



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAPÁ
PRÓ-REITORIA DE ENSINO DE GRADUAÇÃO
CURSO DE LICENCIATURA EM FÍSICA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE Cr_2O_3 DOPADO COM Fe PELO MÉTODO
SOL-GEL UTILIZANDO ÁCIDO CÍTRICO COMO AGENTE QUELANTE**

Paézio Augusto Carvalho de Oliveira

Macapá-AP
2017

PAÉZIO AUGUSTO CARVALHO DE OLIVEIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE Cr_2O_3 DOPADO COM Fe PELO MÉTODO
SOL-GEL UTILIZANDO ÁCIDO CÍTRICO COMO AGENTE QUELANTE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Coordenação do Curso de Licenciatura em
Física da Universidade Federal do Amapá –
UNIFAP, como requisito parcial para obtenção
do grau de Licenciado Pleno em Física.

Orientador: Prof. Dr. Nilson dos Santos Ferreira

Macapá/AP
2017

PAÉZIO AUGUSTO CARVALHO DE OLIVEIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE Cr_2O_3 DOPADO COM Fe PELO MÉTODO
SOL GEL UTILIZANDO ÁCIDO CÍTRICO COMO AGENTE QUELANTE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Coordenação do Curso de Licenciatura em Física da Universidade Federal do Amapá – UNIFAP, como requisito parcial para obtenção do grau de Licenciado Pleno em Física, sob orientação do Professor Dr. Nilson dos Santos Ferreira

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Nilson dos Santos Ferreira (Orientador)

Prof. Dr. Marcelo Souza da Silva

Prof. Dr. Yony Walter Milla González

Macapá – AP
2017

AGRADECIMENTOS

Primeiro a Deus, por permitir que eu chegasse aqui.

Ao meu orientador Prof. Nilson dos Santos Ferreira, por seu empenho e contribuições que sempre estiveram presente durante todas as etapas da pesquisa.

Aos meus pais Paulo Augusto de Oliveira e Ezimar Carvalho Fernandes, que talvez sejam os mais orgulhosos por me verem na etapa final do curso.

A minha esposa prof. Carla Cristina Oliveira de Lima, por me apresentar os estudos de nanomateriais.

Aos professores do colegiado de Física da Universidade Federal do Amapá.

Aos meus colegas alunos e ex-alunos do curso de Licenciatura em Física.

Aos Professores Sergio e Gerson Anderson do Laboratório de Química da Universidade Estadual do Amapá (UEAP), pelo espaço emprestado e equipamento cedido para a síntese das amostras.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq e Departamento de Pesquisa-DPQ da Universidade Federal do Amapá pelo apoio financeiro.

DEDICATÓRIA

Dedicado a minha querida avó Francisca Maria dos Anjos de Oliveira, finada no ano de 2015, que me hospedou gentilmente em sua casa por quase todo o período em que estive no curso, a casa dela era bem próximo à universidade e isso me ajudou muito. Com saudade de sorrir com você ouvindo suas histórias vó, muito obrigado por tudo.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Resumo esquemático do método de Síntese Sol-gel.....	17
Figura 2: Esquema da condição para difração em planos cristalinos.....	18
Figura 3: Esquema dos parâmetros a, b, c e α , β , γ em uma rede cristalina.....	19
Figura 4: Ilustração do processo de síntese dos nano-pós (NP).....	27
Figura 5: Difratomogramas de raio X das amostras com suas respectivas dopagens.....	28
Figura 6: Ilustração individual dos difratogramas de raio X das amostras com suas respectivas dopagens.....	29
Figura 7: Parâmetros de rede (a) em função da razão molar do dopante.....	30
Figura 8: Gráficos do método SSP com seus parâmetros de comportamento linear.....	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades do Óxido de Cromo III.....	14
Tabela 2: Propriedades do Ácido Cítrico.....	16
Tabela 3: Parâmetros de perfil dos picos, utilizados no refinamento de Rietveld.....	20
Tabela 4: Parâmetros estruturais, utilizados no refinamento de Rietveld.....	20
Tabela 5: Medidas que garantiram a proporção do dopante.....	26
Tabela 6: Dados para a confirmação da regra de Hume-Rothery.....	28
Tabela 7: Indicadores de qualidade do refinamento de Rietveld.....	29
Tabela 8: Parâmetros estruturais obtidos pelo refinamento de Rietveld.....	30
Tabela 9: Valências de ligação de Cr, Fe e O e somatório das valências individuais no entorno do átomo.....	31
Tabela 10: Microdeformação da rede e tamanho médio de cristalito por Scherrer e SSP.....	32

ÍNDICE

RESUMO	10
1 – INTRODUÇÃO	12
1.1- MOTIVAÇÃO.....	12
1.2- OBJETIVOS DO ESTUDO.....	13
1.2.1- Geral.....	13
1.2.2- Específicos.....	13
2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
2.1 ÓXIDO DE CROMO III.....	13
2.2 ÁCIDO CÍTRICO.....	13
2.3 O MÉTODO DE SÍNTESE SOL-GEL.....	16
2.4 DIFRAÇÃO POR RAIOS X (DRX).....	17
2.5 O MÉTODO DE RIETVELD.....	19
2.6 O SOFTWARE FULLPROF.....	22
2.7 TAMANHO DE CRISTALITO E MICRODEFORMAÇÃO.....	23
2.8 O MÉTODO BOND VALENCE SUM.....	24
3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	25
3.1 MATERIAIS UTILIZADOS NA SÍNTESE.....	25
3.2 DESCRIÇÃO DO PROCEDIMENTO DE SÍNTESE.....	25
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
4.1 ESTUDO ESTRUTURAL DO MATERIAL DOPADO.....	27

4.2 TAMANHO MÉDIO DO CRISTALITO E MICRODEFORMAÇÃO DA REDE.....	31
5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	33
6 – REFERÊNCIAS.....	35

Síntese e Caracterização de Cr_2O_3 Dopado Com Fe Pelo Método Sol Gel Utilizando Ácido Cítrico Como Agente Quelante *

OLIVEIRA, P. A. C.¹

Departamento de Física, Universidade Federal do Amapá, Macapá, AP, Brasil

¹e-mail: paezio_oliveira@yahoo.com.br

Resumo: Neste trabalho, estudou-se a síntese de nanopartículas de Cr_2O_3 dopadas com Fe utilizando ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) como agente quelante. As amostras foram preparadas por adição lenta de $\text{Cr}(\text{NO}_2)$ em 10mL de água destilada e em seguida adicionando $\text{Fe}(\text{NO}_3)$ controladamente em cinco medidas para que o *doping* de ferro ficasse em 1%, 3%, 6%, 9% e 12% respectivamente. A mistura foi mantida sob agitação magnética constante por 15 minutos à temperatura ambiente. Em seguida, as soluções foram aquecidas à 100°C durante 72h para eliminação de água, obtendo um xerogel. Por último, o xerogel obtido foi calcinado em temperatura fixa de 350°C durante 1h para produzir as partículas de Cr_2O_3 . Os resultados da Difração de Raios X (DRX), revelaram que as amostras formaram fase única, estrutura cristalina do padrão romboédrico pertencente ao grupo espacial $R-3C$. Os tamanhos médios dos cristalitos calculados a partir dos padrões de DRX, utilizando a equação de Scherrer e pelo método Size-Strain Plot tornaram-se maior com o aumento da concentração de ferro na solução, assim como, o aumento na amplitude dos picos de difração e o estreitamento da largura dos picos na qual está relacionado diretamente com o grau de cristalinidade da estrutura.

Palavras-chave: Nanopartículas, Cr_2O_3 , ácido cítrico, dopagem, Fe.

Abstract: In this work, was studied the synthesis of nanoparticles of Cr_2O_3 doped Fe using citric acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) as chelating agent. The samples were prepared by slow addition of $\text{Cr}(\text{NO}_2)$ in 10mL of distilled water and then adding $\text{Fe}(\text{NO}_3)$ in 5 steps so that iron doping was 1%, 3%, 6%, 9% and 12% % respectively. The mixture was kept under constant magnetic stirring for 15 minutes at room temperature. The solutions were then heated at 100 °C for 72h to remove water, obtaining a xerogel. Finally, the obtained xerogel was calcined at a fixed temperature of 350 °C for 1h to produce the Cr_2O_3 particles. The results of the X-ray diffraction

* Trabalho orientado pelo Professor Nilson dos Santos Ferreira, Curso de Física-UNIFAP.

(XRD) revealed that the samples formed a single phase, the crystalline structure of the rhombohedral pattern belonging to the R-3C space group. The average sizes of the crystallites calculated from the XRD standards using the Scherrer equation and the Size-Strain Plot method became larger with the increase of the iron concentration in the solution, as well as the increase in the amplitude of the diffraction peaks and the narrowing of the width of the peaks in which it is directly related to the degree of crystallinity of the structure.

Keywords: Nanoparticles, Cr₂O₃, citric acid, doping, Fe.

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO

Desde de o último século, o interesse em compreender e controlar os mecanismos que regem as propriedades de materiais tem desempenhado um papel importante na Física Moderna, em destaque quando estes materiais estudados encontram-se com as dimensões muito pequenas, na ordem dos nanômetros, neste contexto recebe a denominação de nanomateriais.

A evolução no estudo de materiais em escala nanométrica tem motivado muitos pesquisadores a atuar neste campo científico, e impulsionado novas descobertas em diferentes áreas da ciência que estão envolvidas, como a Física, Química, Fármacos e Saúde, Engenharia de Materiais, Biotecnologia, Eletrônica, e etc.

A nanociência, é um dos campos mais importantes do século XXI, desempenha um papel crucial no desenvolvimento de novos materiais com propriedades especiais que, por sua vez, contribuem diretamente para o progresso da sociedade, trazendo em si, informações específicas acerca das propriedades químicas, mecânicas, magnéticas, eletrônicas e óticas. Deste modo, esta área do conhecimento limita-se, em termos de abrangência, a estudar materiais que se encontram na escala manométrica. Um nanômetro é igual a 10^{-9} m, a bilionésima parte do metro. Para materiais com tamanho menor que 100nm, as propriedades dos mesmos devem ser igualmente modificadas, em relação àquelas da sua forma estendida (*bulk*), para que sejam classificados como nanomateriais (MARQUES; LIMA, 2015).

Um desafio para muitos pesquisadores do campo de nanomateriais é a busca por procedimentos que diminuam o custo das operações sem perder a qualidade dos materiais obtidos, pois de acordo com a literatura consultada em geral, tem sido utilizados procedimentos e equipamentos de custo elevado, isso foge da realidade da maioria das universidades e centros de pesquisa do Brasil.

A atual realidade estrutural da Universidade Federal do Amapá, uma instituição relativamente nova (24 anos), ainda não possui os aparatos necessários para acompanhar em termos de produção os avanços na área de nanomateriais. Isto não quer dizer que seus docentes e alunos não possam produzir e atuar na área, inspirados pela importância e o crescimento em pesquisas no campo de nanomateriais, fundamenta-se a motivação para pesquisa relatada neste trabalho, adotando técnicas de síntese e caracterização de materiais com procedimentos e materiais de baixo custo quando comparadas com outras técnicas.

1.2 OBJETIVOS DO ESTUDO

1.2.1 Geral

- Estudar o comportamento do Óxido de Cromo (Cr_2O_3) sob influência da concentração de Ferro (Fe^{+3}) dopante em suas propriedades estruturais.

1.2.2 Específicos

- Sintetizar Óxido de Cromo (Cr_2O_3) utilizando o método sol-gel;
- Utilizar no processo de síntese um agente complexante de baixo custo;
- Aplicar o método de Rietveld de refinamento estrutural utilizando um software gratuito;
- Caracterizar estruturalmente Óxido de Cromo (Cr_2O_3) dopado com Fe^{+3} sob a influência do aumento da concentração do dopante.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 ÓXIDO DE CROMO III

O óxido de cromo III é um composto inorgânico cuja fórmula Cr_2O_3 . É um dos principais óxidos de cromo e é usado principalmente como pigmento em tintas e temperos de vidro, segundo BALACHANDRAN (et al., 1995 apud MEDEIROS, 2007, p. 09) “Pós com partículas de aproximadamente 200nm são preferidas para fabricação de pigmentos verdes, pois além da facilidade de uso possui uma ótima relação custo-benefício, opacidade elevada, alto poder de cobertura e baixa absorção de óleo”.

No campo de biomateriais possui muitas aplicações, com destaque na ortodontia onde é utilizado em dispositivos de fixação devido a característica de não oxidação, principalmente em revestimentos de componentes de ancoragem óssea[†], pois de acordo com MORAES et al, 2015 a utilização de uma camada passivadora de óxido de cromo na superfície do metal atribui ao mesmo característica não oxidável, portanto quanto maior o teor deste elemento na liga, maior a resistência à corrosão.

[†] Implantes fixados a estrutura óssea por meio de equipamentos que normalmente são de ligas metálicas.

É bastante utilizado pela indústria de produtos para construção civil, com utilização em revestimentos cerâmicos devido a sua dureza e por não ser facilmente atacado por ácidos e bases, produz um revestimento apropriado para vários ambientes, resistente a corrosão e altas temperaturas e também é usado por indústrias na produção de utilitários domésticos como polimento de lâminas, copos e outros utilitários metálicos (nesse contexto é conhecido como composto verde).

O composto possui algumas características interessantes para a produção de nanopartículas. Apesar de insolúvel em água o Óxido de Cromo (III) dissolve-se em ácidos para produzir íons de Cromo Hidratados $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, e o excesso de água pode ser facilmente eliminado em um processo de desidratação convencional numa estufa de secagem, isto facilita a escolha para um agente complexante na produção da síntese de nanopartículas de óxido de Cromo, sendo possível optar por um ácido orgânico (existem alguns ácidos com ótimo custo benefício no mercado, como o ácido cítrico) e reduzir o custo do procedimento.

Propriedades Físicas do Óxido de Cromo III	
Propriedades	
Fórmula molecular	Cr₂O₃
Massa molar	151,99 g/mol
Aparência	Sólido verde e cristalino
Densidade	5,22 g/cm³
Ponto de fusão	2435°C
Ponto de ebulição	3000°C
Solubilidade em água	Praticamente insolúvel

Tabela 1: Propriedades do Óxido de Cromo III.

2.2 ÁCIDO CÍTRICO

O ácido cítrico é um dos ácidos mais comuns em plantas e frutas. Por exemplo, no suco de limão contém de 5% a 7% e no de laranja em torno de 1%, mas também está presente em quase todas as vegetais, em madeiras, nos cogumelos, no tabaco, vinho e até mesmo no leite.

É um dos elementos mais utilizados na indústria de alimentos devido a suas qualidades e comportamentos com outros compostos, como descrito na revista Food Ingredients Brasil (nº 30, p. 2, 2014)

“o ácido cítrico é o ácido mais utilizado pela indústria alimentícia e de bebidas, uma vez que apresenta propriedades antioxidantes, acidulantes, flavorizantes, sequestrantes e reguladoras de acidez. De um modo geral, preserva o sabor de bebidas e alimentos industrializados, regulando o pH, mascarando o gosto desagradável de alguns compostos, neutralizando o paladar doce e acidificando o sabor (...)”

Além dos recursos alimentares, possui altíssimo potencial comercial pois, é relativamente barato, sobretudo no Brasil, que é um dos principais produtores do material custando em média R\$ 0,20 o grama atualmente.

O ácido cítrico foi extraído, inicialmente, a partir de sumo de limão através de um complexo processo de solução com amônia, cloreto de cálcio e ácido sulfúrico, a partir desta fonte que foi sintetizado por cristalização pela primeira vez em 1784 pelo químico sueco Cari Wilhelm Scheele.

Atualmente, predomina a síntese do ácido cítrico através de fermentação, principalmente a partir de melaços de cana de açúcar e de beterraba, utilizando o fungo *Aspergillus niger*. Esse processo é responsável por quase toda produção, uma vez que é mais econômico e simples que a via química inicialmente utilizada por Scheele.

O ácido cítrico ou Citrato de Hidrogênio, de nome oficial ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico, é um ácido orgânico, que se pode ser extraído dos citrinos (laranja, limão, tangerina, toranja, etc...), sua fórmula química é $C_6H_8O_7$. As propriedades físicas do ácido cítrico estão resumidas na **tabela 2** abaixo.

Uma característica importante é que o ácido cítrico possui a capacidade de quelar[‡] íons metálicos, informação preciosa para o procedimento de síntese de nanopartículas cristalinas, sobre tudo, quando a síntese utiliza o método Sol-Gel que baseia-se na adição de fontes de íons (normalmente metálicos) em um agente quelante.

[‡] Gerar um composto na qual os ligantes se coordenam com o íon ou átomo central através de ligações covalentes.

Propriedades Físicas do Ácido Cítrico	
Propriedades	
Fórmula molecular	C₆ H₈ O₇
Massa molar	192,13 g/mol
Aparência	Sólido branco e cristalino
Densidade	1,665 g/cm³
Ponto de fusão	153°C
Ponto de ebulição	Decompõe-se a 175°C
Solubilidade em água	133 g/100ml (20°C)
Acidez (pK_a)	pK_{a1}=3,15 pK_{a2}=4,77 pK_{a3}=6,40

Tabela 2: Propriedades do Ácido Cítrico.

2.3 O MÉTODO DE SÍNTESE SOL-GEL

O processo Sol-Gel foi utilizado inicialmente com o objetivo de aplicação na indústria em 1939, para temperar camadas de óxidos sobre vidros. No mesmo período, cientistas mostraram que a estrutura do gel não é destruída quando a secagem é realizada, isto permitiu demonstrar o esqueleto estrutural sólido no interior dos géis e preparar vários corpos por meio do método.

No final dos anos 60, houve uma explosão do uso do processo Sol-Gel nas mais diversas áreas da tecnologia, na década de 70, a utilização do método ficou marcada quando vários grupos de pesquisa devido a viabilidade do processo aplicaram o método na preparação de corpos monolíticos de sílica utilizados como pré-formas para a produção de fibras óticas.

A partir dos anos 80, o processo foi utilizado para produzir materiais por meio de géis impregnados por polímeros orgânicos ou copolímeros, formados por ligações químicas primarias entre cadeias poliméricas orgânicas e inorgânicas. Esses compostos atraíram a atenção de especialistas em nanopartículas, que até hoje aplicam o método devido sua viabilidade financeira e se comparados com outros métodos, utiliza menos recursos no procedimento de síntese.

O processo Sol-Gel refere-se a um procedimento de síntese de materiais onde num determinado instante ocorre uma transição do sistema Sol (solução com partículas específicas e necessárias para o material na qual se espera sintetizar) para um sistema com rede tridimensional Gel. É uma técnica bastante utilizada em síntese de materiais para obtenção de materiais inorgânicos ou híbridos (orgânico-inorgânicos). As reações de hidrólise e condensação do precursor permitem a formação de partículas de tamanho coloidal[§] (sol) e posteriormente formação da rede tridimensional.

É um procedimento utilizado geralmente para a fabricação de materiais (principalmente óxidos metálicos), a solução (sol) funciona como o precursor para uma rede integrada (gel) de partículas discretas ou de uma rede polimérica. Precursores típicos são alcóxidos e sais de metais (tais como cloretos, nitratos, sulfatos e acetatos) que podem ser submetidos a várias formas de reações de hidrólise e de condensação (DONATTI, 2003).

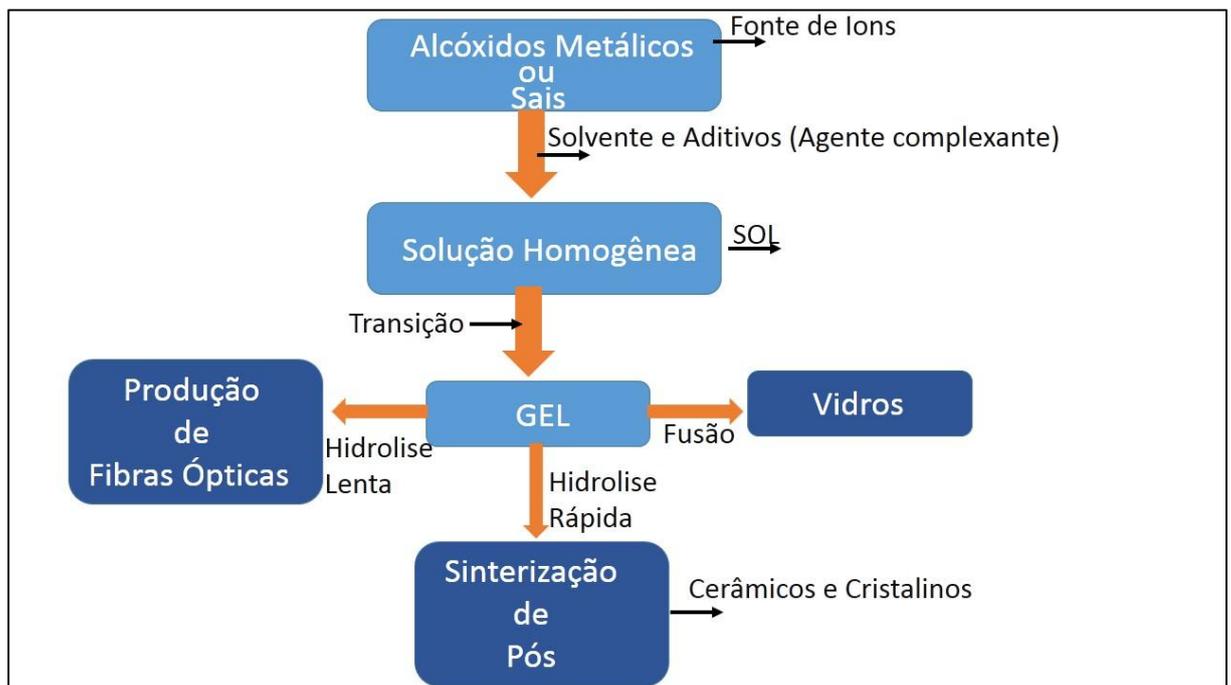


Figura 1: Resumo esquemático do método de síntese Sol-Gel.

2.4 DIFRAÇÃO POR RAIOS X (DRX)

Basicamente os elementos que contemplam a técnica de difração de raios X, são as amostras que atuam como rede de difração, o feixe de radiação incidente e os feixes difratados

[§] Muito menor do que as que podem ser vistas a olho nu.

(como ilustra a **figura 2**), além dos componentes do equipamento utilizado para as medidas (difratometro de raios X) como detectores, motores e sistema de contagem.

O princípio da difração está relacionado com o comportamento de fase das ondas difratadas, se elas estão em fase a posição de contagem do aparato experimental gera um pico difratado.

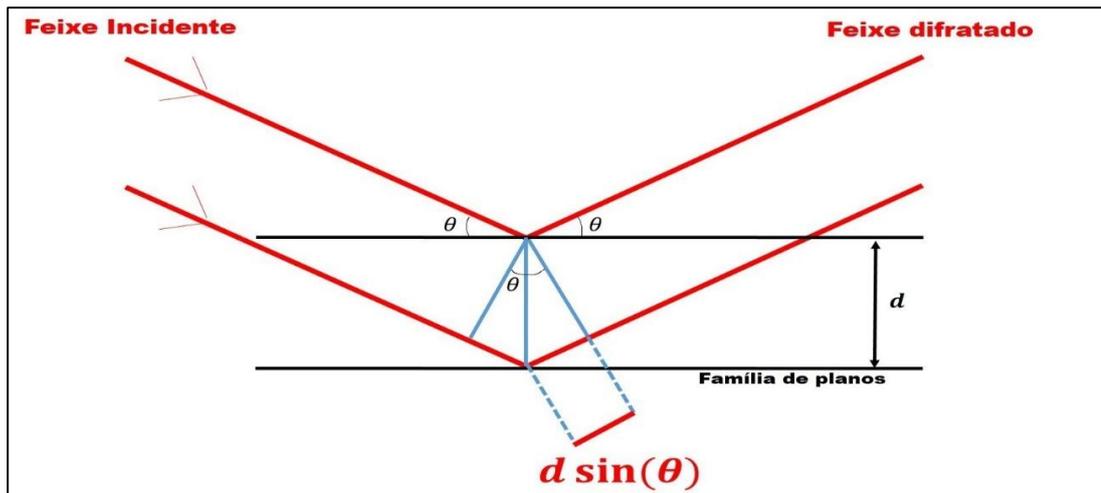


Figura 2: Esquema da condição para difração em planos cristalinos.

Referente a **Figura 2**, o ângulo θ é formado pelo feixe incidente e o plano da amostra. Os planos de uma família são constituídos pelos átomos da amostra, são todos paralelos e com uma distância interplanar constante d . As ondas do feixe difratado estarão em fase se a diferença de caminho percorrido for um múltiplo inteiro do comprimento de onda. Esta condição é conhecida como Lei de Bragg (1).

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

Onde λ é o comprimento de onda da radiação do feixe incidente e n é a ordem de difração. Reflexões de ordem superior a 1 são de baixa intensidade, por isso a forma usual da lei de Bragg é expressa da seguinte maneira

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda \quad (2)$$

Todos os materiais são caracterizados por um seguinte grupo espacial que define os conjuntos de planos existentes neste material, identificados pelos índices $h k l$, e apresentam uma família de planos centradas nos ângulos $\theta_{h k l}$ conhecidos como ângulos de Bragg.

Os parâmetros de rede, também são muito importantes para identificação das posições das reflexões de Bragg, uma vez que é a partir dos parâmetros de rede (as dimensões a, b e c e os ângulos entre elas α, β e γ) que se define a distância interplanar.

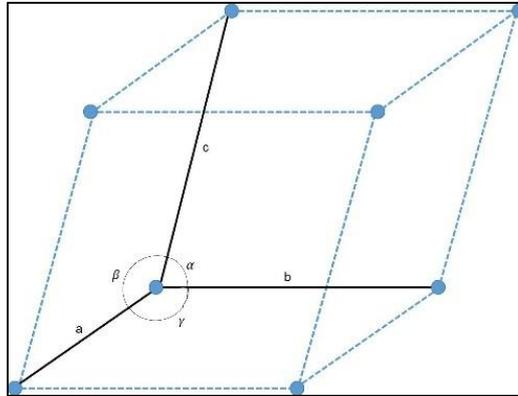


Figura 3: Esquema dos parâmetros de a, b, c e α, β, γ em uma rede cristalina.

Por exemplo, para um sistema cúbico ($a=b=c; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$), a relação que descreve a distância interplanar da família de planos é:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3)$$

Assim, a dependência das posições de Bragg é unicamente de parâmetros estruturais como o grupo espacial que definem as famílias pelos índices $h k l$ e os parâmetros de rede que define a distância interplanar.

2.5 O MÉTODO DE RIETVELD

O método de Rietveld consiste em ajustar uma curva de referência aos picos do difratograma experimental, minimizando a diferença entre o padrão dos pontos experimentais e o padrão dos pontos calculados por meio do método estatístico dos mínimos quadrados.

O método define as equações que calcularão as intensidades e formas dos picos da curva de referência. Os parâmetros inicialmente informados são ajustados através do processo na qual a convergência resulta no ajuste da curva de referência.

Existem dois tipos de ajuste, um deles é o refinamento estrutural (RE), também chamado de refinamento de Rietveld, este leva em conta toda estrutura cristalina do composto estudado, utiliza um modelo cristalino (posições atômicas, parâmetros de rede e grupo espacial) parecido com a estrutura a ser refinada, pois o padrão de difração a ser calculado é gerado com base neste modelo. O outro, trata-se do ajuste das posições dos picos difratados, chamado de

indexação das reflexões de Bragg (IRB). Para esse tipo de procedimento basta conhecer os parâmetros de rede e o grupo espacial do composto, suficiente para indexar os picos do difratograma.

Através do método de Rietveld é possível a determinação (refinamento ou ajuste) de parâmetros de rede, posição atômica, fatores de vibração térmica, números de ocupação e num estudo mais aprofundado é possível determinar o tamanho do cristalito da amostra e quantificar fases múltiplas quando existirem.

Os parâmetros utilizados pelo método estatístico dos mínimos quadrados no refinamento de Rietveld, podem ser divididos em dois grupos, o primeiro deles são de perfil dos picos, esses definem as posições dos picos difratados, as larguras a meia altura, as assimetrias e os efeitos da orientação preferencial. O segundo grupo, trata-se de parâmetros estruturais, esses definem as propriedades físicas do cristal analisado.

Parâmetros de Perfil dos Picos	
U_1, V_1, W_1	Parâmetros de largura de linha à meia altura para o comprimento de onda
Zero	Zero da escala 2θ
$a, b, c; \alpha, \beta, \gamma$	Parâmetros da célula unitária
ASY1, ASY2, ASY3	Parâmetros de assimetria

Tabela 3: Parâmetros de perfil dos picos, utilizados no refinamento de Rietveld.

Parâmetros Estruturais	
Scale	Fator de escala
Bov	Fator de temperatura isotrópico geral
Biso	Fator de temperatura do sítio
X, Y, Z	Parâmetros de posições atômicas
Occ	Número de ocupação do sítio atômico

Tabela 4: Parâmetros estruturais, utilizados no refinamento de Rietveld.

Todos esses parâmetros necessitam de um valor inicial para que seja feito o refinamento estrutural por mínimos quadrados. Alguns destes valores podem ser encontrados na literatura em alguns trabalhos que reportam a estruturas parecidas ou idênticas.

A função convencional minimizada no RE é:

$$M_p = \sum_i \frac{1}{\sigma^2} [I_i(Obs) - I_i(Calc)] \quad (4)$$

Onde i corresponde a cada ponto medido, $I_i(Obs)$ a intensidade experimental, $I_i(Calc)$ é a intensidade calculada na posição $2\theta_i$, σ é a variância.

O Refinamento de Rietveld gera alguns fatores de qualidade do ajuste, como o nome sugere, estes servem para a verificar o refinamento. Cada um dos fatores estabelecem os desvios entre os pontos experimentais e os pontos calculados.

Fator de Perfil R_p :

$$R_p = 100 \frac{\sum |I_i(Obs) - I_i(Calc)|}{\sum |I_i(Obs)|} \quad (5)$$

Onde $I_i(Obs)$ e $I_i(Calc)$ são as intensidades observadas e calculadas respectivamente no ponto $2\theta_i$.

Fator de perfil ponderado R_{wp} :

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\left[\frac{\sum w_i |I_i(Obs) - I_i(Calc)|^2}{\sum w_i |I_i(Obs)|^2} \right]} \quad (6)$$

Onde w_i é o peso estatístico observado no ponto $2\theta_i$.

Fator de Bragg R_b :

$$R_b = 100 \left[\frac{\sum_k |I_k(Obs) - I_k(Calc)|^2}{\sum_k |I_k(Obs)|} \right] \quad (7)$$

Onde $I_k(Obs)$ e $I_k(Calc)$ são as intensidades observadas e calculadas referente a k -ésima reflexão. $I_k(Obs)$ é calculado pela formula de Rietveld.

$$I_k(Obs) = I_k(Calc) \sum_i \left[\Omega(2\theta_i - 2\theta_k) \frac{I_i(Obs) - I_i(Bkg)}{I_i(Calc) - I_i(Bkg)} \right] \quad (8)$$

Onde a Ω é a função analítica que descreve o perfil do pico difratado e $I_i(Bkg)$ é a posição dos Backgrounds que são posições de base no i -ésimo ponto, normalmente esses pontos são escolhidos na base dos picos de difração gerados pelo material analisado em DRX e como a fórmula de Rietveld mostra, são fatores importantes, pois influenciam no ajuste das Intensidades Observadas e Calculadas referentes a reflexão.

Fator esperado R_e :

$$R_e = 100 \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i I_i^2 (Obs)}} \quad (9)$$

N é o número de pontos do difratograma, P é o número de parâmetros refinados e C é o número de equações de vínculos entre os parâmetros. $(N - P + C)$ é o número de graus de liberdade, assim, R_e corresponde ao menor valor de R_{wp} , pois expressa o número de graus de liberdade sobre a soma total dos pontos.

Os fatores R_p, R_{wp}, R_b e R_e retornam em porcentagem (%).

Outro fator de qualidade bastante usual é o χ^2 :

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_e}\right)^2 \quad (10)$$

O χ^2 é um fator que se modifica a cada parâmetro refinado, o software utilizado para o refinamento estrutural responde com o χ^2 se aproximando do valor 1 a medida que a curva de referência vai se ajustando aos picos do difratograma experimental, ou seja, quanto mais se aproxima do valor 1 melhor o ajuste.

Vale ressaltar que todos esses fatores de qualidade de ajuste são essencialmente numéricos, desta maneira podem não refletir boa qualidade de ajuste. É importante o acompanhamento do comportamento da curva ao longo do refinamento, sobre tudo se os picos propostos pelo modelo usado apresentam-se no difratograma experimental.

2.6 O SOFTWARE FULLPROF

O programa Fullprof foi criado em 1997, por Rodrigues-Carnajal, com base no código fonte promovido por Wiles e Yong em 1981. Como descreve KINAST, E. J. (2000) “A fonte está escrita na linguagem Fortran 77, organizada para ser facilmente adequada para

diferentes computadores. A versão atual do Fullprof pode rodar em Linux, Vax, Alpha, computadores Macintosh e PC.”

É um software gratuito, e o autor disponibiliza as versões atuais periodicamente no site www.ill.eu/sites/fullprof.

O Fullprof é um programa utilizado para o Refinamento de Rietveld, através dos dados gerados por difração de raios X, coletados com o passo de contagem 2θ . Nele também é possível fazer indexação das reflexões de Bragg (IRB) de um padrão, refinando o perfil sem conhecimento da estrutura completa.

Algumas vantagens em utilizar o Fullprof:

- É possível escolher dentre 7 funções que descrevem o perfil do pico difratado dentre elas algumas conhecidas como Gaussiana, Loretziana, Pseudo-Voigt
- Possibilidade de gerar backgrounds automaticamente ou escolher os pontos manualmente
- Retorna com uma lista de picos difratados com respectivos índices $h k l$, intensidade observada e calculada, largura de pico a meia altura (FWHM) e erro.
- Possibilidade de refinar estruturas magnéticas
- Refinamento considerando a dependência de FWHM com os índices hkl para efeitos de microdeformação e tamanho de cristalito.
- Possibilidade de vincular distancias interatômicas
- Geração de relatórios com informações completas do refinamento realizado.
- Simula a rede unitária da estrutura refinada.
- Acompanhamento de gráficos dinâmicos por meio da ferramenta WinPlotR.

2.7 TAMANHO DE CRISTALITO E MICRODEFORMAÇÃO

A equação conhecida como equação de Scherrer descreve o tamanho médio do cristalito D (tamanho da partícula).

$$D = \frac{K\lambda}{\delta \cos\theta_i} \quad (11)$$

K é o fator de forma, uma constante usual de valor 0,9 conhecida como constante de Scherrer (constante referente a proporção que modela as partículas para a forma

aproximadamente esférica), λ é o comprimento da radiação incidente, δ é o tamanho da largura a meia altura do pico difratado (FWHM^{**}) e θ_i é o ângulo de Bragg.

Alguns efeitos podem afetar o tamanho da partícula quando calculada através do FWHM dos picos de difração. Dentre eles cita-se a divergência do feixe devido a condições experimentais (fator instrumental) do equipamento utilizado, a não uniformidade do tamanho das partículas e a microdeformação, estes, afetam consideravelmente o tamanho da largura do pico. Para que esses efeitos não prejudiquem os cálculos do tamanho das partículas é necessário separar todas as contribuições existentes na largura do pico medido.

Uma forma de corrigir o fator instrumental é utilizando uma amostra que possua partículas com tamanhos grandes, homogêneos e com baixa microdeformação (amostra padrão).

$$\delta = \sqrt{(\delta_{(Obs)})^2 - (\delta_{(Inst)})^2} \quad (12)$$

Onde $\delta_{(Obs)}$ é a largura medida experimentalmente e $\delta_{(Inst)}$ a largura de pico a meia altura de uma amostra padrão (com pequena microdeformação e grande tamanho de cristalito) escolhida assumindo que os picos são de perfil gaussiano. Para funções que possuam os padrões de pico na forma de perfil Gaussiano, é possível obter a microdeformação pelo método denominado Size-Strain Plot (SSP) descrito na seguinte equação:

$$(d_{hkl} \delta \cos \theta_i)^2 = \frac{T}{L} (d_{hkl}^2 \delta \cos \theta_i) + \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^2 \quad (13)$$

T é constante, um fator de forma de valor usual 0,75 (constante referente a proporção que modela as partículas para a forma aproximadamente esférica), d_{hkl} é a distância interplanar identificada pelos índices de Miller ($h k l$), ε trata-se da micro deformação da rede e L é o tamanho médio do cristalito obtido por meio do Método SSP. L e ε são obtidos a partir dos parâmetros da equação linear gerado adotando $d_{hkl}^2 \delta \cos \theta_i$ e $(d_{hkl} \delta \cos \theta_i)^2$ como eixos horizontal e vertical respectivamente.

2.8 O MÉTODO BOND VALENCE SUM

O método Bond Valence Sum (não confundir com ligação de valência da química), é uma técnica utilizada para estimar os estados de oxidação dos átomos, é um método bastante utilizado para validar novas estruturas químicas com ligações conhecidas.

** FWHM - Full Width Half Maximum

Tecnicamente é que a valência V de um átomo é a soma das valências individuais de ligação do entorno do átomo V_{ind} .

$$V = \sum (V_{ind}) \quad (14)$$

As valências individuais por sua vez são calculadas a partir dos valores observados dos comprimentos de ligação entre os átomos.

$$V_{ind} = \exp\left(\frac{R_0 - R_{obs}}{u}\right) \quad (15)$$

R_{obs} é o valor do comprimento de ligação calculado, R_0 é um valor tabelado parâmetro que expressa o comprimento de ligação ideal (quando o elemento tem exatamente a valência 1) e u é uma constante empírica de valor 0,37 Å.

É possível obter a valência de ligação pelo método Bond Valence Sum, adicionando uma linha de comando ao programa Fullprof que retorna com os comprimentos de ligação entre os pares de átomos envolvidos no refinamento estrutural que podem ser aplicados na equação (14).

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS NA SÍNTESE

Todos os materiais e equipamentos utilizados no processo de síntese das NPs foram:

- (i) Nitrato de Cromo III nona-hidratado $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, massa molecular de 400,15 g/mol, 97,00% de pureza. Marca IMPEX Reagentes Analíticos;
- (ii) Nitrato de Ferro III nona-hidratado $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, massa molecular de 404,00 g/mol, 99,95% de pureza. Marca SIGMA-ALDRICH;
- (iii) Ácido Cítrico hidratado $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, massa molecular de 210,14 g/mol, 99,5% de pureza. Marca Dinâmica Reagentes Analíticos;
- (iv) Água destilada (H_2O);
- (v) Agitador Magnético;
- (vi) Estufa convencional de secagem;
- (vii) Forno Mufla.

3.2 DESCRIÇÃO DO PROCEDIMENTO DE SÍNTESE

A síntese das NPs de Cr_2O_3 foi realizada da seguinte forma.

Foram realizadas cinco medidas, seguindo o método de síntese Sol-Gel. As amostras foram preparadas por adição lenta de Nitrato de Cromo III [Cr(NO₃)₃] em uma solução com 10mL de água destilada (H₂O) e 4g de Ácido cítrico (C₆H₈O₇) (solução misturada mecanicamente até atingir uma homogeneidade visível), em seguida foi adicionado Nitrato de Ferro III [Fe(NO₃)₃] controladamente em cada uma das cinco medidas para que o *doping* de ferro ficasse em 1%, 3%, 6%, 9% e 12% respectivamente.

A solução obtida, foi misturada em um agitador magnético por 15 minutos à temperatura ambiente (26°C). Posteriormente, as soluções foram desidratadas à 100°C durante 72hs, obtendo xerogel^{††} para cada uma das amostras. Por último, já como xerogel, as amostras foram calcinadas juntas (em um forno mufla) à temperatura fixa de 350°C durante 1h para produzir as partículas de Cr₂O₃ já dopadas com Fe.

Todas as cinco amostras de pós foram produzidas sob as mesmas condições, somente o que não ficou fixo foi exatamente a concentração do agente dopante no caso íons de Fe⁺³ proveniente da dosagem do Nitrato de Ferro III.

O procedimento de síntese foi realizado nos laboratórios de química da Universidade Estadual do Amapá (UEAP), a qual gentilmente nos cedeu espaço físico e equipamentos para os procedimentos.

E assim, obtive-se o óxido de cromo em forma de pó. A representação esquemática do processo de síntese está demonstrada no diagrama de blocos da **Figura 4**, e na **Tabela 5** estão apresentadas detalhadamente as medidas utilizadas para cada amostra.

Medidas	Razão Molar	Massa (g)	
		Cr(NO ₂)	Fe(NO ₃)
1	0,01	1,5728	0,0198
2	0,03	1,5480	0,0457
3	0,06	1,5009	0,0959
4	0,09	1,4680	0,1461
5	0,12	1,42960	0,1989

Tabela 5: Medidas que garantiram a proporção do agente dopante.

^{††} Estrutura obtida quando a fase líquida remanescente das reações, é eliminada por processo convencional de secagem em estufas à temperaturas inferiores à 300°C

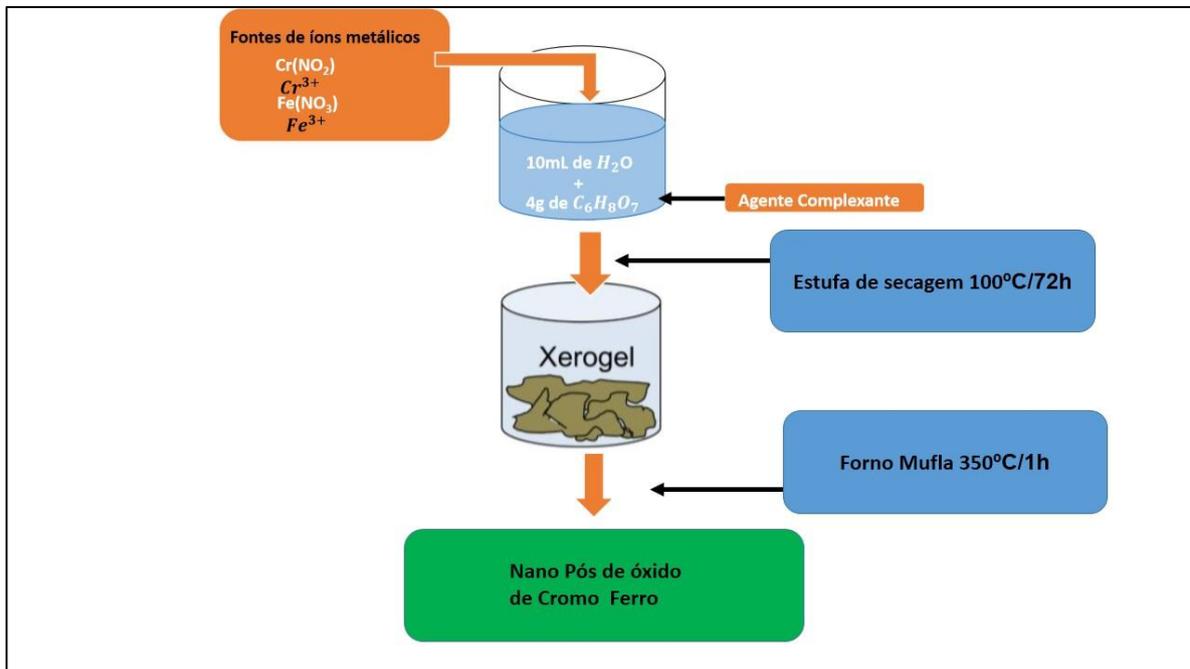


Figura 4: Ilustração do processo de síntese dos nano-pós (NP).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ESTUDO ESTRUTURAL DO MATERIAL DOPADO

A adição intencional de dopagens em estruturas pode influenciar profundamente as características dos materiais. Na maioria dos casos o objetivo é melhorar as propriedades mecânicas ou obter certas propriedades específicas. Neste trabalho o objetivo foi de estudar o comportamento de Óxido de Cromo (Cr_2O_3) sob a ação do agente dopante Fe^{3+} .

Conforme Marques, 2014 “Nas soluções sólidas as impurezas (dopantes) podem ser do tipo intersticiais, em que os átomos de soluto se localizam nos interstícios existentes entre átomos do solvente, e substitucionais, onde os átomos do soluto substituem as posições atômicas ocupadas pelos átomos do metal solvente.” Neste trabalho analisamos somente dopagem substitucional, onde o Fe^{3+} substitui o sítio de Cr^{3+} na rede de Cr_2O_3 .

Para a formação de uma solução sólida substitucional é necessário que os componentes apresentem (regra de Hume-Rothery. KITTEL, 2006):

- Dimensões atômicas similares (máxima diferença de 15%);
- Valência maior ou igual;
- Mesma estrutura cristalina.

Na **Tabela 6**, estão discriminados os parâmetros dos elementos envolvidos na dopagem do Cr_2O_3 . As diferenças dos raios atômicos são de 1,56%, possuem mesmo padrão de rede e valência de ligação. Os átomos em questão estão em conformidade com a condição de dopagem por substituição, para que Fe^{3+} possa ocupar posições do sítio de Cr^{3+} .

	Cr^{3+}	Fe^{3+}
Raio Atômico	128 Å	126 Å
Estrutura	CCC	CCC
Valência	+3	+3

Tabela 6: Dados para a existência da regra de Hume-Rothery.

Os compostos de Cr_2O_3 Fe foram sintetizados com as razões molares 0,01; 0,03; 0,06; 0,09 e 0,12 seguindo procedimentos idênticos. Assim, para a produção deste material seguiram-se os procedimentos descritos no capítulo 2. Para a caracterização dos compostos, foram submetidos os nano pós obtidos à Difração de Raio X (DRX).

Inicialmente, buscou-se a identificação da fase através da comparação dos difratogramas obtidos com difratogramas da base de dados para compostos Cr_2O_3 .

A **Figura 5** mostra os difratogramas de raios X para os compostos dopados. O estudo de DRX das amostras mostrou que todas as reflexões foram indexadas e pertencem a uma estrutura do romboédrica com base hexagonal (grupo espacial R-3C).

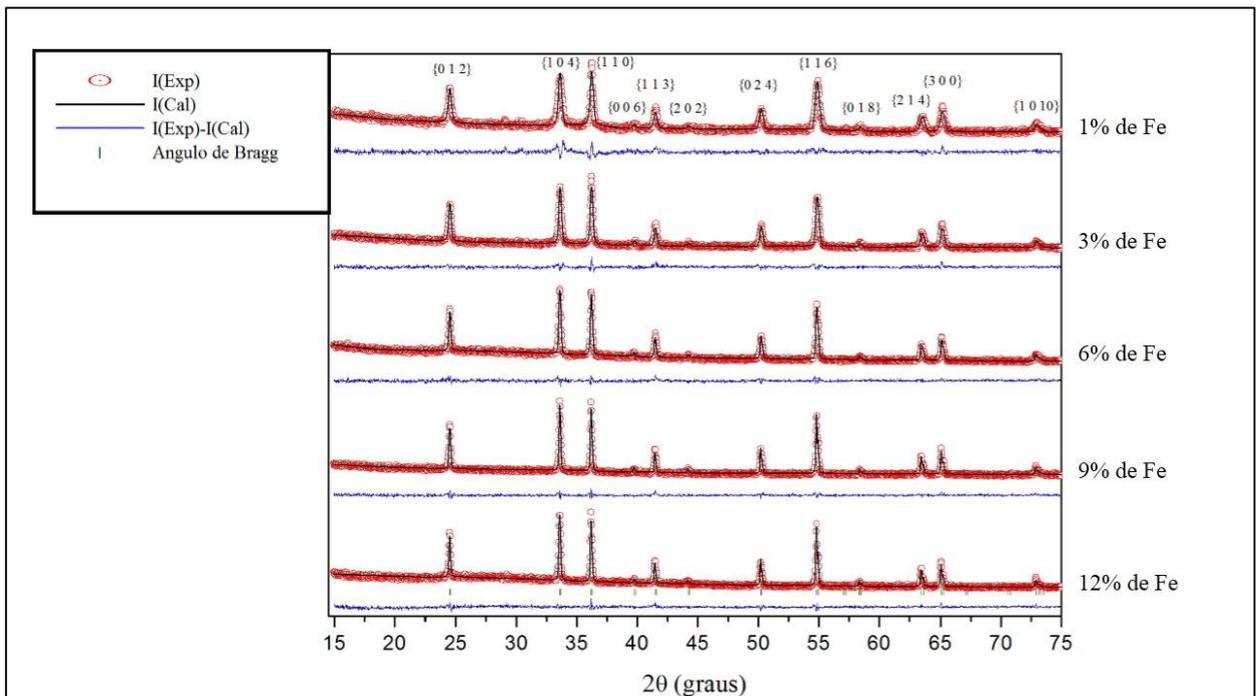


Figura 5: Difratogramas de raio X das amostras de Cr_2O_3 com suas respectivas dopagens.

Estas amostras não apresentaram qualquer fração de picos que possam ser atribuídos a outras fases, apesar da adição de Fe^{3+} . Estes resultados mostraram que as estruturas das amostras não se alteraram, ou seja, mantiveram a estrutura típica do padrão referente ao grupo espacial R-3C.

A **figura 6** ilustra individualmente os difratogramas apresentados na **figura 5**. Para uma resposta mais detalhada da evolução dos parâmetros estruturais dos compostos na medida que a concentração do agente dopante cresce na estrutura, realizou-se o Refinamento de Rietveld para todas as amostras. O software utilizado para o refinamento foi o **Fullprof 64bits vers. 06-2016**, os resultados do refinamento de Rietveld serão apresentados neste trabalho em forma de tabela para facilitar a leitura dos dados.

É perceptível na **figura 6** que os picos do difratograma apresentam-se em maiores intensidades a medida que o teor do dopante aumenta na estrutura e os picos tornando-se mais estreitos podendo afirmar-se o aumento da cristalinidade do material (Marques, 2014, p.68).

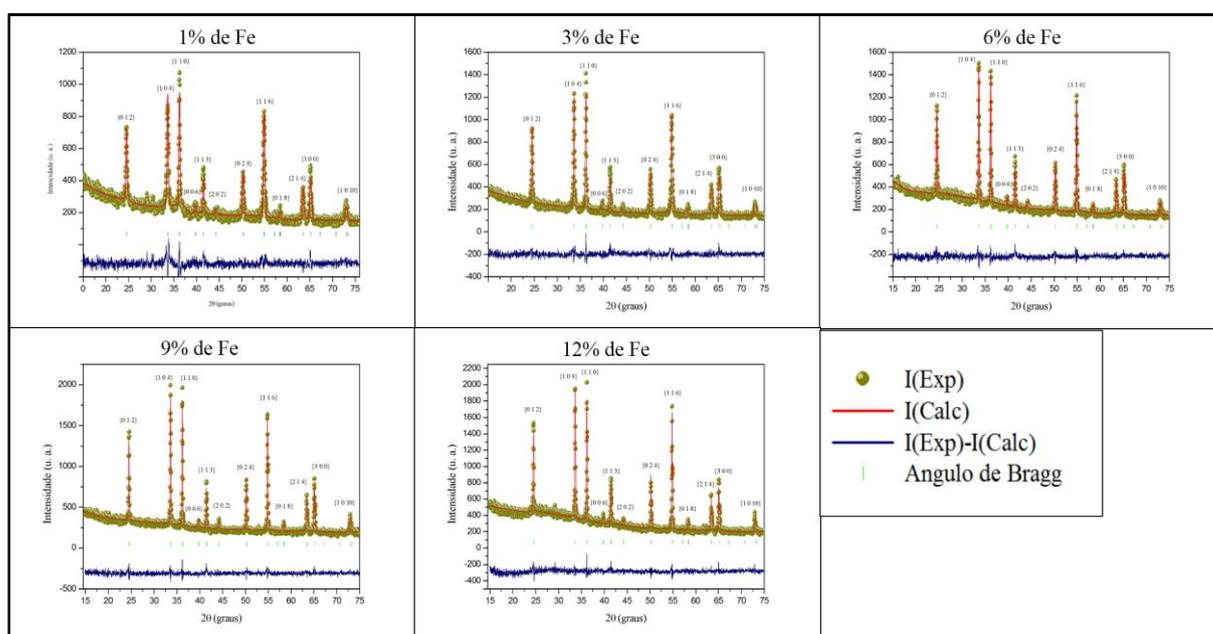


Figura 6: Ilustração individual dos difratogramas de raio X das amostras com suas respectivas dopagens.

Dopagem	R_p (%)	R_{wp} (%)	R_e (%)	χ^2 (%)
1%	45,0	32,1	24,2	1,766
3%	46,5	27,2	21,4	1,617
6%	69,6	29,6	24,3	1,484
9%	72,5	28,4	22,0	1,670
12%	38,3	22,8	19,9	1,317

Tabela 7: Indicadores de qualidade do refinamento de Rietveld.

Os valores dos parâmetros de qualidade de ajuste χ^2 , demonstram que a resposta do refinamento teve uma boa qualidade, conforme citado no capítulo 2.5, este fator modifica-se a cada parâmetro refinado e representa melhoria no refinamento a medida que vai se aproximando do valor 1. Conforme ilustrado na **tabela 7**, O χ^2 de maior valor obtido (menor qualidade) foi o da medida com dopagem de 1% de Fe^{3+} e o menor (maior qualidade) foi exatamente o da dopagem 12% de Fe^{3+} . Os resultados encontram-se dentro do esperado, os demais fatores de indicação de qualidade de ajuste não serão citados neste trabalho, mas estão expostos na **tabela 7** para verificação.

Dopagem	Volume da célula unitária (Å^3)	Parâmetros (Å)	Parâmetros da literatura (Å)
1%	289,1560	4,956286	4,9607
3%	289,1563	4,956256	4,9607
6%	289,4654	4,958393	4,9607
9%	289,7308	4,960408	4,9607
12%	289,8586	4,961553	4,9607

Tabela 8: Parâmetros estruturais obtidos pelo refinamento de Rietveld.

Assim, quando o Fe^{3+} é adicionado e passa a substituir o Cr^{3+} , a célula unitária varia de volume. No caso de sólidos cristalinos, ocorre com frequência da estrutura sofrer uma contração ou expansão da rede com a mudança de composição. Essa variação das células unitárias devido a substituição de íons metálicos por outros, muitas vezes obedecem uma relação linear, essa relação é conhecida como lei empírica de Vegard.

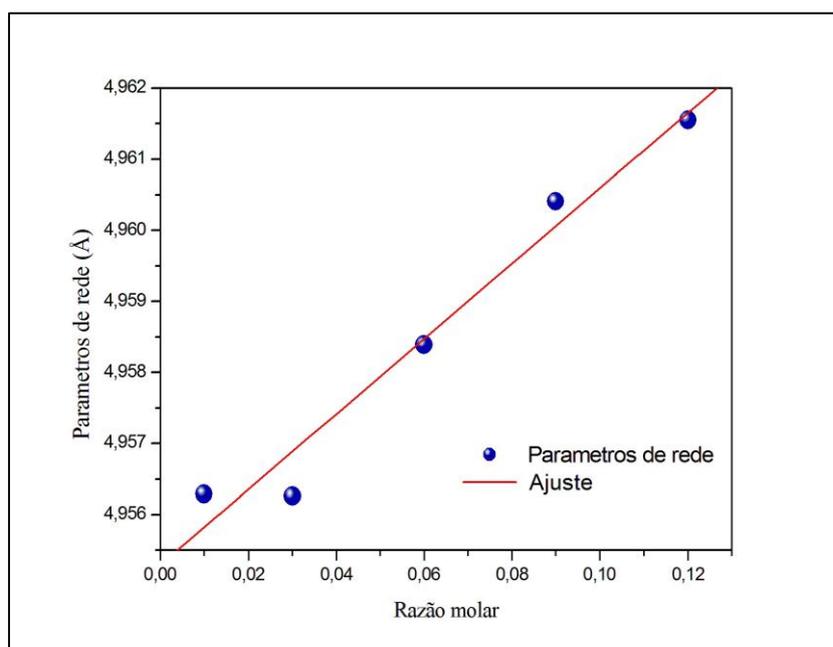


Figura 7: Parâmetros de rede em função da razão molar (dopagem).

Na **Figura 7** apresentamos a dependência do parâmetro de rede das amostras em função da razão molar, os quais possuem tendência linear conforme garante a lei empírica de Vegard.

“A lei empírica de Vegard é uma generalização que se aplica a soluções sólidas formadas por substituição de íons. Assume-se implicitamente que as mudanças nos parâmetros da célula unitária com a composição são regidas unicamente pelo tamanho relativo dos átomos ou íons que atuam no mecanismo de solução sólida, por exemplo, os íons que substituem uns aos outros em um simples mecanismo de substituição” (Denton e Ashcroft, 1991).

Então, pode-se concluir que Fe^{3+} substituiu Cr^{3+} nos mesmos sítios da rede ocupados por estes, concordando com outros resultados existentes na literatura sobre caracterização de óxidos metálicos dopados.

Adicionando uma linha de comando no software Fullproof, na base dados do refinamento de Rietveld, conseguimos estimar os estados de oxidação dos átomos do Óxido de Cromo e compara-los com a valência de ligação padrão dos mesmos, utilizando o método Bond Valence Sum descrito no capítulo 2.7.

	+3	+3	-2	Valência
Dopagem	Cr	Fe	O	
1%	2,941	2,641	1,980	
3%	2,941	2,641	1,989	Somatório das valências
6%	2,923	2,692	1,965	individuais de ligação
9%	2,921	2,672	1,956	
12%	2,918	2,675	1,947	

Tabela 9: Valência de ligação de Cr, Fe e O e somatório das valências individuais no entorno do átomo.

De acordo com os dados explícitos na **tabela 9**, pode-se afirmar que os valores das estimativas estão condizentes com os valores teóricos das valências dos átomos utilizados no processo. Esta afirmação garante reiterar o funcionamento do procedimento de síntese e que os átomos não perderam suas características de ligação com o decorrer dos processos.

4.2 TAMANHO MÉDIO DO CRISTALITO E MICRODEFORMAÇÃO DA REDE

Com os parâmetros obtidos pelo refinamento de Rietveld é possível obter as medidas do tamanho médio do cristalito e a microdeformação da rede cristalina, utilizando das

técnicas de caracterização Equação de Scherrer e método SSP descritos no capítulo 2.6 obtivemos tais medidas.

	Scherrer	SSP	
Dopagem	D (nm)	D (nm)	ϵ (unit*10 ⁻³)
1%	25,0	31,2	0,979
3%	34,3	39,4	0,940
6%	49,3	53,5	0,891
9%	65,0	68,1	0,806
12%	70,8	83,3	0,744

Tabela 10: Microdeformação da rede e Tamanho do cristalito por Scherrer e SSP.

Percebe-se, que existe uma variação das medidas do tamanho médio do cristalito quando calculas por Scherrer e por SSP, essa variação acontece devido a não homogeneidade das partículas (não são aproximadamente esféricas), essa discrepância influencia no tamanho médio do cristalito, calculado pelo coeficiente linear da reta, e acaba distanciando os valores, o esperado é que não houvesse essa variação de medidas pois o erro instrumental foi eliminado no ajuste do FWHM utilizando o refinamento de uma amostra padrão de Silício (Si)^{††}. Mesmo com uma certa discrepância o tamanho do grão segue um padrão, ou seja, cresce com o aumento da dopagem. Já a microdeformação, calculada a partir do coeficiente angular da reta, apresenta uma distribuição ascendente (inclinação positiva) que resulta num valor positivo de microdeformação, indicando ainda que houve uma expansão na rede cristalina.

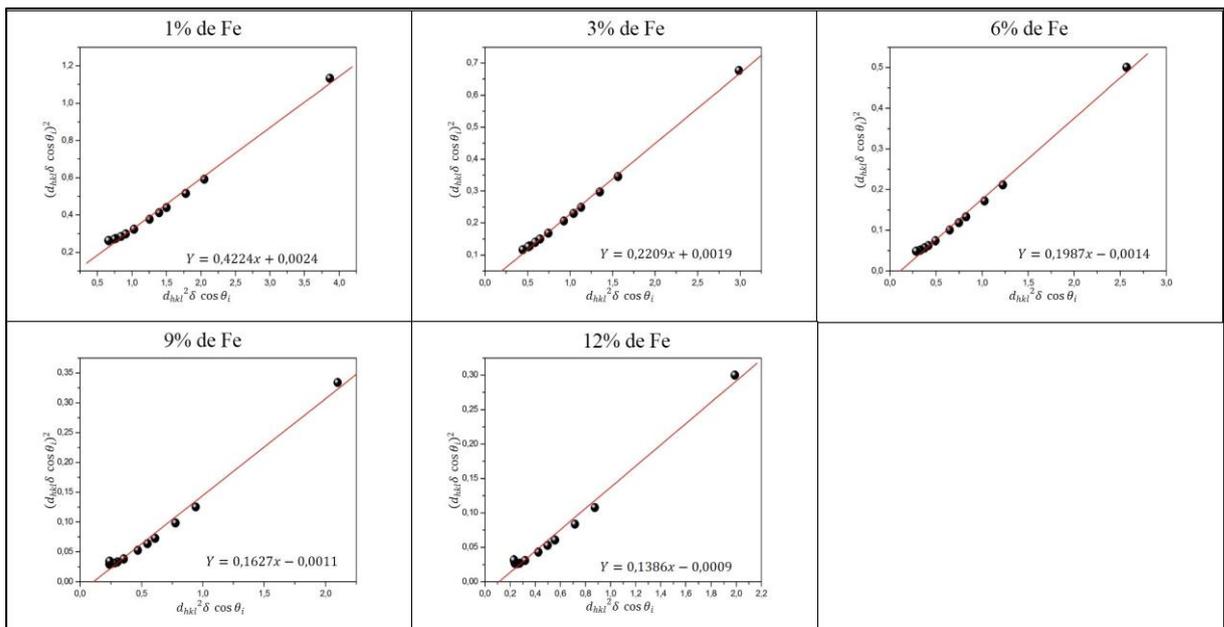


Figura 8: Gráficos do método SSP com seus parâmetros de comportamento linear.

†† Conforme procedimento descrito no capítulo 2.6

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos neste trabalho puderam, apresentar a eficiência do procedimento de síntese pelo método Sol-gel utilizando o ácido cítrico com agente quelante, os objetivos iniciais puderam ser alcançados de forma satisfatória, sobretudo o principal objetivo, estudar o comportamento do Óxido de Cromo (Cr_2O_3) sob influência da concentração de Ferro (Fe^{+3}) dopante em suas propriedades estruturais e dentro das limitações existentes, como questão financeira e falta dos aparatos adequados que normalmente são utilizados neste tipo de pesquisa.

O refinamento estrutural de Rietveld obteve bom resultado para a caracterização da estrutura cristalina, a utilização do software gratuito Fullprof para tal, também foi de grande valia, pois possibilitou a análise dos parâmetros estruturais sob influência da dopagem onde demonstra-se que a estrutura obedece a lei empírica de Vegard, na qual possui uma relação linear direta, entre os parâmetros de rede calculados e a razão molar do agente dopante, e possibilitou a verificação das valências de ligação dos átomos e compara-las com as medidas teóricas, assim sendo possível afirmar que átomos de Fe^{+3} ocupou regiões referente ao sítio de Cr^{+3} na rede obedecendo os critérios da regra de Hume-Rothery.

A partir dos estudos dos difratogramas de DRX, mediante ao refinamento de Rietveld. Verificamos que a rede de Cr_2O_3 mesmo dopada ainda possui padrão romboédrico de base hexagonal, estrutura padrão de Cr_2O_3 puro conforme verifica-se na literatura pertence ao grupo espacial R-3C.

Portanto, este trabalho apresenta uma nova rota para o procedimento de síntese e caracterização de nano pós de Cr_2O_3 , contribuindo para mais estudos na área. O campo de atuação desta pesquisa tem despertado interesse de muitos pesquisadores devido a aplicabilidade tecnológica e principalmente as propriedades que os materiais nanométricos apresentam. Vale ressaltar que a caracterização estrutural de óxidos metálicos dopado, utilizando o ácido cítrico como agente complexante da solução no processo de síntese, não possui muitas contribuições na literatura, assim, este trabalho vem a somar com essa nova rota de síntese que se mostrou muito efetiva.

É importante destacar que as discussões aqui apresentadas são preliminares, baseadas nos dados experimentais apresentados no trabalho e que para o aprofundamento do tema exigiria mais experimentos e recursos, para verificar a existência de impurezas na rede, por exemplo. Uma proposta interessante de continuação deste trabalho seria utilizar a Microscopia Eletrônica de Varredura para a identificação de impurezas e Espectroscopia

Mössbauer ou outras técnicas de caracterização das propriedades magnéticas do composto não estudados neste trabalho até então.

6 REFERÊNCIAS

AJMAL, M.; MAQSOOD, A. *Structural, electrical and magnetic properties of $Cu_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ferrites ($0 \leq x \leq 1$)*. Journal of Alloys and Compounds, V. 460, No. 2, p. 54-59, 2008.

ANDRADE, J. M. *Ferritas de cobre e zinco do tipo espinélio sintetizadas pelos métodos: hidrotermal assistido por micro-ondas, precursores poliméricos, reação no estado sólido e decomposição térmica*. UFPB, João Pessoa, 2012.

C. KITTEL. *Introdução à física do estado sólido*. LTC, Rio de Janeiro, 2006, 8ª Edição.

CALLISTER, Jr. *Ciência e Engenharia de Materiais-Uma introdução*. LTC, São Paulo, 2002, 5ª ed.

COSTA, A. C. F. M.; VIANA, K. M. S.; MIOLA, E. J. *Análise estrutural e morfológica de ferrita $NiFe_2O_4$ dopada com cromo*. REMAP, Campina Grande, v. 6.1, 2011

DENTON, A.; ASCROFT, N. W. *Vegard Law*. Phys. Rev. A, v.43, 6, p. 3161-3164, 1991

DONATTI, D. A. *Estudo do processo Sol-Gel para a obtenção de Xerogéis e Aerogéis monolíticos*. UNESP, São Paulo, 2003.

FERREIRA, N. S. *Evidência de Ferromagnetismo diluído assistido por vacâncias de oxigênio em nanopartículas de CeO_2 dopado com Cromo trivalente*. UFS, São Cristóvão, 2014

FERREIRA, N. S. *Morfologia e Propriedades Estruturais de ZnO sintetizadas pelo Processo Sol-gel Proteico*. 2010. UFS, São Cristóvão. 2010.

FOOD INGREDIENTS BRASIL. *Ácido Cítrico*, N° 30, cap. 6, p. 2-4, 2014.

GAMBARDELLA, M. T. P., *Cristalografia, Grupos Espaciais*. USP, São Carlos, 2012.

ICHIKAWA, R. U. *Aplicações DO Método de Warren-Averbach de análise de perfis de difração*. IPEN, São Paulo, 2013.

KINAST, E. J. *Refinamento Estrutural com o Método Rietveld: Implementação e Ensaios com o programa FullProf*. UFRGS, Porto Alegre, 2000.

LIMA, D. L. *Quantificação de fases cristalinas de incrustações de colunas de produção de petróleo pelo método Rietveld*. UFRN, Natal, 2010.

MARQUES, M. D. *Efeito da dopagem nas propriedades físicas das famílias de pirocloros rutenatos $Gd_{2-x}M_xRu_2O_7$, com $M = Ho$ ou Y e nos novos supercondutores $Zr_{1-x}Nb_xB_2$* . UFP, Recife, 2014.

MARQUES, V. P. *Influência do óxido de cromo nas propriedades varistoras do óxido de estanho*. UESP, Araraquara, 2003.

MARQUES, V.; LIMA, C. C. *Síntese e caracterização de CeO_2 usando amido de manihot esculenta como um agente complexante “amigável” ao meio ambiente*. UNIFAP, Macapá, 2015.

MEDEIROS, A. M. L. *Síntese e caracterização de nanopartículas de Cr_2O_3 através do método sol-gel protéico*. UFC, Fortaleza, 2007.

MORAES, A. M.; BIERHALZ, A. C. K.; PIRES, A. L. R. *Biomateriais: tipos, aplicações e mercado*, Quim. Nova, Vol. 38, No. 7, 2015.

S. M. REZENDE. *A física de materiais e dispositivos eletrônicos*. Ed. Universitária da SOUSA, S. F. *Propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de ferritas de manganês ($MnFe_2O_4$) sintetizadas via método sol-gel usando água de coco in natura como agente quelante*. UNIFAP, Macapá, 2016.

Souza, T. M. *Óxido de Cromo(III): recuperado do resíduo de sulfocrômica: Síntese Caracterização e aplicação em processos oxidativos avançados*. UFL, Lavras, 2010. UFPE, 1996.