

HÉRIKA DANIELLE ALMEIDA VIDAL



**INSTITUTO FEDERAL DE
EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA**
GOIÁS
Câmpus Anápolis

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE Fe-Ni E Ce-
Ni CONFINADOS EM MATRIZ DE SÍLICA MESOPOROSA**

**ANÁPOLIS, JULHO
2016**



INSTITUTO FEDERAL
GOIÁS
Câmpus Anápolis

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS
CÂMPUS ANÁPOLIS

**Termo de Autorização para Disponibilização do Trabalho de Conclusão de Curso
na Biblioteca do IFG – Câmpus Anápolis**

Eu, Hérika Danielle Almeida Vidal, portador(a) do RG. nº 5751449, Órgão Expedidor SSP/GO, inscrito(a) no CPF sob nº 029.985.691-70, domiciliado(a) na Rua Sandra Carneiro Quadra 3 Lote 22, bairro Jardim Santa Cecília, na cidade de Anápolis/ GO, matriculado no curso de Licenciatura em Química, nº de matrícula 20122060020136.

Na qualidade de titular dos direitos de autor que recaem sobre o meu Trabalho de Conclusão de Curso, intitulado Síntese e caracterização de óxidos Fe-Ni e Ce-Ni confinados em matriz de sílica mesoporosa, defendido em 18 de julho de 2016, autorizo o Instituto Federal de Goiás a disponibilizar gratuitamente a obra citada, sem ressarcimento de direitos autorais, para fins de leitura, impressão e/ou downloading pela internet, a título de divulgação da produção científica gerada pela instituição, a partir desta data.

Estou ciente que o conteúdo disponibilizado é de minha inteira responsabilidade.

Hérika Danielle Almeida Vidal

Assinatura do(a) autor(a)

Anápolis, 16 de setembro de 2016.

HÉRIKA DANIELLE ALMEIDA VIDAL

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE Fe-Ni E Ce-Ni CONFINADOS EM MATRIZ DE SÍLICA MESOPOROSA

Trabalho de Conclusão do Curso de Licenciatura em Química apresentado à Coordenação da área de Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás – Câmpus Anápolis.

Orientador: Prof. Lucas Hoffmann Greghi Kalinke.

**ANÁPOLIS, JULHO
2016**

Vidal, Hérika Danielle Almeida

V648 Síntese e caracterização de óxidos Fe-Ni e Ce-Ni confinados em matriz de sílica mesoporosa. / Hérika Danielle Almeida Vidal. -- Anápolis: IFG, 2016.

34 f.: il. col.

Inclui CD- Rom.

Orientador: Prof^o. Me. Lucas Hoffmann Greghi Kalinke.

Trabalho de Conclusão do Curso de Licenciatura Plena em Química, Instituto Federal de Goiás, Campus Anápolis, 2016.

1. Compósitos – Química. 2. Kalinke, Lucas Hoffmann Greghi

I. Título

CDD 540.7

Código 018.2016

Ficha catalográfica elaborada pela bibliotecária Claudineia Pereira de Abreu,
CRB-1/1956.

Biblioteca Clarice Lispector, Campus Anápolis
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás

Hérika Danielle Almeida Vidal

Síntese e Caracterização de Óxidos de Fe-Ni e Ce-Ni Confinados em Matriz de Sílica Mesoporosa

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Química do Instituto Federal de Goiás – IFG – Câmpus Anápolis como parte das exigências do Curso Superior de Licenciatura em Química para obtenção do título de licenciado em Química.

Área de concentração: Química

Aprovada em 18, 07 de 2016.



Prof^o Orientador: Lucas Hoffmann Greghi Kalinke
IFG – Câmpus Anápolis



Prof^a Michelly Christine dos Santos
IFG – Câmpus Cidade de Goiás



Prof^o Thiago Eduardo Pereira Alves
IFG – Câmpus Anápolis

Anápolis, 18 de julho de 2016.

Anápolis – Goiás – Brasil
Julho - 2016

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus e a todas forças do universo que conspiram a favor para bom desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço imensamente meus pais Janete e Helder que não mediram esforços para me ajudar, e mesmo diante as dificuldades estiveram me apoiando, além do amor, carinho e atenção.

Ao meu único irmão Helder Filho, pelo apoio e confiança, e mesmo não sendo grande admirador das ciências exatas me apoiando na escolha.

Aos meus avós Terezinha, Geraldo (*in memorian*), Edite e José (*in memorian*), que independentemente de onde estejam me ajudam, apoiam e rogam por mim.

Aos meus tios Jairo e Dário pelo auxílio e confiança. Meu tio Daniel que teve papel ímpar na minha escolha da química para a vida.

Aos meus amigos da vida Edgar, Amanda e Hugo que mesmo trilhando caminhos diferentes e grandes momentos de ausência, não fez com que abalasse nossa cumplicidade.

Aos meus amigos da faculdade que levo para a vida Priscilla, Marcos, Ingrid e Pedro que escutaram, apoiaram, criticaram mesmo tanto em discussões científicas quanto em discussões da vida.

A todos meus professores, em especial orientadores Professor Lucas Hoffman e Professor Thiago Eduardo pela paciência e dedicação, além da disposição por me ensinar essa ciência tão valiosa nos sustenta.

Ao Instituto Federal de Goiás que me foi minha segunda casa por um longo período, que foi onde aprendi além de conhecimentos científicos obtive um embasamento crítico para a vida.

A Universidade Federal de Goiás (Institutos de Química e Física) por disponibilizarem os laboratórios para as análises.

A todos e todas que apoiaram e ajudaram de forma direta e indireta para o êxito de tudo, o meu Muito Obrigada!

RESUMO

A síntese de materiais compósito é de grande interesse na comunidade científica pelas inúmeras propriedades que estes possuem. Para a síntese desse tipo de material o uso de matrizes hospedeiras se torna eficiente na tentativa do controle do tamanho das partículas bem como a restrição das interações entre partículas. Neste trabalho foram preparados óxidos mistos de cério e níquel; e ferro e níquel, confinados em matrizes de sílica com diferentes tamanhos de poro pelo método da impregnação-decomposição de complexos bimetálicos. Os materiais obtidos foram caracterizados por DRX não observando fases cristalinas dos óxidos formados. As análises de VSM apresentaram um perfil ferromagnético para as amostras FeNiO@S2 e FeNiO@S3. Na análise de UV-Vis foi observado um perfil diferente de reflectância apenas para a amostra CeNiO@S3. Em ambos os casos foi observado que apenas a matriz mesoporosa com maior tamanho de poro permite a inclusão de óxidos metálicos suficiente para caracterização.

Palavra-chave: compósito, matriz hospedeira e propriedade magnéticas.

ABSTRACT

The synthesis of composite materials has interest in the scientific community for their properties. The use of the host matrices is effective for the synthesis of this materials, because they control the size of the particles as well as the restriction of the interactions between particles. In this research sample of mix oxides was prepared: cerium and nickel, and iron and nickel; they were confined in silica matrices with different pore sizes, through impregnation-decomposition of bimetallic complexes. The materials obtained were characterized by XRD, where it wasn't possible to observe crystalline phases of the oxides formed. The VSM analysis showed a ferromagnetic behavior for FeNi@S2 and FeNiO@S3. In analysis of UV-VIS were observed different reflectance only for CeNiO@S3. In both cases it was observed that only a mesoporous matrix with larger pore size allows the inclusion of metal oxides sufficient for characterization.

Keywords: composite, host matrix and magnetic property.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema representativo de crescimento de partículas em solução e confinadas em uma matriz porosa. (adaptado da referência Murray, C.B., Kagan, C.R., Bawendi, M.G., Annu. Rev. Mater. Sci. 2000, 30, 545.).....	12
Figura 2: Classificação dos tamanhos de poros: micro, meso e macro.....	14
Figura 3: Mecanismo de formação dos poros com agente formador de poros CTABr.....	15
Figura 4: Estrutura cúbica do tipo fluorita do dióxido de cério.	16
Figura 5: Estrutura cristalina dos óxido de ferro (a) hematita e (b) magnetita.....	17
Figura 6: Empacotamento cúbico de face centrada (cfc) das ferritas.....	18
Figura 7: Sítios tetraédricos e octaédricos das ferritas.....	19
Figura 8: Esquema do comportamento de materiais diamagnéticos e paramagnéticos com presença e ausência do campo magnético H.	19
Figura 9: Comportamento dos spins de materiais ferro, anti e ferrimagnetismo.	20
Figura 10: Divisão em domínios do material.....	21
Figura 11: Alinhamento dos domínios de acordo com o campo.....	21
Figura 12: Gráfico que demonstra o comportamento do material com a presença e ausência do campo magnético H.....	21
Figura 13 : Reação de síntese do ligante.....	24
Figura 14: Infravermelho das amostras Ni(opba)@S2, CeNi(opba)@S2 e CeNiO@S2.....	27
Figura 15: DRX das amostras FeNiO@S1, FeNiO@S2, FeNiO@S3, CeNiO@S1, CeNiO@S2 e CeNiO@S3.....	28
Figura 16: VSM das amostras FeNiO@S1, FeNiO@S2 e FeNiO@S3.....	29
Figura 17: UV-Vis das amostras CeNiO@S1, CeNiO@S2 e CeNiO@S3.....	29

LISTA DE ABREVIATURA E SÍMBOLOS

Nano – escala de tamanho 10^{-9}

@ - está contido em

CTAB – Brometo de cetiltrimetilamônio

T_c – Temperatura de Curie

H – Campo magnético aplicado

M_s – Magnetização de saturação

H_c – Campo coercitivo

Bu – Butil

THF – Tetrahydrofurano

θ - Ângulo de difração de raio X

DRX – Difração de raio X

EtOH- Etanol

IV – Infravermelho

UV-Vis – ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1. MATRIZ HOSPEDEIRA DE SÍLICA MESOPOROSA.....	14
2.1.1. Formação de poros.....	15
2.2. ÓXIDOS.....	16
2.2.1. Óxido de cério.....	16
2.2.2. Óxido de níquel.....	17
2.2.3. Óxido de ferro.....	17
2.2.4. Ferritas.....	18
3. OBJETIVO.....	23
3.1. OBJETIVO GERAL.....	23
3.2. OBJETIVO ESPECÍFICO.....	23
4. METODOLOGIA.....	24
4.1. SÍNTESE DO PRÓ-LIGANTE H_2Et_2opba	24
4.2. SÍNTESE DO COMPLEXO $(NBu_4)_2 [Ni(opba)]$	24
4.3. SÍNTESE DA SÍLICA MESOPOROSA.....	25
4.4. PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS.....	25
5. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	26
5.1. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	26
5.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	26
5.3. ESPECTROSCOPIA UV-VIS.....	26
5.4. MAGNETRÔMETRO DE AMOSTRA VIBRANTE.....	26
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	27
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS	31

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 32

1. INTRODUÇÃO

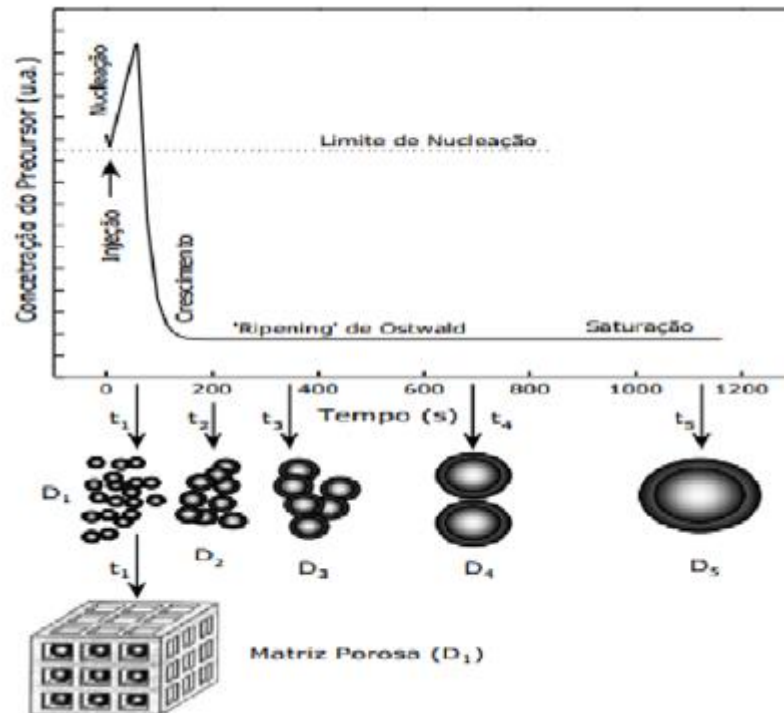
A elaboração de um novo material pode ser pela junção de outros dois ou mais materiais, combinando suas melhores propriedades, esse material é chamado de compósito (CALLISTER, 2000). Um fato importante é que as propriedades, além de estarem ligadas aos materiais constituintes, podem estar diretamente ligadas à sua escala de tamanho (ZARBIN, 2007).

A escala nanométrica está sendo largamente estudada, pelo fato de algumas propriedades dos materiais estarem fortemente dependentes do tamanho das partículas. A dependência da propriedade pelo tamanho é tão forte, que se a partícula não estiver no seu tamanho crítico a propriedade não se manifestará. Estudar essas propriedades só é possível se o material for obtido de forma homogênea, controlada e reprodutível, além disso, nanopartículas são termodinamicamente instáveis e possuem a tendência de se agregarem e crescerem. Assim, no processo de síntese inúmeras são as dificuldades encontradas (ZARBIN, 2007).

No processo da síntese do material em solução há duas principais etapas: a primeira é quando a solução se torna saturada e se formam os núcleos, após isso os núcleos começam a crescer. Os núcleos que crescem são aqueles que estão acima do raio crítico. As partículas que não atingem esse raio crítico solubilizam no meio e se depositam sobre as outras partículas maiores. Esse fato não é positivo na síntese controlada de partículas porque altera o tamanho das outras partículas, assim o uso de matrizes com a finalidade de controlar o crescimento dessas partículas se torna extremamente viável (KALINKE, 2014).

O uso das matrizes além de controlar a síntese, diminui índices de coalescência entre as partículas (MAZALI et al., 2005). A figura 1, demonstra a eficiência do uso da matriz na restrição do crescimento da partícula dentro da matriz.

Figura 1: Esquema representativo de crescimento de partículas em solução e confinadas em uma matriz porosa. (adaptado da referência Murray, C.B., Kagan, C.R., Bawendi, M.G., Annu. Rev. Mater. Sci. 2000, 30, 545.)



Matrizes hospedeiras possuem inúmeras aplicabilidades, tais como: tecnologias de adsorção, catálise, separação molecular, sensores, etc. Essas matrizes hospedeiras possuem diversas formas, tamanhos e constituintes diferentes. (MAIA et al., 1999). Quanto ao tamanho podem ser: microporosas, mesoporosas e macroporosas. Quanto a constituição, elas podem ser inorgânicas, orgânicas ou organometálicas, com estrutura unidimensional (filamento: grafite, zeólitas, membranas nuclepore, etc.), bidimensional (lamelas: grafite, filmes inorgânicos Langmuir-Blodgett, camadas de óxidos, haletos, calcogenetos, fosfatos de metais tetravalentes, etc.) ou tridimensional (vidros porosos, zeólitas, complexos buckiball, membranas porosas, etc.) (ZARBIN, 2000; MAIA et al., 1999). Ao que se diz a respeito à formas e tamanhos diferentes se refere ao poro, essas características físicas dos poros são induzidas de acordo com o agente formador de poros utilizado. (CIESLA; SCHUTH, 1998)

Uns dos constituintes para uma matriz mesoporosa é a sílica. A sílica quimicamente é SiO_4 e possui geometria tetraédrica. Matrizes a base de sílica possuem características amorfas, além disso possui regularidades e organização decorrentes de sua estrutura e o agente formador de poros utilizado. (SILVA, 2015)

Sintetizar uma partícula em um espaço vazio com determinado molde é denominado “síntese template” (MAIA, 2000), essa técnica consiste em hospedeiro/convidado, onde o convidado é sintetizado dentro do hospedeiro possibilitando a organização e estabilização de materiais, e não provocando mudanças físicas e químicas no hospedeiro.

Além de todo cuidado na escolha do hospedeiro, a escolha do convidado desse ser feita de forma cuidadosa, levando em consideração o material que se deseja obter tais, como suas propriedades (MAIA, 2000).

A síntese de óxidos é relevante cientificamente e tecnicamente, pelas propriedades e aplicabilidades que esses compostos levam para a sociedade (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013; MARTIN; HEWER; FREIRE, 2007).

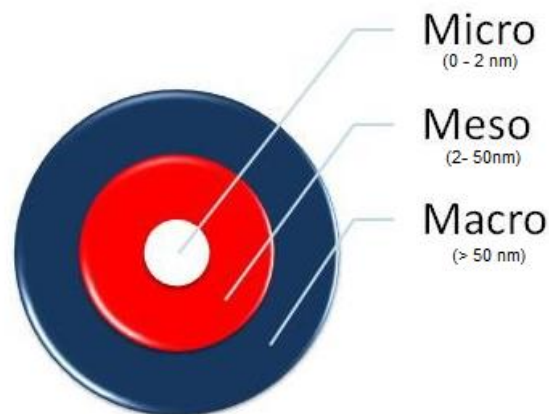
O objetivo do trabalho é a síntese de óxidos usando matrizes hospedeiras como base de controle para a síntese. Uma vez preparados os óxidos dentro dos poros da sílica realizar a caracterização dos produtos obtidos e verificar o uso dessa metodologia para a síntese das nanopartículas confinadas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. MATRIZES HOSPEDEIRAS DE SÍLICA MESOPOROSA

Na síntese template, as matrizes hospedeiras são utilizadas como restritoras de onde ocorrerá a reação, sem que interfiram de forma drástica na reação. Os materiais que são usados como matrizes hospedeiras são geralmente matrizes porosas, e são classificadas de acordo com o tamanho do poro, podendo ser: micro, meso e macroporosas, a figura 2 abaixo demonstra as faixas de tamanho de poros.

Figura 2: Classificação dos tamanhos de poros: micro, meso e macro.



Dentre a classe dos materiais mesoporosos um dos constituintes que mais se destaca é a sílica. As utilizações da sílica são em diversas áreas: catálises, armazenamento de gases, liberação de fármacos, descontaminante de água retirando diversas impurezas como metais pesados, dentre outros (SILVA, 2015).

Na década de 90, houveram vários estudos com desenvolvimento de nanopartículas de sílica mesoporosa, essa classe de material foi denominado M41S – Mobil 41 Synthesis. Esse material se destaca pelo fato de ser possível a moldagem do poro, de acordo com o agente formador de poro utilizado, isso faz com que esse tipo de material seja um dos principais utilizado como matriz hospedeira (SILVA, 2015).

Na síntese de uma matriz hospedeira à base de sílica o processo sol-gel é eficaz. Nesse processo se obtém uma matriz com as condições necessárias para uma boa atuação. A técnica consiste partindo de uma suspensão coloidal (sol) e forma-se uma rede integradora

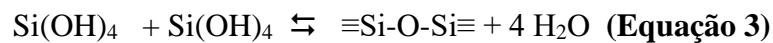
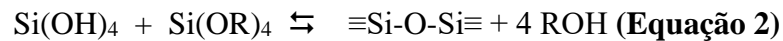
(gel). Após a formação do gel o solvente deve ser retirado por meio da secagem e pressão, assim pode haver a formação de um xerogel ou aerogel (HENCH; WEST, 1990).

O processo sol-gel consiste em duas etapas: hidrólise e policondensação do alcóxido, seguido de envelhecimento e secagem sob atmosfera ambiente, as equações 1, 2 e 3 demonstram essas etapas:

Reação de Hidrólise:



Reações de Condensação:



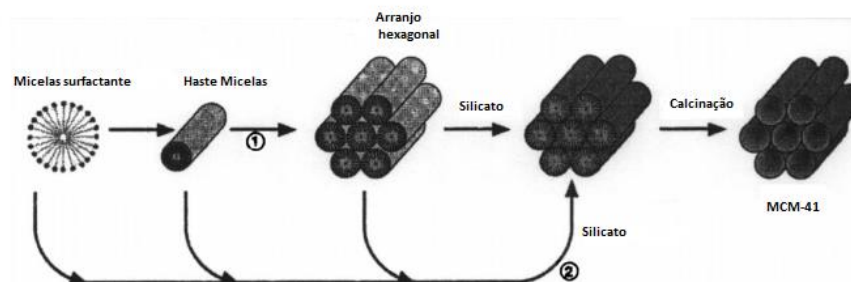
A condição reacional influencia diretamente no produto final, em pH básico a condensação ocorre principalmente na parte dos oligômeros formando géis particulados, já em pH ácidos a condensação ocorre nos grupos silanóis terminais levando a formação de cadeias longas (KALINKE, 2014).

2.1.1. Formação de poros

Na síntese de matrizes porosas há um componente chamado agente formador de poros, esse designa o formato, tamanho, forma, dentre outras características do poro. Além disso os poros podem estar dispostos de diferentes maneiras dentro da matriz, de forma organizada ou desorganizada.

Um exemplo de agente formador de poros é o CTABr (brometo cetiltrimetilamonio), esse agente forma poros com estruturas hexagonais, dispostos de forma organizada na matriz (MARTINS et al., 2010). A figura 3 demonstra o processo de síntese e como o CTABr age na formação dos poros.

Figura 3: Mecanismo de formação dos poros com agente formador de poros CTABr.



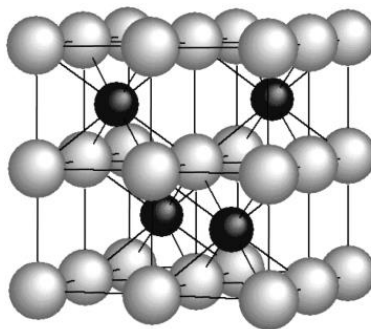
Outro exemplo de agente promovedor de poro é o ácido cítrico, esse molda os poros através dos grupos presentes na sua estrutura, nesse caso os poros ficam dispostos de forma desorganizada na matriz. O ácido cítrico molda os poros e, em alguns métodos, sua concentração está diretamente ligada ao tamanho do poro (LEE, 2005).

2.2. ÓXIDOS

2.2.1. Óxidos de cério

O elemento cério foi o primeiro elemento a ser descoberto dentro dos terras-raras, e é o mais abundante na crosta terrestre dentro dessa classe. O óxido de cério CeO_2 (dióxido de cério), chamado de céria, possui estrutura cúbica tipo fluorita, essa se torna mais estável em relação a estrutura de Ce_2O_3 (sesquióxido), com cério trivalente e estrutura hexagonal (figura 4). A obtenção do dióxido de cério pode ser através de calcinação, dopagem (óxidos mistos), etc (MARTINS; HEWER; FREIRE, 2007).

Figura 4: Estrutura cúbica do tipo fluorita do dióxido de cério.



Os compostos de cério possuem inúmeras aplicações, como: na área tecnológica, com faixa de potencial redox (AMADO et al., 2006), processos de metalurgia para eliminação de impurezas, na catálise melhorando a atividade e seletividade e aumento da estabilidade térmica (CATALUNA; BAIBICH; DALLAGO, 2001), propriedades de oxidação-redução, alta mobilidade de oxigênio e também pode ser um estabilizador (MARTINS; HEWER; FREIRE, 2007).

O óxido de cério tem sido aplicado em diversas áreas: em processos de oxidação, para degradação de ácido acrílico ($C_3H_4O_2$), depuração de emissões gasosas automotivas e catálise (MARTINS; HEWER; FREIRE, 2007) (VALENTE et al., 2005).

2.2.2. Óxido de níquel

O elemento níquel é o vigésimo-segundo elemento mais abundante em peso na crosta terrestre, este é classificado com um metal de transição devido sua alta reatividade. Sua grande utilização é devido seu baixo custo comparado a outros metais. O óxido de níquel metálico pode assumir três tipos de estruturas cristalinas: cúbica de face centrada, hexagonal e cúbica de corpo centrado (NEIVA, 2012).

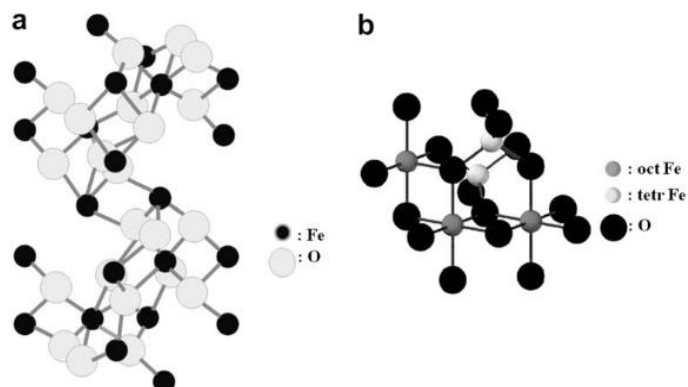
O níquel é utilizados em diversas áreas de dispositivos magnéticos, catalisadores, baterias, eletrocromismo e células a combustível (NEIVA, 2012).

O óxido de níquel (NiO) é classificada como um óxido de metal de base este possui inúmeras aplicabilidades, pode-se destacar: como substrato para implantação de pontos quânticos, semicondutor tipo p e pigmentação de vários materiais. Além dessas aplicações, sistemas catalíticos baseados de NiO têm sido bastante estudados. (PIEADADE; JÚNIOR; GARRIDO, 2012).

2.2.3. Óxido de ferro

O ferro é o elemento mais abundante da terra. Os óxidos de ferro podem existir em três estruturas, são elas: magnetita (Fe_3O_4), magnemita ($\gamma-Fe_2O_3$) e hematita ($\alpha-Fe_2O_3$) (TEJA; KOH, 2009), a figura 5 demonstra dois desses tipos de estrutura.

Figura 5: Estrutura cristalina dos óxido de ferro (a) hematita e (b) magnetita.



A estrutura desses óxidos pode ser descrita em planos de ânions de oxigênio, com cátions de ferro em sítios intersticiais octaédricos ou tetraédricos.

Esses óxidos possuem diversas propriedades: ópticas, elétricas, físico-química e morfológica. Sua aplicabilidade é descrita em processo de adsorção e catálise por serem baratas e eficientes, propriedades redox e fotocatalise (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

2.2.4. Ferritas

As ferritas são óxidos que apresentam fórmula genérica MFe_2O_4 , onde M é um metal divalente. As ferritas possuem diversas aplicações: em equipamentos eletrônicos, dispositivos de microondas, aparelhos de telecomunicação, circuitos de computadores, geradores, fontes de potência, filtros de frequência variável, supressores de ruído, gravação magnética e em absorvedores de radiação eletromagnética (HOYOS et al., 2013). Embora a magnetização de saturação de ferrita seja quase a metade das ligas ferromagnéticas, (ARELARO, 2008) estas têm vantagens, tais como maior aplicabilidade, maior resistência e menor custo.

Ferritas possuem empacotamento cúbico de face centrada (cfc), com oito unidades de MFe_2O_4 por célula unitária, a figura 6 demonstra esse tipo de empacotamento, a figura 8 mostra que ferritas podem ser dispostas em sítios tetraédricos e octaédricos.

Figura 6: Empacotamento cúbico de face centrada (cfc) das ferritas.

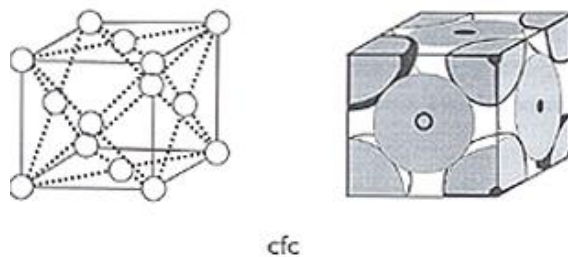
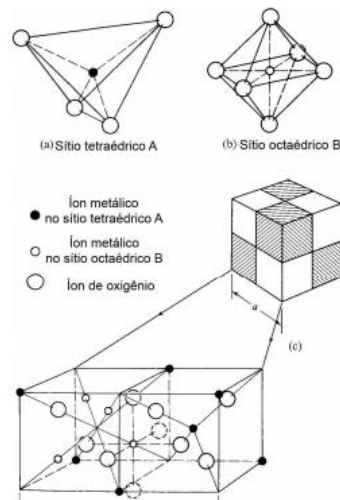


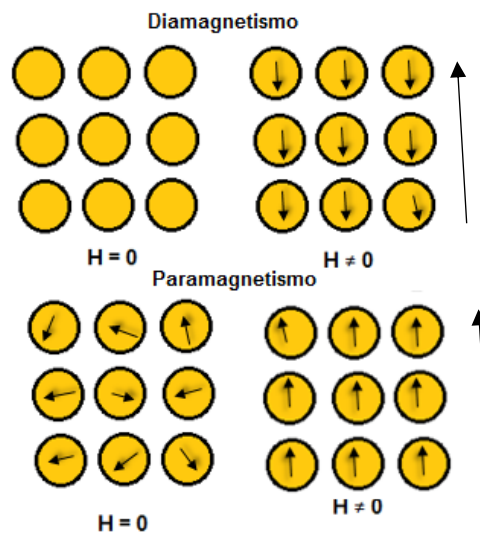
Figura 7: Sítios tetraédricos e octaédricos das ferritas.



As propriedades magnéticas estão fortemente influenciadas pelas dimensões. A medida que se diminui o tamanho, o valor da razão (superfície/volume) cresce e os efeitos superficiais do comportamento magnético dos materiais. Um exemplo é o superparamagnetismo. (ARELARO, 2008)

Dos estudos de propriedades magnéticas os materiais podem ser classificados como: diamagnético e paramagnético. O diamagnetismo é uma forma muito fraca de magnetismo intrínseca a todos materiais, que não é permanente e que persiste somente enquanto um campo externo está sendo aplicado. O paramagnetismo é quando os dipolos magnéticos atuam individualmente, assim os spins estão livres para girar e quando se alinham de acordo com o campo externo presente é caracterizado magnetismo do tipo paramagnético, (CALLISTER, 2000), isso é esquematizado na figura 8.

Figura 8: Esquema do comportamento de matérias diamagnéticos e paramagnéticos com presença e ausência do campo magnético H.

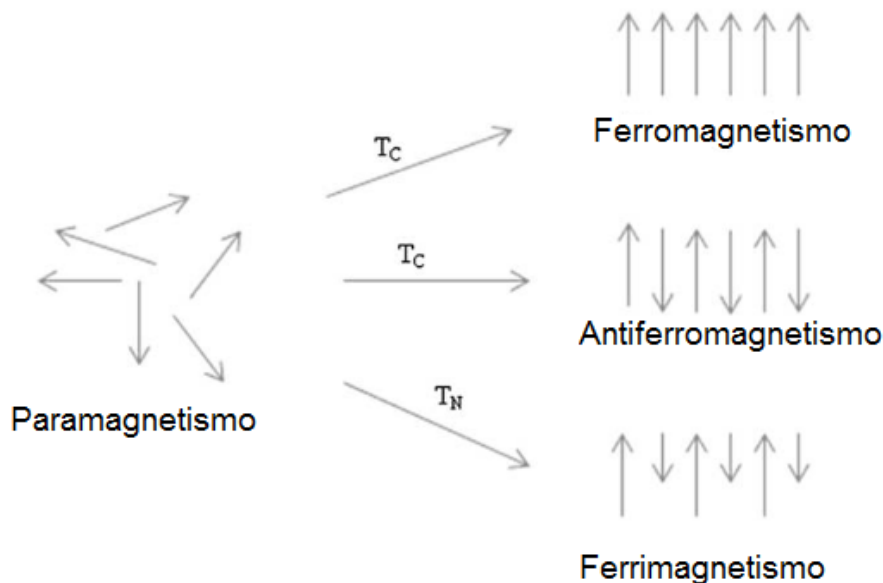


O paramagnetismo é dividido em três subclasses: ferromagnetismo, antimagnetismo e ferrimagnetismo.

Os materiais ferromagnéticos são aqueles que manifestam grande e permanente magnetização mesmo na ausência do campo externo, abaixo da T_c . Essa permanência da magnetização é explicada pelo pareamento dos spins e não o cancelamento. Já no antiferromagnetismo esse pareamento resulta de um alinhamento antiparalelo; o alinhamento dos momentos de spin de átomos se dá em direções opostas, ocorrendo o cancelamento total tanto do momento de spin como do momento orbital (CALLISTER, 2000).

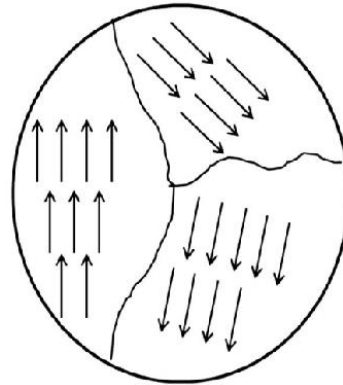
No ferrimagnetismo existe também uma magnetização permanente, e também ocorre um pareamento antiparalelo, só que os spins não possuem mesma magnitude, assim não ocorre o cancelamento total. A figura 9 abaixo demonstra essa divisão:

Figura 9: Comportamento dos spins de materiais ferro, anti e ferrimagnetismo.



Materiais do tipo ferromagnético e ferrimagnético quando estão abaixo da T_c , são compostos por pequenas regiões onde há um alinhamento mútuo dos momentos magnéticos na mesma direção, essas regiões são denominadas domínios magnéticos (figura 10) (CALLISTER, 2000).

Figura 10: Divisão em domínios do material.



Quando um campo externo H é aplicado sobre o material, os domínios se alinham até chegarem a um mesmo alinhamento total com o campo H (figura 11). Nesse ponto a magnetização de saturação é atingida (M_s) (figura 12). À medida que o campo é reduzido a curva não retorna seguindo pelo seu trajeto original, produzindo um efeito de histerese, onde a curva no sentido de volta se defasa em relação ao campo (CALLISTER, 2000; ARELARO, 2008).

Figura 11: Alinhamento dos domínios de acordo com o campo.

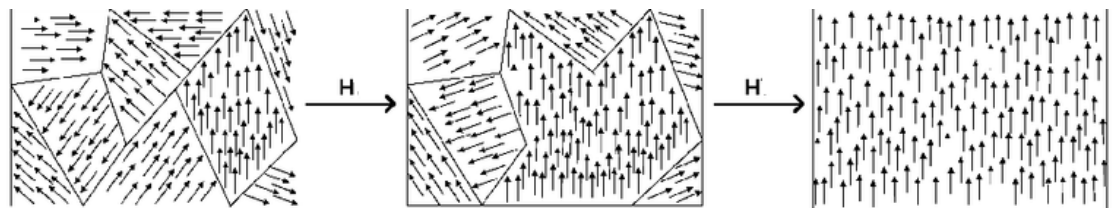
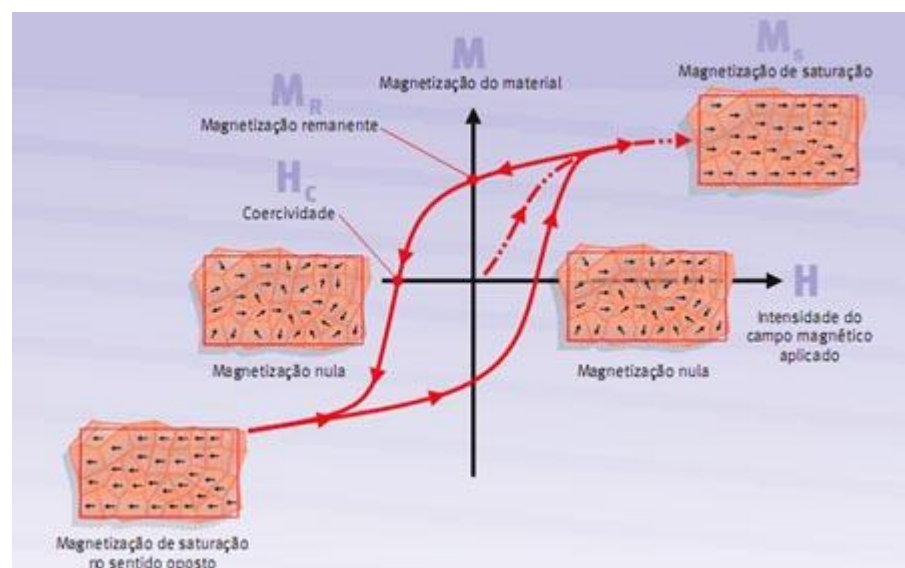


Figura 12: Gráfico que demonstra o comportamento do material com a presença e ausência do campo magnético H .



No ponto M_R da curva é chamado remanência, isso significa que o material continua magnetizado mesmo na ausência do campo H . O H_c é chamado de coercitividade, que é a força que é imposta em direção oposta para retirar toda magnetização do material (desmagnetização) (CALLISTER, 2000).

3. OBJETIVO

3.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo desse trabalho é a síntese de óxidos mistos de níquel, ferro e cério, em matriz hospedeiras de sílica mesoporosa e caracterização dos materiais obtidos.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

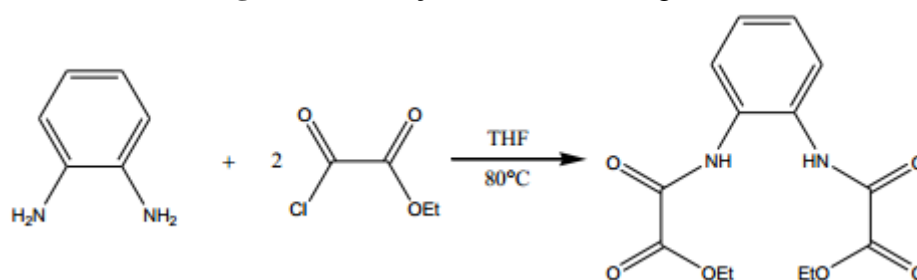
- Síntese do ligante e do complexo precursor $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ni}(\text{opba})]$;
- Impregnação do complexo precursor na sílica mesoporosa;
- Reação in situ com o Fe(III) e Ce(III);
- Decomposição térmica dos complexos confinados para obtenção dos óxidos metálicos;
- Caracterização das amostras;

4- METODOLOGIA

4.1. SÍNTESE DO PRÓ-LIGANTE H₂Et₂opba

Inicialmente 1,65 g (0,015mol) de o-fenilenodiamina foi dissolvida em 7,5 mL de THF seco. À essa solução foi adicionado, sob agitação e por gotejamento, 3mL (0,030 mol) de cloreto de etiloxalila dissolvidos em 10 mL de THF. Todo esse processo foi mantido em banho de gelo. Após a adição forma-se um precipitado rosa, o sistema foi mantido em refluxo por 30 minutos. Após o resfriamento o sólido foi separado por filtração e o filtrado foi rotaevaporado obtendo-se um óleo. A adição de água e resfriamento leva a formação de um sólido branco que foi lavado com água, etanol e éter etílico.

Figura 13 : Reação de síntese do ligante.



4.2. SÍNTESE DO COMPLEXO (NBu₄)₂[Ni(opba)]

Para preparação do complexo 1,0 g (3,23mmol) de H₂Et₂opba foi suspenso em 27 mL de metanol e a essa solução foi adicionado 12,9 mL de hidróxido de tetrabutilamônio (40% em H₂O em metanol), sendo aquecido por 30 min a 60° C até solubilização completa. Foi adicionado lentamente 1,18 g (3,23mmol) de Ni(ClO₄)₂ em 25,8 mL de metanol, a solução foi resfriada por 48 horas para precipitação do sal de perclorato de tetrabutilamônio. O volume do solvente foi reduzido e então extraído com diclorometano. O solvente da fase orgânica foi evaporada formando-se o produto, um sólido de cor laranja.

4.3. SÍNTESE DA SÍLICA MESOPOROSA

A sílica mesoporosa foi preparada anteriormente de acordo com a metodologia descrita por Lee e colaboradores (2005). Foram feitas sílicas de três tamanhos diferentes, esses tamanhos foram induzidos pela quantidade de ácido cítrico (agente promovedor de poros). As sílicas foram denominadas S1, S2 e S3, a tabela 1 mostra os diâmetros médio de poro de cada sílica utilizada. (KALINKE 2014)

Tabela 1: Diâmetro médio dos poros das matrizes hospedeiras, amostras S1, S2 e S3.

Sílica	$d_m(\text{nm})$
S1	4,8
S2	8,4
S3	12,1

4.4. PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Foi preparada 5 mL de solução diclorometânica $0,04 \text{ molL}^{-1}$ de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ni}(\text{opba})]$, à qual foi adicionado 0,5 g da sílica e mantido sob agitação por 4 horas. O sólido foi lavado com diclorometano para retirar os excessos da superfície. Posteriormente essa amostra foi dividida e adicionada à uma solução aquosa de FeCl_3 ou $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, também por 4 horas sob agitação. Os sólidos obtidos foram denominados $\text{FeNi}(\text{opba})@\text{S1}$, $\text{FeNi}(\text{opba})@\text{S2}$, $\text{FeNi}(\text{opba})@\text{S3}$, $\text{CeNi}(\text{opba})@\text{S1}$, $\text{CeNi}(\text{opba})@\text{S2}$ e $\text{CeNi}(\text{opba})@\text{S3}$.

A fim de obter óxidos confinados na matriz de sílica todas as amostras foram tratadas termicamente com rampa de aquecimento de 10° C/min até 650° C permanecendo na temperatura máxima por 6 horas. Os sólidos obtidos foram denominados $\text{FeNiO}@\text{S1}$, $\text{FeNiO}@\text{S2}$, $\text{FeNiO}@\text{S3}$, $\text{CeNiO}@\text{S1}$, $\text{CeNiO}@\text{S2}$ e $\text{CeNiO}@\text{S3}$.

5. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

5.1. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

As amostras foram caracterizadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho. As amostras foram diluídas em KBr e analisadas na forma de pastilhas, de 4000-400 cm^{-1} .

5.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As amostras tratadas termicamente foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) pelo método do pó no difratômetro Shimadzu XRD6000, varredura de 15-70 graus (2θ) com velocidade de 1 q min^{-1} .

5.3. ESPECTROSCOPIA UV-VIS

As amostras CeNiO@SX (X=1, 2 e 3) foram analisadas por espectroscopia UV-Vis por reflectância difusa (DRIFTS) fazendo a varredura de 250 – 800 nm, no equipamento Perkim Elmer Lambda 1050. Como referência foi utilizado BaSO₄.

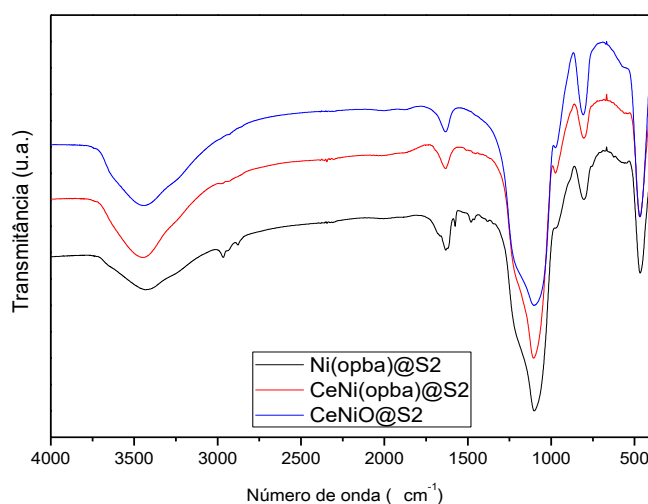
5.4. MAGNETÔMETRO DE AMOSTRA VIBRANTE

As amostras FeNiO@SX (X=1, 2 e 3) foram caracterizadas por magnetômetro de amostra vibrante (VSM) marca *ADE magnetics*, modelo EV9 em campo de -20 até 20 KOe.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As amostras Ni(opba)@S2, CeNi(opba)@S2 e CeNiO@S2 foram caracterizadas por infravermelho, figura 14 apresenta os resultados obtidos. Na amostra CeNi(opba)@S2 é possível observar a presença das bandas em 3437 cm^{-1} que indica a presença de ligações O–H presentes nos grupos silanóis e nas moléculas de água que podem estar adsorvidas, em 2965 cm^{-1} e 2970 cm^{-1} observa-se o estiramento das ligações C–H, em 1680 cm^{-1} a deformação angular das moléculas de água e em 1631 cm^{-1} observa-se o estiramento das ligações C=O presentes na estrutura do ligante. As bandas em 2965 , 2970 e 1631 cm^{-1} sugerem que a impregnação do complexo ocorre junto com o cátion $[\text{NBu}_4]^+$.

Figura 14: Infravermelho das amostras Ni(opba)@S2, CeNi(opba)@S2 e CeNiO@S2.

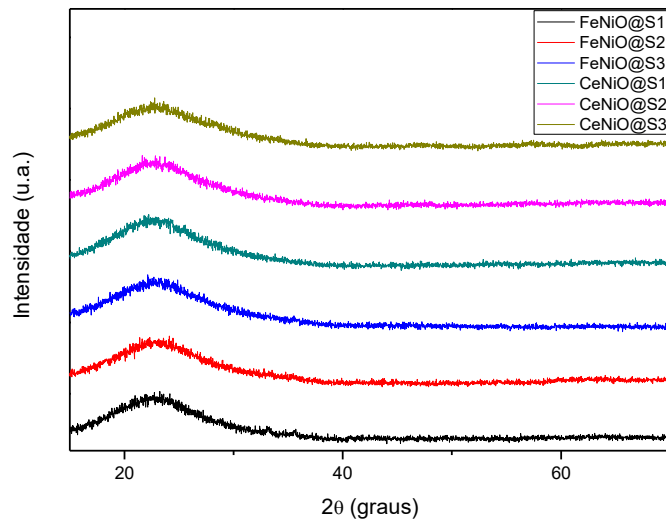


Na amostra CeNi(opba)@S2 observa-se o desaparecimento das bandas das ligações C–H comprovando que ocorre uma reação *in situ*, havendo a troca do cátion $[\text{NBu}_4]^+$ pelo cátion Ce(III). Há também a presença da banda 1615 cm^{-1} que mostra ainda a presença de água no meio, a tabela 2 demonstra as bandas e quais compostos se tratam.

Tabela 2: Atribuições das bandas dos espectros de infravermelho

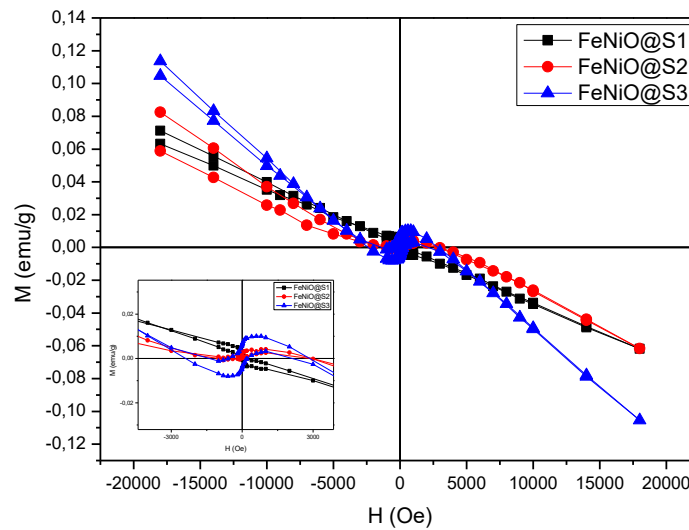
Bandas cm^{-1}	Atribuição
3437 cm^{-1}	O–H
2965, 2879 cm^{-1}	C–H
1680, 1631 cm^{-1}	C=O
1615 cm^{-1}	H ₂ O
1574 cm^{-1}	C=O

As amostras FeNiO@S1, FeNiO@S2, FeNiO@S3, CeNiO@S1, CeNiO@S2 e CeNiO@S3 foram caracterizadas por DRX no intuito de avaliar se houve formação de partículas cristalinas dos óxidos confinados. Com base nos resultados apresentados na figura 15, foi possível observar o caráter amorfo da sílica, não sendo possível observar qualquer pico de difração que seja atribuído à presença dos óxidos na sílica. A dificuldade na observação dos picos de difração dos óxidos formados pode ser atribuída à baixa quantidade dos óxidos na amostra, que levaria a formação de partículas de óxido muito pequenas e de baixa cristalinidade.

Figura 15: DRX das amostras FeNiO@S1, FeNiO@S2, FeNiO@S3, CeNiO@S1, CeNiO@S2 e CeNiO@S3.

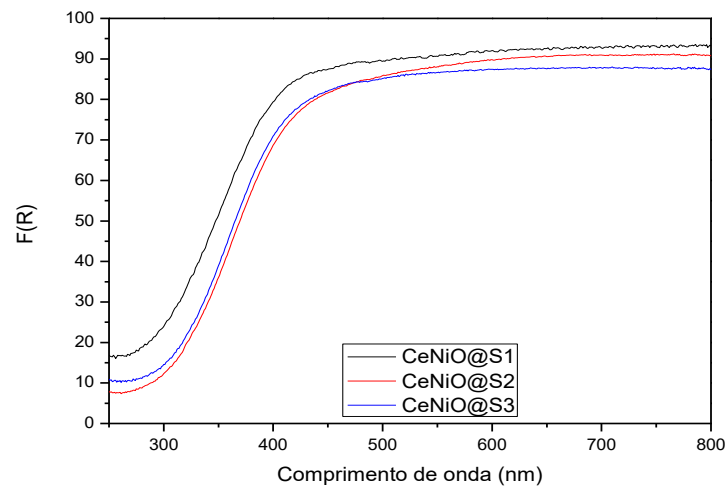
A caracterização feita por VSM (figura 16) foram nas amostras FeNiO@S1, FeNiO@S2 e FeNiO@S3. As amostras FeNiO@S2 e FeNiO@S3 demonstram um comportamento ferromagnético.

Figura 16: VSM das amostras FeNiO@S1, FeNiO@S2 e FeNiO@S3.



As amostras CeNiO@S1, CeNiO@S2 e CeNiO@S3 foram caracterizadas por UV-Vis e os espectros de reflectância estão apresentados na figura 17. Pelo espectro é possível observar uma diminuição na reflectância das amostras apresentando o mínimo de reflectância em 260 nm.

Figura 17: UV-Vis das amostras CeNiO@S1, CeNiO@S2 e CeNiO@S3.



A reflectância diminui conforme a absorção da radiação pela amostra aumenta, dessa forma pode-se utilizar a relação de Kubelka-Munk para transformar os dados de reflectância em dados de absorbância e assim realizar o cálculo da banda proibida (band gap) dos materiais (PESSONI; MAIA; FRANCO, 2015). Os valores da banda proibida observados

estão apresentados na tabela 3 bem como os valores para os óxidos bulk. É possível observar que apenas a amostra CeNiO@S3 apresenta uma variação no valor da banda proibida.

Tabela 3: Valores das bandas proibidas das amostras

Amostra	Banda proibida (eV)
CeNiO@S1	3,95
CeNiO@S2	3,95
CeNiO@S3	3,85
CeO₂	3,20 ^a
NiO	4,30 ^b

^a(LIN et al., 2009); ^b(THOTA; SHIM; SEEHRA, 2013)

Para todas as amostras os valores da banda proibida são diferentes dos valores para os óxidos *bulk*. A diferença nesses valores, além de indicar a formação de materiais nanoparticulados, pode indicar a formação de solução sólida dos óxidos, que leva a alterações no valor da banda proibida. Entretanto não se pode concluir apenas com essa análise quais fatores estão contribuindo para a alteração do valor da banda proibida.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram sintetizados óxidos de ferro e cério pelo método de impregnação/decomposição usando matriz hospedeira a sílica mesoporosa. O método utilizado mostrou-se eficiente que, com base nos resultados obtidos foi possível afirmar que a impregnação ocorre juntamente com o complexo $[NBu_4]$ e na presença do convidado (Fe ou Ce) ocorre uma reação *in situ*. Com os dados do DRX não foi possível observar a presença de fase cristalina nos materiais, mas com os resultados do VSM as amostras FeNiO@S2 e FeNiO@S3 demonstram um caráter ferromagnético, além disso os dados no UV-Vis mostraram que houve diminuição da refletância e não houve picos e a amostra CeNiO@S3 mostram diferença na banda proibida em relação ao material *bulk*.

Com esses resultados não foi possível a compreensão por completa de todo o sistema e processo, isso pode ser explicado pelo fato do material estar muito diluído e, além disso o pequeno tamanho do poro leva a formação de partículas muito pequenas. Para um melhor entendimento do processo seria necessária uma caracterização mais completa para observar a formação dos óxidos e se estão de fato no interior dos poros.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVES, T. E. P. **SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DO $Zn_{1-x}Fe_x$ ($0,00 \leq x \leq 0,009$) PRODUZIDO POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO**. Dissertação de mestrado – UFG. 2010
- AMADO, R. S. ET AL. **PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO OLIDO: MATERIAIS, COMPONENTES E CONFIGURAÇÕES**. Química Nova, Vol. 30 No 1, 189-197, 2007.
- ARELARO, A. D. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE FERRITA**. Dissertação de mestrado- USP. 2008
- CALLISTER, William D. Jr. **CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAS: UMA INTRODUÇÃO**. 5ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2000.
- CIESLA, U. B. SCHULTH, F. **ORDERED MESOPOROUS MATERIALS**. Microporous and mesoporous materials 27 (1999) 131-149.
- CATALUNA, R. et al. **CARACTERIZAÇÃO DE CATALIZAÇÃO DE CATALIZADORES $Cu/CeO_2/Al_2O_3$ POR REDEUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA E ATIVIDADE PARA OXIDAÇÃO DE CO**. Química Nova Vol., 24, No 1, 55-59, 2001.
- HENCH, L. L.; WEST, J. K. **THE SOL-GEL PROCESS**. Chemical reviews, v.90, n.1, p. 33-72, 1990.
- HERNÁNDEZ, E. P. **PROPRIEDADES ESTRUTURAIIS E MAGNETICAS DE POS NANOCRISTALINOS DE $MnO/FeCo$ OBTIDOS POR MECANO-SINTESE**. Dissertação de mestrado.
- HOYOS, J. R. M., **SINTETIZAÇÃO POR MICRO-ONDAS DE FERRITA DE NÍQUEL SINTETIZDA PELO MÉTODO PECHINI**. Cerâmica 59 (2013) 360-365.
- KALINKE, L. H. G. **MATERIAIS COMPÓSITOS OBTIDOS A PARTIR DA INTERAÇÃO DE COMPLEXOS HETERO-BIMETÁLICOS EM MATRIZES POROSAS LAMELARES**. Dissertação de mestrado – UFG. 2014
- LEE, D.; IHM, S.; LEE, K. **MESOPOROUS SILICA FRAMED BY SHERE-SHAPED SILICA NANOPARTICLES**. Microporous and mesoporous materials 83 (2005) 262-268.

MAIA, D. J. et al. **SÍNTESE DE POLIMEROSCONDUTORES EM MATRIZES SOLIDAS HOSPEDEIRAS**. Quím. Nova vol.23 n.2 São Paulo Mar. 1999.

MARTINS, T. S., HEWER, T. L. R., FREIRE, R. S. **Cério: Propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais** Quím. Nova vol.30 no.8 São Paulo 2007.

MARTINS, T. S., ISOLANI, P. C. **TERRAS RARAS: APLICAÇÕES INDUSTRIAIS E BIOLÓGICAS**. Quimc.Nova. Vol. 28, No, 1, 111-117, 2005.

MARTINS, L.; CARDOSO, D. **PREPARATION OF DIFFERENT BASIC Si-MCM-41 CATALYTS AND APPLICATION IN THE KNOEVENAGEL AND CLAISEN-SCHMIDT CONDENSATION REACTIONS**. Journal of Catalysis 271 (2010) 220-227.

MUCCILLI, E. N. S. ET AL. **Propriedades Físicas do óxido de Cério por técnica de solução e a condutividade elétrica em função da pretensão parcial de oxigênio em cerâmicas sintetizadas**. Cerâmica 51(2005) 157-162.

NEIVA, E. G. C. **Nanopartículas de níquel com diferentes estruturas cristalinas: preparação, caracterização e aplicação em sensores eletroquímicos**. Dissertação de mestrado, 2012.

OLIVEIRA, L. C. A., FABRIS, J. D., PEREIRA, M. C. **ÓXIDOS DE FERRO E SUAS APLICAÇÕES EM PROCESSOS CATALITICOS: UMA REVISÃO**. Quim. Nova, Vol, 36, No I,123-130, 2013.

PESSONI, H. V. S.; MAIA, L. J. Q.; FRANCO, A. **Eu-doped ZnO nanoparticles prepared by the combustion reaction method: Structural, photoluminescence and dielectric characterization**. Materials Science in Semiconductor Processing 30 (2015) 135-141.

PIEIDADE, D. M.; JÚNIOR, J. M. S.; GARRIDO, F M. S. **Obtenção de nanopartículas de óxidos de níquel dispersas em matriz orgânica amorfas**. 31º Sociedade Brasileira de Química, 2012.

SILVA, JESSÉ MARQUES DA. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SILICA MESOPOROSA E ESTUDO DE LIBERAÇÃO CONTROLADA DE EMODINA COMO SUBSTÂNCIA BIOATIVA**. Dissertação de mestrado- UFMS - 2015

TEJA, A. S., KOH, P. **Synthesis, proprietes, and applications of magnect iron oxide nanoparticleas**. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 55 (2009) 22 e 45.

THOTA, S.; SHIM, J. H.; SEEHRA, M. S. **Size-dependent shifts of the NiO eel temperature and optical band-gap in NiO nanoparticles**. Journal of Appllied physics 114, 2143307 (2013).

VALENTE, J. P. S. **Síntese e caracterização textural do catalisador CeO₂/TiO₂ obtido via sol-gel: fotocatalise do composto modelo hidrogenoftalato de potássio.** Ecl. Quím., São Paulo, 30(3): 7-13, 2005

ZARBIN, A. J. G. **Química de (nano)materiais.** Quim. Nova, Vol. 30, No. 6, 1469-1479, 2007.

ZHANG, O. ET AL. **Synthesis of quantum-size cerium oxide nanocrystallites by a novel homogeneous precipitation method.** Journal of Alloys and compounds 477 (2009) 81-84.