



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**

JESSICA OLIVEIRA DA SILVA

**IDENTIFICAÇÃO DE FASES CRISTALOGRÁFICAS EM
NANOPARTÍCULAS FUNCIONALIZADAS**

**Bauru
2023**

JESSICA OLIVEIRA DA SILVA

**IDENTIFICAÇÃO DE FASES CRISTALOGRÁFICAS EM
NANOPARTÍCULAS FUNCIONALIZADAS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à banca do Departamento de Física da Faculdade de Ciências com propósito de obter o Título de Graduação Bacharelado em Física de Materiais pela Universidade Estadual Paulista "Júlio De Mesquita Filho".

Orientador: Paulo Noronha Lisboa Filho

**Bauru
2023**

S586i Silva, Jessica Oliveira da
Identificação de Fases Cristalográficas em Nanopartículas
funcionalizadas / Jessica Oliveira da Silva. -- Bauru, 2023
39 p. : il., tabs., fotos

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Física) -
Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências,
Bauru

Orientador: Paulo Noronha Lisboa Filho

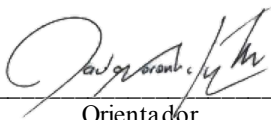
1. Física. 2. Nanopartículas. 3. Difração de Raios X. 4. Método de
Refinamento Rietveld. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de
Ciências, Bauru. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

ATA DE DEFESA PÚBLICA DO TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Aos 14 dias do mês de fevereiro de 2023, às 20h00, em sessão pública em formato presencial/virtual via Google Meet, na presença da Banca Examinadora presidida pelo Prof. Titular Paulo Noronha Lisboa Filho e composta pelos examinadores Prof. Dr. Aroldo Geraldo Magdalena e Prof. Dr. Luiz Gustavo Possato, a aluna Jessica Oliveira da Silva apresentou o trabalho de conclusão de curso intitulado: "Identificação das fases cristalográficas em nanopartículas com superfícies funcionalizadas", como requisito curricular indispensável para a integralização do curso de Física – Bacharelado em Física de Materiais. Após reunião em sessão reservada, a Banca Examinadora deliberou e decidiu pela APROVAÇÃO do referido trabalho, divulgando o resultado formalmente ao aluno e demais presentes e eu, na qualidade de Presidente da Banca, lavrei a presente ata que será assinada por mim, pelos demais examinadores e pelo aluno.


Orientador
Membro 1
Membro 2
Aluno (a)

Agradecimentos

Agradecer primeiramente a Deus que foi o meu lugar de abrigo e onde sempre busquei minhas forças.

Aos meus pais e minha família por me apoiarem sempre e incentivar a buscar meus sonhos, independente das dificuldades pelo caminho.

Ao meu orientador e Professor, Paulo Noronha pelo apoio, conselhos e incentivo na pesquisa.

Aos meus dois melhores amigos Lucas Lima e Lucas Rattighieri, que a universidade me deu e que sempre estiveram comigo em todo este processo.

Aos meus colegas de turma pela união e ajuda em todos os momentos.

A equipe de laboratório, pelo acolhimento, ajuda e por estarem sempre dispostos a dividir questionamentos.

Pelo apoio e incentivo ao desenvolvimento da pesquisa, meus agradecimentos ao CNPq.

"Inteligência é a habilidade de se adaptar às mudanças"
(Stephen Hawking)

Resumo

Nanotecnologia é uma área de conhecimento, interdisciplinar por natureza, que visa sintetizar, manipular e compreender materiais em escala nanométrica (nm), trabalhando diretamente com átomos e moléculas. A nanotecnologia aplicada ao desenvolvimentos de materiais representa um desafio para otimizar a performance de partículas em escala nanométrica. No presente trabalho buscaremos desenvolver estratégias para síntese e caracterização de nanopartículas de óxidos metálicos, para um posterior estudo de sua interação com os sistemas biológicos, buscando sua efetiva resposta antimicrobiana, para futuras aplicações na área de biomateriais e biomedicina e servindo como padrão ouro para estudo comparativos e refinamento de amostras fornecidas pelo grupo do Prof. R Vijayaraghavan do Instituto de Tecnologia de Vellore, localizado na Índia. As nanopartículas foram sintetizadas utilizando a rota química sol gel , na qual posteriormente foram analisadas por Termogravimétrica (TGA), Difração de raios x (DRX) e posteriormente foi realizado o refinamento pelo método Rietveld.

Palavras-chave: Nanopartículas de Óxido de metálicos , Difração de Raios X, Refinamento Rietveld.

ABSTRACT

Nanotechnology is an area of study that aims to understand, synthesize and manipulate materials on a nanometric scale (nm), working directly with atoms and molecules to optimize devices and materials used in several sectors. In the present work, we will seek to develop strategies for the synthesis and characterization of zinc oxide (ZnO) nanoparticles for a later study of their interaction with biological systems, seeking their effective antimicrobial response, aiming at future applications in the area of biomaterials and later serving as a standard gold for comparison of joint work at the University of India. The nanoparticles were synthesized using the sol-gel chemical route, in which they were later analyzed by Thermogravimetry (TGA), X-ray Diffraction associated to Rietveld Refinement.

Keywords: Metal Oxide nanoparticles of Zinc Oxide, X-Ray Diffraction (XRD), Rietveld Refinement.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Relação de tamanho de materiais e as nanoestruturas.	11
Figura 2 – Mecanismos antibacterianos das nanopartículas de prata.	14
Figura 3 – Mecanismos de ação das AMPs em células bacterianas.	15
Figura 4 – 14 redes de Bravais agrupadas em sete sistemas cristalinos.	16
Figura 5 – Difração de raios X por planos de átomos.	17
Figura 6 – Esquema do difratômetro de raios x.	18
Figura 7 – Etapas da síntese.	21
Figura 8 – Amostras do Instituto de tecnologia de Vellore.	22
Figura 9 – Equipamento de análise térmica.	23
Figura 10 – Equipamento de Difração de Raios X.	24
Figura 11 – Análise termogravimétrica da NPs de ZnO	25
Figura 12 – Análise termogravimétrica da NPs de ZnO tratadas posteriormente a 1000°C	26
Figura 13 – Refinamento NPs de ZnO calcinadas a 400°C	27
Figura 14 – Refinamento NPs de ZnO após seu segundo tratamento térmico de 1000°C	27
Figura 15 – Gráfico do refinamento amostra 1	28
Figura 16 – Gráfico do refinamento amostra 2	29
Figura 17 – Gráfico do refinamento amostra 3	30
Figura 18 – Gráfico do refinamento amostra 4	31
Figura 19 – Gráfico do refinamento amostra 5	32
Figura 20 – Gráfico do refinamento amostra 6	33
Figura 21 – Gráfico do refinamento amostra 7	34
Figura 22 – Gráfico do refinamento amostra 8	35
Figura 23 – Gráfico do refinamento amostra 9	36
Figura 24 – Gráfico do refinamento amostra 10	37

Lista de tabelas

Tabela 1 – Resultados obtidos no refinamento	37
Tabela 2 – Banco de dados utilizados	38

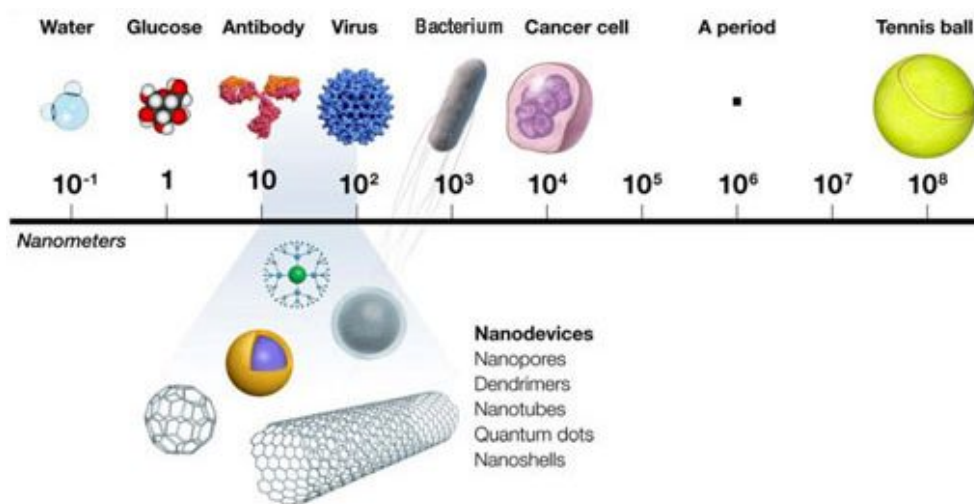
Sumário

1	INTRODUÇÃO	11
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1	Nanopartículas de óxidos metálicos	13
2.2	Difração de Raios X	15
2.2.1	Método de Refinamento Rietveld	18
3	OBJETIVOS	20
4	MATERIAIS E MÉTODOS	21
4.1	Síntese de nanopartículas de ZnO pelo rota química Sol Gel	21
4.2	Caracterizações	22
4.2.1	Termogravimetria	22
4.2.2	Difração de Raios X	23
5	DISCUSSÃO E RESULTADOS	25
5.1	Termogravimetria	25
5.1.1	Primeiro tratamento térmico a 400°C:	25
5.1.2	Segundo tratamento térmico	25
5.2	Difração de Raios X	26
5.2.1	Método de Refinamento Rietveld	26
5.2.1.1	Nanopartículas de ZnO sintetizadas no Brasil	26
5.2.1.2	Refinamentos realizados na nanopartículas sintetizados na Índia	28
6	CONCLUSÃO	39
	REFERÊNCIAS	40

1 INTRODUÇÃO

Nanopartículas são materiais em escala nanométrica, nas quais as dimensões espaciais variam entre 1 e 100nm e que apresentam baixa relação entre área e volume, o que favorece a interação com material biológico, conforme a Figura 1 abaixo.

Figura 1 – Relação de tamanho de materiais e as nanoestruturas.



Fonte: <http://viverfisica.blogspot.com/2012/09/nanotecnologia.html>

Considerando sua dimensionalidade, as nanopartículas vêm sendo muito estudadas para aplicações na área da saúde, buscando desenvolver tecnologias que visam o combate aos microrganismos. Em particular, na área da farmacologia, há a proposta de substituição de antibióticos por nanofármacos que apresentem mais eficiência no combate a microrganismos, pois apesar de eficientes os antibióticos utilizados para tratar de infecções bacterianas apresentam desvantagens devido ao fato de que sua ação requerer determinado tempo, além do alto custo anual, outro ponto a se atentar é a curta vida comercial desses medicamentos devido ao desenvolvimento de resistência bacteriana. De acordo com (SANTOS, 2004) “O impacto das bactérias resistentes é mundial e representa uma ameaça para a humanidade. É um grave problema de saúde pública, de grande amplitude social médica, cujas consequências, para muitos estudiosos já estão aí no nosso cotidiano e, se não forem freadas, no futuro elas serão ainda mais devastadoras para a humanidade”.

Levando em consideração a afirmação anterior o presente trabalho busca a realização da síntese de nanopartículas de óxido de ZnO pela rota química Sol Gel para estudo da estrutura e estabilidade de fase do material às caracterizado por Termogravimetria (TG/DTA) e por Difração de Raios X, para estudo do comportamento estrutural ao passar por tratamentos térmicos. Com isso é aplicada as técnicas de difração de raios x e o Refinamento Rietveld na identificação cristalográfica de 10 amostras de nanopartículas com

base em óxidos vindas do Vellore Institute of Technology (VIT), localizado na Índia. Este material apresenta a composição dos óxidos ou hidróxidos inicialmente desconhecida. Dessa forma objetiva-se com essa pesquisa identificar as características do pó nanométrico, tais como, sua composição, homogeneidade, tamanho estimado do cristalito e sua estabilidade. Para que sejam utilizados em um posterior estudo de seu potencial e mecanismos na ação antibacteriana.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Nanopartículas de óxidos metálicos

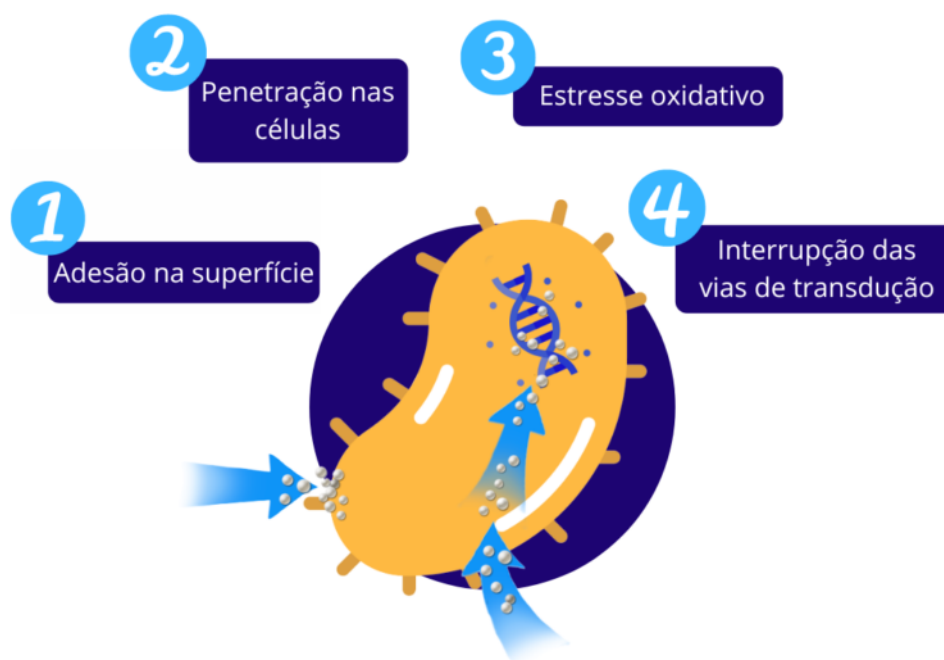
O estudo de nanopartículas com base em óxidos metálicos tem sido muito explorado, por demonstrar grande papel como agentes antibacterianos. Apresentando boa relação entre área superficial e volume, no qual pequenas quantidades utilizadas do material podem conferir grande eficácia no que diz respeito às propriedades antibacterianas da nanopartícula. (PORTO et al., 2017). A ação do agente antibacteriano pode ocorrer pela liberação de óxidos reativos (EROS), mecanismo inerente das Nps com base em óxidos, ou se funcionalizadas com peptídeos antimicrobianos (AMP) podem apresentar tais propriedades de combate a microrganismos.

As espécies reativas são formas reduzidas do oxigênio molecular, a partir da redução do oxigênio é produzida uma variedade de espécies altamente reativas (DALLAQUA; DAMASCENO, 2011). Por apresentarem alta reatividade essas moléculas reagem mais facilmente com outras substâncias. Sendo as formas mais comuns encontradas em células:

- radicais superóxido (O_2^-)
- hidroxila (OH^-)
- peróxido de hidrogênio (H_2O_2)
- oxigênio singleto (1O_2).

O mecanismo de ação da EROS quando são liberadas pelas NpOM dentro das células bacterianas, pode ocorrer pela inibição da bactéria ou agindo de forma que óxidos metálicos quando em contato direto com a parede celular bacteriana adentre-a reagindo com o material genético destrua a célula pela reação de oxidação, como representado pela figura 2 . É preciso considerar também que estes mecanismos por parte dos óxidos podem ser nocivos às células presentes no corpo sendo prejudiciais à saúde humana.

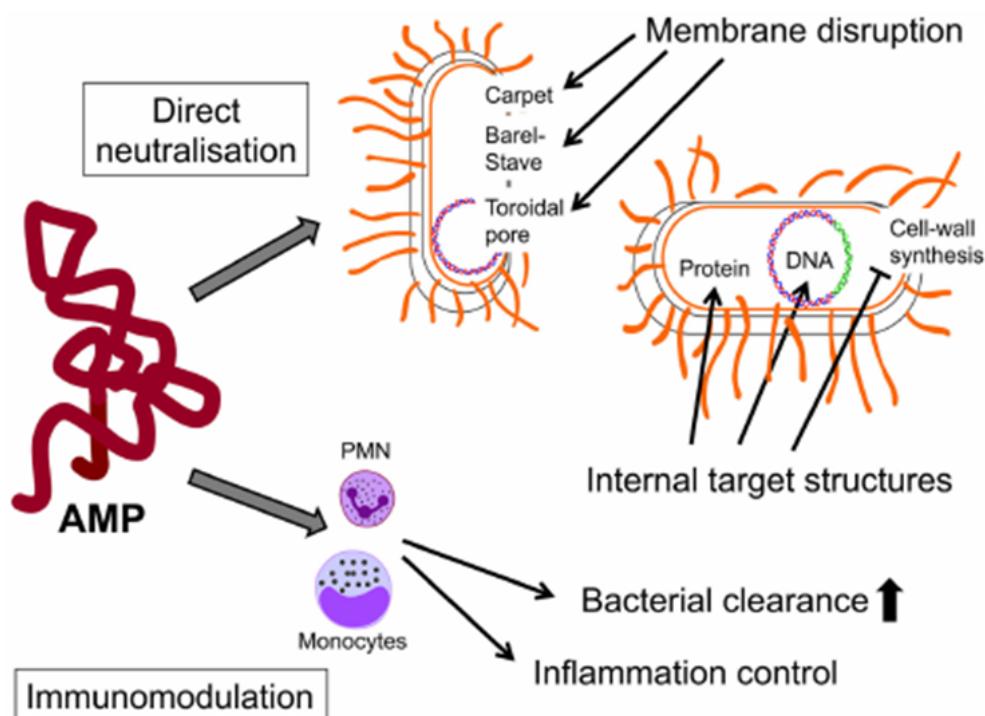
Figura 2 – Mecanismos antibacterianos das nanopartículas de prata.



Fonte: <https://s3nano.com/acao-antimicrobiana-da-nanoprata-como-funciona/> .

Já peptídeos antimicrobianos (PAMs) são componentes encontrados em todos os seres vivos, considerados como parte do mecanismo de defesa do corpo, são capazes de participar no combate e defesa contra infecções de fungos, bactérias, parasitas e vírus. (PATRICIA, LIMA, 2021). Assim, o seu mecanismo de ação ocorre na dissociação da membrana celular, impossibilitando que haja qualquer resistência por parte da bactéria, assim como representado pela figura 3, abaixo.

Figura 3 – Mecanismos de ação das AMPs em células bacterianas.



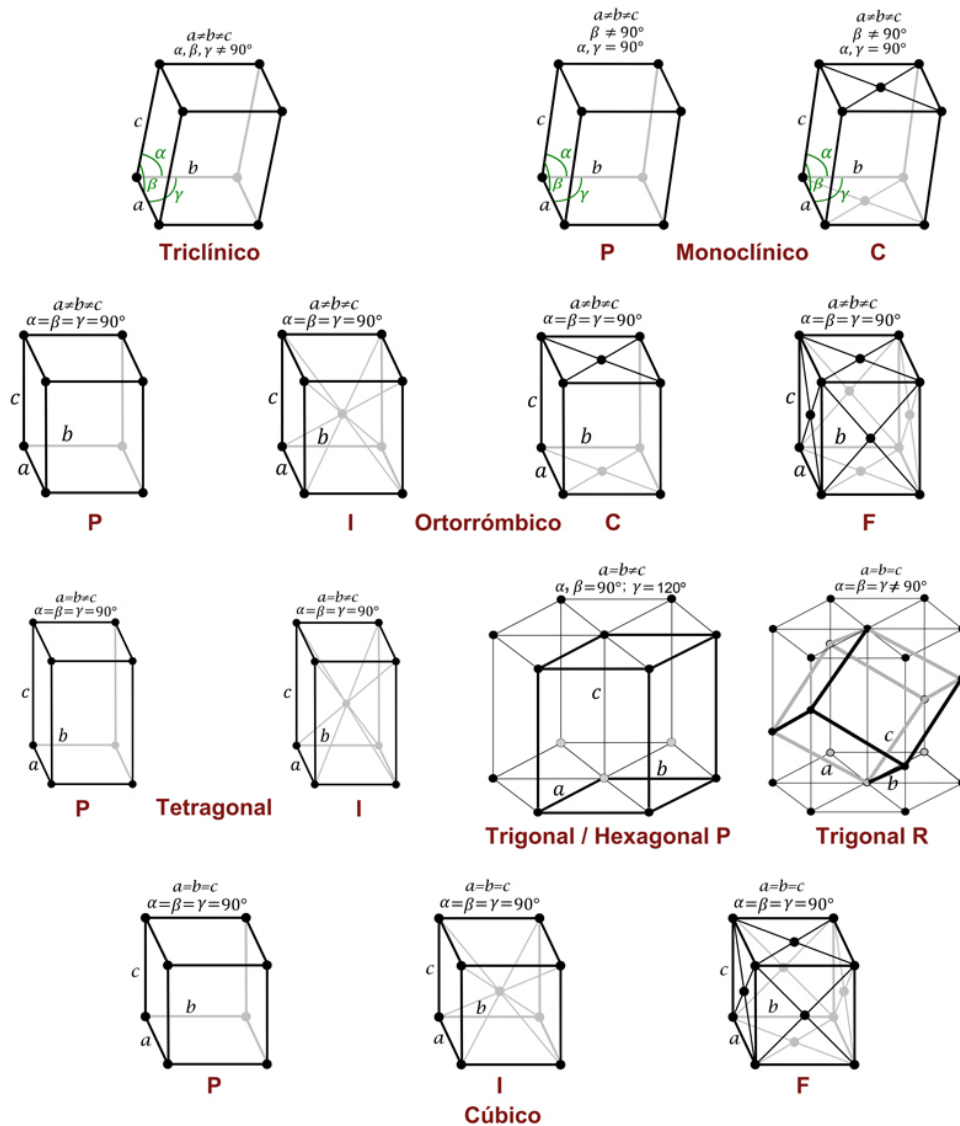
Fonte: Martin, Lukas et al. "Antimicrobial Peptides in Human Sepsis." *Frontiers in immunology* vol. 6 404. 20 Aug. 2015, doi:10.3389/fimmu.2015.00404 .

A incorporação de peptídeos à superfície de NPs metálicas é uma estratégia promissora aplicada à área de saúde, pois a partir destes mecanismos podem contribuir na eficiência do local de ação dessas moléculas. Sendo os peptídeos altamente seletivos, encontram diversas barreiras fisiológicas ao adentrar no organismo, relacionadas à baixa biodisponibilidade ou desativação por enzimas.

2.2 Difração de Raios X

A difração de raios X (DRX) é um fenômeno ligado a interação entre o feixe de raios x incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material. Este fenômeno ocorre quando um feixe de raios X é polarizado e incide em uma estrutura cristalina, ao interagir com a matéria, os raios X são difratados. Este fenômeno ocorre devido à simetria do agrupamento dos átomos definidos e representados pelas redes de Bravais, assim como demonstrado pela figura 4.

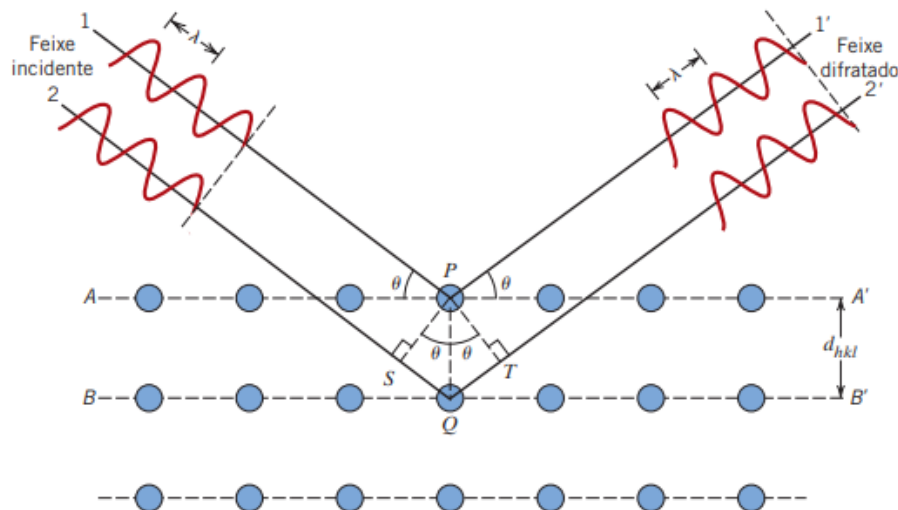
Figura 4 – 14 redes de Bravais agrupadas em sete sistemas cristalinos.



Fonte: Martin, Lukas & Meegern, Anne & Doemming, Sabine & Schuerholz, Tobias.
(2015).

Os feixes que interagem com a matéria irão sofrer interferência destrutiva, cancelando uns aos outros. No entanto, em certas direções determinadas pelos padrões que se repetem dos átomos da rede os feixes incididos possuem uma fase definida, que faz com que ao interagirem entre si, eles possam se somar formando uma nova onda em uma interferência construtiva (BERGSLIEN, 2022). Como representado pela figura 5 abaixo:

Figura 5 – Difração de raios X por planos de átomos.



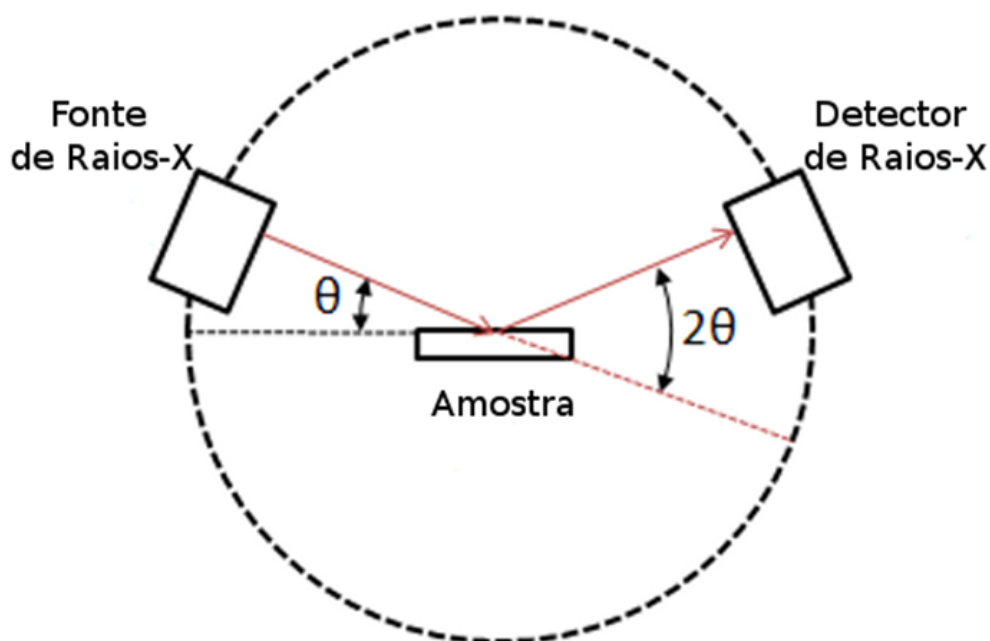
Fonte: Callister, 9.ed

Segundo Kittel (2005), considerando os planos de rede paralelos espaçados (d), a radiação é incidida na direção do plano. Com isso, a diferença de caminho para raios refletidos é medida a partir do plano. A interferência então ocorre quando a diferença de caminho é dada por um número inteiro de comprimentos de onda, dado pela lei de Bragg.

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (2.1)$$

Este é um método muito utilizado para identificação de materiais cristalinos fornecendo detalhes a respeito do tamanho e orientação dos cristais, no qual é possível realizar medidas de parâmetros cristalinos e estruturais de um material. De acordo com Bergslien (2022) com a técnica DRX identifica-se de maneira individual componentes cristalinos de misturas, isso só é possível pois o padrão de difração de uma mistura é composto basicamente pelos padrões sobrepostos dos componentes individuais. A técnica se faz muito útil para o objetivo da identificação de formação de fase cristalina a partir dos picos formados, fornecendo informações de parâmetros de rede, largura à meia altura dos picos, sendo ela uma impressão digital de um material. Em especial este é um método muito útil na caracterização de nanopartículas, material que se encontra na forma de um pó nanométrico. Com utilização de um difratômetro máquina que tem como base de seu funcionamento os fenômenos de difração. Sendo o funcionamento explicado pela lei de Bragg, visando a análise de um material cristalino, no qual realiza-se a difração do método do pó para caracterização de nanopartículas.

Figura 6 – Esquema do difratômetro de raios x.



Fonte: <https://sites.ifi.unicamp.br/lfmoderna/conteudos/difracao-de-raio-x/>

A partir da caracterização da amostra é possível através de um método rigoroso analisar os padrões de difração obtidos, podendo realizar a identificação de fases da amostra bem como a homogeneidade. Esta análise é realizada por meio do método de Refinamento Rietveld (MR).

2.2.1 Método de Refinamento Rietveld

O método de refinamento de estrutura Rietveld é um método desenvolvido por Hugo Rietveld, sendo uma técnica robusta de análise quantitativa de fases de minerais caracterizado por difração de raios x, muito utilizado na caracterização de materiais cristalinos na forma de pó. (KÖNIG; PÖLLMANN; ANGÉLICA, 2002). Este método faz uso do método matemático de mínimos quadrados, para refinamento dos perfis teóricos dos picos de difração até que esses perfis apresentem-se muito próximos aos perfis medidos nas análises da amostra.

Para realização do refinamento com aplicação destes métodos é utilizado um software para identificação dos componentes cristalinos da amostra em comparação a um banco de dados, como ICSD, PDF-4+. De acordo Bergslien (2022) com uma variedade de diferentes algoritmos computacionais, pacotes de software de computador como HighScore (Malvern Panalytical), podem ser usados não apenas para identificar componentes individuais cristalinos (ou minerais), mas também para fornecer uma estimativa aproximada das proporções, fornecendo uma composição mineral em termos semi-quantitativos ou, sob

certas condições, totalmente quantitativos.

3 OBJETIVOS

Este estudo tem como objetivo principal desenvolver estratégias para a síntese e caracterização de nanopartículas de óxidos metálicos por meio de técnicas de termogravimetria e difração de raios X. O objetivo é compreender a estrutura cristalina e as propriedades térmicas dessas nanopartículas, visando posterior estudo e investigação de sua efetiva resposta antimicrobiana.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese de nanopartículas de ZnO pelo rota química Sol Gel

A síntese foi realizada utilizando a rota química sol gel, onde inicialmente aproximadamente 20 g de ácido cítrico foi dissolvido em 200mL de água destilada em um béquer. Em seguida, foi adicionado à mistura 15 mL de ácido nítrico e 10 g de óxido de zinco (99,9%, Sigma-Aldrich), empregando a proporção de 1 mol de ZnO para 3 moles de ácido cítrico. A solução foi então aquecida a 100 °C por aproximadamente quinze minutos. Em seguida, sob agitação adicionou-se o etilenoglicol (P.A., Synth) considerando a relação entre a quantidade em massa de ácido cítrico e etilenoglicol de 60/40, respectivamente. A temperatura deste sistema foi elevada para 150 °C e a solução foi mantida nestas condições até que atingisse 100mL. Após a formação do gel, a temperatura foi elevada para que o mesmo queimasse formando então um material cristalino. Para obtenção apenas da NPs de ZnO na forma de pó foi realizada a calcinação na mufla a 400°C por 1h e posteriormente macerado o material até formar um pó fino. Parte da amostra calcinada foi tratada a 1000°C por 2h para retirar o material orgânico presente ainda

Figura 7 – Etapas da síntese.



Fonte: Autoral

Posteriormente as amostras foram então caracterizadas por termogravimetria e para confirmar da formação de fase única, sólida e homogênea foi realizada a análise de

Difração de raios x na amostra sintetizada. As 10 amostras do Instituto de tecnologia de Vellore foram também caracterizadas por difração de raios x , as amostras apresentam enumerações assim como representado na figura 8.

Figura 8 – Amostras do Instituto de tecnologia de Vellore.



Fonte: Autoral

Após caracterizada a identificação de seus padrões e tamanhos de cristalitos, foram realizados utilizando o software Highscore (Malvern Panalytical).

4.2 Caracterizações

4.2.1 Termogravimetria

As amostras que foram sintetizadas foram analisadas por técnicas termogravimétricas (TGA e DTG) por meio de um analisador termogravimétrico (TGA, STA 449 F3 Jupiter, NETZSCH), com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Figura 9 – Equipamento de análise térmica.



Fonte: Autoral

Equipamento previamente calibrado com substâncias puras, construindo uma curva de calibração de temperatura e uma calibração de sensibilidade. Após a calibração do equipamento, as amostras foram colocadas no cadinho de platina, iniciando os testes, que foram realizados da temperatura ambiente a até 1000°C sob atmosfera de N₂.

4.2.2 Difração de Raios X

Os difratogramas das amostras sintetizadas no Brasil obtidos à temperatura ambiente em um difratômetro da marca Rigaku, modelo D/MAX-2100PC, equipamento

utilizado da UNESP de Bauru, com radiação $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,5405\text{\AA}$) e filtro de Ni para eliminação da radiação $K\beta$. Foi utilizada fenda com abertura de 10mm, com corrente de 20mA e um potencial de 40kV. A varredura do detector foi feita inicialmente de 10 a 90° com velocidade de 4° min^{-1} e passo de $0,02^\circ \text{ min}^{-1}$ no modo Continuous que é uma varredura significativamente rápida e menos detalhada. E posteriormente de acordo com a disposição dos picos da amostra analisados na corrida rápida, foi ajustado os ângulos de varredura. A partir disso foram realizadas outras corridas para um melhor detalhamento dos picos mudando os parâmetros de velocidade para 2° min^{-1} , passo para $0,02^\circ \text{ min}^{-1}$ e para o modo FT para que os resultados fossem utilizados para realização dos refinamentos.

Figura 10 – Equipamento de Difração de Raios X.



Fonte: Autoral

5 DISCUSSÃO E RESULTADOS

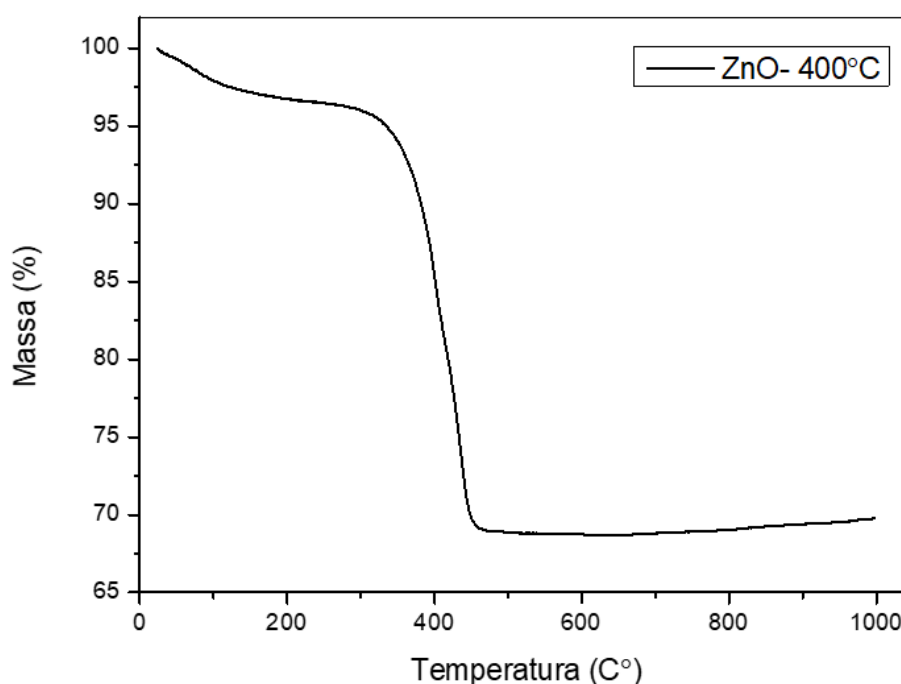
5.1 Termogravimetria

A partir das análises termogravimétricas das amostras sintetizadas, é possível analisar a mudança de fase, bem como se houve aglomeração das partículas do pó nanométrico de ZnO.

5.1.1 Primeiro tratamento térmico a 400°C:

É observado que a amostra apresentou inicialmente uma perda 27,8% de sua massa, que pela coloração preta do pó pode estar ligada a algum resíduo orgânico que foi decomposto. Após os 700°C há um ganho de massa (menor que 1%) que não era esperado, porém por ser uma porcentagem pequena pode estar relacionada com a oxidação da amostra ou até mesmo ao empuxo nos cadinhos associados a estabilização da massa.

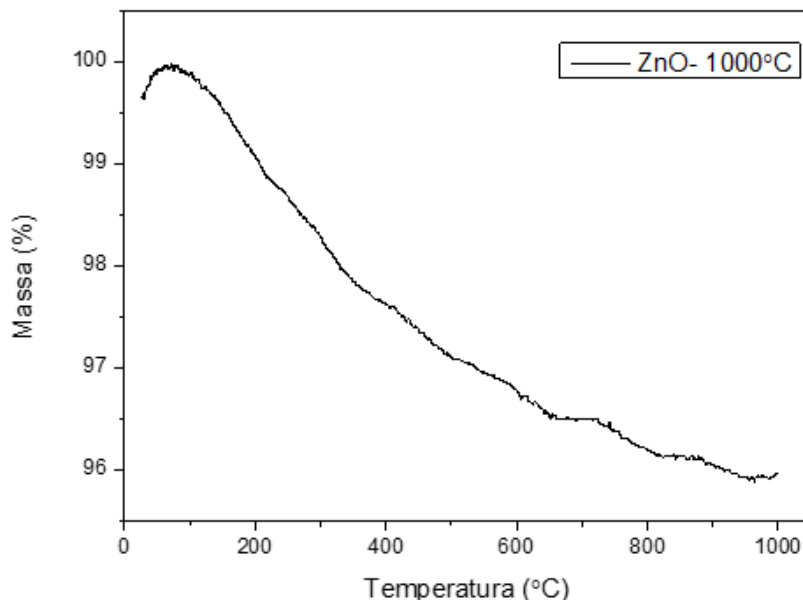
Figura 11 – Análise termogravimétrica da NPs de ZnO



5.1.2 Segundo tratamento térmico

A amostra tratada posteriormente inicialmente apresentou um ganho pequeno no percentual de massa. Ao ocorrer o aumento de temperatura a amostra perde 2,9% de sua massa e logo após se estabiliza.

Figura 12 – Análise termogravimétrica da NPs de ZnO tratadas posteriormente a 1000°C



5.2 Difração de Raios X

5.2.1 Método de Refinamento Rietveld

O método de refinamento foi realizado utilizando como ferramental o software Highscore Plus, que é comumente utilizado para detecção de fase e análise de padrão de Difração de Raios X das amostras. No mesmo é possível realizar o cálculo do tamanho de cristalito (d), calculado através da equação de Scherrer dada pela expressão.

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5.1)$$

5.2.1.1 Nanopartículas de ZnO sintetizadas no Brasil

Os resultados observados no refinamento das amostras sintetizadas demonstram que ambas apresentam como esperado picos característicos de óxido de zinco com estrutura de rede hexagonal na fase Wurtzita. Com o cálculo do tamanho cristalito e a análise padrão de difração, pode-se observar que o segundo tratamento térmico resultou na melhora dos padrões e redução do tamanho de cristalito calculado. A amostra que foi tratada termicamente a 400°C teve tamanho calculado de cristalito de 91nm. Já a amostra tratada pela segunda a 1000°C vez tem o tamanho de cristalito de 42nm.

Representados pelas figuras 13 e 14 estão os gráficos do refinamentos das amostras. Sendo os picos de cor vermelha no primeiro e segundo gráfico os padrões medido experimental e sobreposto ao mesmo com pico de coloração azul são os padrões teóricos.

Figura 13 – Refinamento NPs de ZnO calcinadas a 400°C

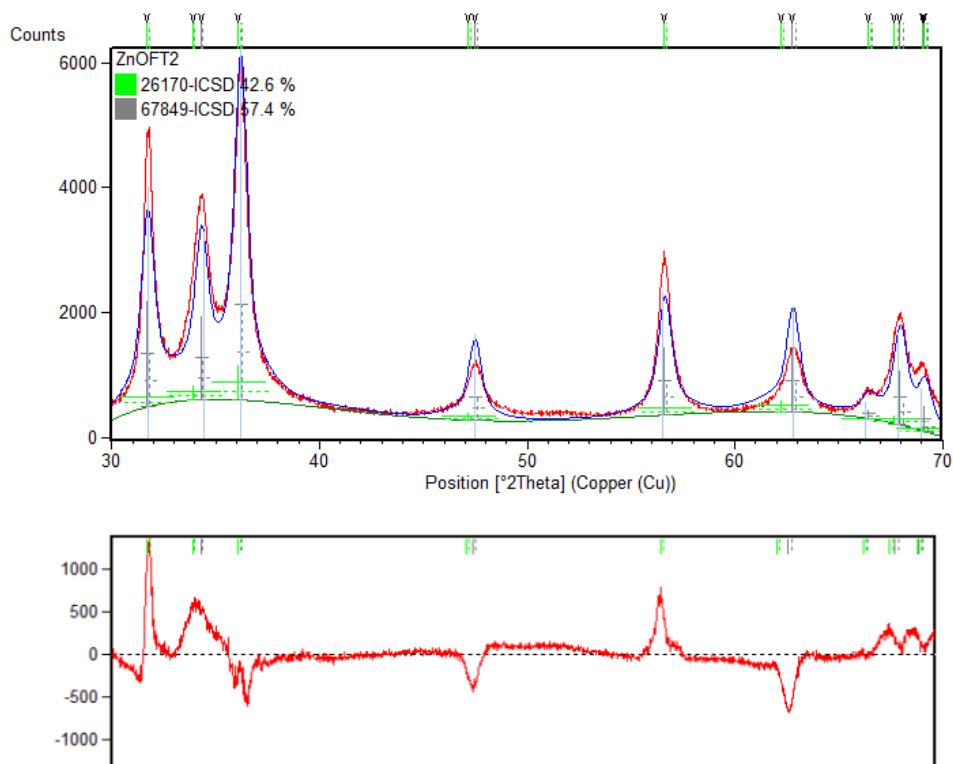
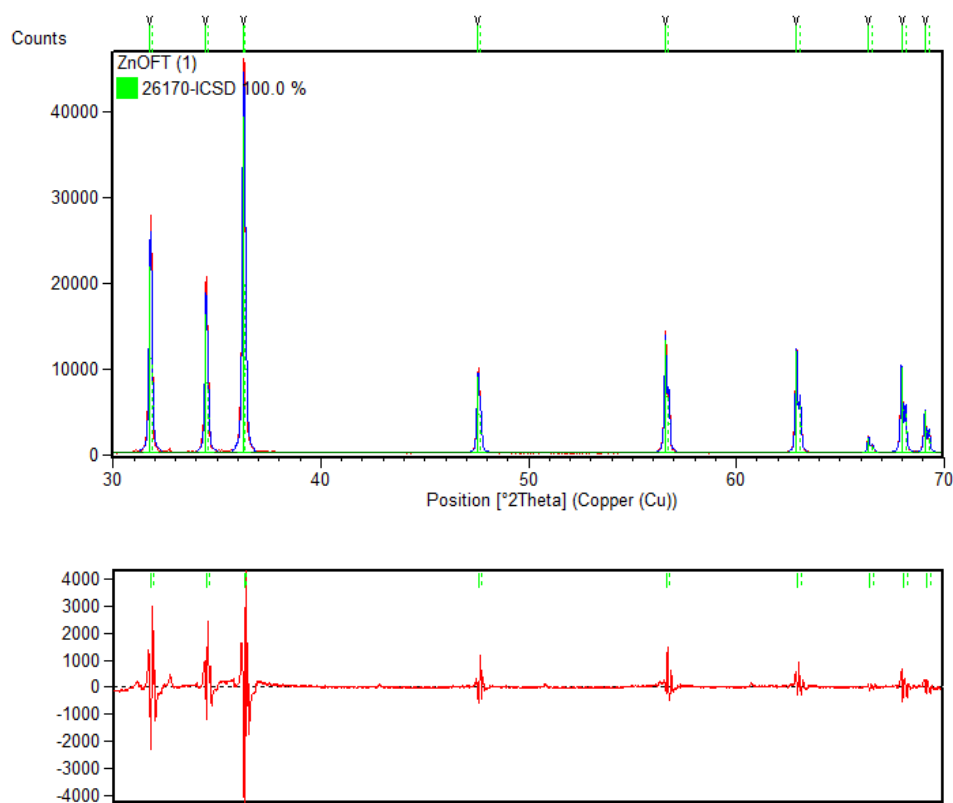


Figura 14 – Refinamento NPs de ZnO após seu segundo tratamento térmico de 1000°C

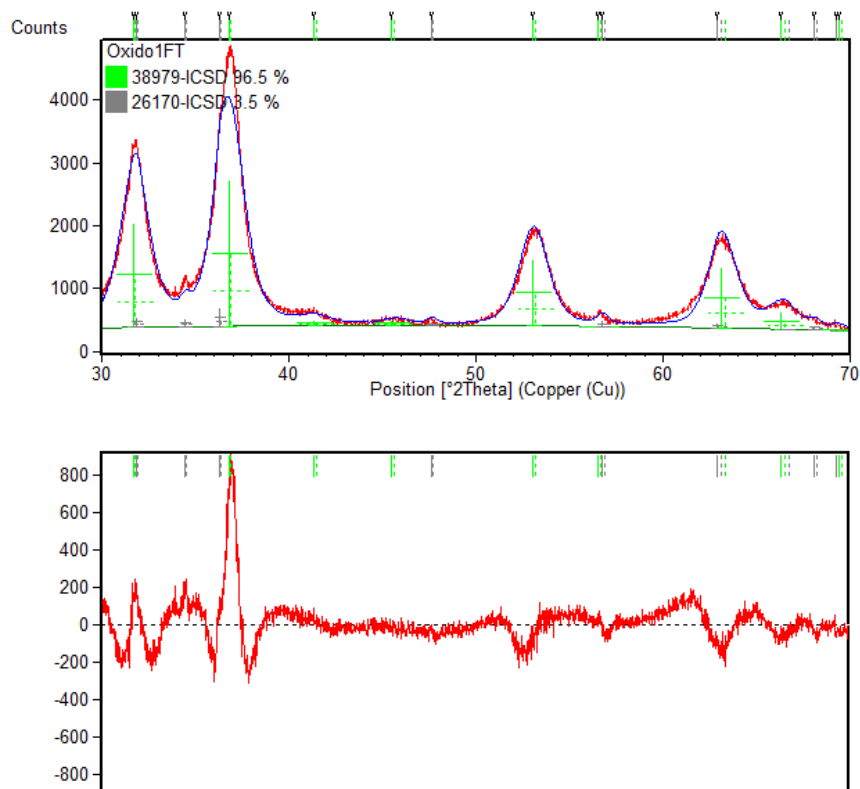


5.2.1.2 Refinamentos realizados na nanopartículas sintetizados na Índia

As amostras vindas do grupo do professor Vijayaraghavan, do Instituto de Tecnologia, possuíam inicialmente suas composições desconhecidas. A partir da caracterização por DRX e posteriormente o refinamento Rietveld realizado nas 10 amostras, foram obtidos os seguintes resultados:

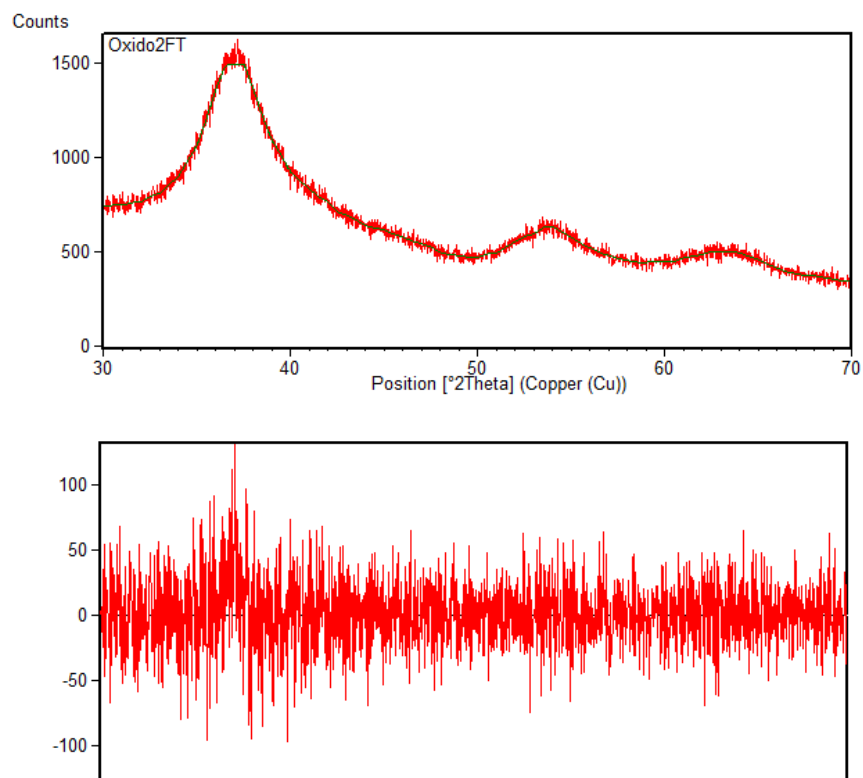
A amostra 1 apresenta picos e fase característica de Óxido de Zinco (ZnO) e peróxido de zinco (ZnO₂) apresentando estrutura hexagonal na fase wurtzita e cúbica por parte do peróxido. Com tamanho de cristalito 51 nm calculado pela equação de Scherrer com os dados da largura meia a altura dos picos.

Figura 15 – Gráfico do refinamento amostra 1



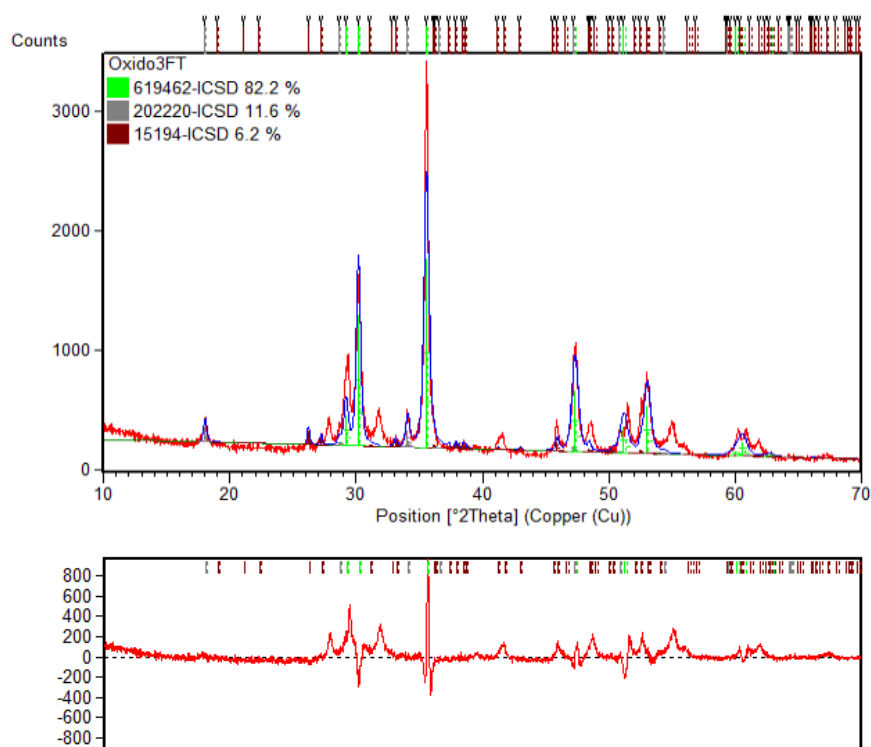
A amostra 2 não tem picos bem definidos o que dificulta a identificação utilizando o software, isso ocorre pois o material como um todo ainda apresenta fases amorfas em sua formação. Tendo como uma solução o tratamento térmico que auxiliaria na formação dos cristais, porém tomando cuidado para que haja pouca aglomeração das partículas.

Figura 16 – Gráfico do refinamento amostra 2



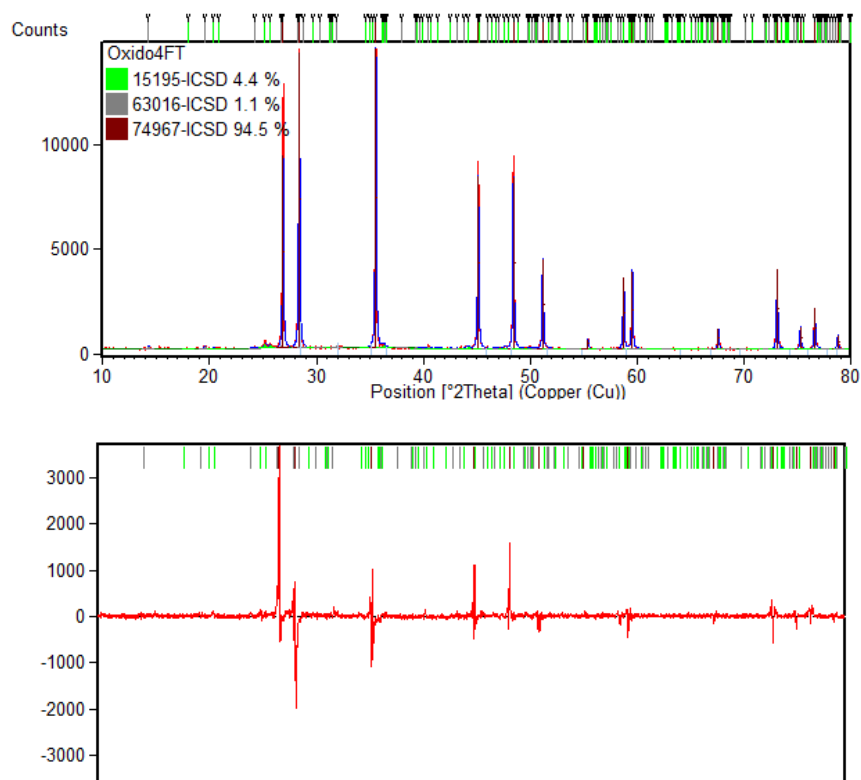
A amostra 3 possui, de acordo com os resultados do refinamento, uma porcentagem de reconhecimento dos picos de 82,2 % de Óxido de Cálcio, 11,6% de hidróxido de Cálcio e 6,2% de carbonato de cálcio. Apresentando também tamanho de cristalito de 167 nm.

Figura 17 – Gráfico do refinamento amostra 3



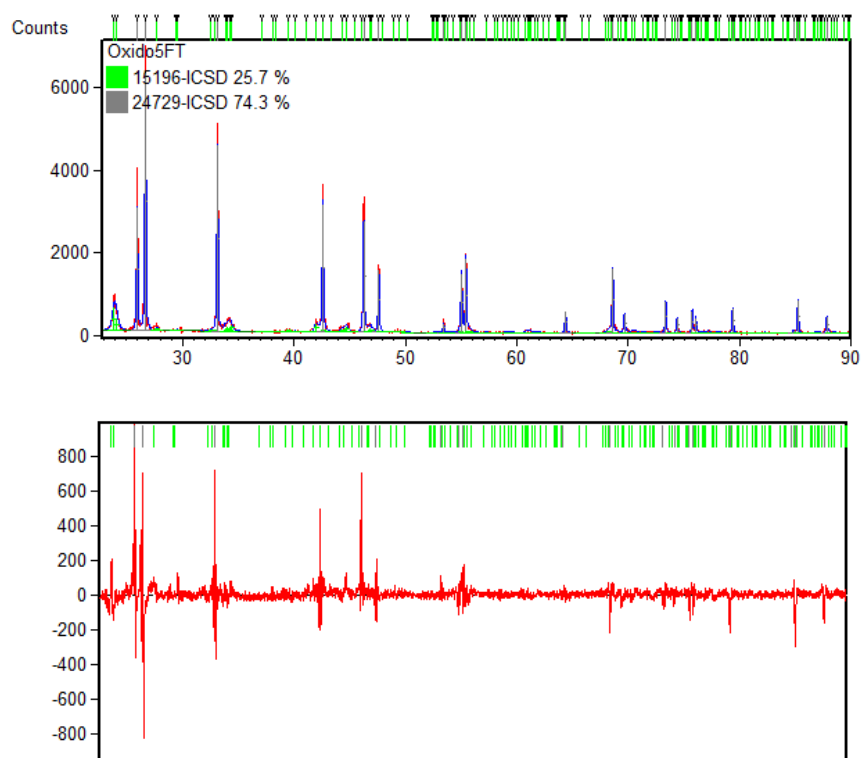
A amostra 4 apresenta picos característicos com similaridade 94,5% Óxido de Estrôncio com estrutura hexagonal, 4,4 % de carbonato de estrôncio e 1,1% de hidróxido de estrôncio e apresentando estrutura ortorrômbica. Seu tamanho de cristalito calculado é de aproximadamente 59nm.

Figura 18 – Gráfico do refinamento amostra 4



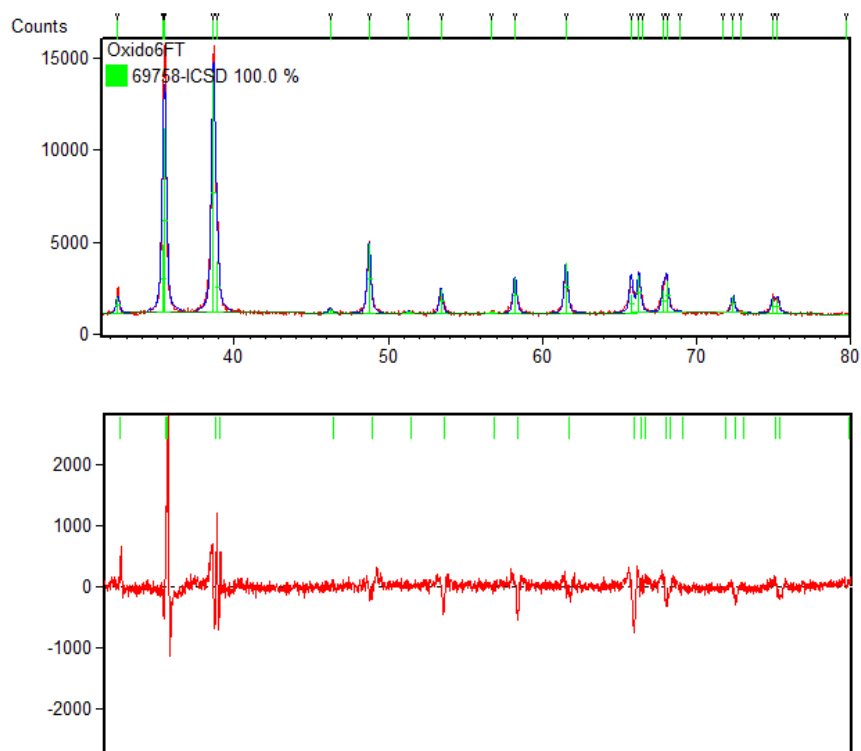
A amostra 5 de acordo com o refinamento apresenta picos e fase característica com porcentagem de 74,3% de Óxido de Bário e 25,7% de Carbonato de Bário. Com tamanho de cristalito calculado de aproximadamente 59 nm.

Figura 19 – Gráfico do refinamento amostra 5



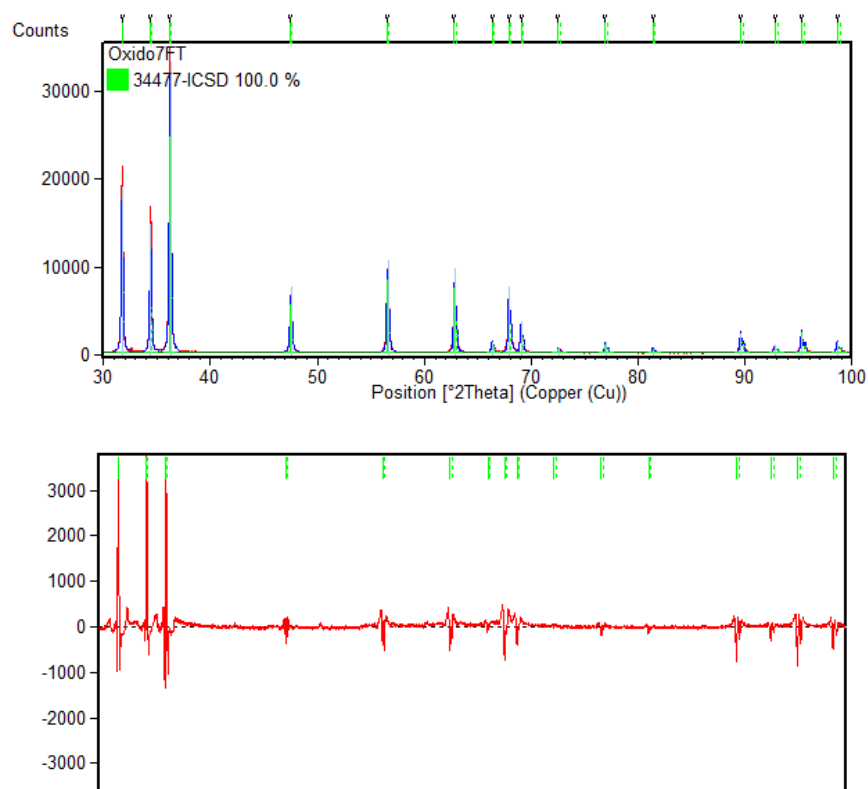
Na amostra 6 foram identificados picos característicos de óxido de cobre. Seu tamanho médio de cristalito calculado pela equação de Scherrer foi de 29,9 nm.

Figura 20 – Gráfico do refinamento amostra 6



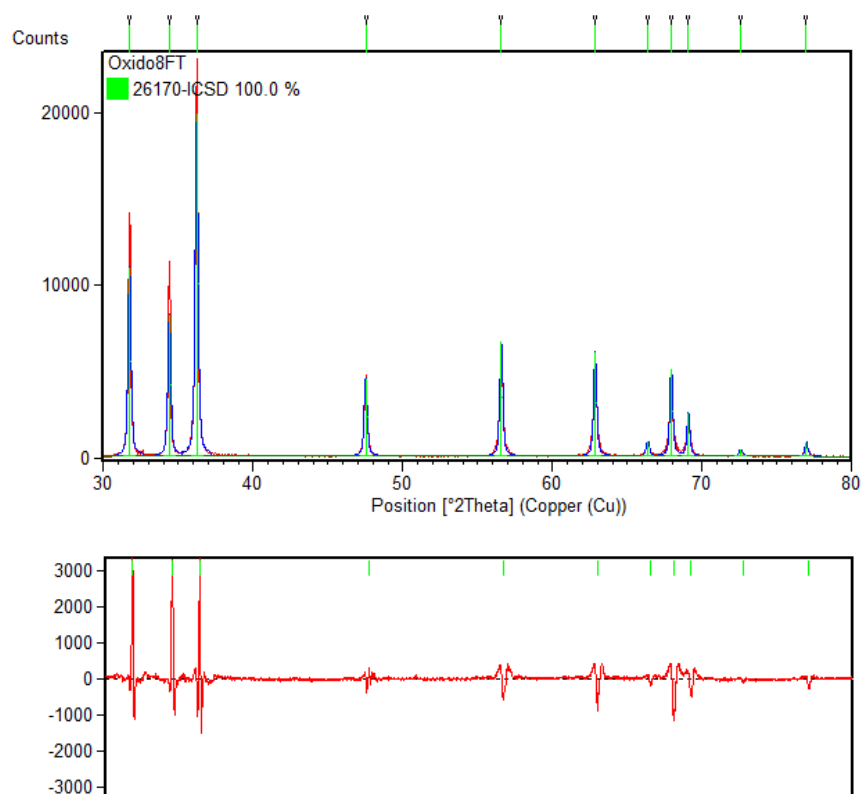
Na amostra 7 foram identificados picos característicos de óxido de zinco com estrutura hexagonal na fase Wurtzita e tamanho de cristalito de 45,2 nm.

Figura 21 – Gráfico do refinamento amostra 7



Na amostra 8 foram identificados picos característicos de Óxido de Zinco com estrutura hexagonal na fase Wurtzita e tamanho de cristalito calculado 35,9 nm

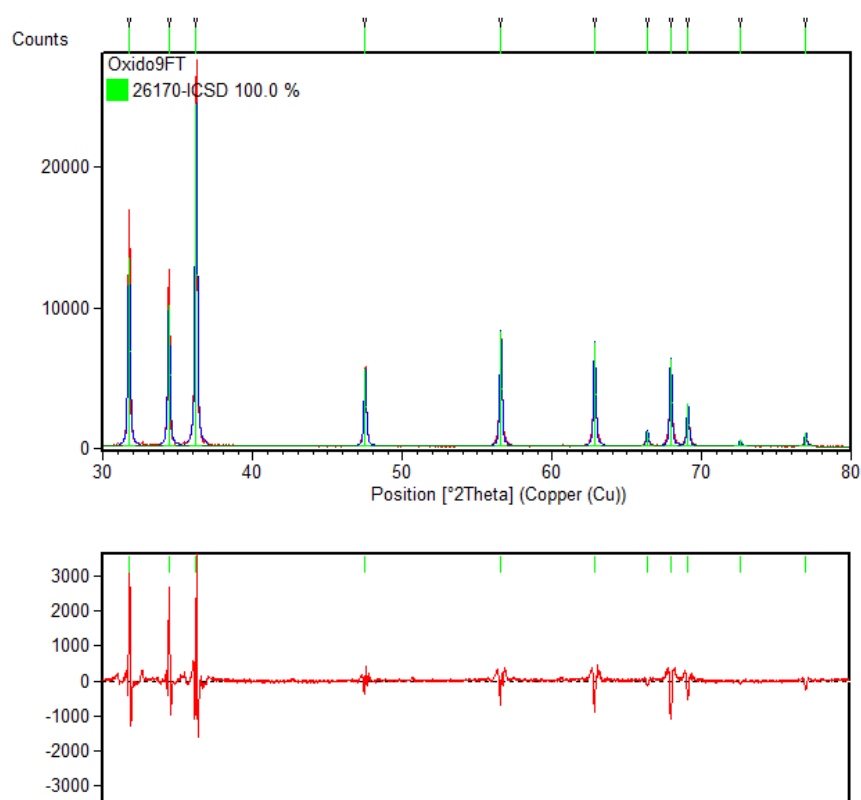
Figura 22 – Gráfico do refinamento amostra 8



Fonte:

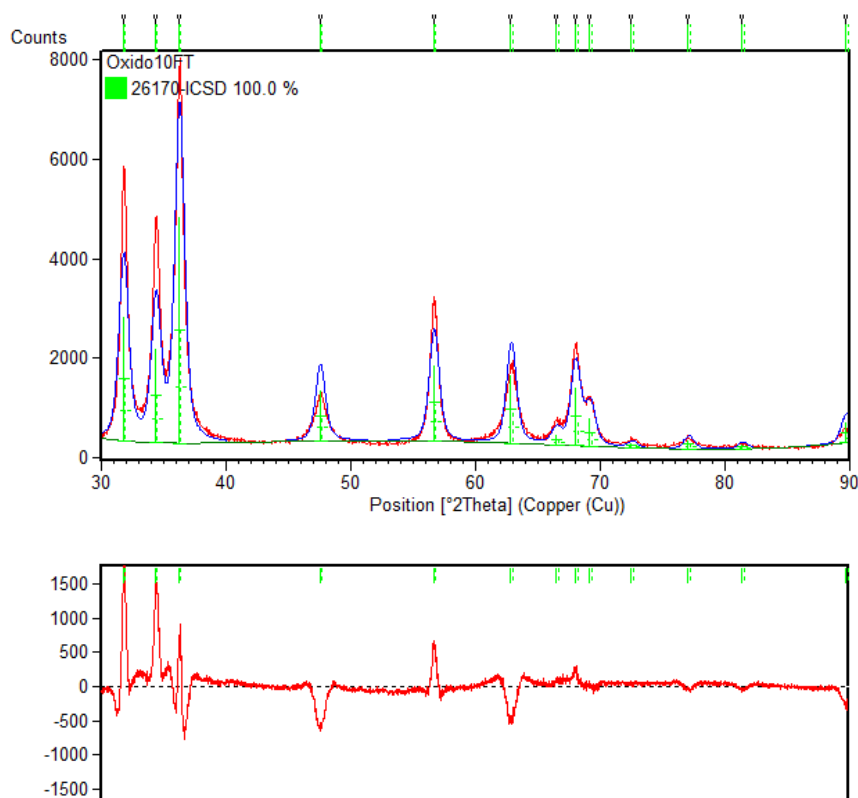
Na amostra 9 foram identificados picos característicos de Óxido de Zinco com estrutura hexagonal na fase Wurtzita e tamanho de cristalito calculado 46,1 nm.

Figura 23 – Gráfico do refinamento amostra 9



Na amostra 10 foram identificados picos característicos de Óxido de Zinco, com estrutura hexagonal e tamanho de cristalito calculado 91nm

Figura 24 – Gráfico do refinamento amostra 10



Na tabela 1 abaixo representa todos os resultados obtidos pelo refinamento das amostras.

Tabela 1 – Resultados obtidos no refinamento

Amostras	Composição Identificada	Chi square	Tamanho de Cristalito (nm)
Amostra 1	<i>ZnO</i>	2,04	51,0
Amostra 2	Não identificada	—	—
Amostra 3	<i>CaO</i> <i>CaCO₃</i> <i>Ca(OH)₂</i>	1,32	167,0
Amostra 4	<i>SrO</i>	1,99	59,0
Amostra 5	<i>BaO</i> <i>BaCO₃</i>	1,86	61,9
Amostra 6	<i>CuO</i>	1,79	29,9
Amostra 7	<i>ZnO</i>	1,92	45,2
Amostra 8	<i>ZnO</i>	1,69	35,9
Amostra 9	<i>ZnO</i>	1,95	46,1
Amostra 10	<i>ZnO</i>	1,10	91,0

Fonte: Autoral

Já a tabela 2 fornece os dados e códigos ICSD utilizados para localização das amostras no banco de dados.

Tabela 2 – Banco de dados utilizados

Códigos ICSD	Composição	Estrutura
15196	Carbonato de Bário	Ortorrômbica
202220	Carbonato de Cálcio	Hexagonal
15195	Carbonato de Estrôncio	Ortorrômbica
202220	Hidróxido de Cálcio	Monoclínica
63016	Hidróxido de Estrôncio	Ortorrômbica
24729	Óxido de Bário	Hexagonal
619462	Óxido de Cálcio	Tetragonal
69758	Óxido de Cobre	Monoclínica
74967	Óxido de Estrôncio	Ortorrômbica
26170	Óxido de Zinco	Hexagonal
38979	Óxido de Zinco	Hexagonal

Fonte: Autoral

6 CONCLUSÃO

Conclui-se dessa forma, com base nos resultados obtidos pela síntese das nanopartículas, que os nanocristais de ZnO possuem uma estabilidade de fase em temperatura ambiente, e pela análise de TG e DRX é definido que há uma concorrência entre tratamento térmico para obtenção de uma amostra mais cristalina e manutenção da escala nanométrica que após realização do tratamento é comprometida. Isso ocorre, pois o tratamento térmico pode auxiliar na diminuição de defeitos de superfície, porém pode gerar a aglomeração das partículas resultando com isso o aumento de seu tamanho. Durante o procedimento foram adquiridos conhecimentos acerca do processo de síntese pela rota química Sol Gel, e realização de caracterização por técnicas de DRX as quais foram utilizadas posteriormente na caracterização das amostras sintetizadas na Índia. Nas amostras da Índia caracterizadas por técnicas DRX notasse a partir do Refinamento que cada uma delas apresenta composição com base em óxidos, não sendo uma conclusão tomada da amostra 2 que por apresentar fases amorfas o programa não conseguiu identificar os picos para que fosse realizada a análise. Logo o estudo da estrutura e composição destes óxidos serão muito bem aproveitados para posteriores estudos das propriedades das amostras nanocristais de óxidos visando o combate antimicrobiano.

Referências

- AMARO, F. et al. Metallic nanoparticles—friends or foes in the battle against antibiotic-resistant bacteria? *Microorganisms*, v. 9, n. 2, 2021. ISSN 2076-2607. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2076-2607/9/2/364>>. Nenhuma citação no texto.
- BERGSLIEN, E. X-ray diffraction (xrd) evaluation of questioned cremains. *Forensic Science International*, v. 332, p. 111171, 2022. ISSN 0379-0738. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379073822000019>>. Citado 3 vezes nas páginas 16, 17 e 18.
- DALLAQUA, B.; DAMASCENO, D. Comprovação do efeito antioxidante de plantas medicinais utilizadas no tratamento do diabetes mellitus em animais: artigo de atualização. *Revista Brasileira de Plantas Medicinai*s, Sociedade Brasileira de Plantas Medicinais, v. 13, n. Rev. bras. plantas med., 2011 13(3), 2011. ISSN 1516-0572. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S1516-05722011000300017>>. Citado na página 13.
- KITTEL, C. *Introduction To Solid State Physics*; Wiley India Pvt. [S.l.]: Limited, 2005. Citado na página 17.
- KÖNIG, U.; PÖLLMANN, H.; ANGÉLICA, R. S. O refinamento de rietveld como um método para o controle de qualidade de minérios de ferro. *Rem: Revista Escola de Minas*, Escola de Minas, v. 55, n. Rem: Rev. Esc. Minas, 2002 55(2), Apr 2002. ISSN 0370-4467. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0370-44672002000200007>>. Citado na página 18.
- PORTO, R. C. T. et al. Nanopartículas de óxido de zinco sintetizadas pelo método poliol: caracterização e avaliação da atividade antibacteriana. *Matéria (Rio de Janeiro)*, Laboratório de Hidrogênio, Coppe - Universidade Federal do Rio de Janeiro, em cooperação com a Associação Brasileira do Hidrogênio, ABH2, v. 22, n. Matéria (Rio J.), 2017 22 suppl 1, 2017. ISSN 1517-7076. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S1517-707620170005.0248>>. Citado na página 13.
- SANTOS, N. d. Q. A resistência bacteriana no contexto da infecção hospitalar. *Texto & Contexto - Enfermagem*, Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós Graduação em Enfermagem, v. 13, n. Texto contexto - enferm., 2004 13(spe), 2004. ISSN 0104-0707. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0104-07072004000500007>>. Citado na página 11.
-