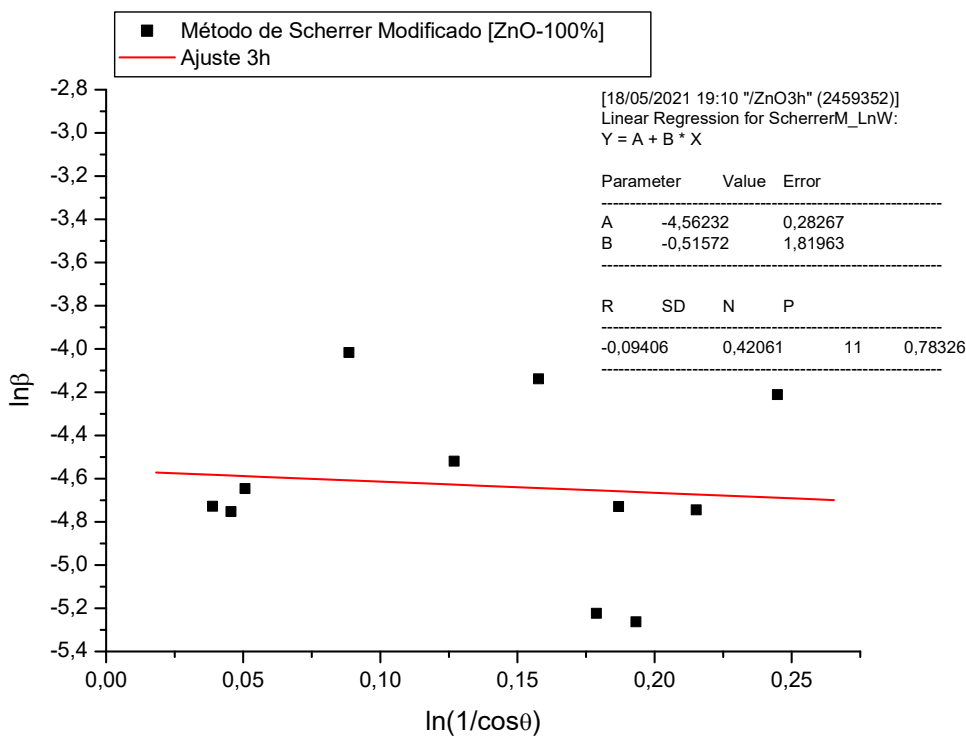


(e)

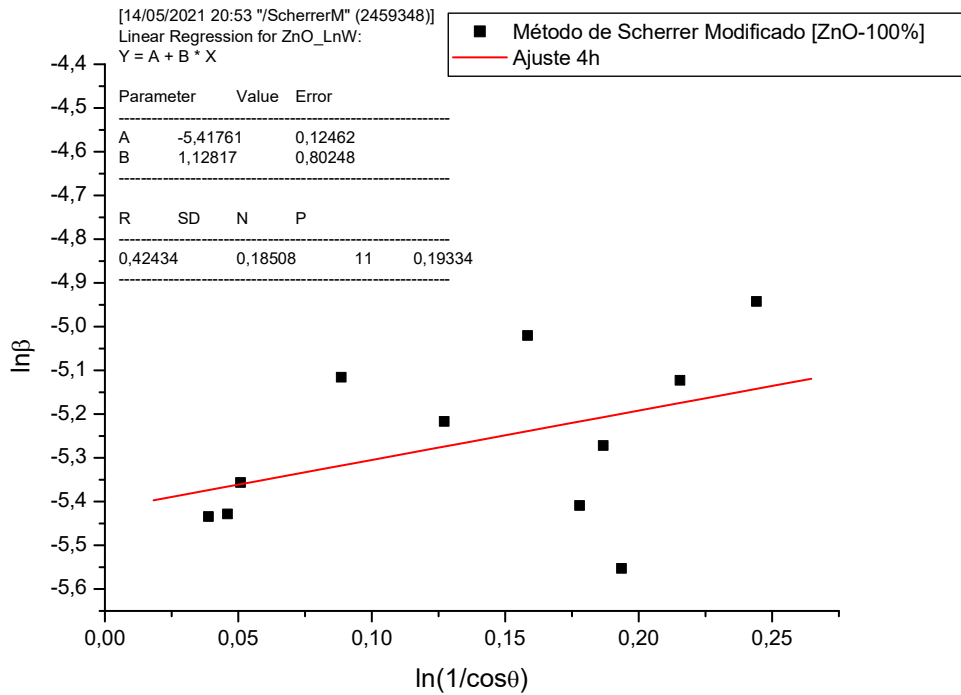
Figura A2 – Método de Scherrer modificado para amostras de 2(a), 3(b), 4(c), 5(d) e 6h(e).



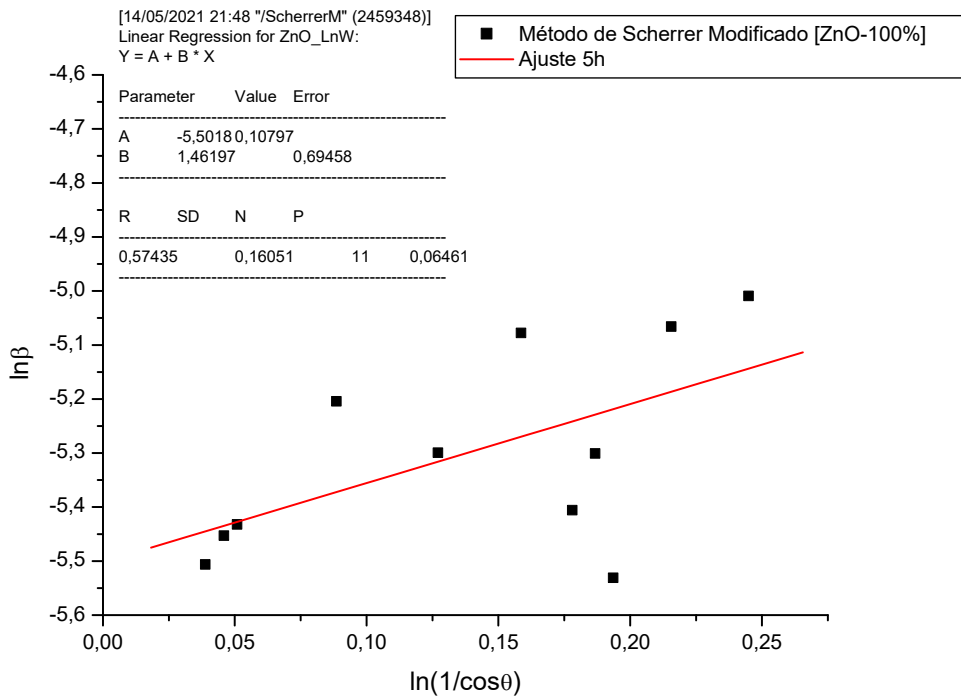
(a)



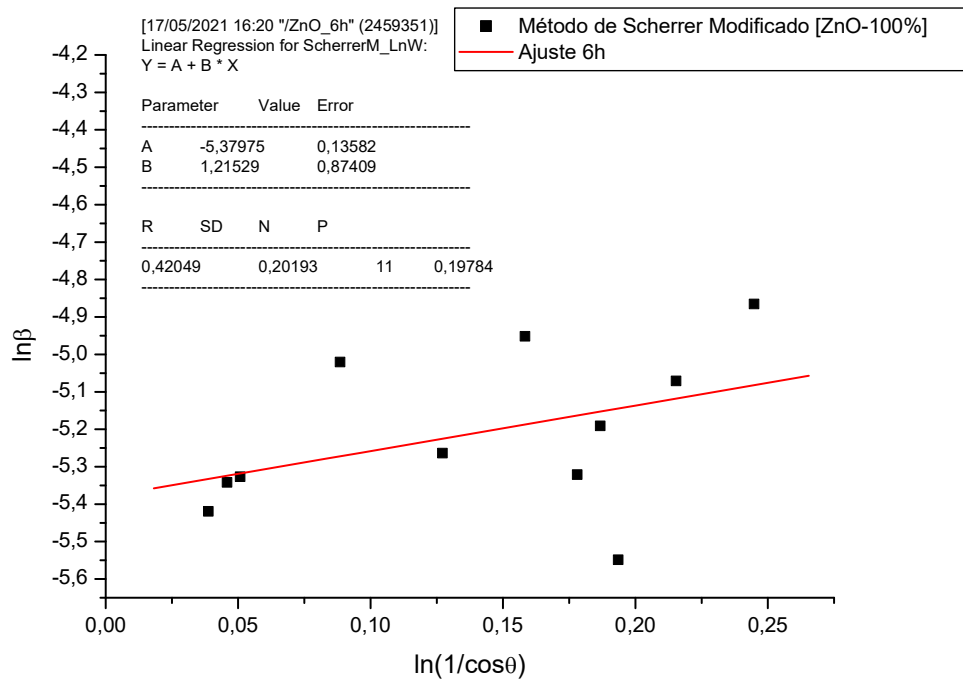
(b)



(c)

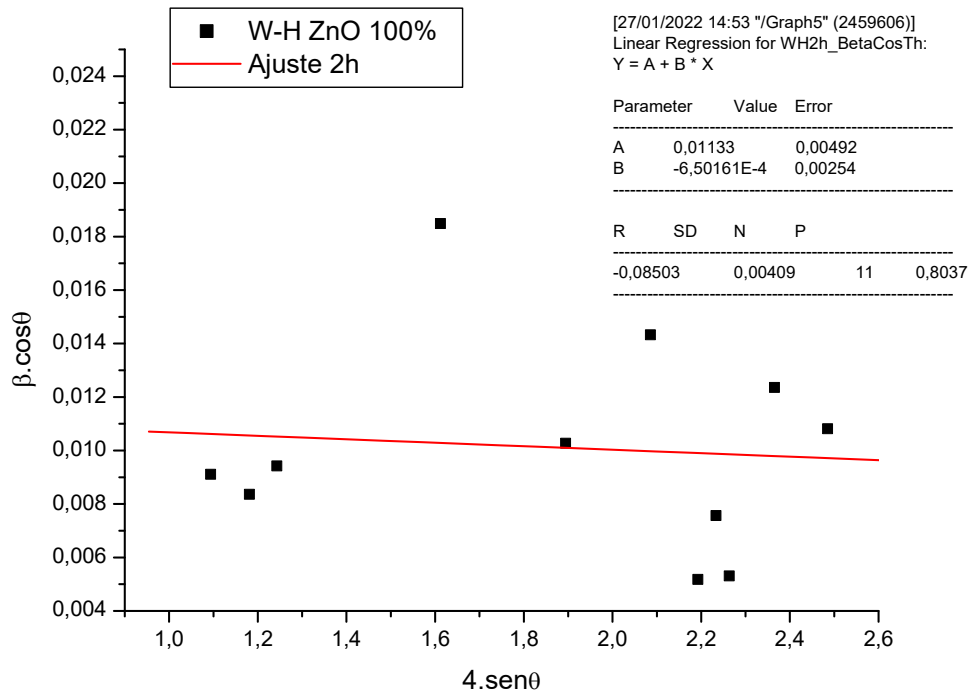


(d)

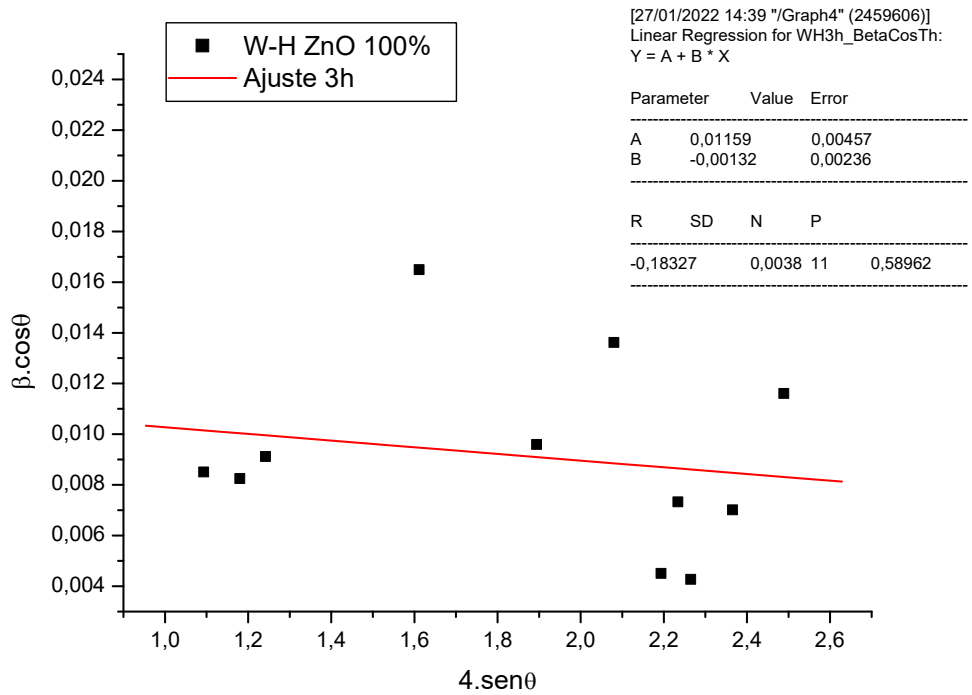


(e)

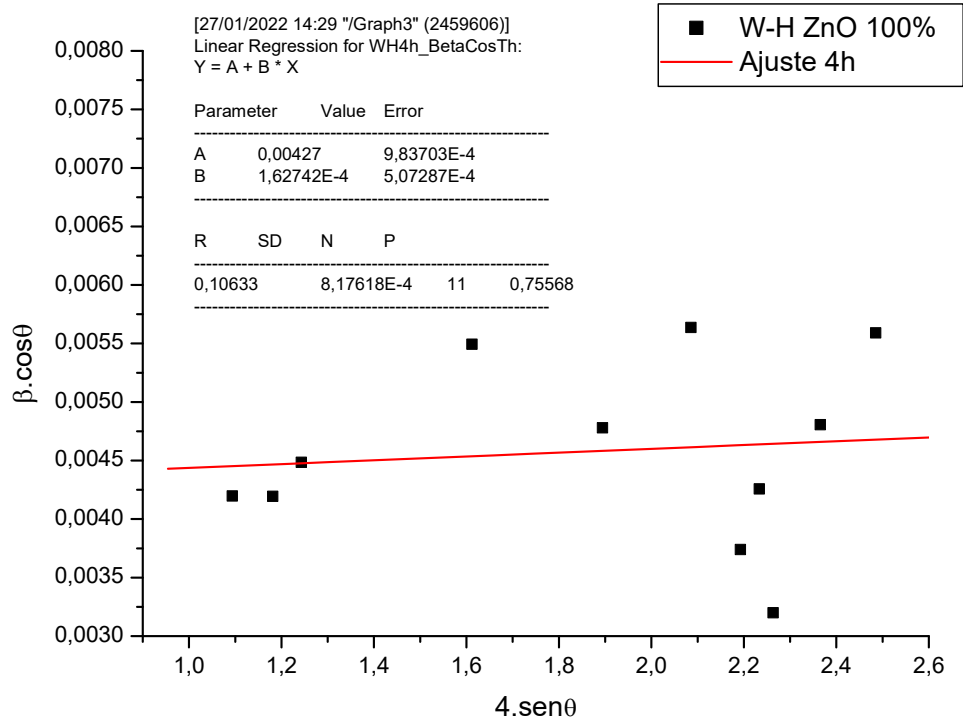
Figura A2 – Método de Williansom-Hall para amostras de 2(a), 3(b), 4(c), 5(d) e 6h(e).



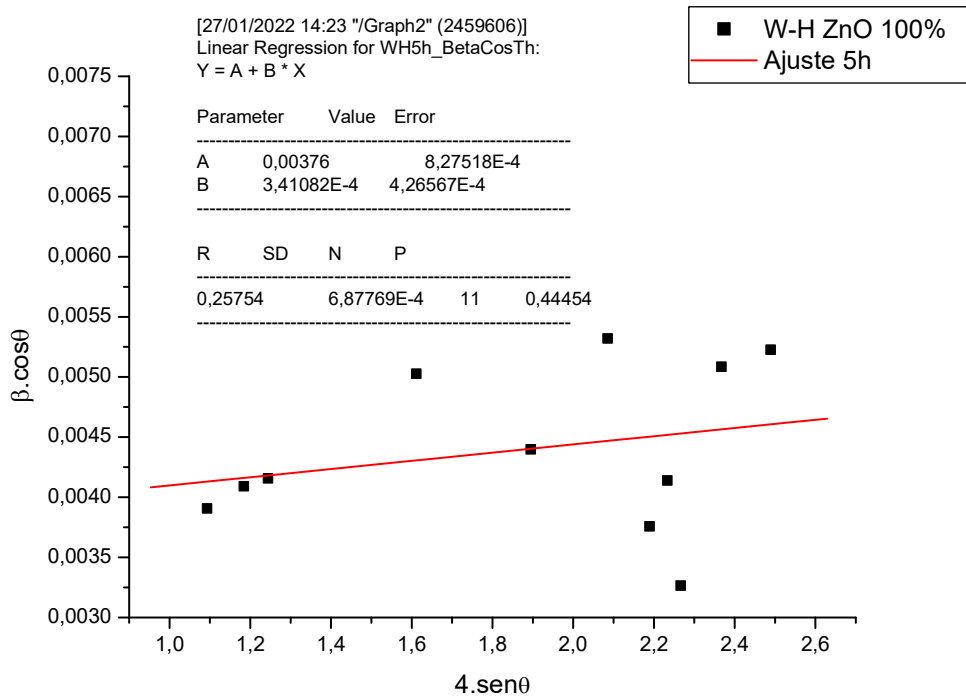
(a)



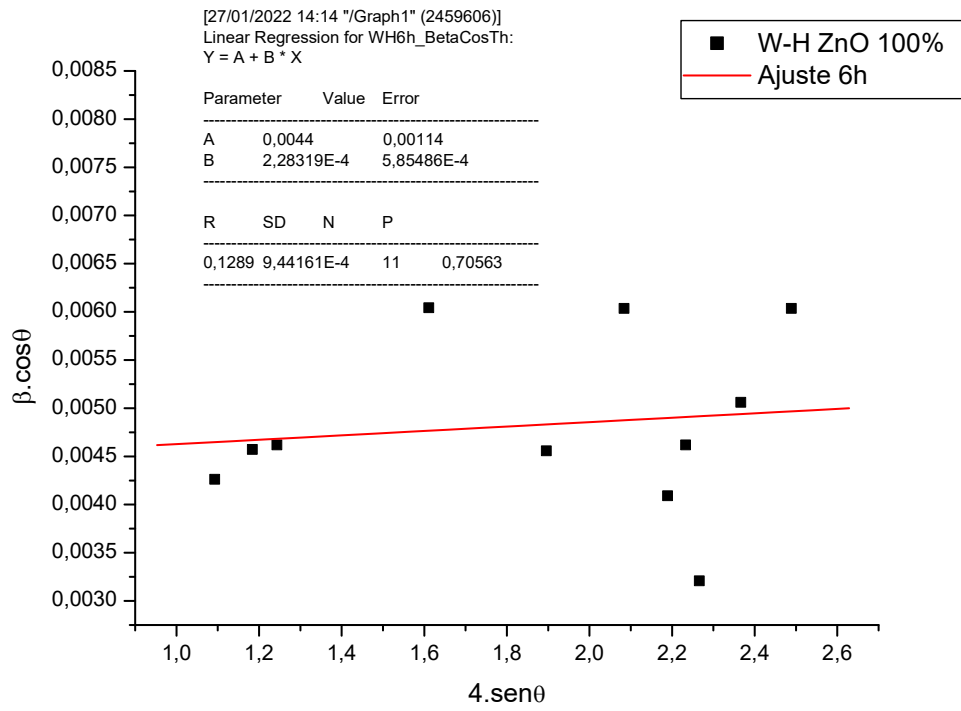
(b)



(c)



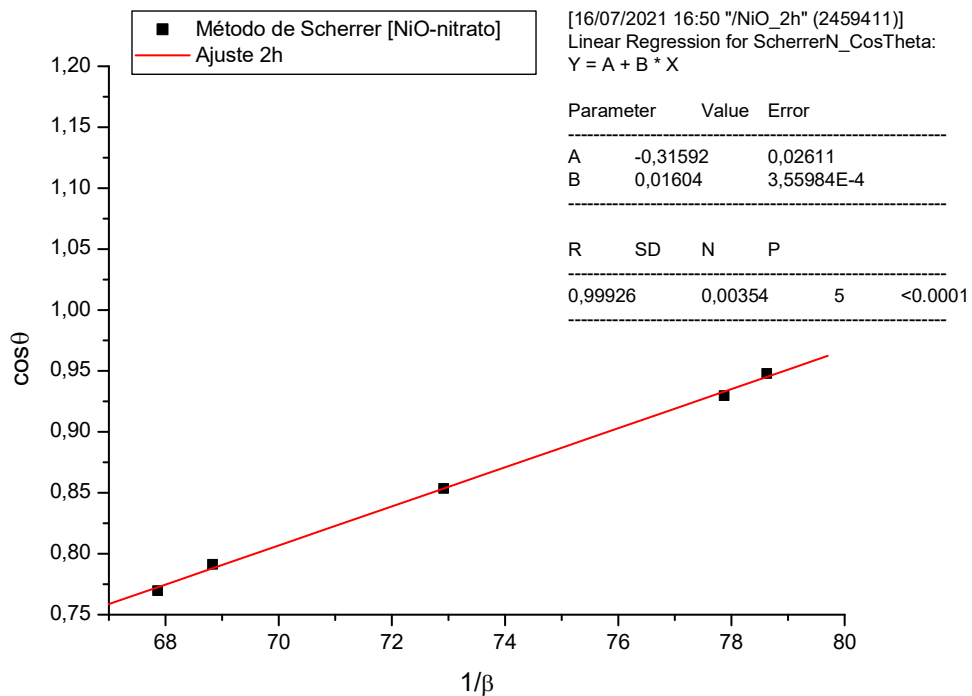
(d)



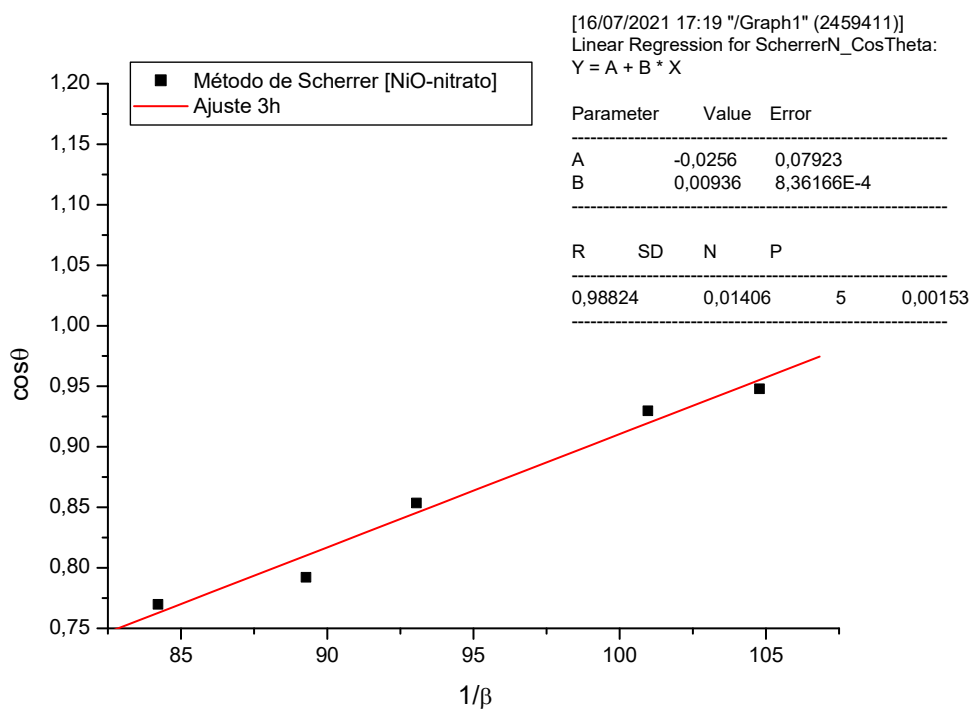
(e)

Apêndice B – Sistema [NiO-nitrato]

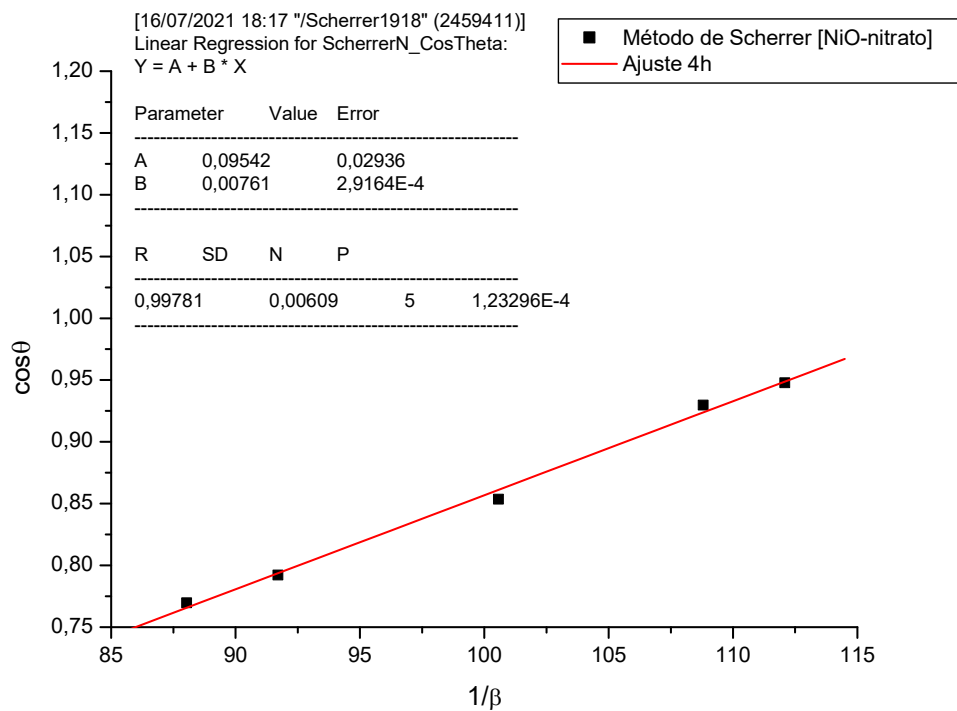
Figura B1 – Método de Scherrer para amostras de 2(a), 3(b), 4(c), 5(d) e 6h(e).



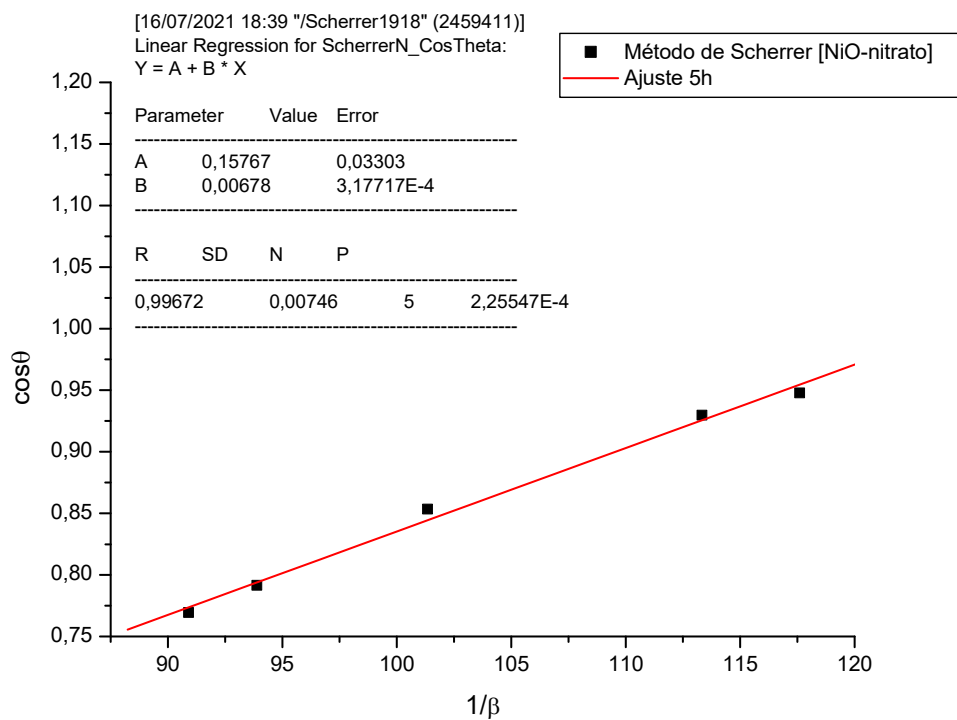
(a)



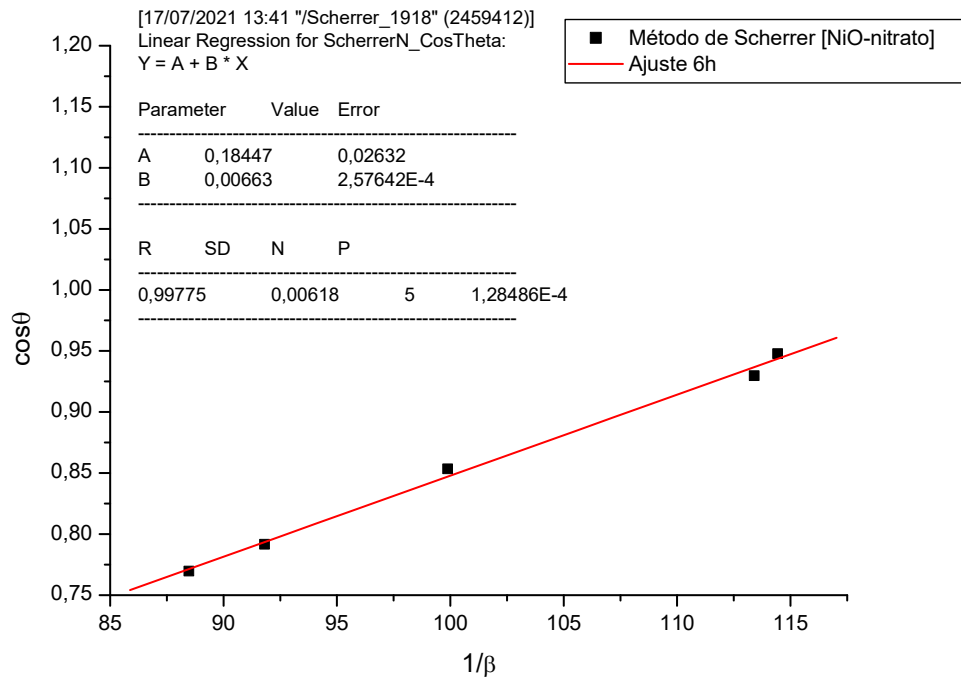
(b)



(c)

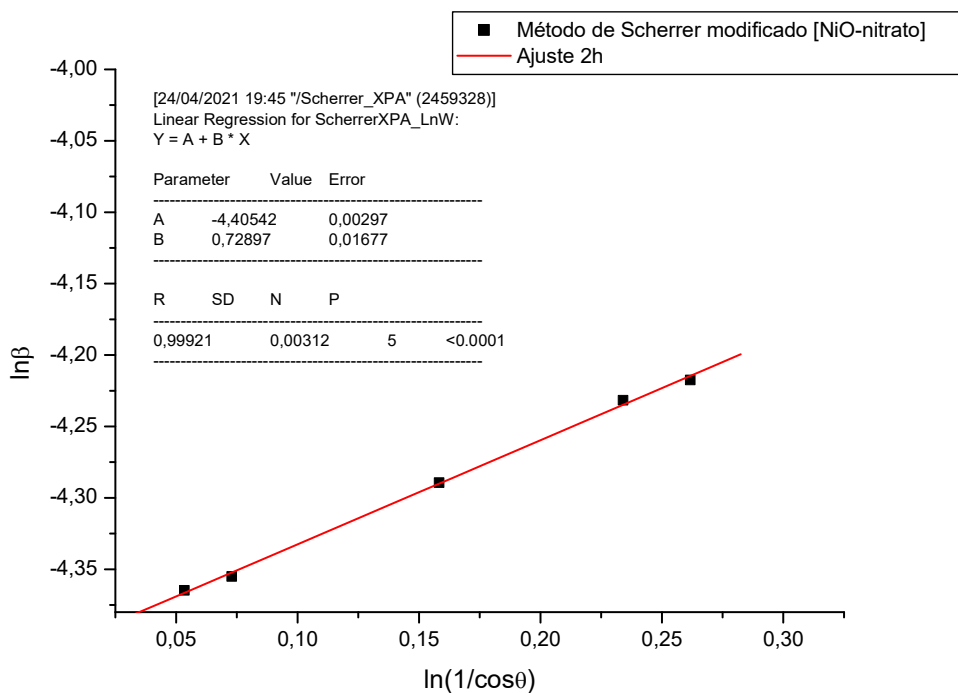


(d)

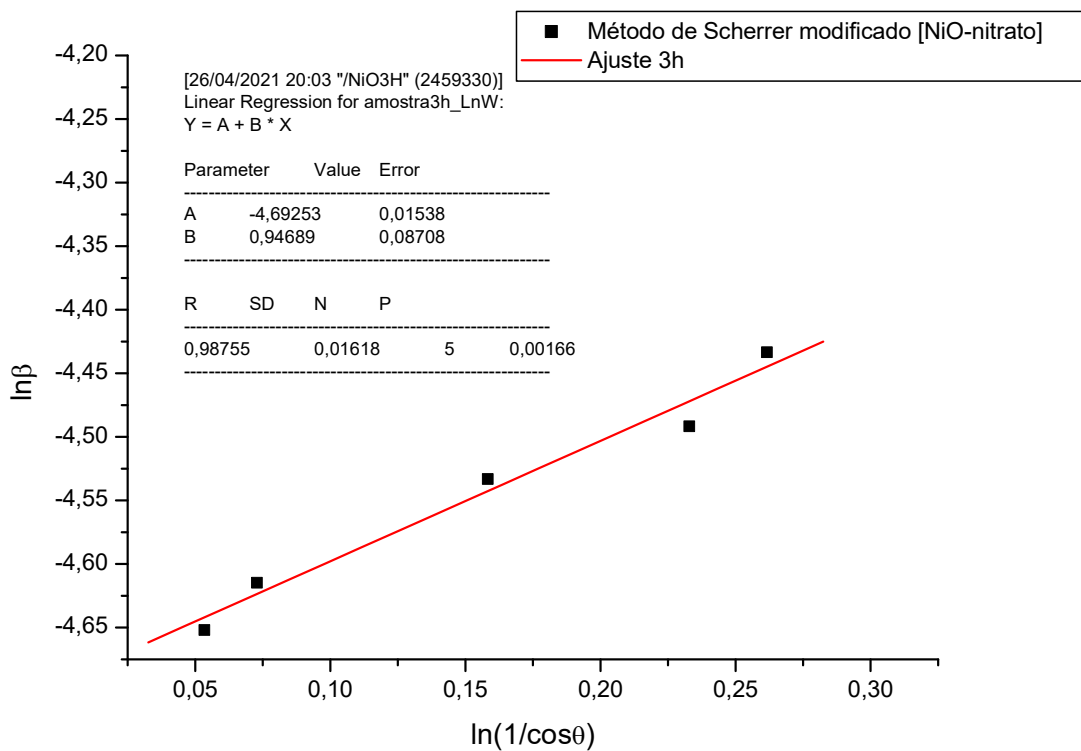


(e)

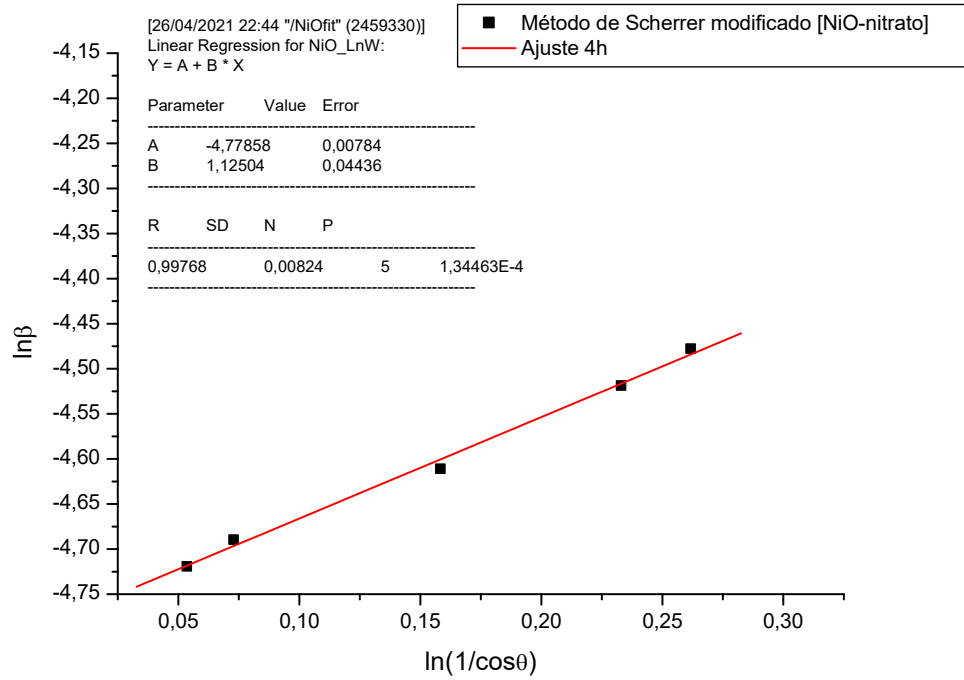
Figura B2 – Método de Scherrer modificado para amostras de 2(a), 3(b), 4(c), 5(d) e 6h(e).



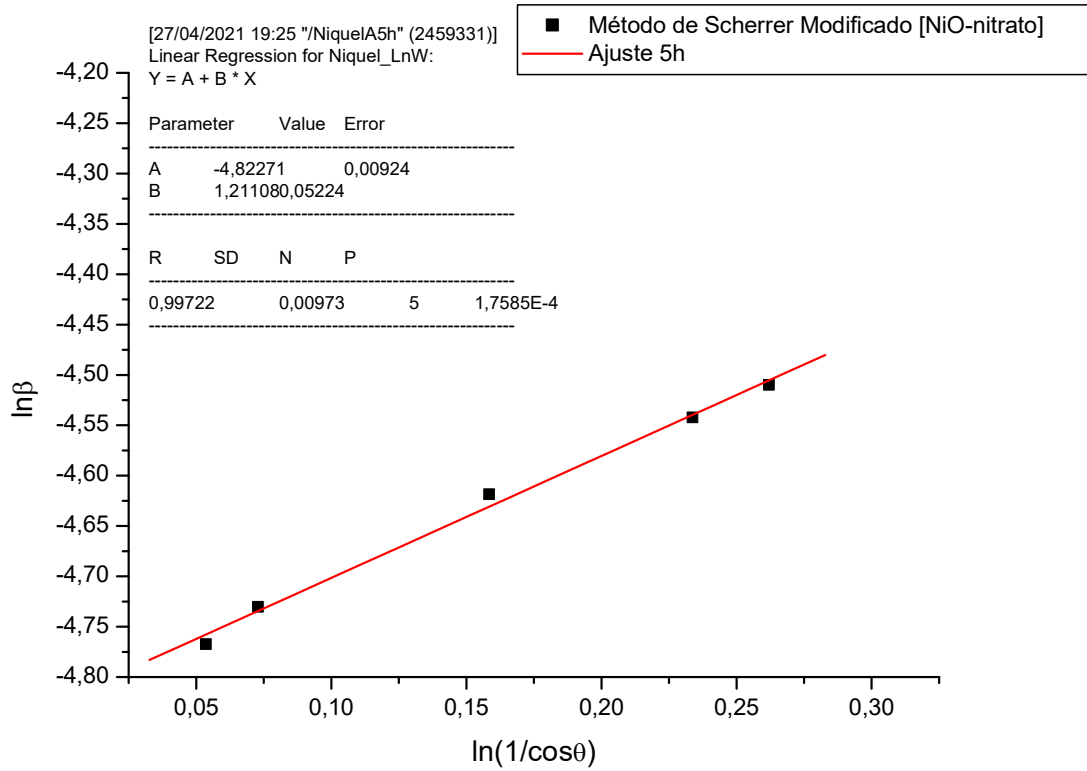
(a)



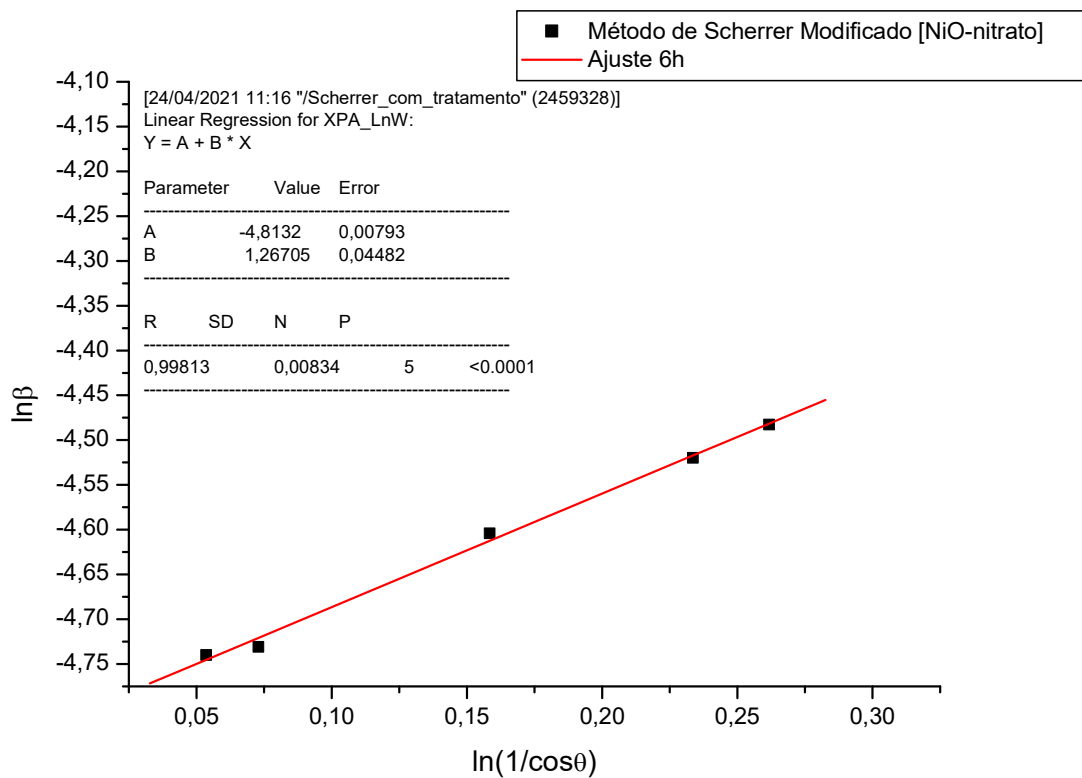
(b)



(c)

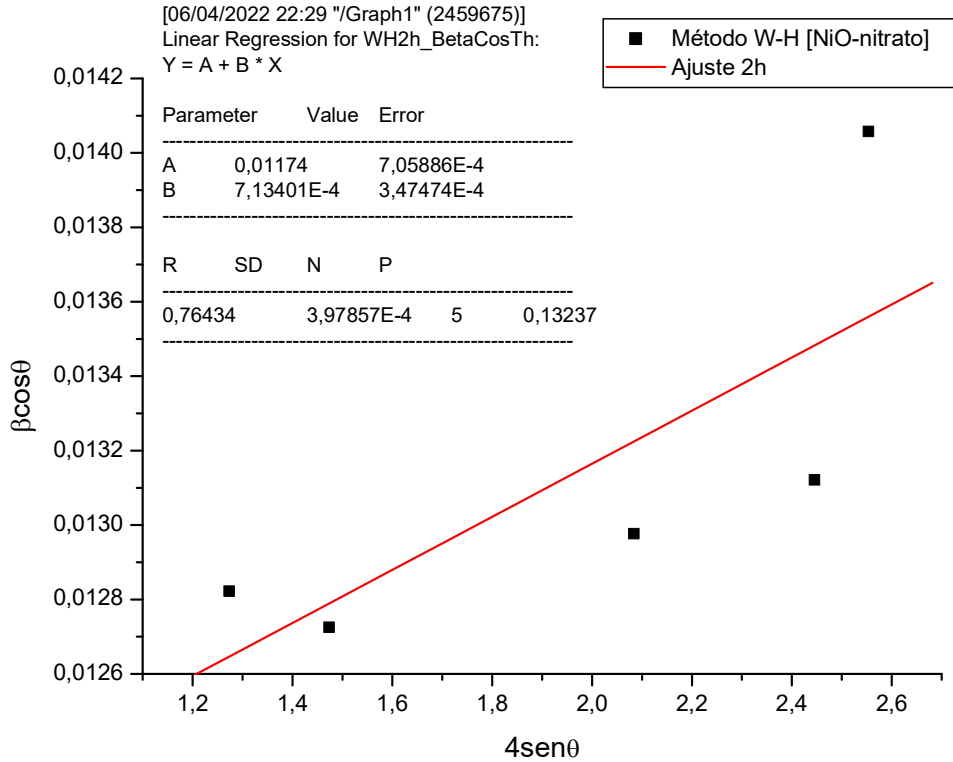


(d)

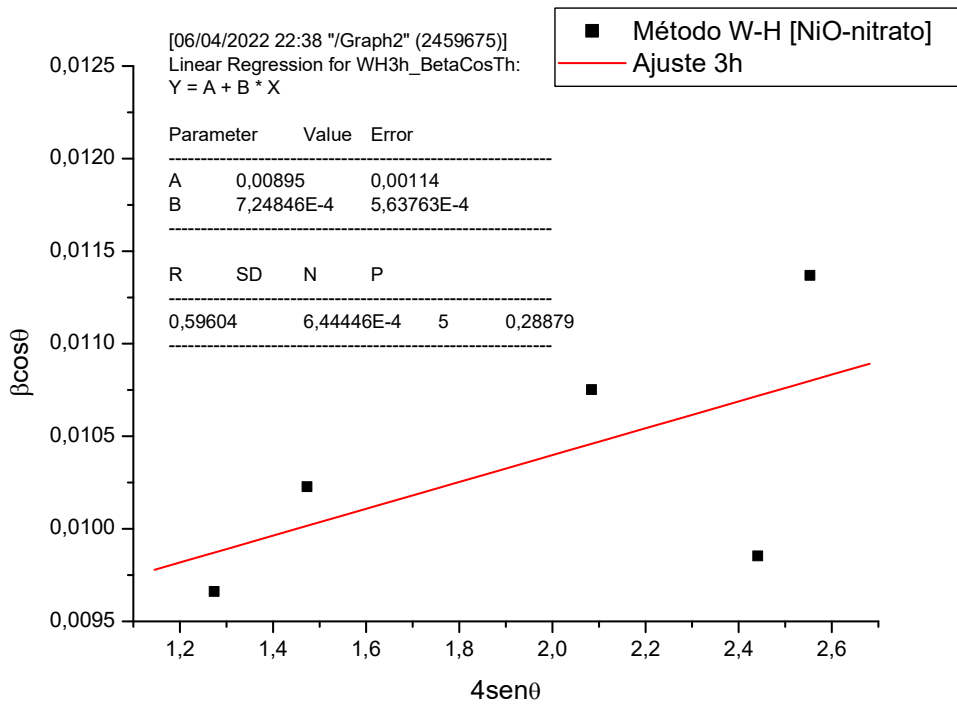


(e)

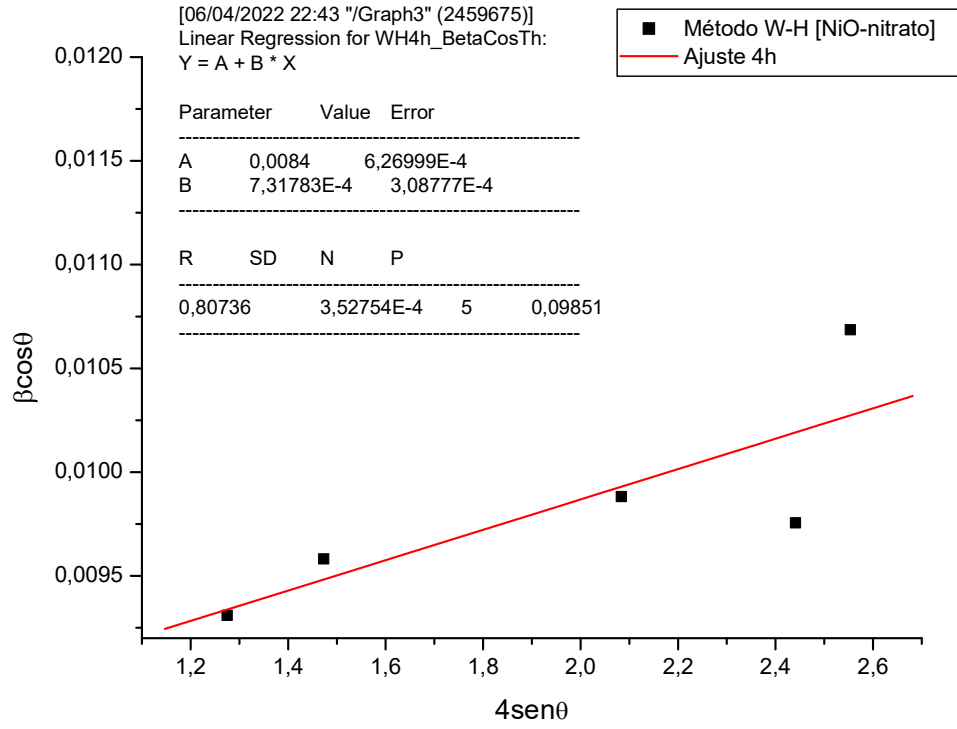
Figura B3 – Método de Williansom-Hall para amostras de 2(a), 3(b), 4(c), 5(d) e 6h(e).



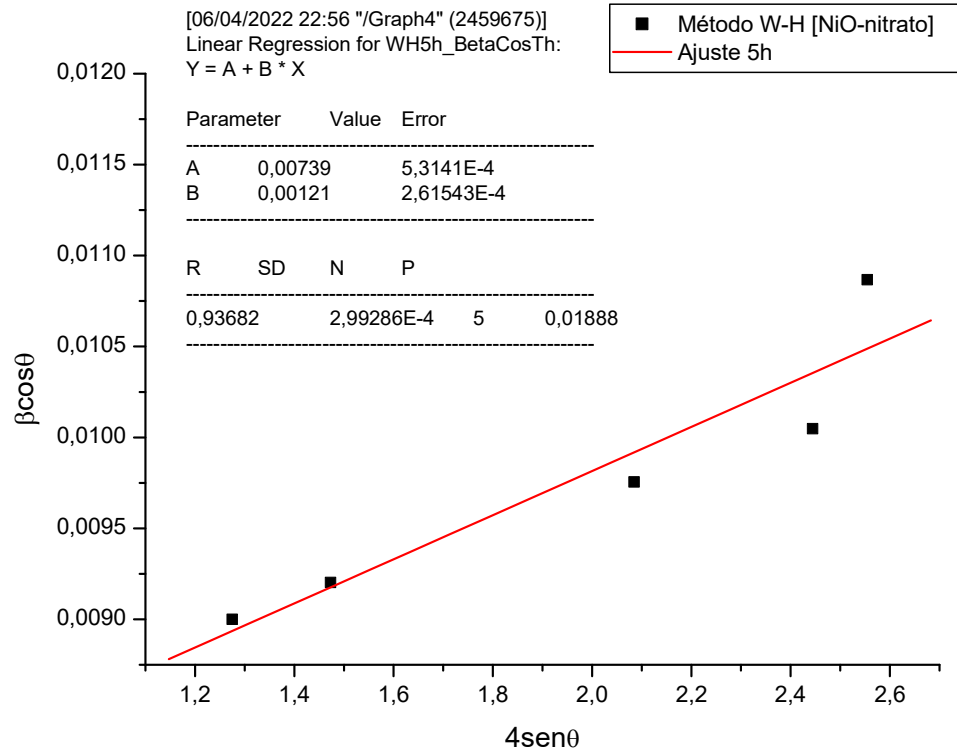
(a)



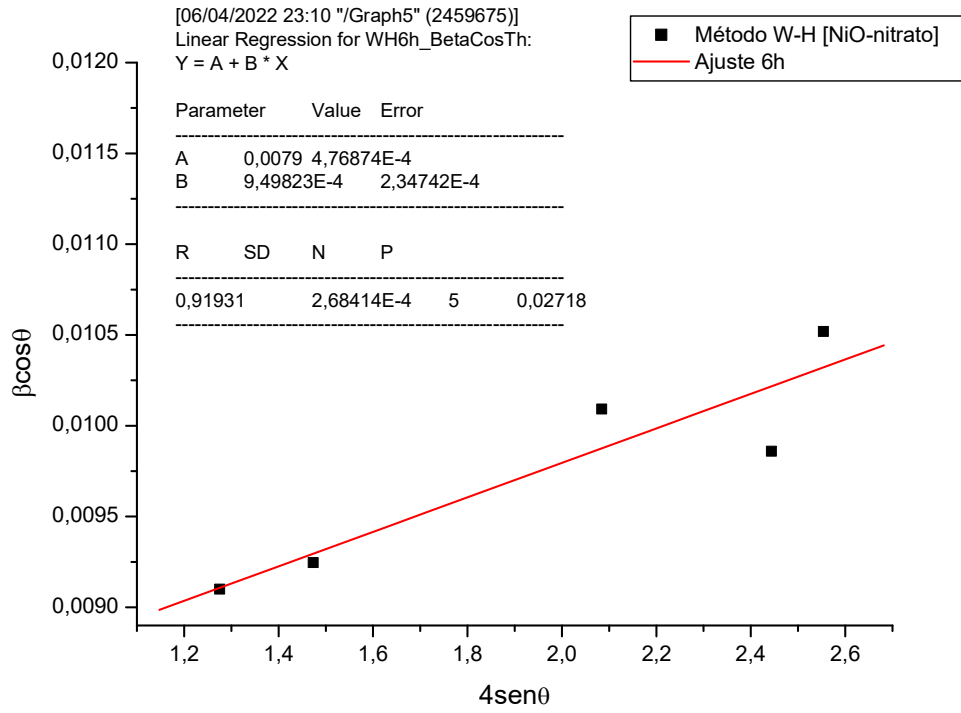
(b)



(c)



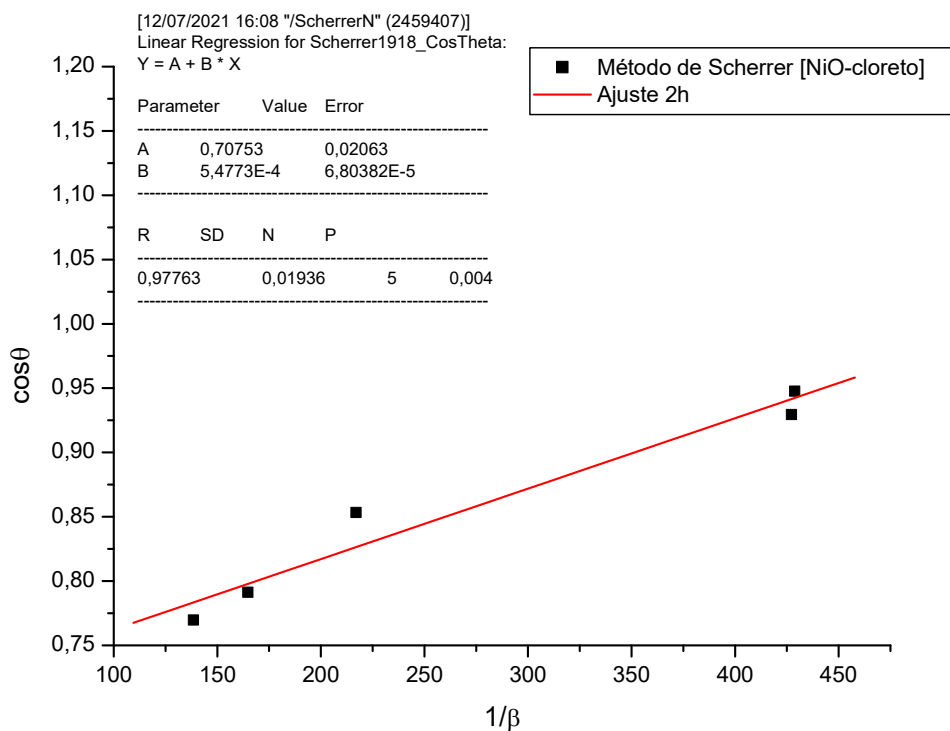
(d)



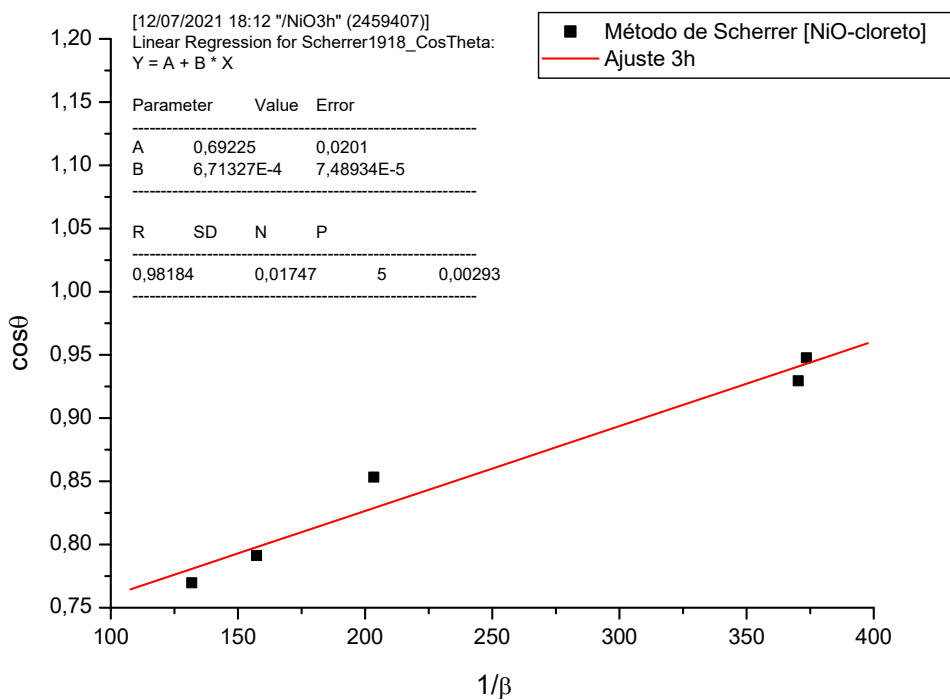
(e)

Apêndice C – Sistema [NiO-cloreto]

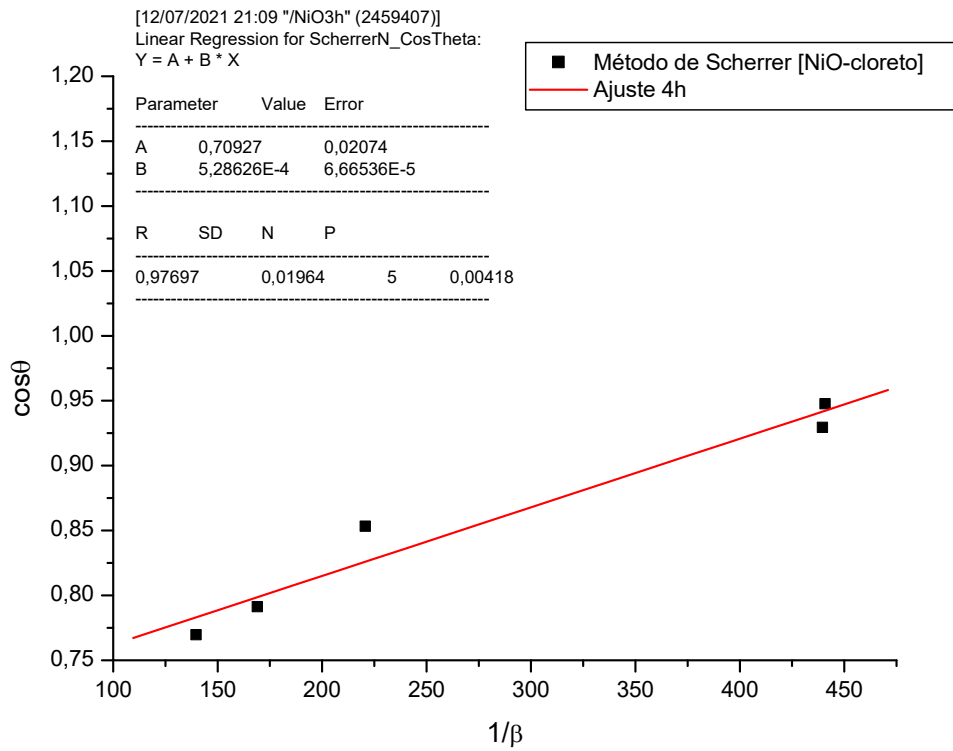
Figura C1 – Método de Scherrer para amostras de 2(a), 3(b), 4(c), 5(d) e 6h(e).



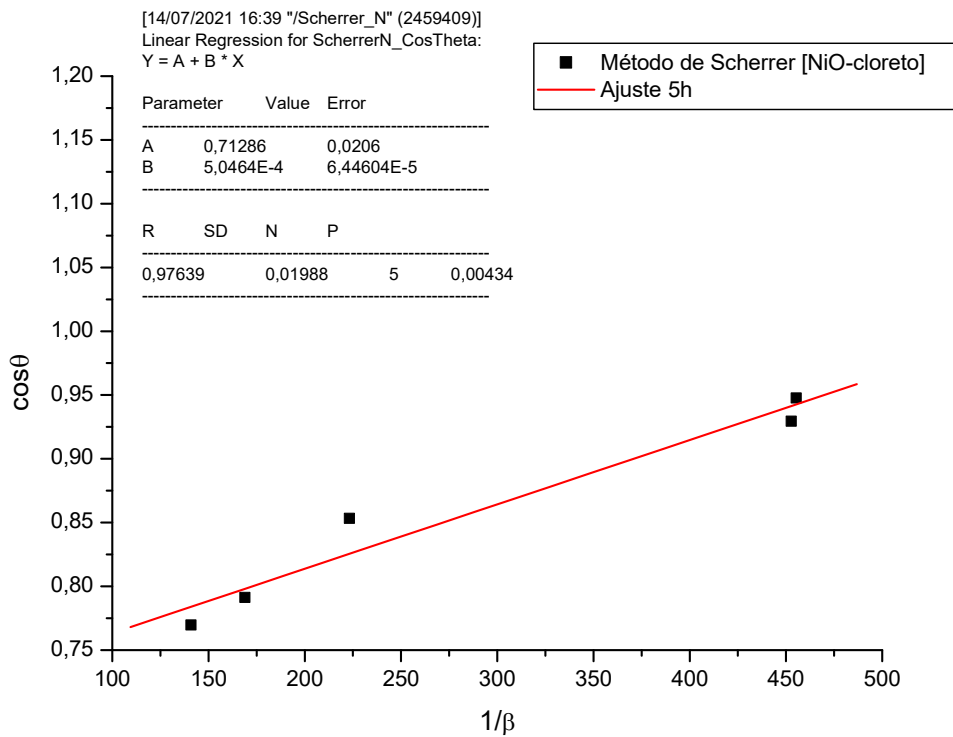
(a)



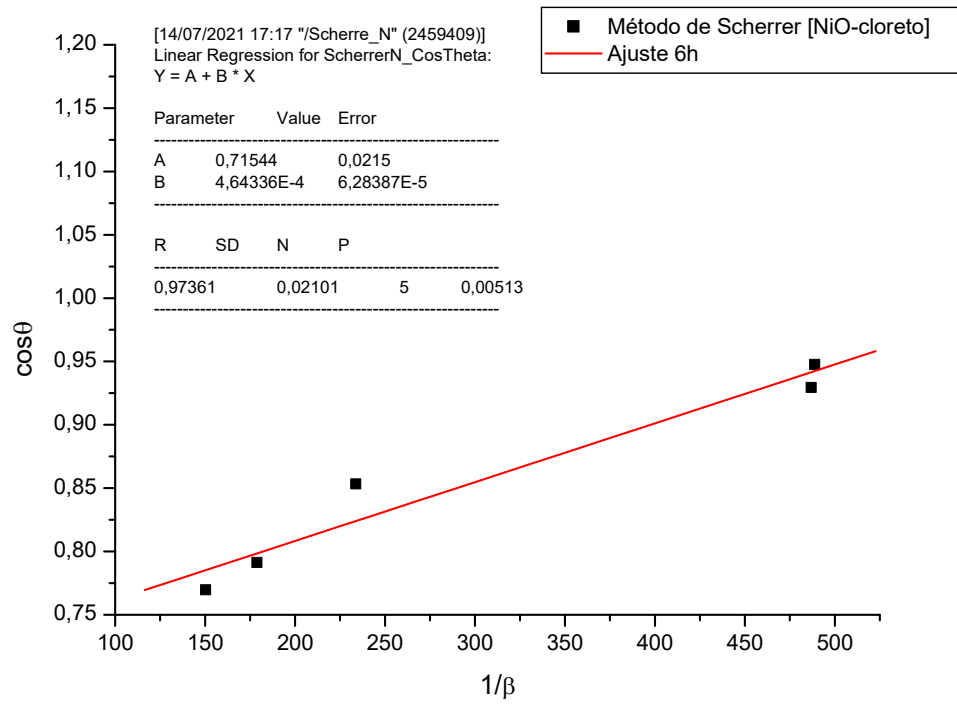
(b)



(c)

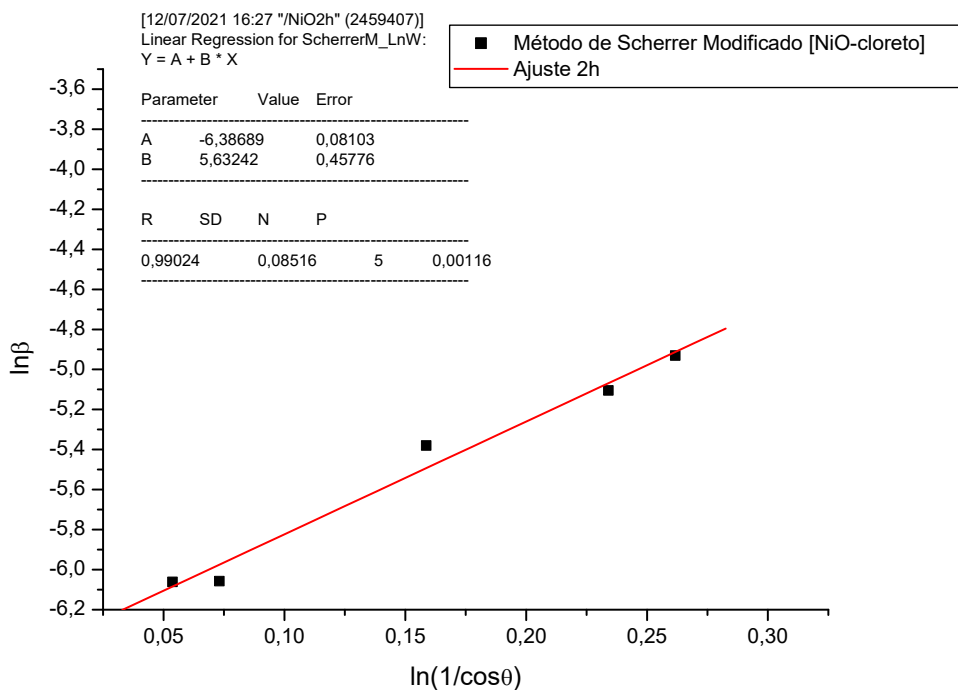


(d)

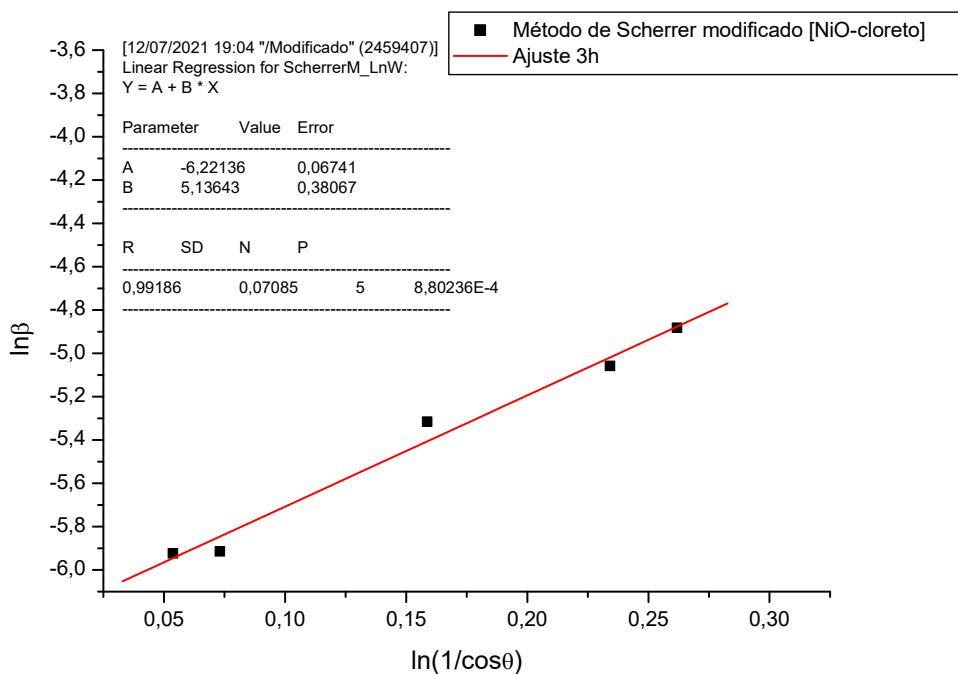


(e)

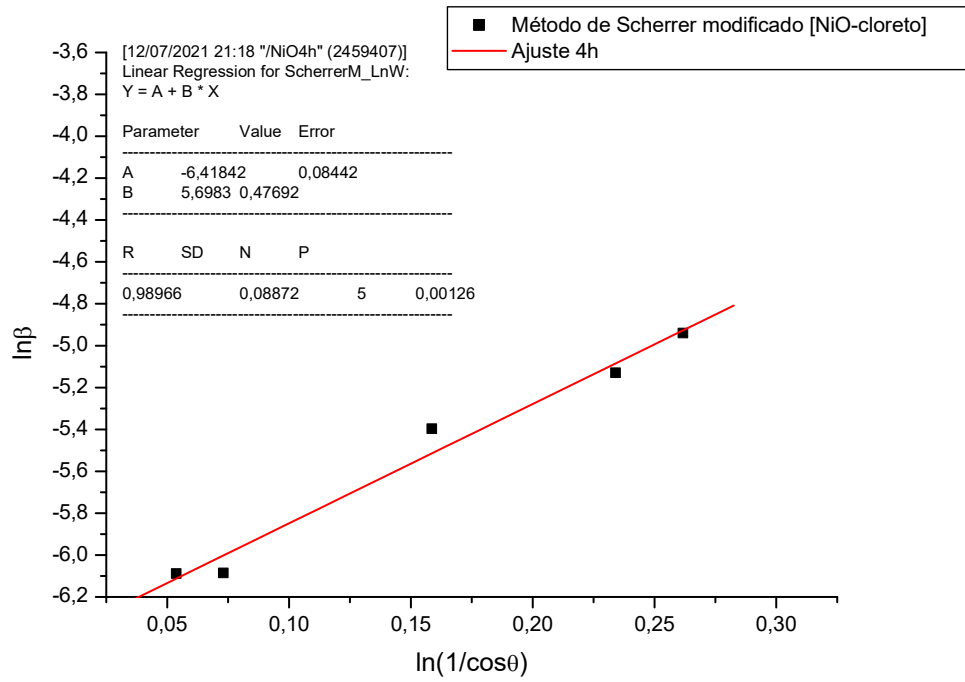
Figura C2 – Método de Scherrer para amostras de 2(a), 3(b), 4(c), 5(d) e 6h(e).



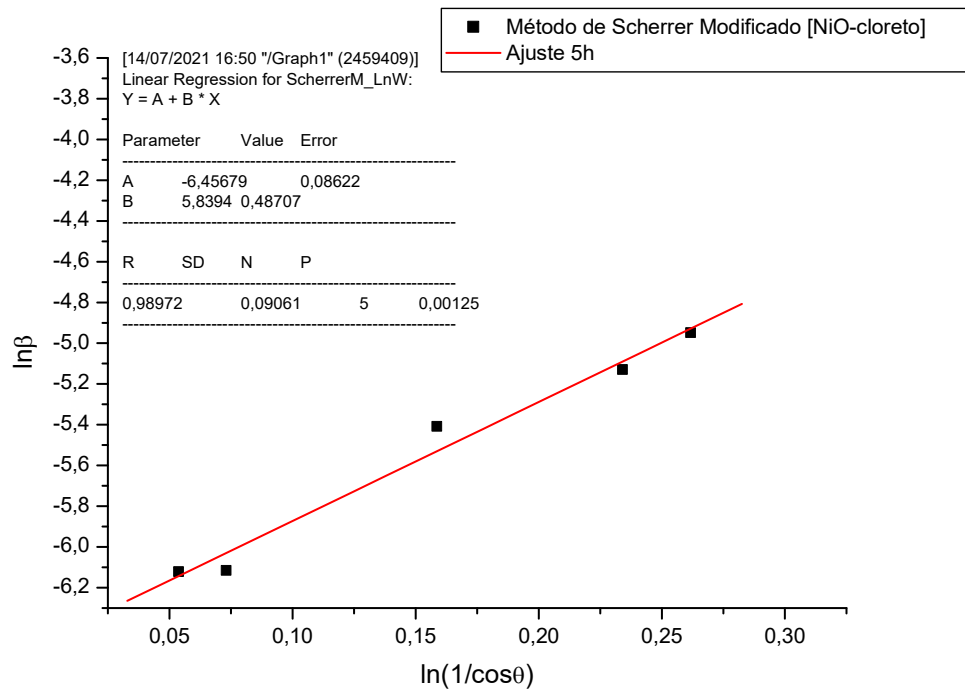
(a)



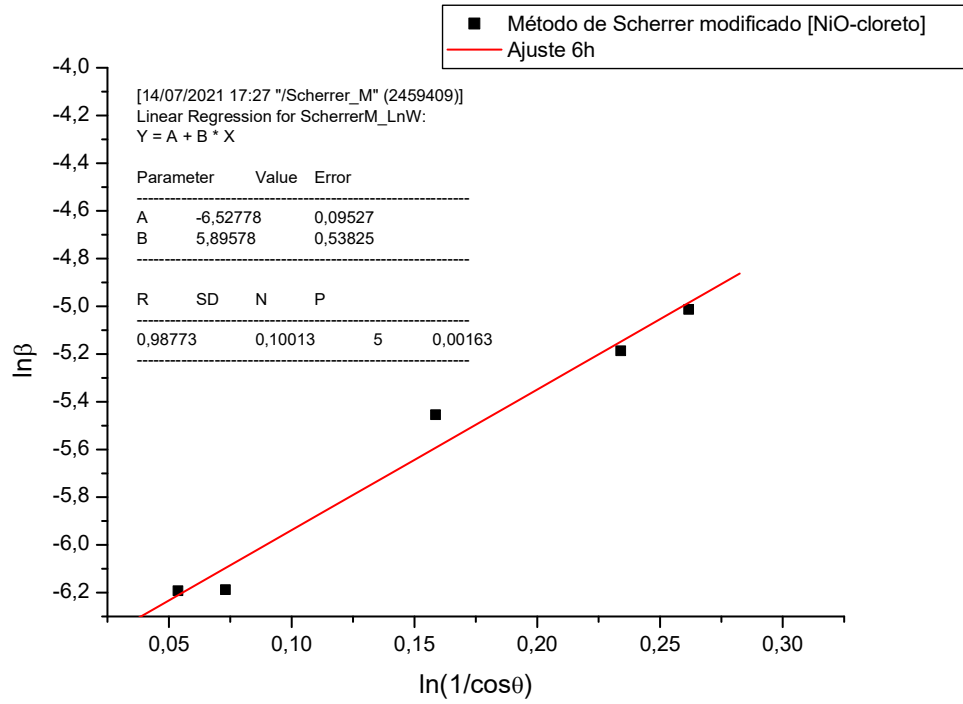
(b)



(c)

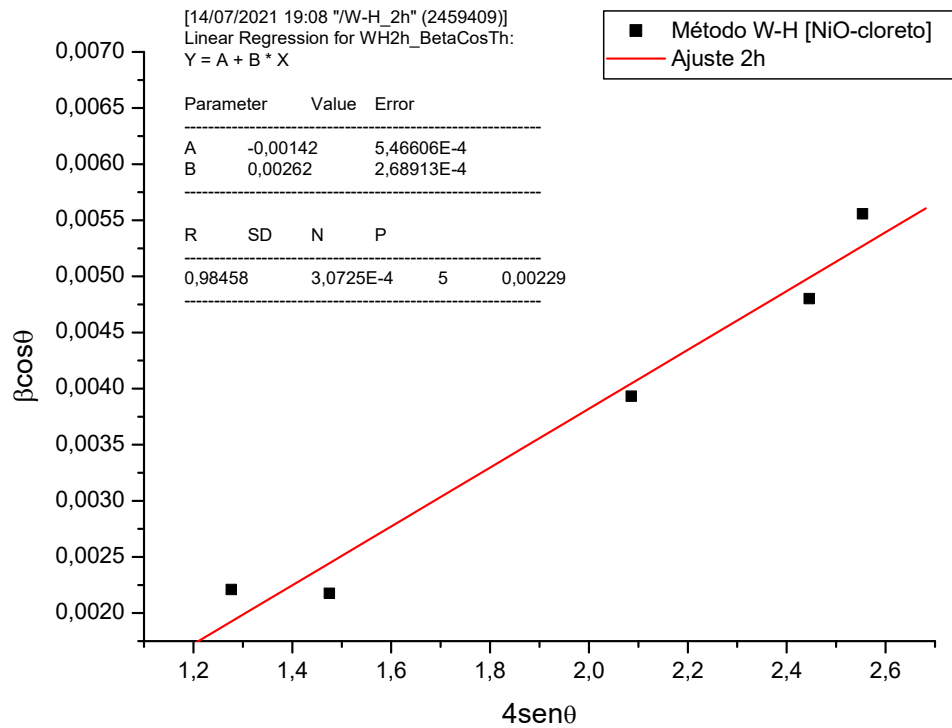


(d)

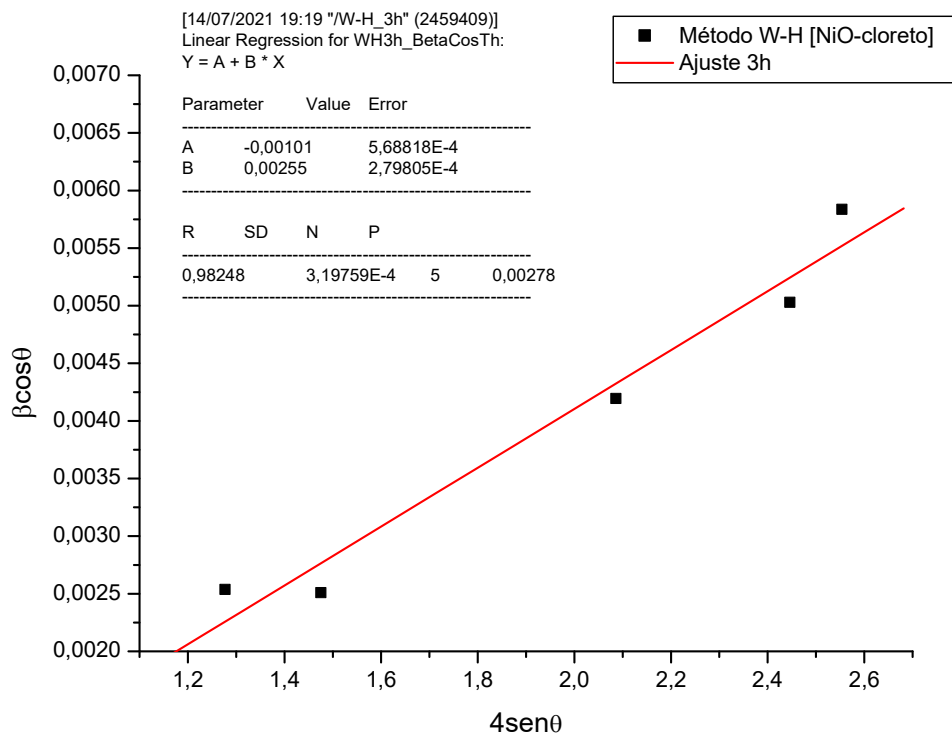


(e)

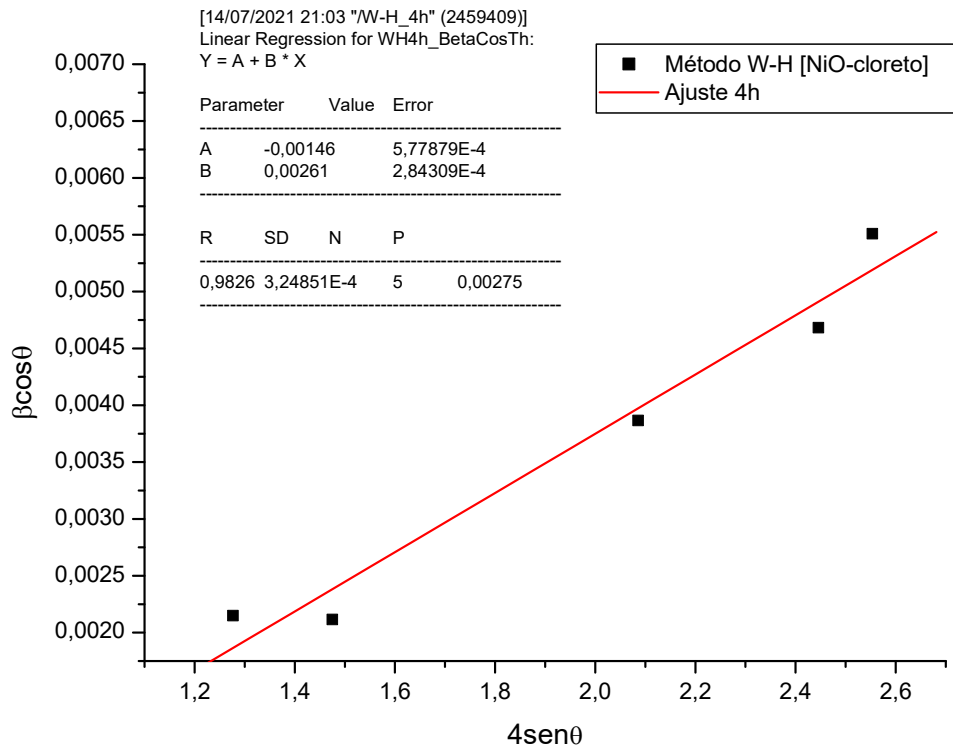
Figura C3 – Método de Williansom-Hall para amostras de 2(a), 3(b), 4(c), 5(d) e 6h(e).



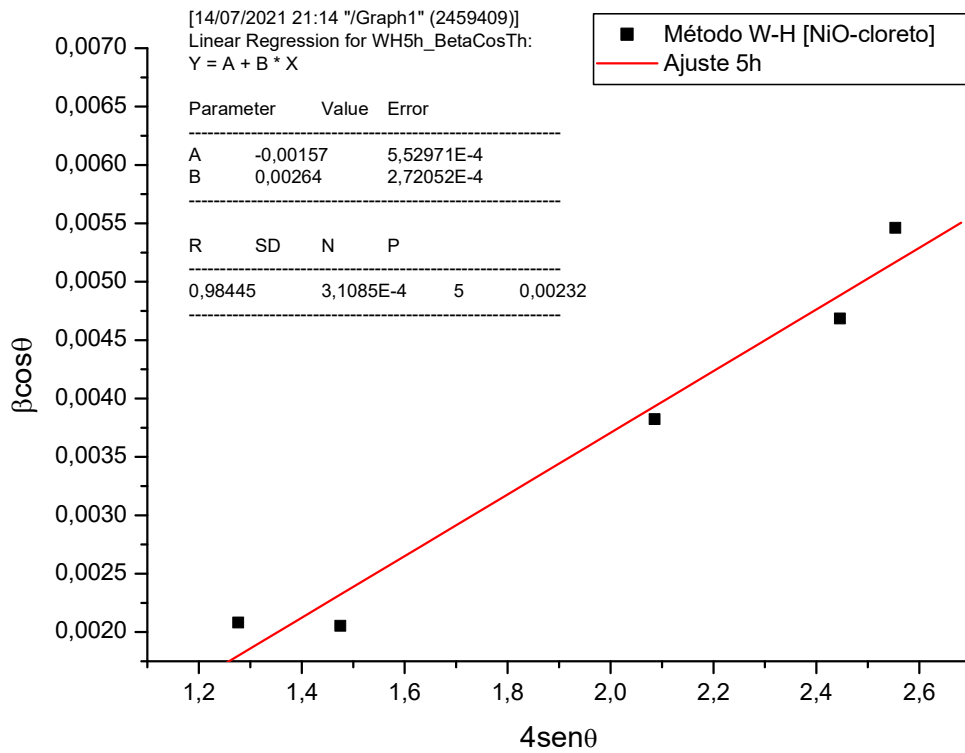
(a)



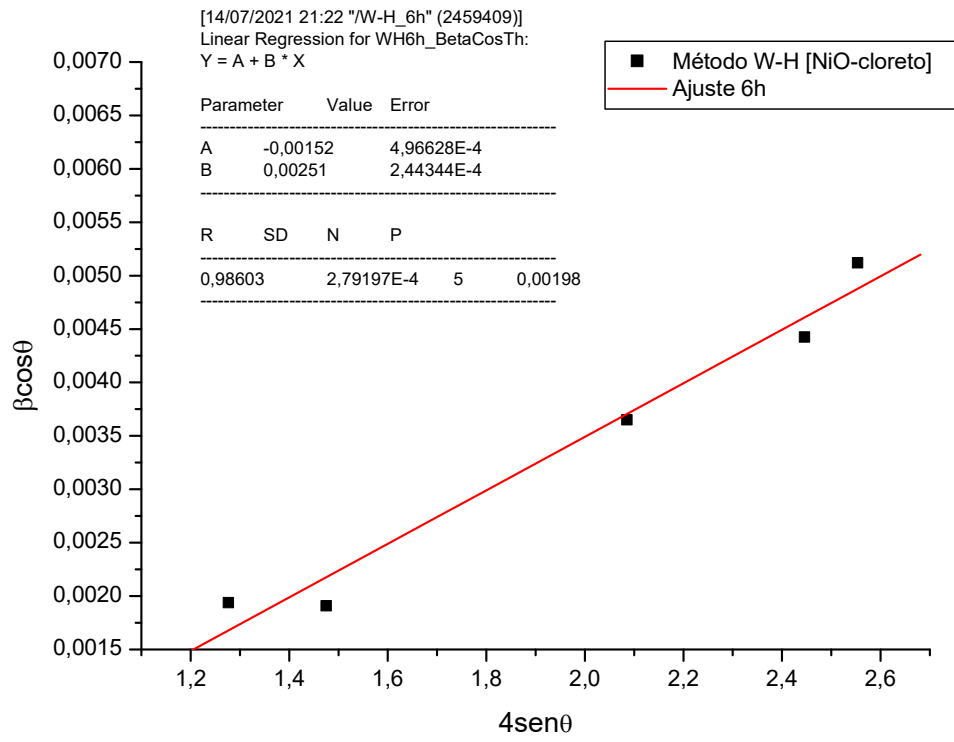
(b)



(c)



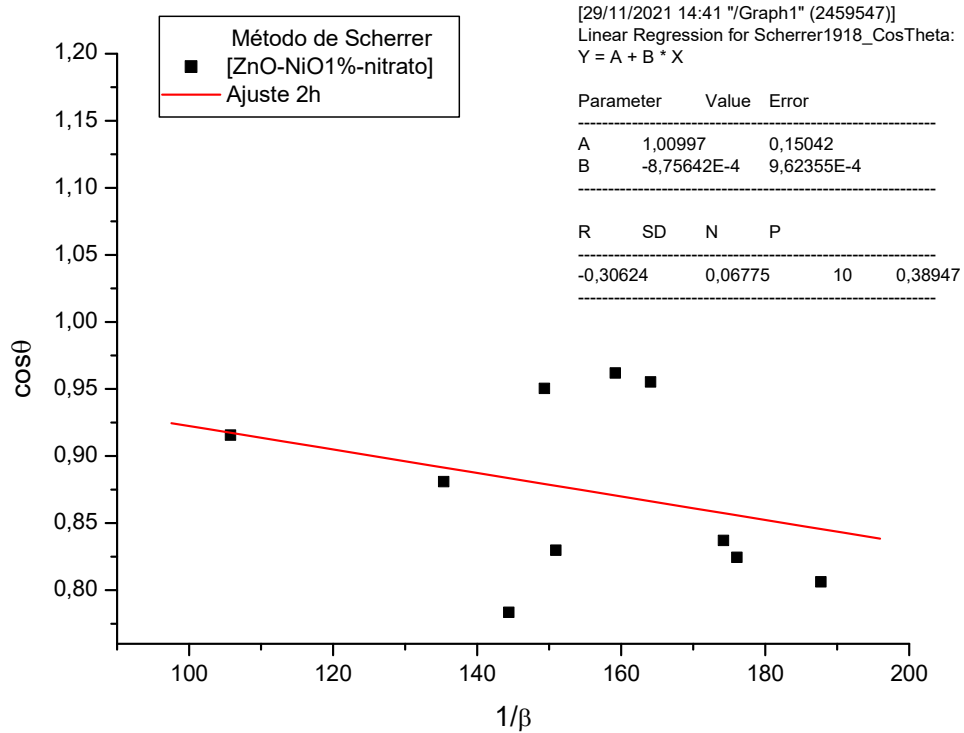
(d)



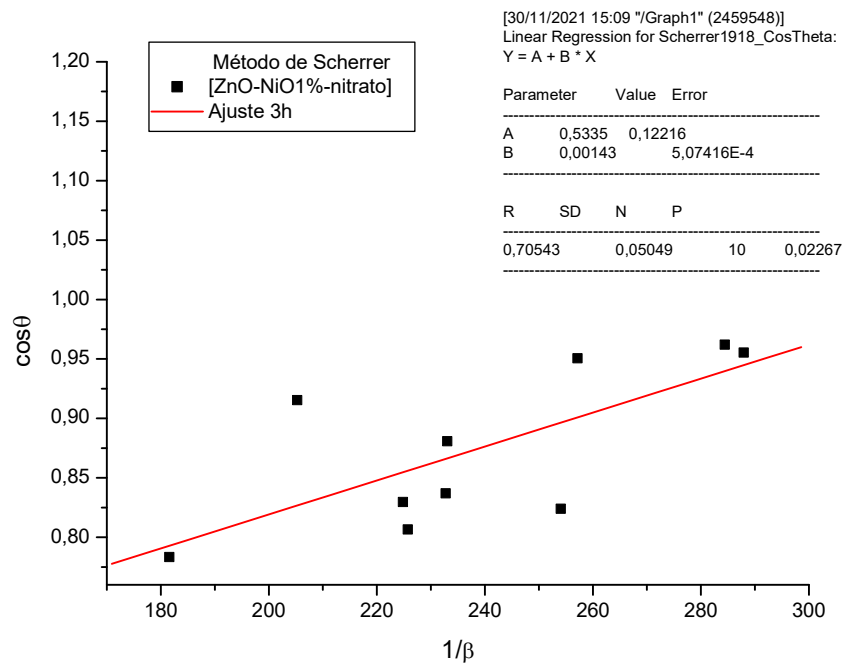
(e)

Apêndice D – Sistema [ZnO-NiO1%-nitrato]

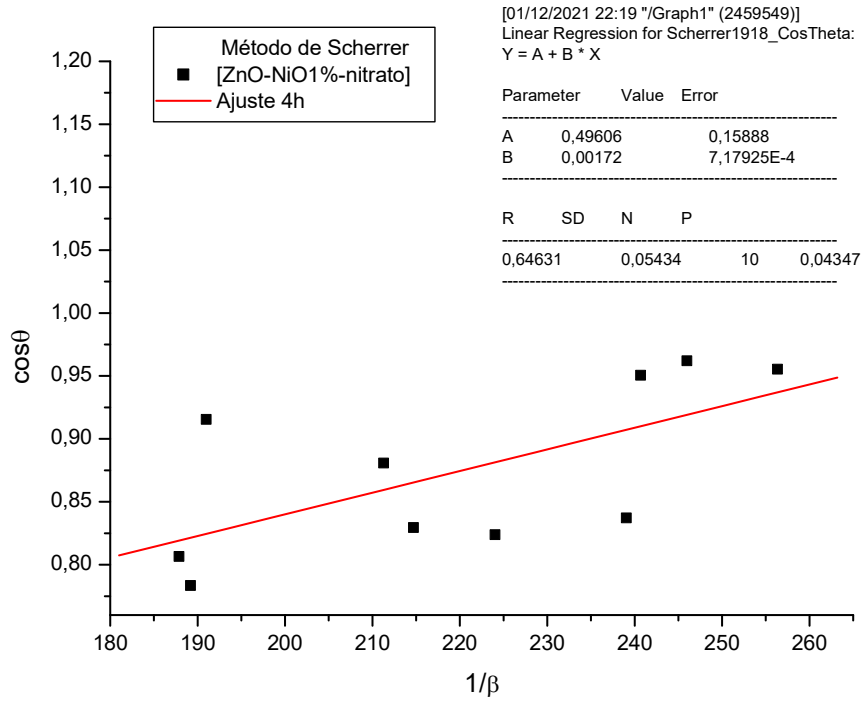
Figura D1 – Método de Scherrer para amostras de 2(a), 3(b), 4(c), 5(d) e 6h(e).



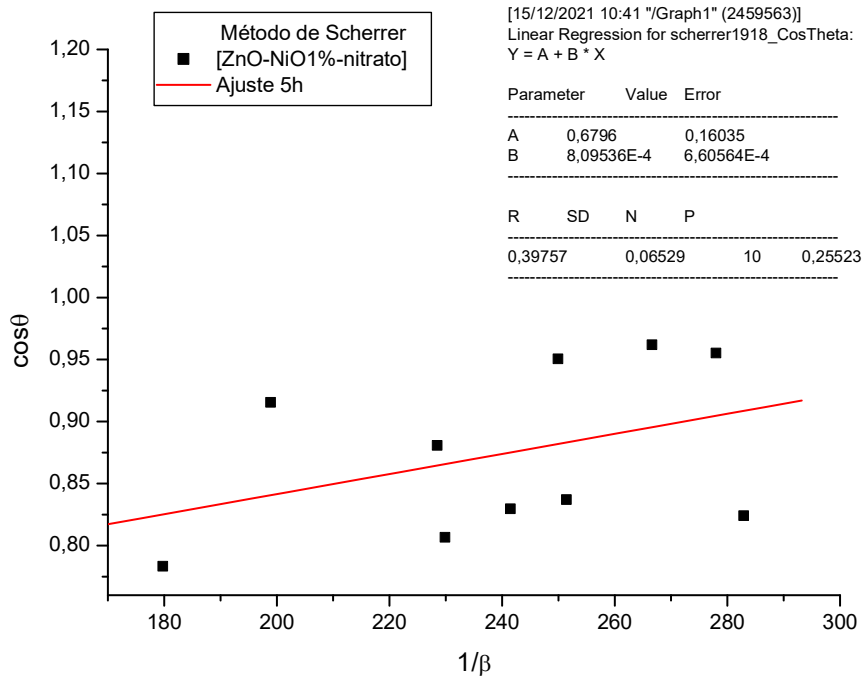
(a)



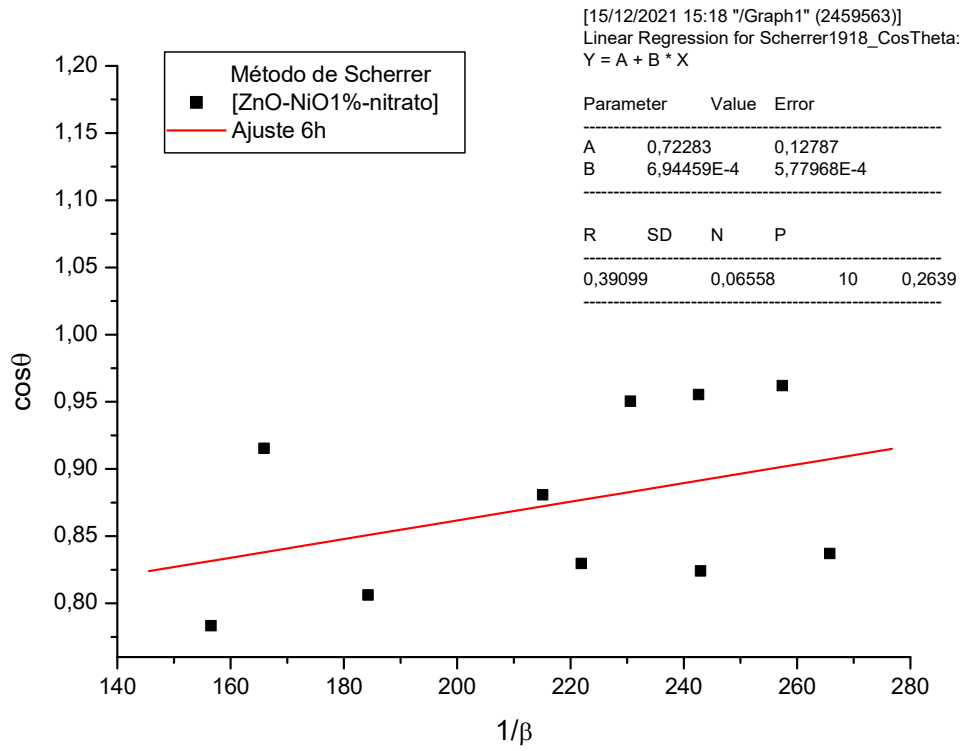
(b)



(c)

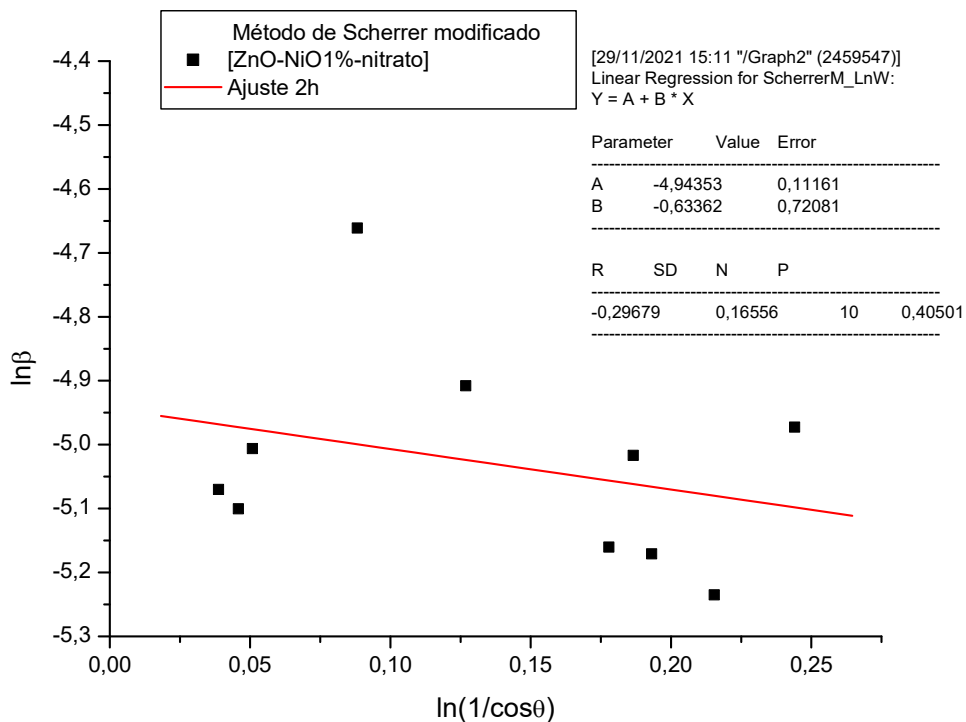


(d)

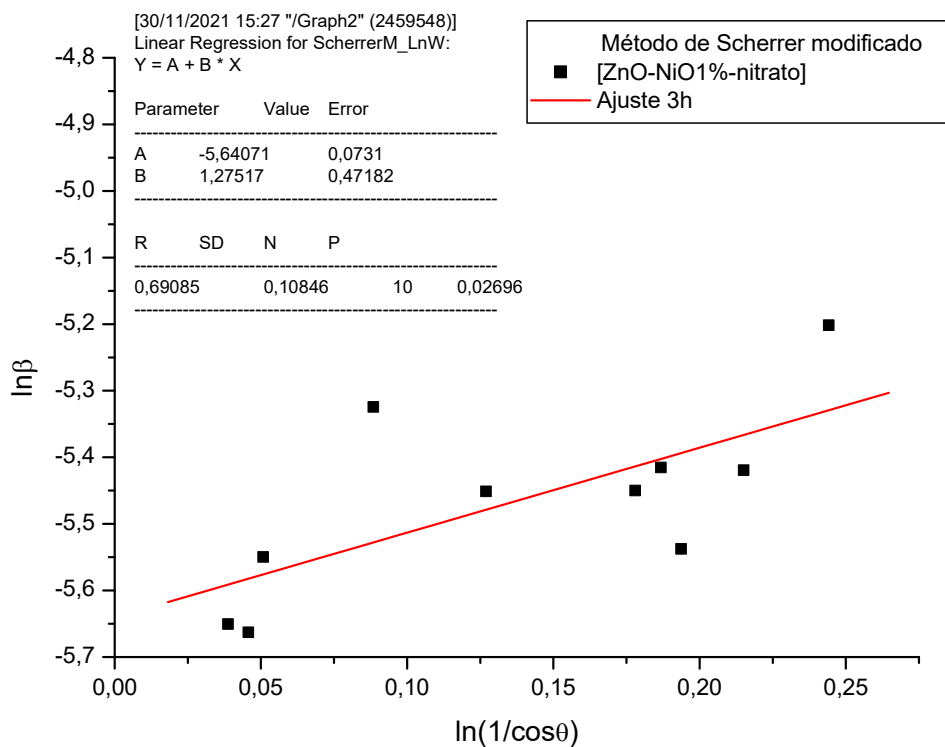


(e)

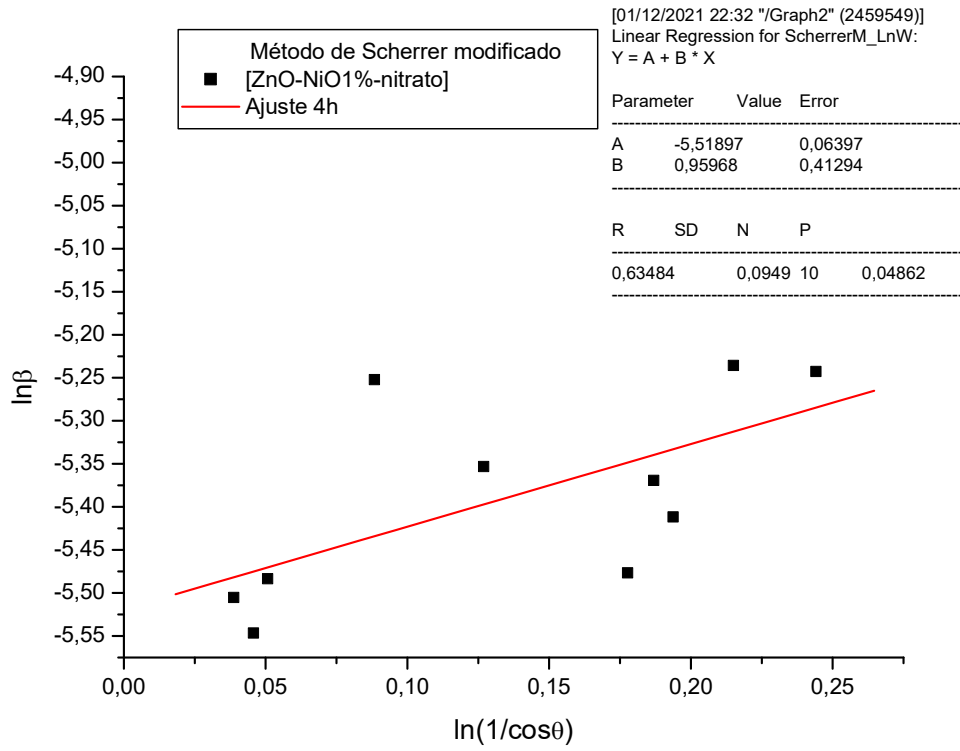
Figura D2 – Método de Scherrer modificado para amostras de 2(a), 3(b), 4(c), 5(d) e 6h(e).



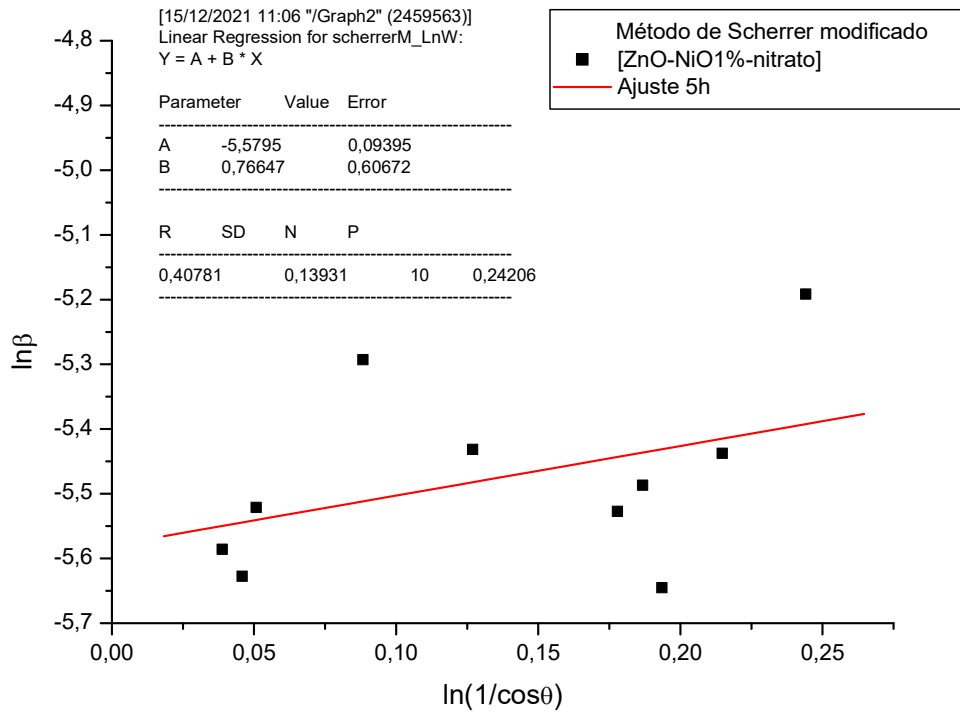
(a)



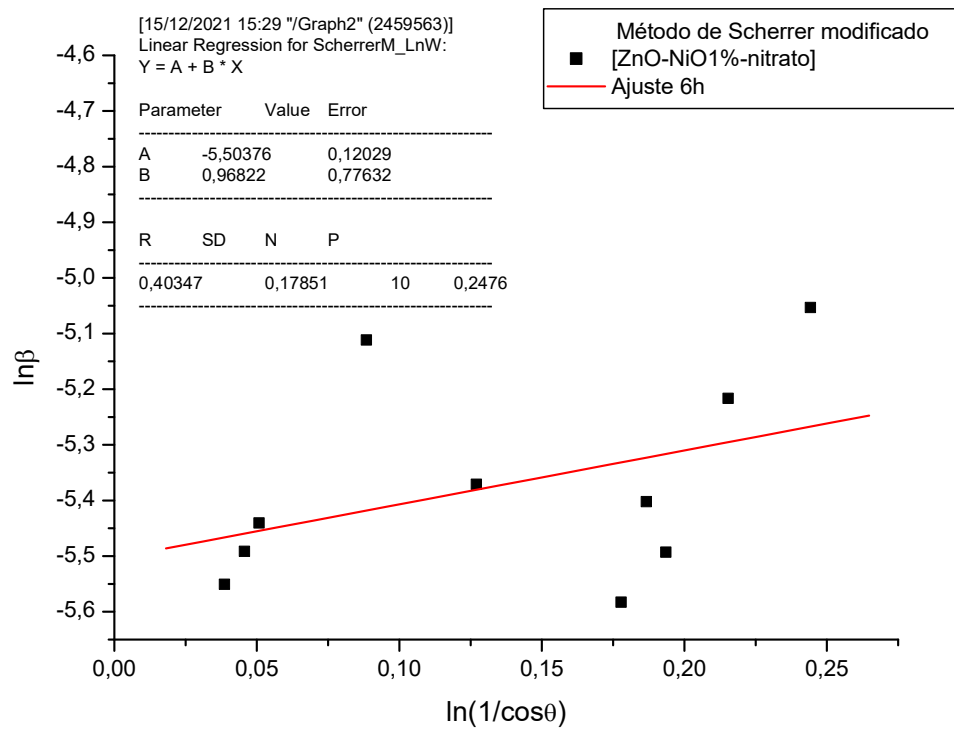
(b)



(c)

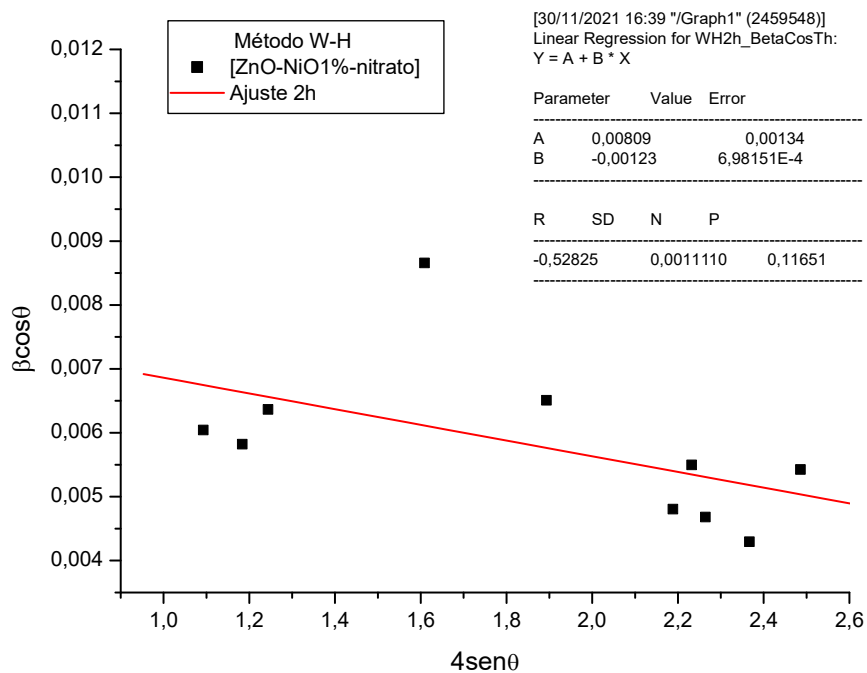


(d)

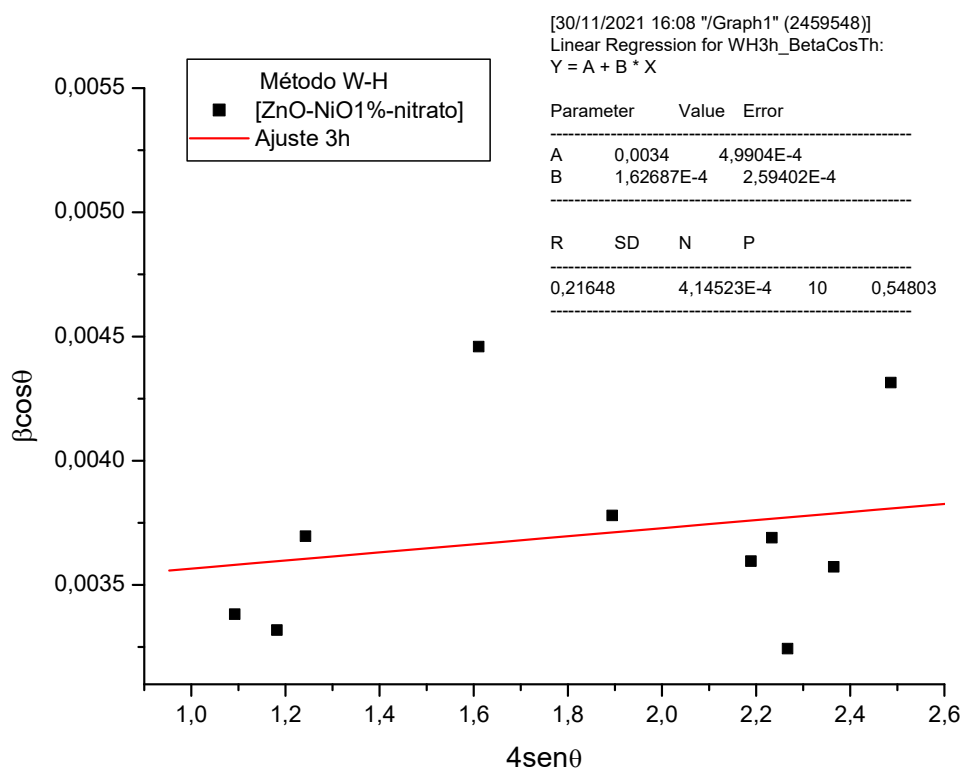


(e)

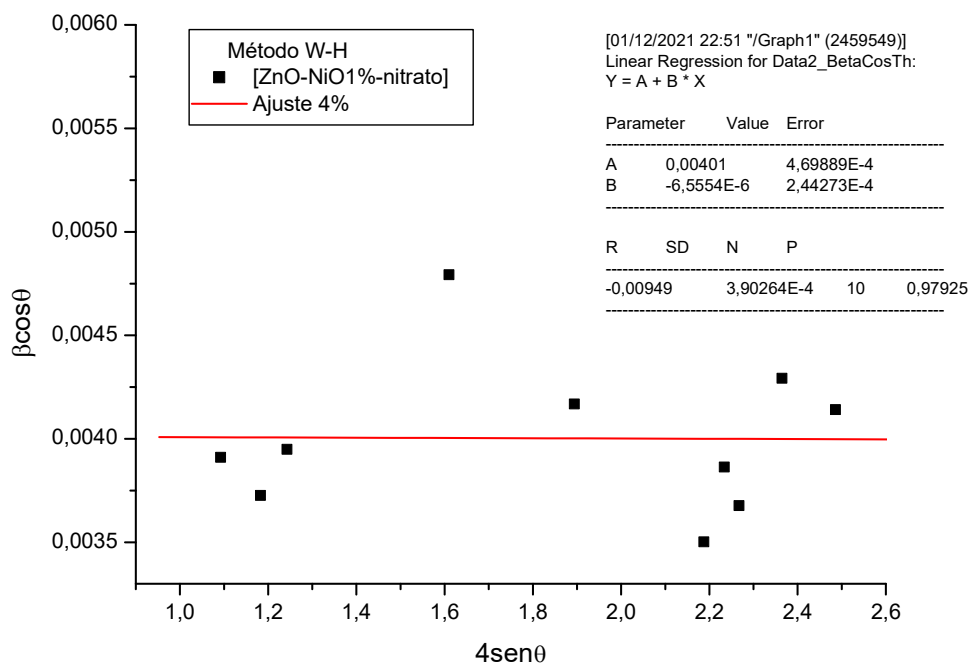
Figura D3 – Método de Williansom-Hall para amostras de 2(a), 3(b), 4(c), 5(d) e 6h(e).



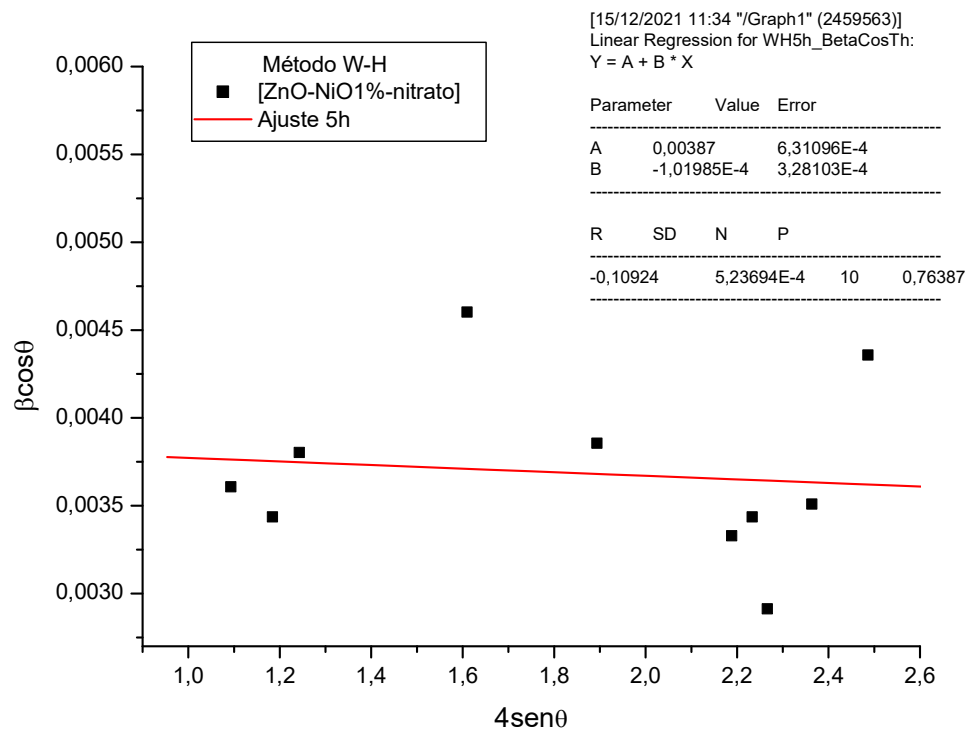
(a)



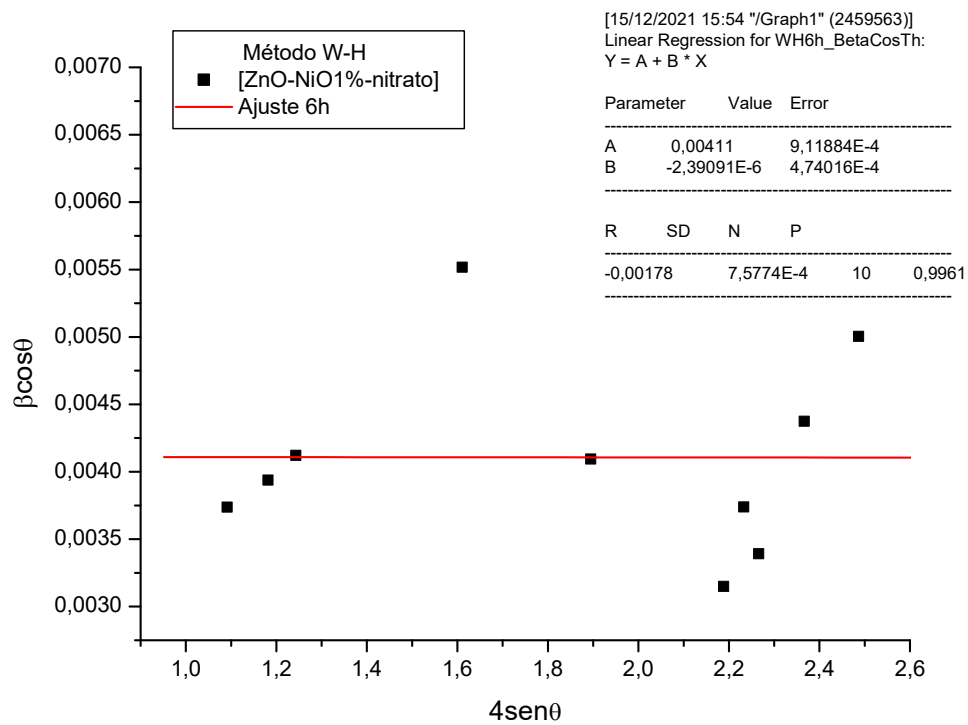
(b)



(c)



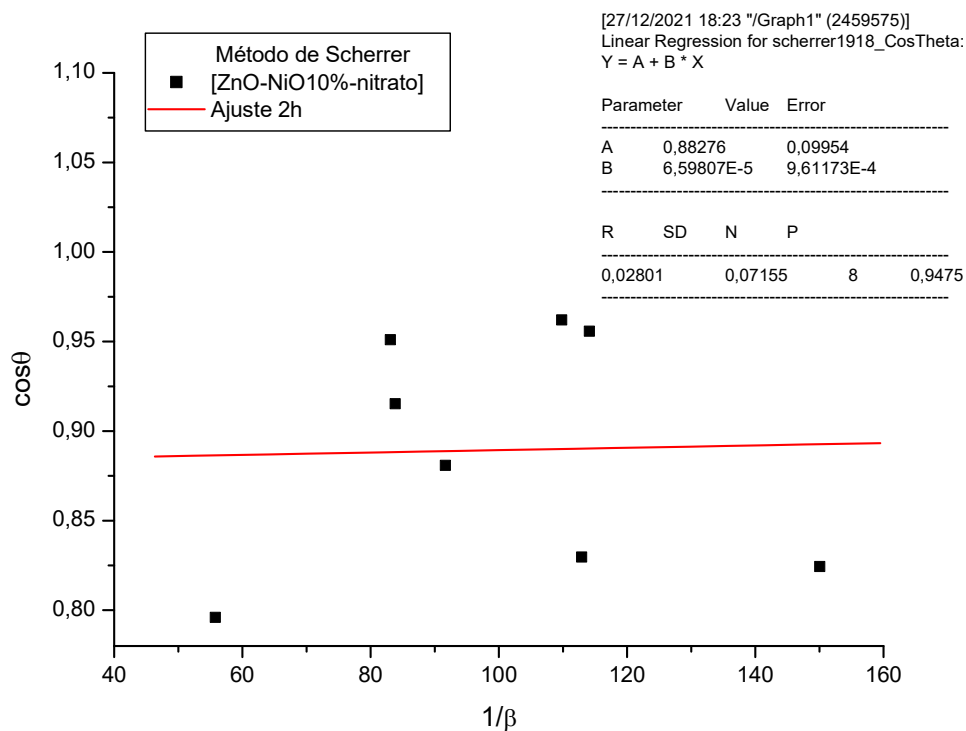
(d)



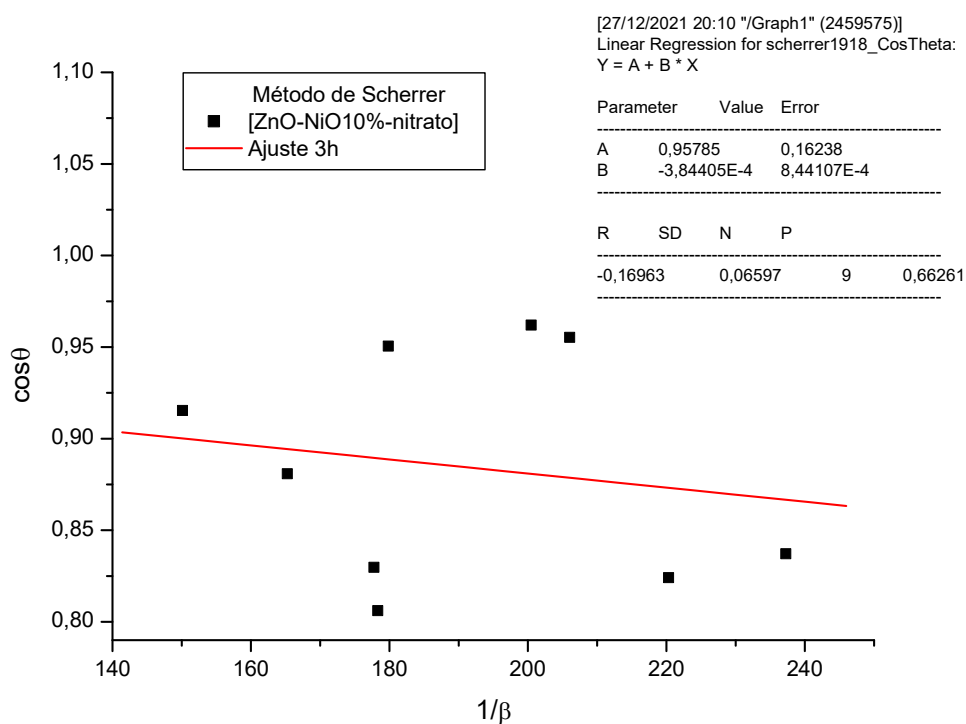
(e)

Apêndice E – Sistema [ZnO-NiO10%-nitrato]

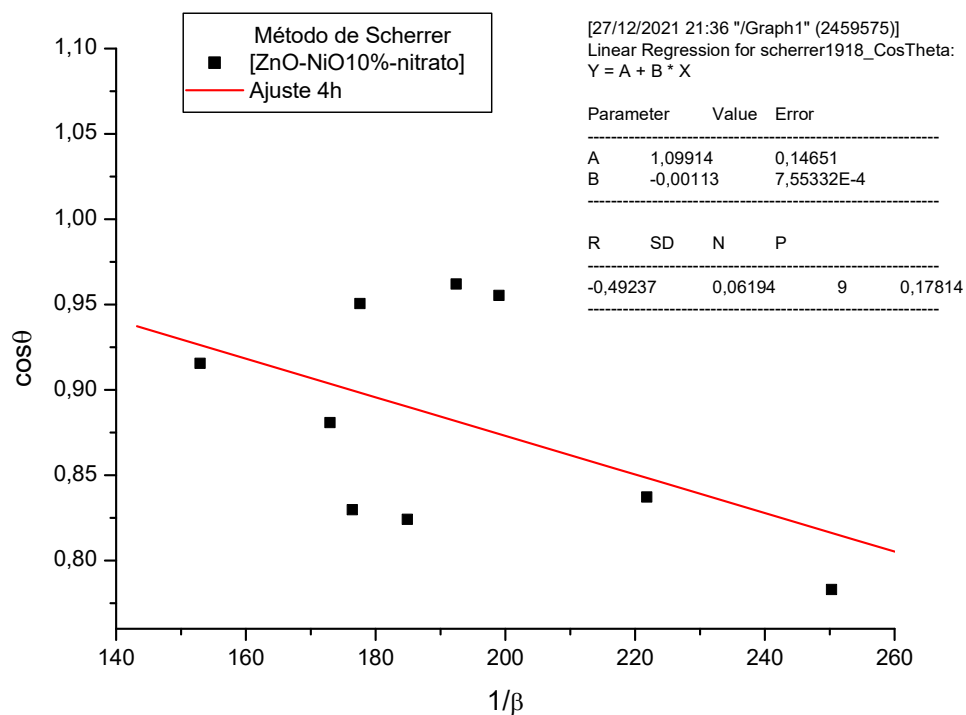
Figura E1 – Método de Scherrer para amostras de 2(a), 3(b), 4(c), 5(d) e 6h(e).



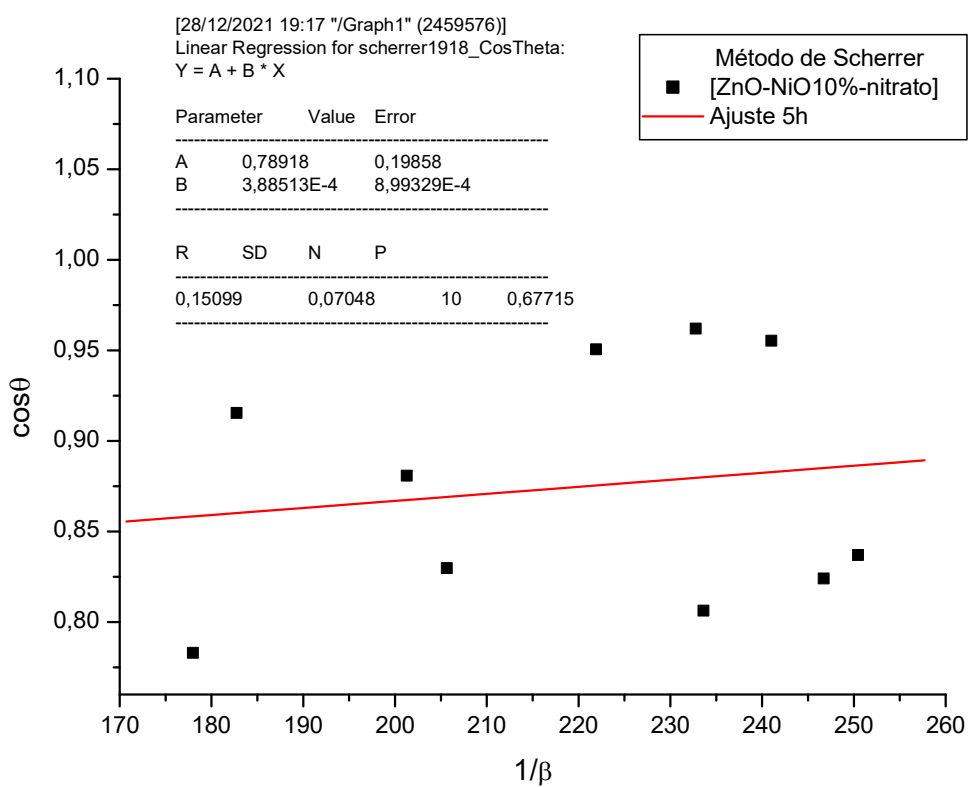
(a)



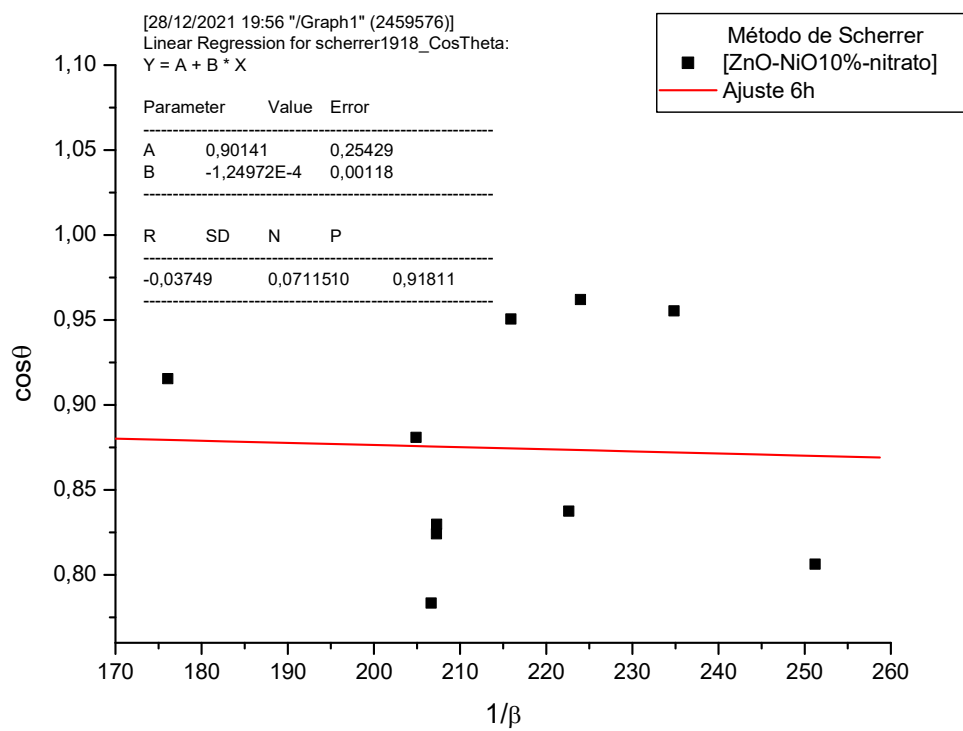
(b)



(c)

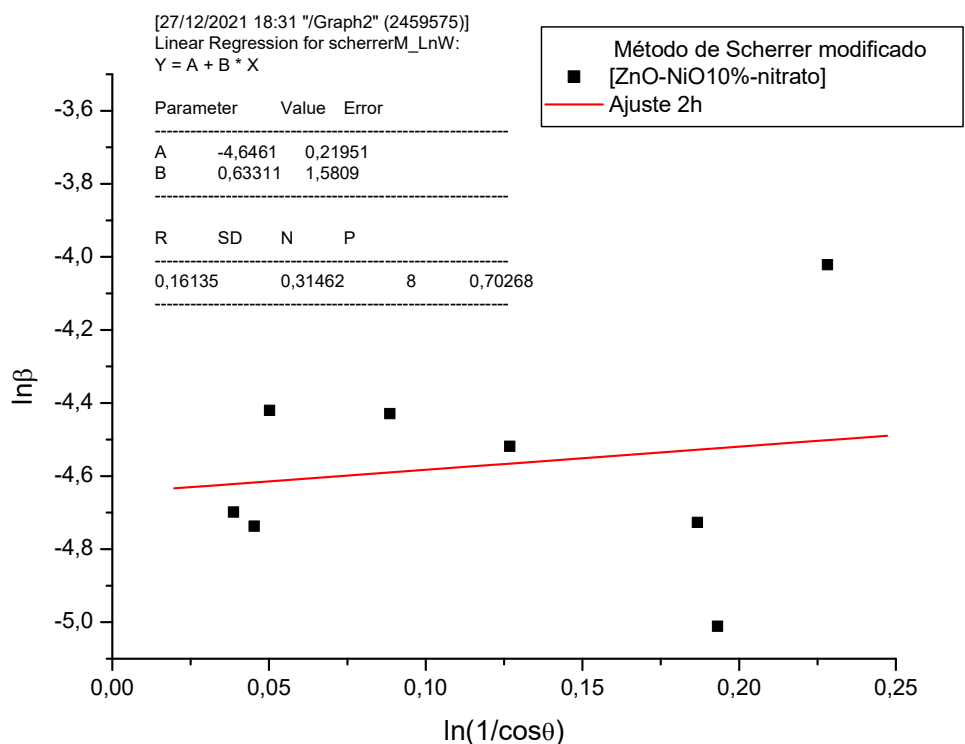


(d)

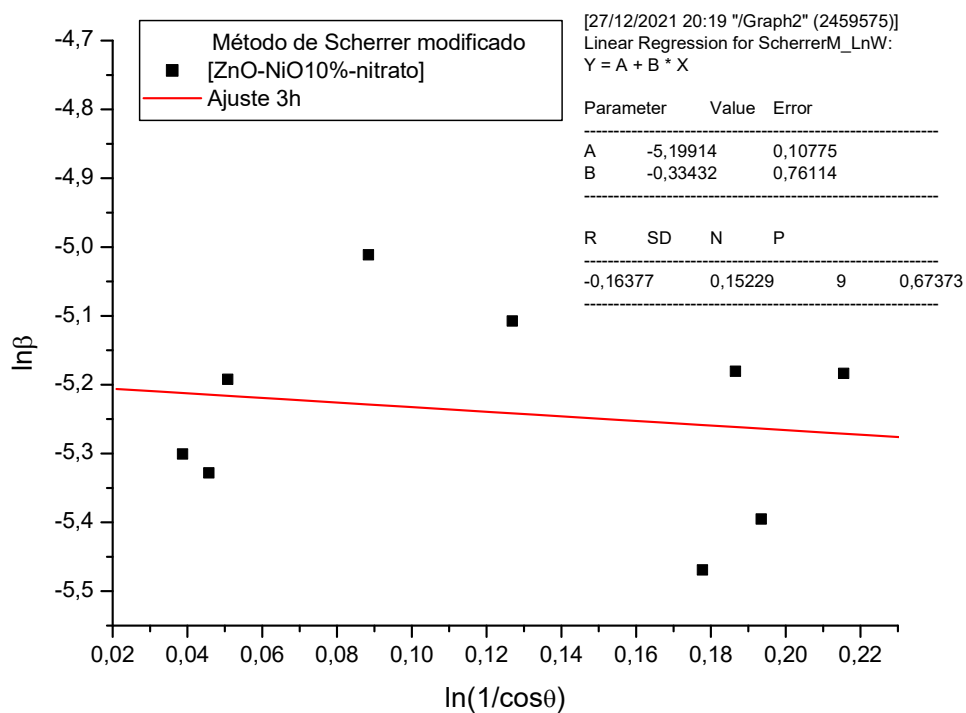


(e)

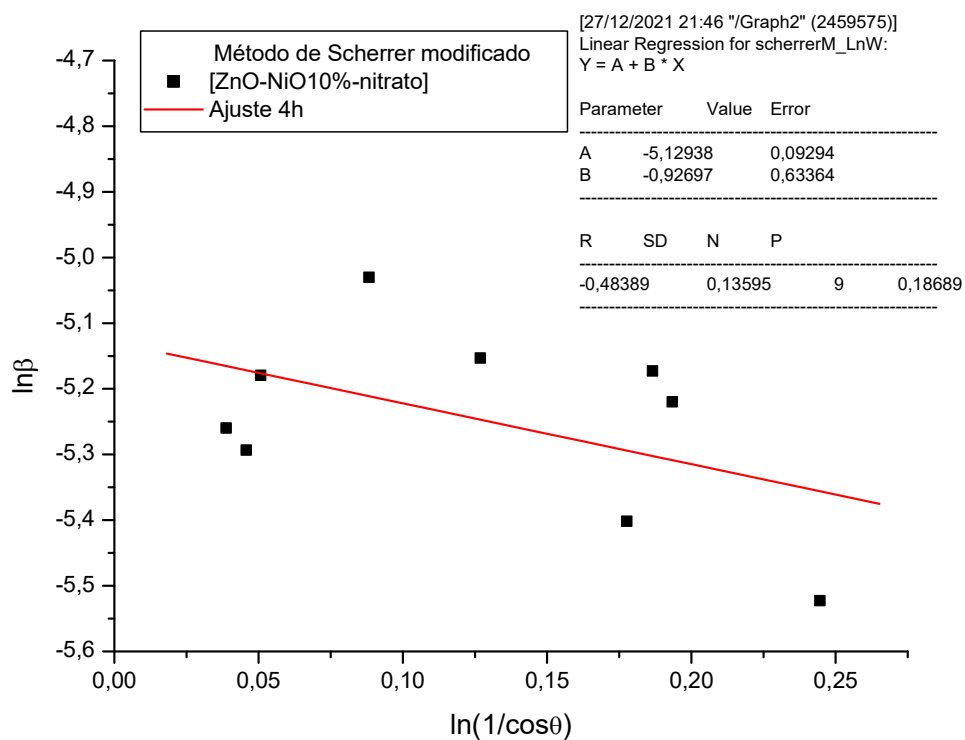
Figura E2 – Método de Scherrer modificado para amostras de 2(a), 3(b), 4(c), 5(d) e 6h(e).



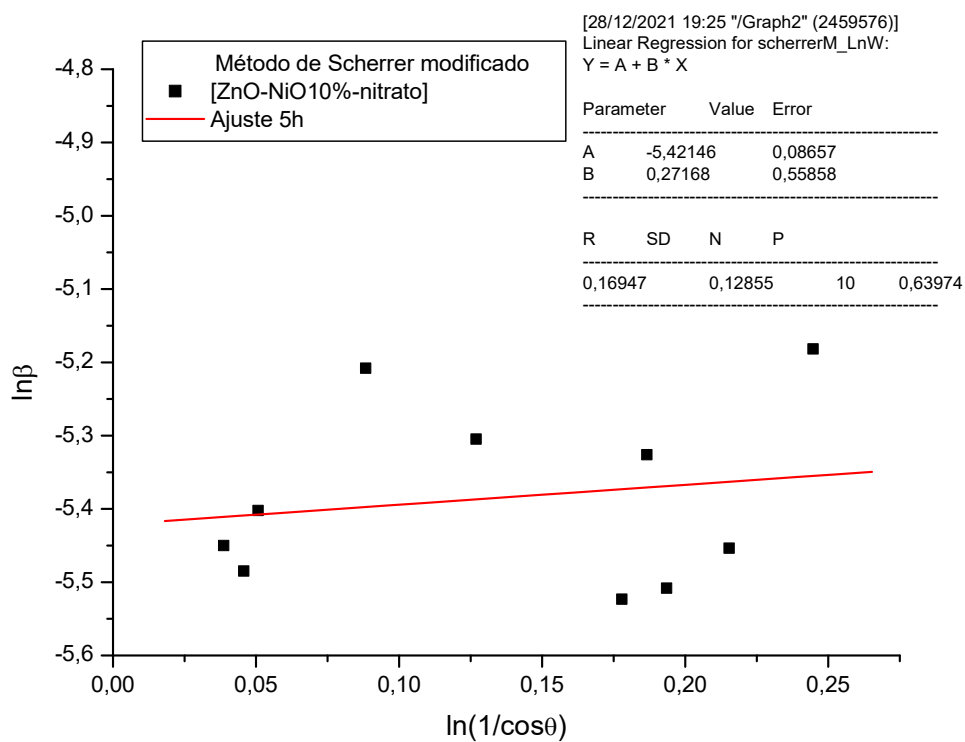
(a)



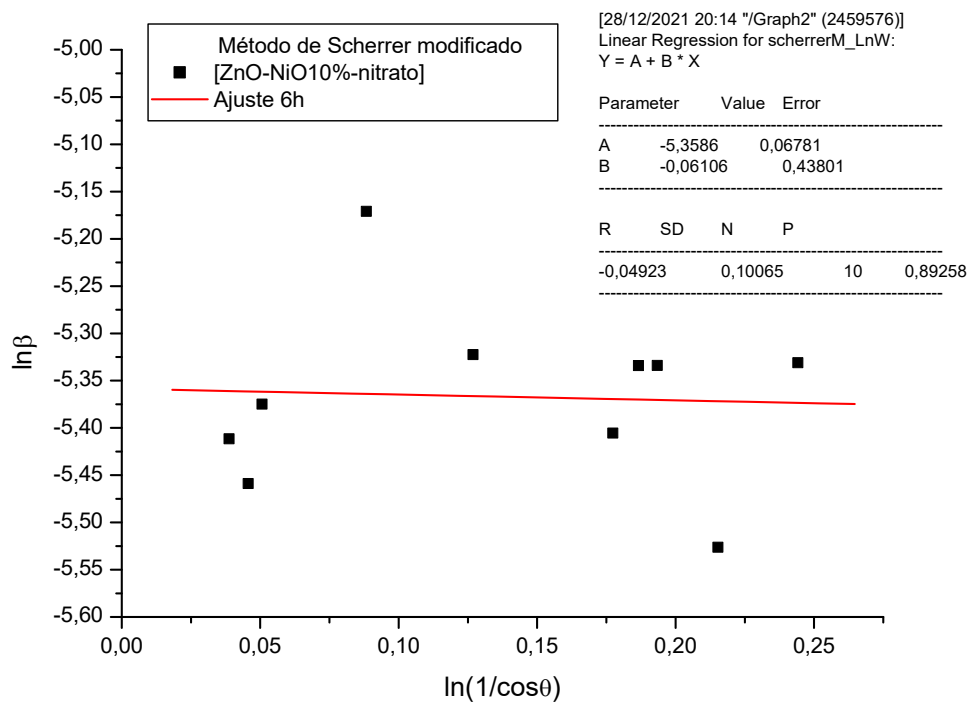
(b)



(c)

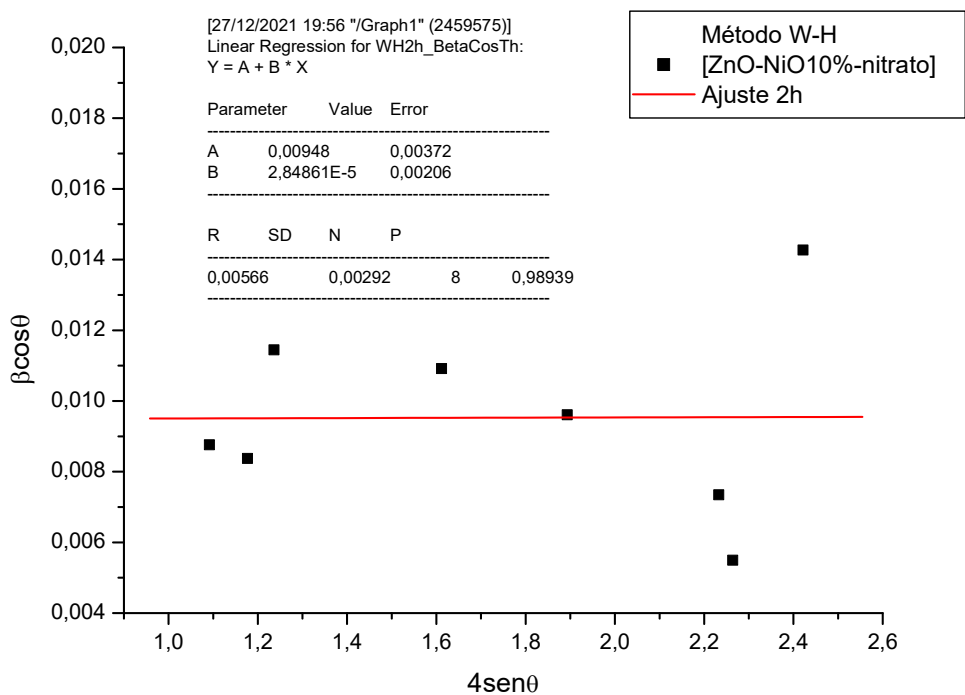


(d)

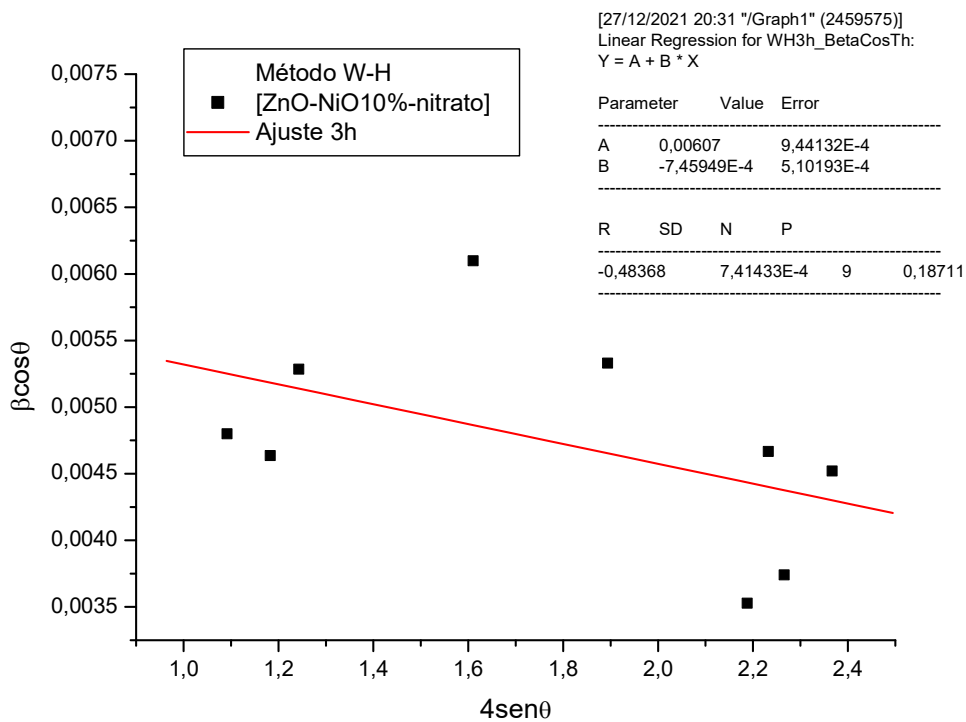


(e)

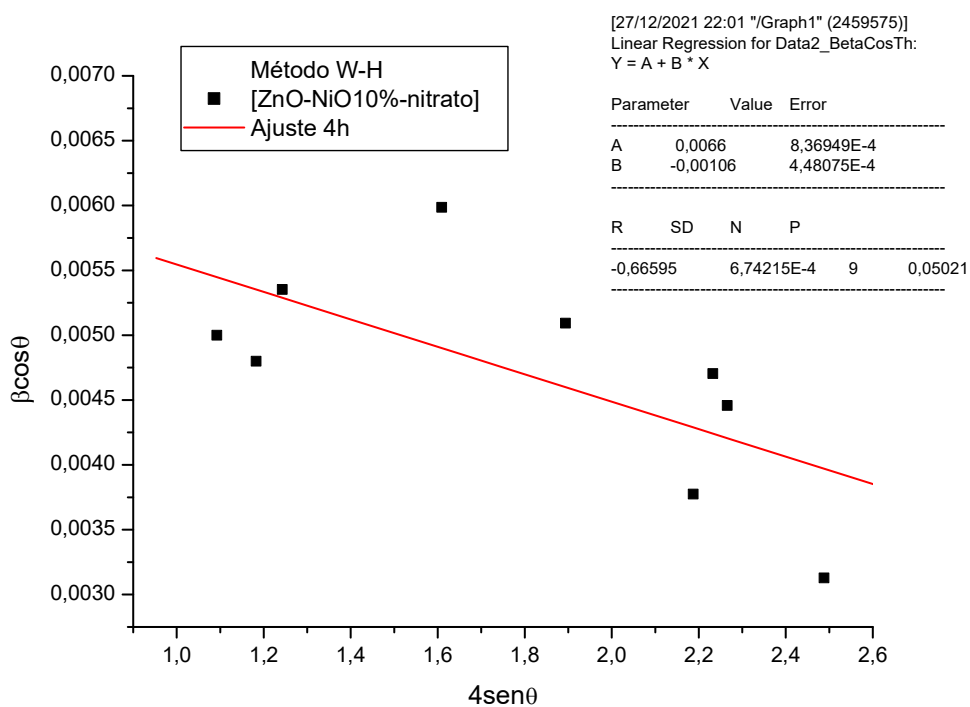
Figura E3 – Método de Williansom-Hall para amostras de 2(a), 3(b), 4(c), 5(d) e 6h(e).



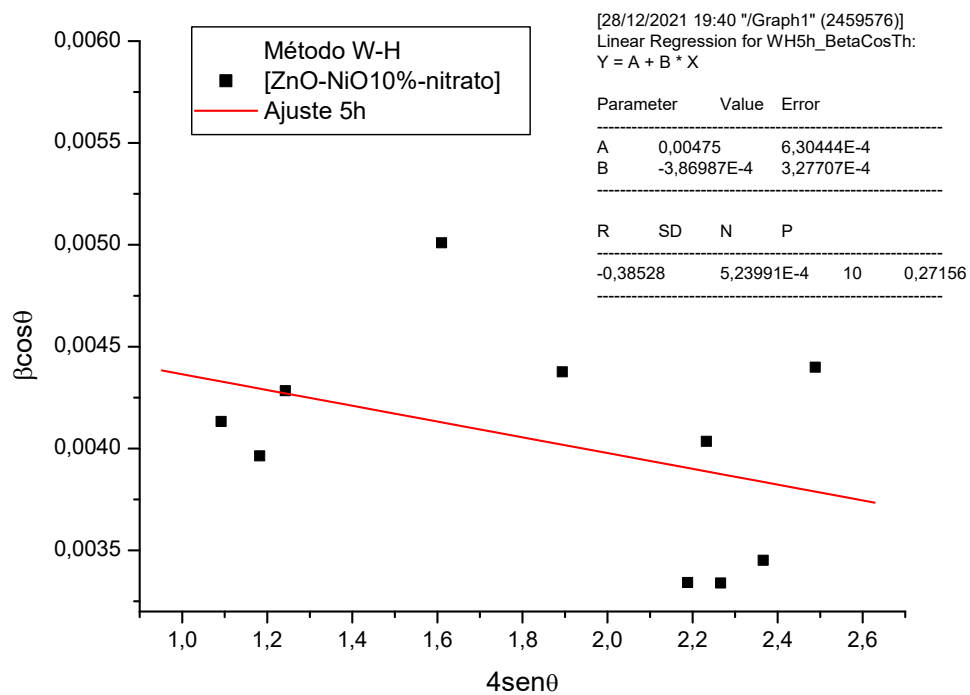
(a)



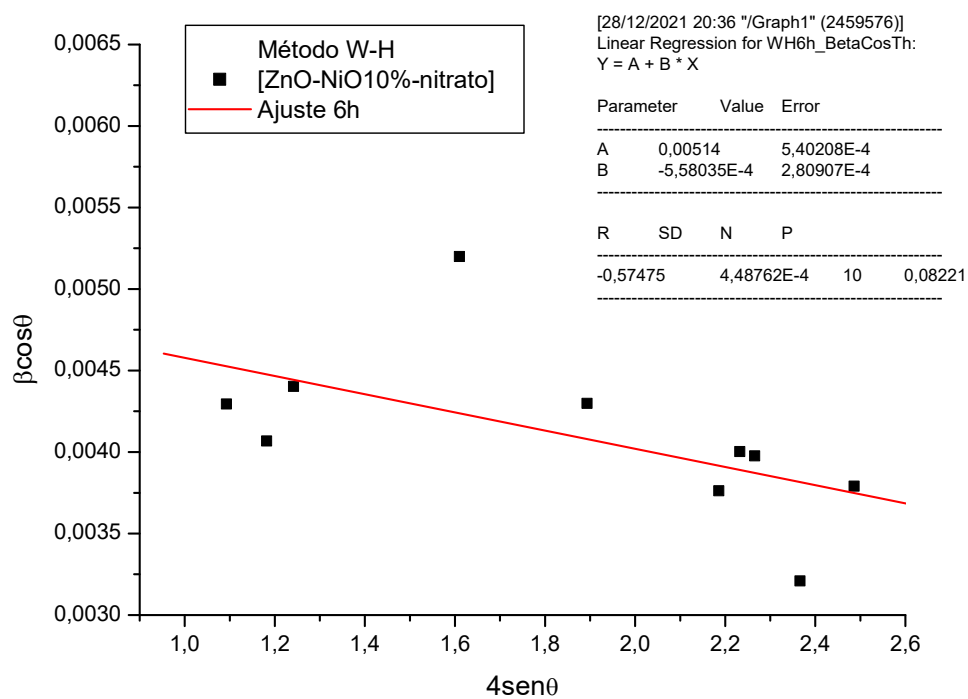
(b)



(c)



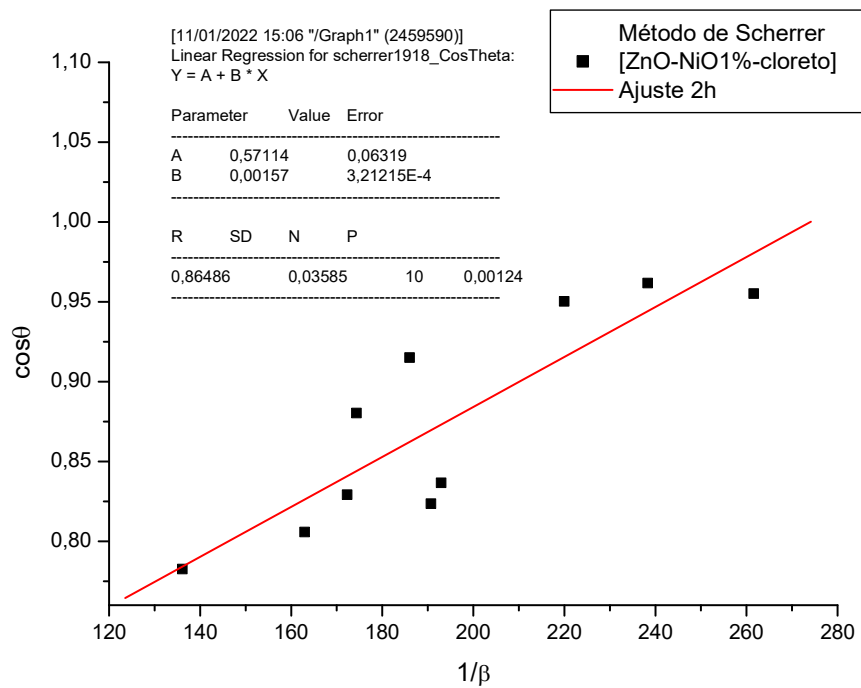
(d)



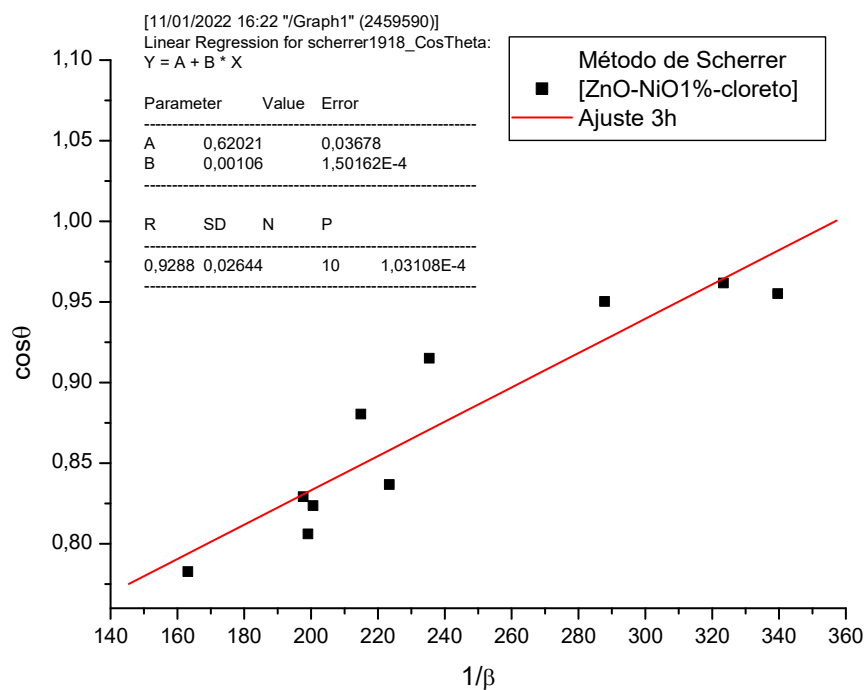
(e)

Apêndice F – Sistema [ZnO-NiO1%-cloreto]

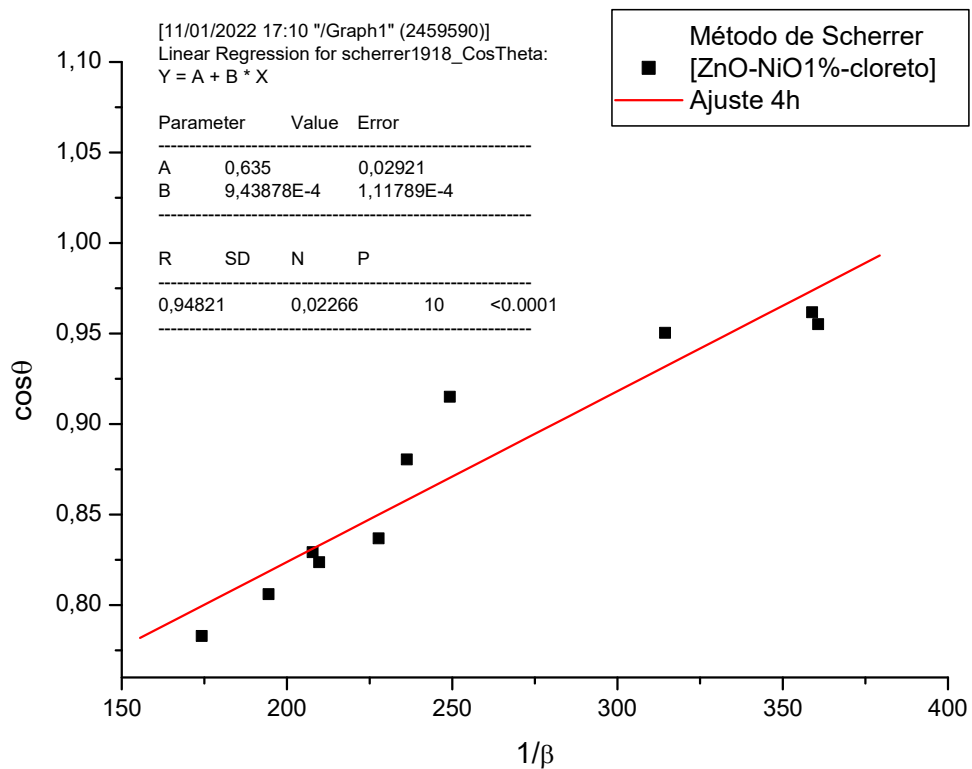
Figura F1 – Método de Scherrer para amostras de 2(a), 3(b), 4(c), 5(d) e 6h(e).



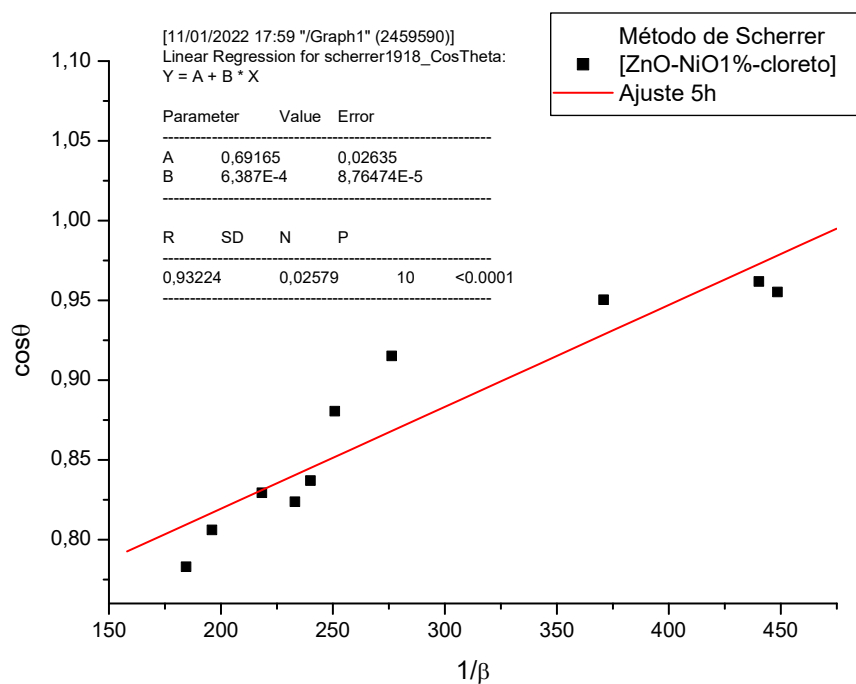
(a)



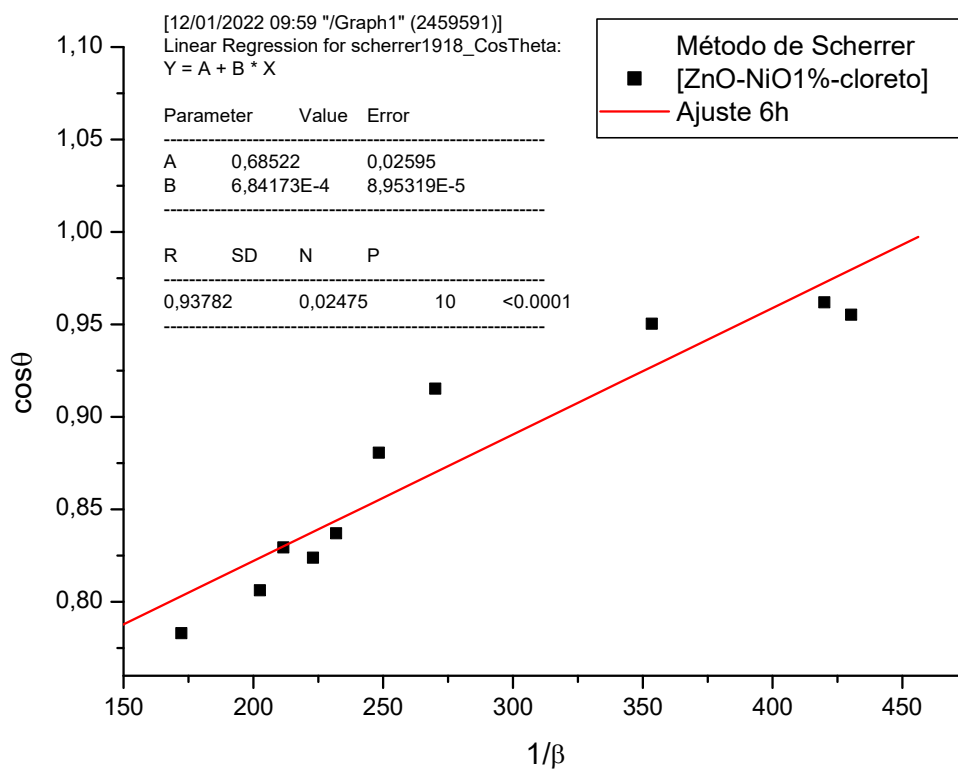
(b)



(c)

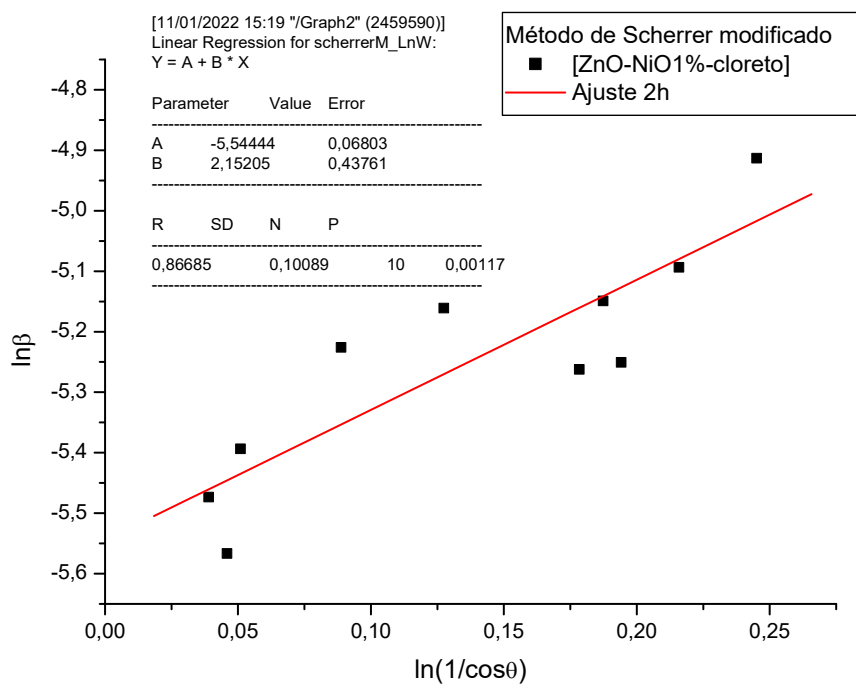


(d)

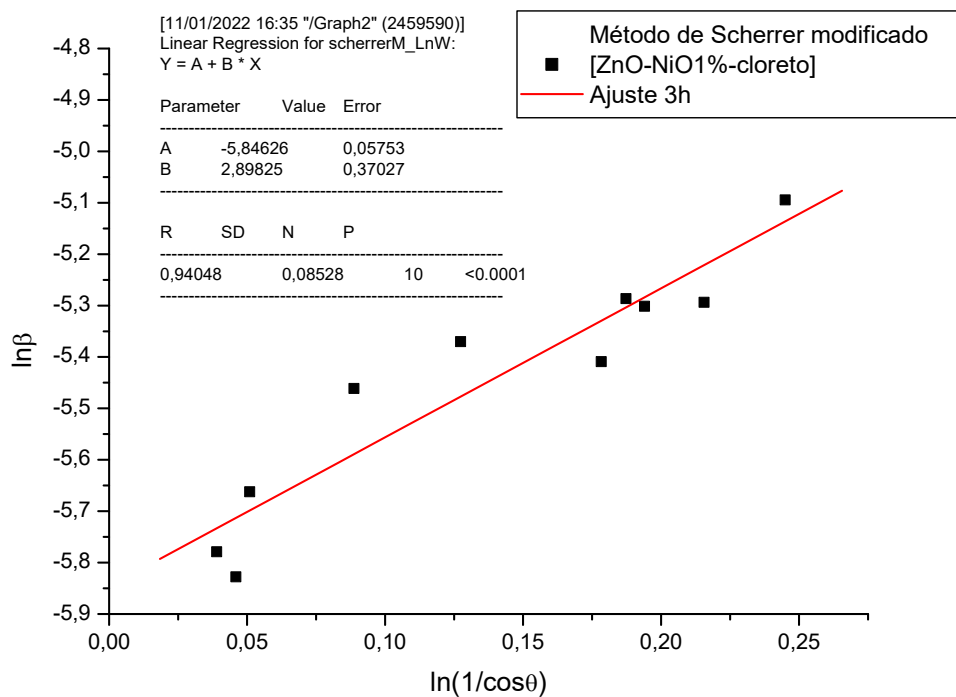


(e)

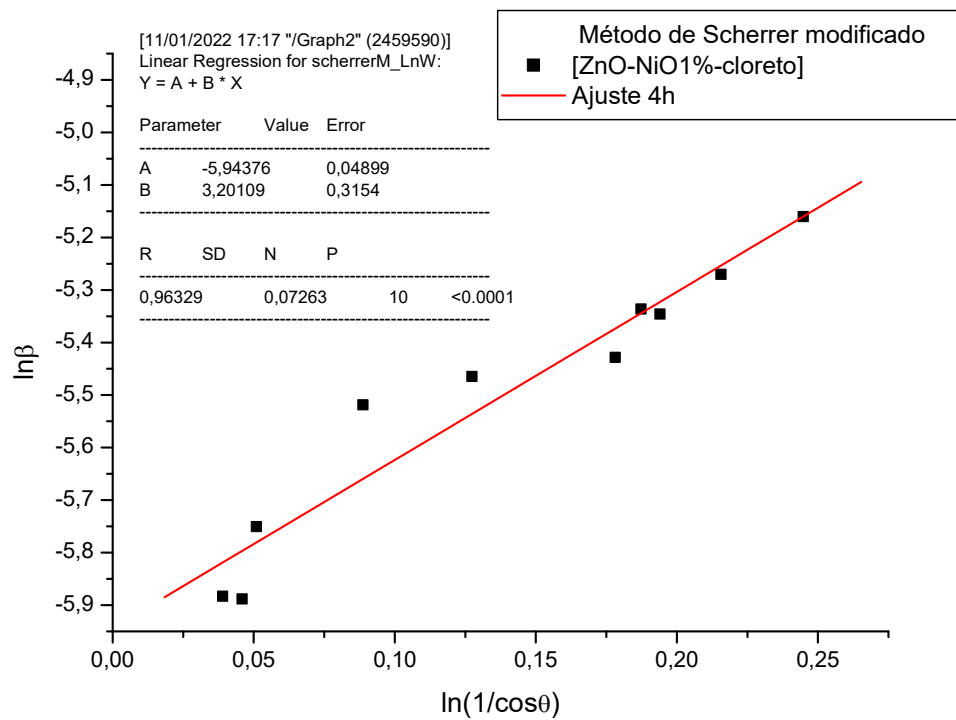
Figura F2 – Método de Scherrer para amostras de 2(a), 3(b), 4(c), 5(d) e 6h(e).



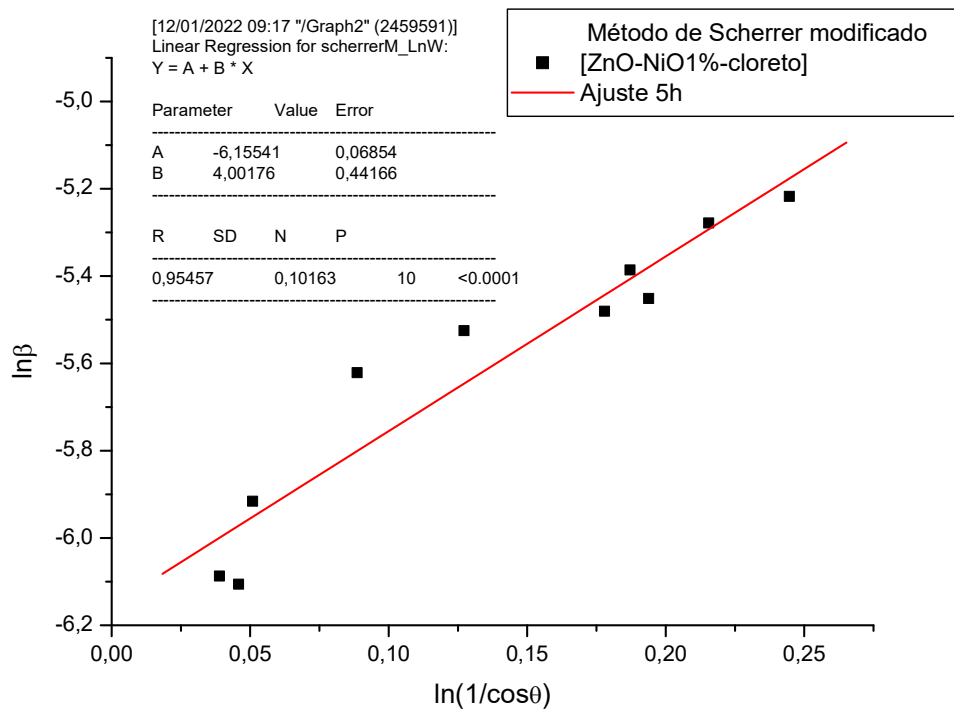
(a)



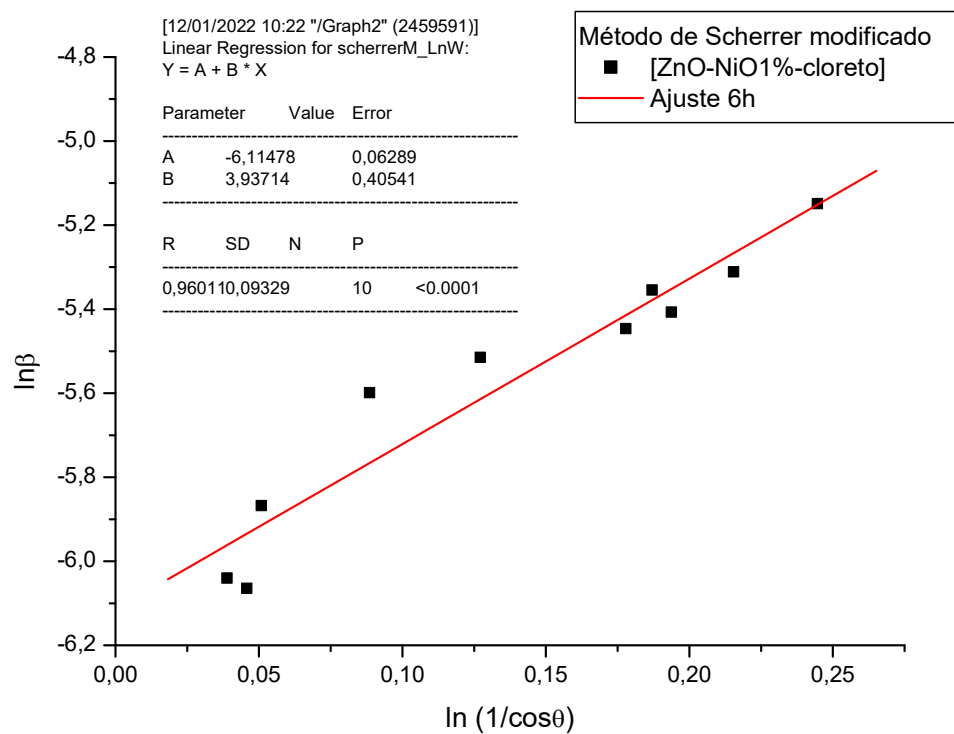
(b)



(c)

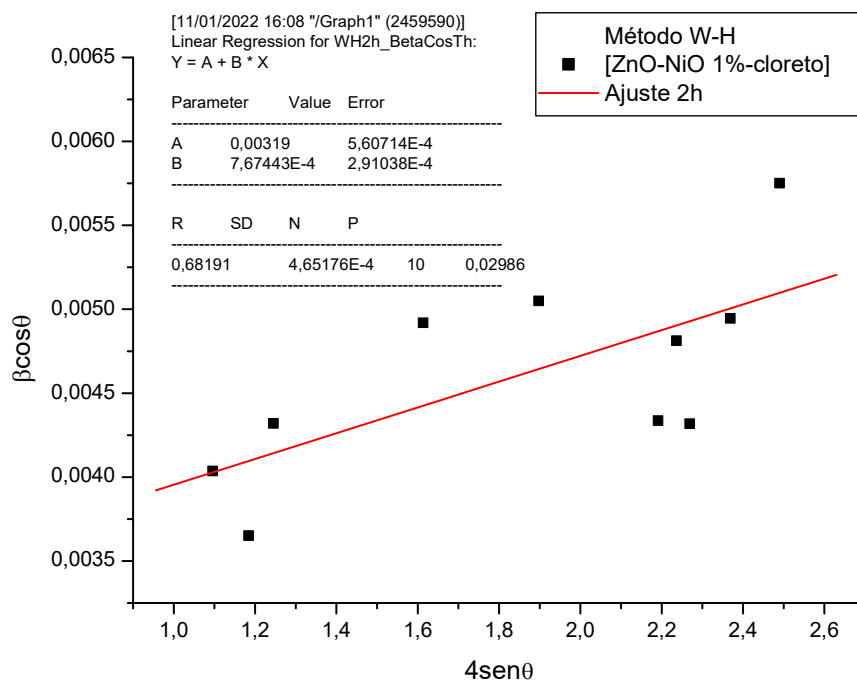


(d)

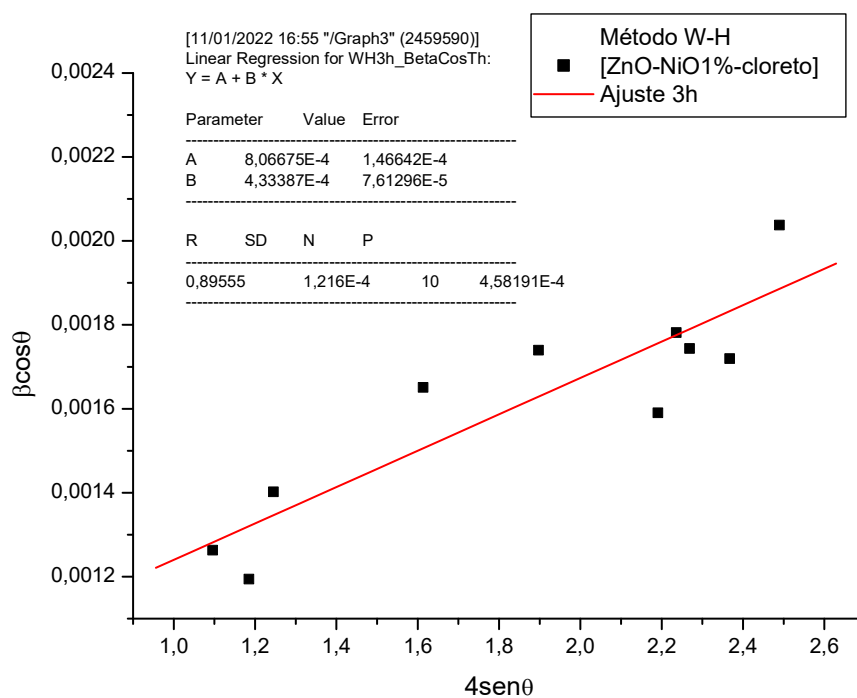


(e)

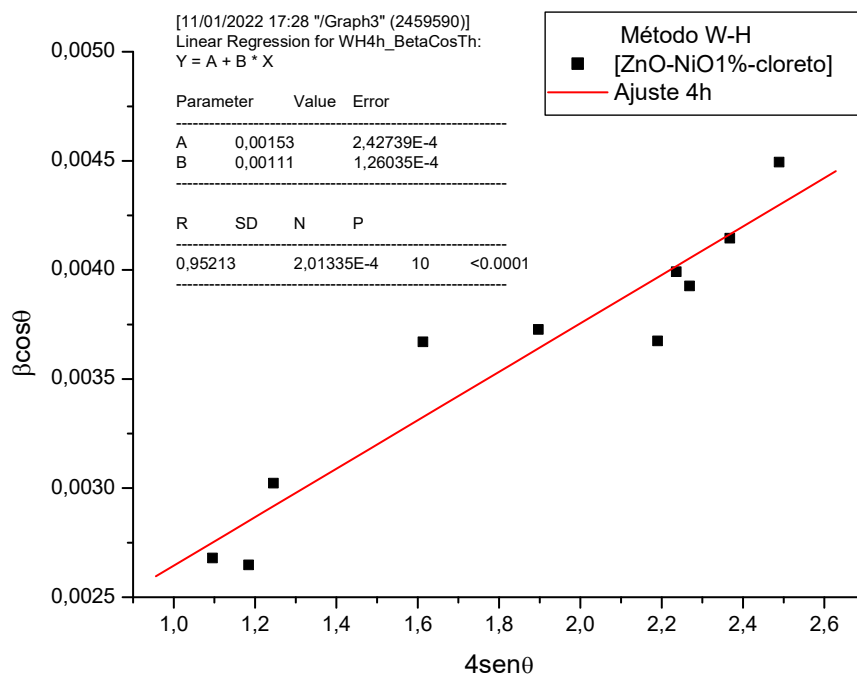
Figura F3 – Método de Williansom-Hall para amostras de 2(a), 3(b), 4(c), 5(d) e 6h(e).



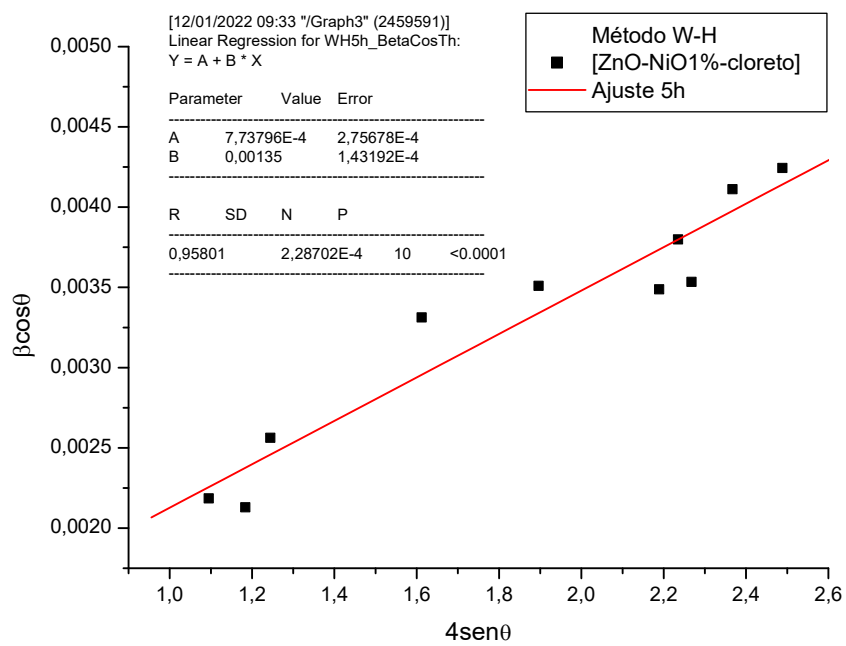
(a)



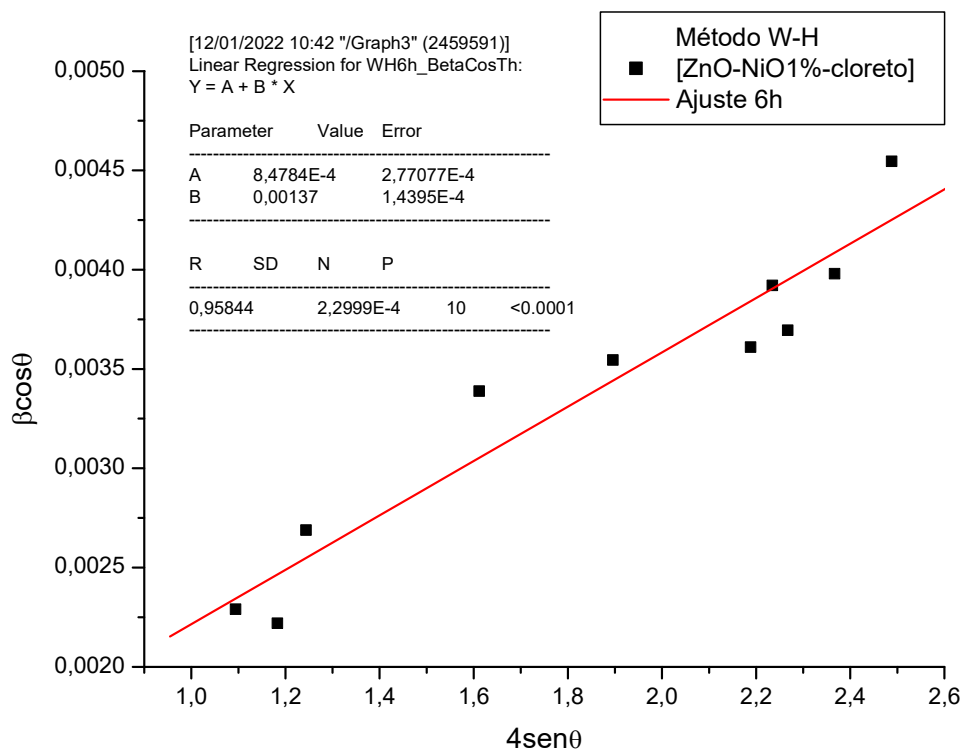
(b)



(c)



(d)



(e)