



**INSTITUTO FEDERAL**

Sertão Pernambucano

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO SERTÃO  
PERNAMBUCANO  
COORDENAÇÃO DO CURSO DE LICENCIATURA EM FÍSICA  
CURSO DE LICENCIATURA EM FÍSICA**

**THULIO ALVES DE SÁ MUNIZ SAMPAIO**

**DESENVOLVIMENTO DE APARATO PARA ESTUDO DAS PROPRIEDADES  
FOTOCATALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE Ni/NiO**

**SALGUEIRO**

**2024**

THULIO ALVES DE SÁ MUNIZ SAMPAIO

**DESENVOLVIMENTO DE APARATO PARA ESTUDO DAS PROPRIEDADES  
FOTOCATALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE Ni/NiO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a Coordenação do curso de Licenciatura em Física do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano, campus Salgueiro, como requisito parcial à obtenção do título de licenciado em Física.

Orientador(a): Prof. Dr. Marcelo Souza da Silva.

SALGUEIRO

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

---

S192 Sampaio, Thulio Alves de Sá Muniz.

Desenvolvimento de aparato para estudo das propriedades fotocatalíticas de nanopartículas de Ni/NiO / Thulio Alves de Sá Muniz Sampaio. - Salgueiro, 2024.  
66 f. : il.

Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Física) -Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano, Campus Salgueiro, 2024.  
Orientação: Prof. Dr. Marcelo Souza da Silva.

1. Física. 2. Óxido de níquel. 3. Degradação fotocatalítica. 4. Azul de metileno. I.  
Título.

CDD 530

---

THULIO ALVES DE SÁ MUNIZ SAMPAIO

**DESENVOLVIMENTO DE APARATO PARA ESTUDO DAS PROPRIEDADES  
FOTOCATALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE Ni/NiO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a Coordenação do curso de Licenciatura em Física do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano, campus Salgueiro, como requisito parcial à obtenção do título de licenciado em Física.

Aprovado em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Marcelo Souza da Silva Orientador(a)  
IF Sertão PE – Campus Salgueiro

---

Prof. Me. Samuel dos Santos Feitosa  
IF Sertão PE – Campus Salgueiro

---

Prof. Dr. Júlio César Mota Silva  
IF Sertão PE – Campus Salgueiro

SALGUEIRO

2024

Dedico este trabalho aos meus pais e ao meu irmão, que são os meus principais apoiadores.



## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao meu pai, Francisco Avelar Sampaio Ulisses, e à minha mãe, Tirzah Maria do Socorro Alves Muniz Sampaio, por terem me criado e apoiado minhas escolhas, assim como por terem proporcionado as condições para que eu chegasse até aqui. Também agradeço ao meu irmão, Thiago, por acreditar no meu potencial e me incentivar a seguir um caminho voltado ao estudo dos fenômenos da natureza. Vocês são os responsáveis pela pessoa que eu sou hoje.

Agradeço ao prof. Dr. Marcelo Souza da Silva pela amizade desenvolvida, pelos ensinamentos e discussões que muito me engrandeceram e por ser uma das minhas maiores referências e influências como professor e físico. Foi um prazer ter sido orientado por você desde o meu segundo ano da graduação em diferentes projetos.

Agradeço ao prof. Dr. Wellington dos Santos Souza por sempre estar acessível para tirar dúvidas e auxiliar no que fosse necessário, assim como por ter possibilitado a mim a oportunidade de escrever e publicar o meu primeiro artigo científico e o meu primeiro resumo expandido.

Agradeço ao prof. Dr. Danilo de Rezende Santiago pela amizade desenvolvida e por ter contribuído fortemente na construção da base do meu conhecimento matemático, o qual foi essencial para o meu avanço no estudo da Física.

Agradeço ao prof. Me. Pedro Davi Matos Pereira por demonstrar a beleza da Física em suas aulas.

Agradeço ao prof. Me. Samuel dos Santos Feitosa, técnico do laboratório de Física, pela disponibilidade em ajudar nos diversos experimentos que foram realizados ao longo do curso e na organização das atividades relativas ao andamento da pesquisa associada a este trabalho.

Agradeço aos demais professores do IFSertãoPE – Campus Salgueiro com que tive contato pela contribuição intelectual, assim como a toda a instituição pelas oportunidades que me foram proporcionadas.

Agradeço aos grupos de pesquisa do laboratório de Alimentos do IFSertãoPE – Campus Salgueiro e do laboratório do IFSertãoPE – Campus Ouricuri pela disponibilização do espectrofotômetro e da balança de precisão e pela permissão para realizar a medida de espectroscopia de absorção ótica, nessa ordem.

Agradeço a Emanuel Silva Carvalho e ao prof. Dr. Nilson dos Santos Ferreira, docente na Universidade Federal de Sergipe (UFS), pela colaboração nas medidas de difratometria de raios X.

Agradeço ao Grupo de Pesquisa em Ensino de Ciências do Museu de Ciências Professor Antônio Carneiro pelas atividades em que pude participar ao longo de dois anos seguidos, as quais ampliaram significativamente meus horizontes e a minha percepção sobre a importância das ações de divulgação científica no contato entre o ambiente acadêmico e a comunidade.

Agradeço aos meus amigos e colegas de turma, Renêr Pereira de Souza, Áurea Maria Matias e, especialmente, Michele Rufino da Silva, pela companhia ao longo desses quatro anos e por nossos diálogos. À Michele, agradeço por nossas várias conversas, que contribuíram para a minha (de)formação, e que reduziram a sensação de solidão durante o isolamento social prolongado na pandemia de COVID-19.

Agradeço a Gabriel, Davi, Anderson, Ingrid, Ana Paula e Gabriela, meus colegas do Museu de Ciências Professor Antônio Carneiro, pela amizade desenvolvida e pelos momentos compartilhados.

Agradeço à Fundação de Amparo a Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE) pelo apoio financeiro fornecido no decorrer de metade da minha graduação.



“Foi o tempo que dedicaste à tua rosa que  
a fez tão importante.”

(Antoine de Saint-Exupéry)

## RESUMO

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um aparato para estudo das propriedades fotocatalíticas de nanopartículas de óxido de níquel (NiO) na degradação do azul de metileno e a sua caracterização eletro-óptica e microestrutural aliada à análise da influência da variação do tamanho de grão da sua estrutura cristalina nesse processo. Com essa finalidade, foi feito uso do método Sol-Gel para a síntese de uma amostra calcinada à temperatura de 400 °C e outra à de 600 °C, ambas por 1h, as quais foram analisadas quanto a transmissão de radiação em função da concentração e submetidas à espectroscopia de absorção óptica e à difratometria de raios X, sendo também utilizadas em ensaios fotocatalíticos que possibilitaram medir a sua transmissão em função do tempo de fotodegradação do azul de metileno no interior de um reator contendo uma lâmpada halógena. Os resultados alcançados mostraram que, a despeito do seu maior diâmetro, a amostra calcinada à 600 °C absorveu mais radiação em todo o espectro UV-Vis; entretanto, o estudo da transmissão das amostras em função do tempo de fotodegradação do azul de metileno foi inconclusivo e sugeriu a ineficácia do aparato desenvolvido para sua análise. Por outro lado, o estudo da transmissão em função da concentração para o comprimento de onda de 350 nm revelou que a amostra de 600 °C transmitiu mais radiação, resultado aparentemente incompatível com os demais que pôde ser explicado com base no modelo teórico de sedimentação desenvolvido aliado às sucessivas deposições das partículas de maior diâmetro durante essas medidas. No entanto, o perfil distinto das curvas nesse gráfico e a incompatibilidade das previsões teóricas com o obtido na espectroscopia UV-Vis sugeriu que as amostras apresentavam uma fase de níquel metálico, o que se confirmou mediante a difratometria de raios X. Uma estimativa preliminar com base na intensidade relativa dos picos da difração de raios X evidenciou que a concentração da solução sólida da amostra calcinada à 400 °C era composta de 0,88Ni + 0,12NiO, enquanto a da amostra produzida à 600 °C era formada de 0,30Ni + 0,70NiO, o que as configurou como uma mistura de níquel metálico (Ni) com NiO em fases majoritárias distintas e permitiu conciliar os resultados conflitantes.

**Palavras-chave:** Óxido de níquel. Degradação fotocatalítica. Azul de metileno.

## ABSTRACT

This work aims to develop an apparatus for studying the photocatalytic properties of nickel oxide (NiO) nanoparticles in the degradation of methylene blue and its electro-optical and microstructural characterization combined with the analysis of the influence of the variation in the grain size of its crystalline structure in this process. For this purpose, the Sol-Gel method was used to synthesize a sample calcined at a temperature of 400 °C and another at 600 °C, both for 1h, which were analyzed for radiation transmission as a function of concentration and subjected to optical absorption spectroscopy and X-ray diffractometry, and were also used in photocatalytic tests that made it possible to measure their transmission as a function of the photodegradation time of methylene blue inside a reactor containing a halogen lamp. The achieved results showed that, despite its larger diameter, the sample calcined at 600 °C absorbed more radiation across the UV-Vis spectrum; however, the study of samples transmission as a function of methylene blue photodegradation time was inconclusive and suggested the ineffectiveness of the apparatus developed for its analysis. On the other hand, the study of transmission as a function of concentration for the 350 nm wavelength revealed that the 600 °C sample transmitted more radiation, a result apparently incompatible with the others that was able to be explained based on the theoretical sedimentation model developed combined with the successive deposition of larger diameter particles during these measurements. However, the distinct profile of the curves in this graph and the incompatibility of theoretical predictions with what was obtained in UV-Vis spectroscopy and in photocatalysis suggested that the samples presented a metallic nickel phase, which was confirmed using X-ray diffractometry. A preliminary estimate based on the relative intensity of the X-ray diffraction peaks showed that the solid solution concentration of the sample calcined at 400 °C was composed of 0.88Ni + 0.12NiO, while that of the sample produced at 600 °C was formed of 0.30Ni + 0.70NiO, which configured them as a mixture of metallic nickel (Ni) with NiO in distinct majority phases and allowed the conflicting results to be reconciled.

**Keywords:** Nickel oxide. Photocatalytic degradation. Methylene blue.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Tabela periódica dividida nos blocos <i>s</i> , <i>p</i> , <i>d</i> , <i>f</i> .....	17
Figura 2	– Estrutura de banda de um semiconductor. A energia aumenta de baixo para cima, como denotado pela seta vertical .....	19
Figura 3	– Movimento de elétrons na banda de condução e de buracos na banda de valência quando submetidos a um campo elétrico externo $\vec{E}$ .....	20
Figura 4	– a) sistema formado por partículas coloidais dispersas; b) aumento da conectividade e formação de microgéis; c) crescimento dos microgéis; d) maior viscosidade possível e obtenção do estado de Gel; e) crescimento das cadeias estruturadas; f) formação da rede contínua, ocupando todo o volume .....	23
Figura 5	– Pó sintetizado a partir de Gel .....	24
Figura 6	– Diagrama esquemático da radiação eletromagnética incidindo perpendicularmente em uma cubeta de área transversal $S_0$ contendo nanopartículas de NiO com seção de choque $\sigma$ .....	25
Figura 7	– Representação esquemática das forças atuantes durante a sedimentação das nanopartículas de NiO em um fluido .....	30
Figura 8	– Solução de 8,7 g de nitrato de níquel, 3,0 g de ácido cítrico e 50,0 mL de água destilada misturada com etilenoglicol colocada no agitador magnético. A sua temperatura, medida por meio do termômetro amarelo, alcançou os 60,0 °C .....	34

Figura 9 – Amostras obtidas via método Sol-Gel do pó nanoestruturado de Ni/NiO .....	35
Figura 10 – Espectrofotômetro configurado para $\lambda = 350,0$ nm contendo três amostras no seu interior e exibindo em seu visor a transmissividade de uma delas como sendo de 98,8% .....	37
Figura 11 – a) configuração do sistema; b) luz monocromática passando pelos colimadores, atingindo a cubeta com uma amostra e chegando ao sensor .....	38
Figura 12 – Representação esquemática do sistema de detecção de absorção de luz. As distâncias estão na escala 1:6 e o fio do sensor conecta-se a um notebook não representado na ilustração .....	39
Figura 13 – Parte interna do reator, contendo a lâmpada halógena e três béqueres com amostras posicionadas acima de um suporte de madeira. Este sistema era coberto pelo balde e localizado sobre um agitador magnético .....	40
Figura 14 – Esquema que ilustra a incidência e a reflexão de raios X em planos paralelos de átomos de uma estrutura cristalina .....	42

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Espectro de absorção óptica das amostras de NiO 400 °C/1h e de NiO 600 °C/1h, representados nas cores azul e vermelho, respectivamente .....	44
Gráfico 2 – Simulação da curva da velocidade das nanopartículas $z$ em função do diâmetro $D$ para uma velocidade inicial $z_0 = 1$ mm/s e um tempo de sedimentação $t = 300$ s .....	46
Gráfico 3 – Transmissão em função da concentração. As curvas vermelha e azul representam as amostras de NiO 600 °C/1h e de NiO 400 °C/1h .....	48
Gráfico 4 – Transmissão das amostras em função do tempo de fotodegradação no interior do reator. As curvas azul, vermelha e tracejada correspondem ao NiO 600 °C/1h, ao NiO 400 °C/1h e à amostra de referência, respeitada essa ordem .....	51
Gráfico 5 – Difratogramas de Raio X, 40 kV, 40 mA. As curvas vermelha e azul fazem referência às amostras de NiO 600 °C/1h e de NiO 400 °C/1h, enquanto o asterisco rosa e a cerquilha verde destacam planos cristalográficos do níquel metálico e do óxido de níquel, respectivamente .....	53

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

pH	Potencial hidrogeniônico
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
EDO	Equação diferencial ordinária
DRX	Difratometria de Raios X

## LISTA DE SÍMBOLOS

Ni	Níquel
NiO	Óxido de Níquel
u	Unidade de massa atômica
<i>s, p, d, f</i>	<i>Sharp, principal, diffuse, fundamental</i>
eV	Elétron-volt
Ni (+II)	Cátion de níquel duplamente ionizado
°C	Grau Celsius/centígrado
O <sub>2</sub>	Dioxigênio
T <sub>N</sub>	Temperatura Néel
K	Kelvin
<i>E<sub>g</sub></i>	Energia de <i>gap</i> entre a banda de valência e a banda de condução de um sólido
<i>E</i>	Energia
<i>h</i>	Constante de Planck
<i>ν</i>	Frequência
$\vec{E}$	Campo elétrico
H <sub>2</sub> O	Molécula de água
·OH	Radical hidroxila
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrogênio
HO <sub>2</sub> ·	Radical hidroperoxila
XIX	19
Å	Ångström
<i>I</i> <sub>0</sub>	Intensidade da radiação incidente/inicial
<i>I</i> <sub>r</sub>	Intensidade da radiação refletida
<i>I</i> <sub>a</sub>	Intensidade da radiação absorvida
<i>I</i> <sub>e</sub>	Intensidade da radiação espalhada
<i>I</i> <sub>t</sub>	Intensidade da radiação transmitida
<i>C</i>	Concentração
<i>L</i>	Espessura/caminho óptico
<i>S</i> <sub>0</sub>	Área transversal



$\sigma$	Seção de choque
$n$	Número de nanopartículas
$r$	Raio
$dx$	Infinitésimo de comprimento
$S_l$	Área livre
$I$	Intensidade incidente na camada infinitesimal
$I'$	Intensidade da radiação transmitida na camada infinitesimal
$dI$	Varição da intensidade da radiação
$dV$	Volume da camada absorvedora
$N$	Concentração de nanopartículas por unidade de volume
$\ln$	Logaritmo natural
$\Sigma$	Somatório
$A$	Absorbância
$\varepsilon$	Coefficiente de absorção molar
$\log$	Logaritmo de base dez
$T$	Transmitância
$\tan(\theta)$	Tangente do ângulo $\theta$
=	Igual a
+	Mais
-	Menos
$\vec{F}_r$	Força de resistência/arrasto do meio
$\vec{v}$	Vetor velocidade
$a$	Coefficiente que depende da geometria das nanopartículas e do fluido pelo qual elas passam
$v$	Vetor velocidade
$b$	Coefficiente que depende da geometria das nanopartículas e do fluido pelo qual elas passam
$D$	Diâmetro
$\gamma$	Coefficiente que depende da natureza do meio/coefficiente de arrasto dinâmico da água a 25 °C
$\xi$	Coefficiente que depende da natureza do meio
$\sim$	Da ordem de
m	Metro

$m^2$	Metro quadrado
$m^3$	Metro cúbico
$\vec{P}$	Força peso
$\vec{B}$	Empuxo
$m$	Massa
$\vec{z}$	Aceleração vetorial ao longo do eixo z
$\ddot{z}$	Aceleração escalar ao longo do eixo z
$g$	Aceleração da gravidade
$\rho$	Densidade da água
$V$	Volume
$\dot{z}$	Velocidade escalar ao longo do eixo z
$\dot{z}_t$	Velocidade terminal escalar ao longo do eixo z
$e$	Função exponencial
/	Dividido por
$t$	Tempo
$\dot{z}_0$	Velocidade inicial escalar ao longo do eixo z
$\dot{z}(t)$	Velocidade escalar em função do tempo ao longo do eixo z
$z(0)$	Posição escalar inicial ao longo do eixo z
$z(t)$	Posição escalar em função do tempo ao longo do eixo z
$\infty$	Infinito
$l$	Profundidade
$\approx$	Aproximadamente igual a
$t_\infty$	Tempo limite
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de níquel
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Ácido cítrico
mol	Molécula-grama
$\pm$	Mais ou menos
g	Grama
$M$	Massa molar
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Etilenoglicol
h	Hora
$d$	Distância
mg	Miligrama

mL	Mililitro
$C_0$	Concentração inicial
$C_1$	Concentração um
$\lambda$	Comprimento de onda
nm	Nanômetro
$C_2$	Concentração dois
$C_3$	Concentração três
$C_4$	Concentração quatro
$C_5$	Concentração cinco
$C_\Gamma$	$\Gamma$ -ésima concentração
$\Gamma$	Variável que pode assumir o valor de algum dos números inteiros $\Gamma = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ .
cm	Centímetro
%	Por cento
W	Watt
V	Volt
$C_2H_6O$	Álcool etílico 70%
min	Minuto
kV	Quilovolt
mA	Miliampère
$c$	Velocidade da luz
keV	Quiloelétron-volt
$\theta_1$	Ângulo de incidência
$\theta_2$	Ângulo de reflexão
$\theta$	Ângulo
$\sin(\theta)$	Seno do ângulo $\theta$
$k$	Variável que pode assumir o valor de um número inteiro, como $k = 0, 1, 2, \dots$
$\leq$	Menor ou igual que
$\dot{z}(D)$	Velocidade escalar em função do diâmetro ao longo do eixo $z$
$\pi$	Pi
$s^2$	Segundo ao quadrado

s	Segundo
N	Newton
Pa	Pascal
kg	Quilograma
$\rho_{on}$	Densidade do óxido de níquel
$\rho_n$	Densidade do níquel metálico

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>1.1</b>	<b>Motivação</b> .....	<b>14</b>
<b>1.2</b>	<b>Objetivos</b> .....	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>16</b>
<b>2.1</b>	<b>Níquel metálico e óxido de níquel</b> .....	<b>16</b>
<b>2.2</b>	<b>Método Sol-Gel</b> .....	<b>21</b>
<b>2.3</b>	<b>Lei de Lambert-Beer e coeficiente de absorção molar</b> .....	<b>24</b>
<b>2.4</b>	<b>Sedimentação das nanopartículas em um fluido</b> .....	<b>29</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>33</b>
<b>3.1</b>	<b>Produção das nanopartículas de Ni/NiO</b> .....	<b>33</b>
<b>3.1.1</b>	<b>Síntese</b> .....	<b>33</b>
<b>3.2</b>	<b>Espectroscopia UV-Vis</b> .....	<b>35</b>
<b>3.3</b>	<b>Ensaio fotocatalítico</b> .....	<b>37</b>
<b>3.4</b>	<b>Difratometria de Raios X (DRX)</b> .....	<b>41</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>43</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>53</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>54</b>



## 1 INTRODUÇÃO

Nanopartículas são aglomerados de átomos que possuem ao menos uma de suas dimensões na ordem dos nanômetros ou, mais especificamente, contida no intervalo de 1-100 nm. Devido a essa característica, a razão entre a área superficial dessas estruturas e o seu volume aumenta, e efeitos quânticos de confinamento tornam-se patentes (BARZINJY *et al.*, 2020). Como as propriedades físico-químicas das nanopartículas são funções do seu tamanho e da sua forma, elas diferem das propriedades constantes de suas contrapartes em estado bruto que, por sua vez, independem desses fatores (DIN; RANI, 2016; BERHE; GEBRESLASSIE, 2023). Entre os atributos distintos, podemos citar: ponto de fusão, *band gap* (intervalo de banda), propriedades mecânicas, ópticas, elétricas, magnéticas e catalíticas.

Nanoestruturas constituídas por óxidos metálicos são de interesse científico e tecnológico devido a diversas questões ainda em aberto e a várias propriedades pouco exploradas; dentre tais estruturas, incluem-se as nanopartículas formadas por óxido de níquel (NiO). As nanopartículas de NiO ganharam muita atenção nas últimas décadas em razão da sua alta estabilidade química, elevada condutividade, atividade antimicrobiana e anticancerígena e grande eficiência na degradação fotocatalítica de compostos orgânicos poluentes em águas residuais (SABOURI *et al.*, 2021; CHRISTY; SAGADEVAN; NEHRU, 2021; JAYAKUMAR; IRUDAYARAJ; RAJ, 2017). Tais pontos exibem apenas algumas das suas qualidades e aplicações, as quais estão intimamente apoiadas em suas propriedades físicas e químicas.

### 1.1 Motivação

Um grande problema enfrentado atualmente pelo planeta é a poluição ambiental causada pelo descarte impróprio de substâncias nocivas na natureza, em especial o despejo em larga escala de corantes orgânicos sintéticos pelas indústrias têxteis em suas águas residuais. Nesse sentido, Murugesan *et al.* (2021) salientam que cerca de 5.000 toneladas de corantes associadas aos resíduos de 3.600 tipos diferentes dessas substâncias são derramadas anualmente no sistema de água doce. Essas ações provocam diversos impactos nos parâmetros de qualidade desse bem

indispensável à sobrevivência da maior parte dos organismos vivos, alterando significativamente o seu pH, a sua cor e a sua turbidez.

Soma-se a isso o fato de que uma grande parcela desses corantes é tóxica e resistente à biodegradação, podendo ser convertida em compostos aromáticos igualmente danosos como naftaleno, benzidina, fenol e amina (MIRI *et al.*, 2022; MURUGESAN *et al.*, 2021). O aumento da população humana e, por conseguinte, das suas necessidades, tende a intensificar esses efeitos e a tornar necessária a remoção ou, ao menos, a redução desses constituintes nos efluentes industriais, possibilitando o tratamento das águas residuais. Vários métodos têm sido testados com esse intuito, a exemplo da floculação, da osmose reversa, da precipitação e da degradação fotocatalítica. Olajire e Mohammed (2020) reforçam o já mencionado na literatura potencial fotocatalítico das nanopartículas de NiO em meio aquoso, o qual motiva o estudo de como as suas propriedades podem influenciar na degradação fotocatalítica de corantes.

## **1.2 Objetivos**

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de um aparato para estudo das propriedades fotocatalíticas de nanopartículas de óxido de níquel (NiO), obtidas via método Sol-Gel, na degradação do azul de metileno e a sua caracterização eletro-óptica e microestrutural aliada ao estudo da influência da variação do tamanho de grão da sua estrutura cristalina nesse processo.



## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Níquel metálico e óxido de níquel

O níquel é um elemento químico designado pelo símbolo Ni, caracterizando-se como um metal de transição de massa atômica aproximadamente igual a 58,7 u e de número atômico 28. Possui a configuração eletrônica  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$ , e a sua primeira energia de ionização é de 7,64 eV. Apresenta uma coloração branca-prateada brilhante aliada a algumas propriedades físicas características dos elementos de transição, como maleabilidade, ductibilidade, dureza, boa condução de eletricidade e de calor, ponto de fusão elevado e capacidade de formar ligas com outros metais (LEE, 1999).

Ele representa o vigésimo-segundo elemento mais abundante na crosta terrestre, sendo comumente encontrado em rochas ultrabásicas sujeitas ao processo de serpentinização resultante da atividade hidrotermal à baixas temperaturas (ANTHONY *et al.*, 2001; KIERCZAK; PIETRANIK; PEŹZIWIATR, 2021). De acordo com Lee (199), os sulfetos e os depósitos aluviais de silicatos, óxidos e hidróxidos correspondem aos minérios de níquel com maior importância comercial, sendo geralmente empregados na fabricação de ligas ferrosas e não-ferrosas.

Segundo a IUPAC (MCNAUGHT *et al.*, 1997, p. 43), um elemento de transição é “um elemento cujo átomo possui um subnível *d* incompleto ou que possa vir a formar cátions com um subnível *d* incompleto”, de modo que a sua identificação nesse grupo é imediata por conter somente 8 elétrons de um máximo de 10 possíveis no subnível *d*. A razão de eles serem tratados por essa nomenclatura pode ser visualizada na Figura 1:

Figura 1 – Tabela periódica dividida nos blocos *s*, *p*, *d*, *f*.

The figure shows a periodic table with elements grouped into four color-coded blocks: s-block (blue), p-block (green), d-block (pink), and f-block (orange). The s-block includes H, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra. The p-block includes B, C, N, O, F, Ne, Al, Si, P, S, Cl, Ar, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn, Nh, Fl, Mc, Lv, Ts, Og. The d-block includes Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Rf, Db, Sg, Bh, Hs, Mt, Ds, Rg, Cn. The f-block includes La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr. Labels for each block are placed near the corresponding elements: 1s, 2s, 3s, 4s, 5s, 6s, 7s, 2p, 3p, 4p, 5p, 6p, 7p, 3d, 4d, 5d, 6d, 5f, 6d.

Fonte: Science Notes (<https://sciencenotes.org/periodic-table-blocks-of-elements/>, acessado em dezembro de 2023).

Os elementos de transição constituem o bloco *d*, indicado na cor rosa, e as suas propriedades são intermediárias entre os elementos altamente reativos do bloco *s* e os mais eletronegativos do bloco *p*. Uma característica interessante do bloco *d* é o fato de que muitos dos seus metais exibem um amplo leque de estados de oxidação (SHRIVER; ATKINS, 2003): o níquel, por exemplo, é encontrado na forma Ni (+II) na maioria dos seus compostos, de modo que ela governa a química das suas reações. Se uma amostra de pó de níquel for exposta a temperaturas acima de 400 °C, pode-se fornecer energia suficiente para que ela reaja com o oxigênio presente no ar atmosférico e dê origem ao óxido de níquel (PATNAIK, 2003), conforme demonstra a Eq. (1):



Onde cada átomo de níquel cede os seus dois elétrons do subnível  $4s^2$  para o subnível  $2p^4$  de um átomo de oxigênio correspondente.

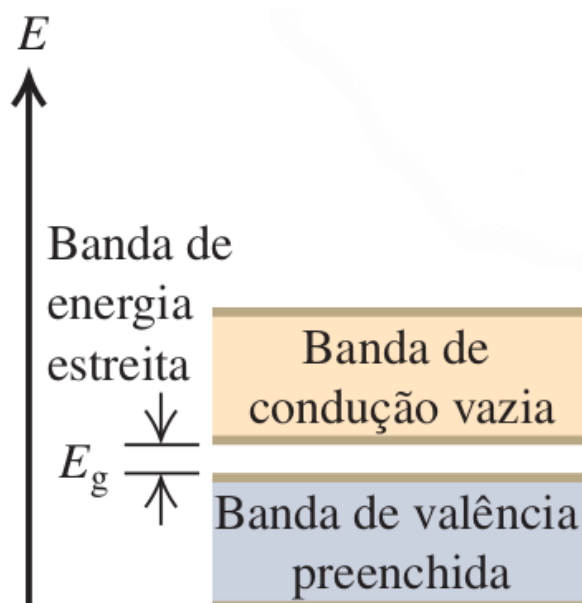
Devido às suas propriedades físicas e às suas variadas aplicações em diferentes ramos, o óxido de níquel tem sido tema de vários estudos. Ele é

caracterizado como um semicondutor de tipo  $p$  que apresenta comportamento antiferromagnético quando abaixo da sua temperatura Néel,  $T_N = 523$  K, sendo frequentemente empregado como material anódico para baterias de íons de lítio e na produção de sensores de gás, supercapacitores, células solares e dispositivos eletrocromáticos (MEDEIROS *et al.*, 2023; ANANDAN; RAJENDRAN, 2011).

Esse composto apresenta-se como um pó de coloração preta ou esverdeada e, além das aplicações anteriormente citadas, é também conhecido como um dos semicondutores capazes de degradar compostos orgânicos poluentes na água quando submetido à radiação UV. Algumas das vantagens do processo de degradação fotocatalítica na purificação de águas residuais, em comparação com outros métodos, são a ausência de subprodutos em uma execução multiciclo, a formação de substâncias inofensivas e a rápida reação de oxidação do fotocatalisador (AKBARI *et al.*, 2020). É nesse sentido que o NiO se destaca: ele é atóxico, estável e exibe elevada atividade fotocatalítica.

A palavra “fotocatalisador” faz alusão a um catalisador, ou seja, uma substância que aumenta a velocidade de uma reação, que é ativado quando exposto à radiação com determinado comprimento de onda. Os óxidos metálicos semicondutores, a exemplo do NiO, costumam ser utilizados como fotocatalisadores por conta da sua estrutura de banda: eles apresentam uma resistividade elétrica intermediária entre a de um condutor e a de um isolante, de modo que o *band gap* entre o nível mais alto da banda ocupada, que é a banda de valência, e o nível mais baixo da banda desocupada, que é a banda de condução, é pequeno o suficiente para que a incidência de radiação na faixa UV-Vis possa excitar um elétron da banda de valência para a de condução. A Figura 2 ilustra essa configuração:

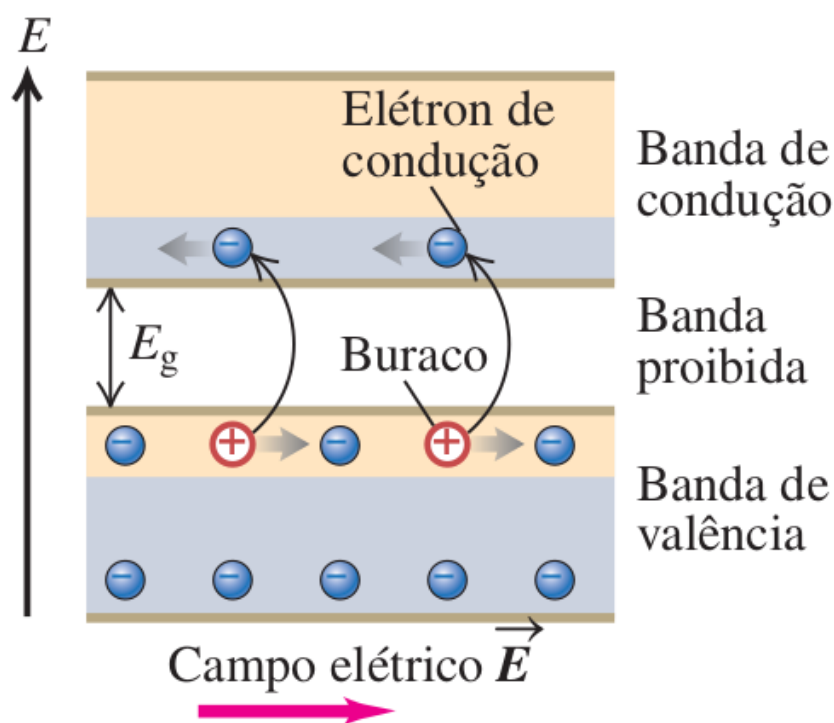
Figura 2 – Estrutura de banda de um semiconductor. A energia aumenta de baixo para cima, como denotado pela seta vertical.



Fonte: adaptada de Young e Freedman (2016).

Em que a largura  $E_g$  está associada a uma banda proibida correspondente ao *band gap*, que é o intervalo de energia entre a banda de valência e a banda de condução. O adjetivo “proibida” refere-se ao fato de que o elétron não é capaz de ocupar esta região; contudo, quando o NiO é exposto à radiação UV de comprimento de onda adequado, elétrons da sua camada de valência podem absorver fótons que possuem energia  $E = h\nu$  equivalente ao *band gap*  $E_g$  e realizar saltos quânticos para a banda de condução (DIN *et al.*, 2020). Por outro lado, outro efeito advém deste processo: quando o elétron passa para a banda de condução, ele deixa uma vacância na banda de valência - chamada de buraco - que pode se mover ao longo da estrutura cristalina comportando-se como um portador de carga positivo, conforme demonstra a Figura 3:

Figura 3 – Movimento de elétrons na banda de condução e de buracos na banda de valência quando submetidos a um campo elétrico externo  $\vec{E}$ .



Fonte: Young e Freedman (2016).

Onde os elétrons e os buracos movem-se em sentidos contrários devido às suas cargas terem sinais opostos, o que altera a orientação do vetor força elétrica.

Akbari *et al.* (2020) reforçam que o elétron da banda de condução é um potente agente redutor, enquanto o buraco da banda de valência é um forte agente oxidante. Por conseguinte, a formação de pares elétron-buraco leva a reações de oxidação-redução, também conhecidas como reações redox (ATKINS; JONES; LAVERMAN, 2018), entre o NiO e as substâncias que estão em contato com sua superfície. Dito isso, um dos compostos perde elétrons (sofre oxidação) e outro os recebe (sofre redução): a adesão das moléculas do fluido às nanopartículas de NiO, o que caracteriza o fenômeno da adsorção, faz com que os buracos oxidem as moléculas de água ( $H_2O$ ) e produzam radicais hidroxila ( $\cdot OH$ ), os quais podem em sequência oxidar as macromoléculas dos corantes e quebrá-las em outras menores e inofensivas, como  $H_2O$ , dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e ácidos pequenos (AKBARI *et al.*, 2020; MIRI *et al.*, 2022).

Ademais, os elétrons da banda de condução podem sofrer redução ao se ligarem a uma molécula aceitadora, como o gás oxigênio ( $O_2$ ), levando à produção de

peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ou dos radicais hidroperoxila ( $\text{HO}_2^\cdot$ ) e superóxido ( $\text{O}_2^\cdot$ ), todos com propriedades oxidantes significativas (MIRI *et al.*, 2022). Esse é o mecanismo por trás da degradação fotocatalítica, o qual é influenciado pelo método e pelas condições de síntese das nanopartículas de NiO devido ao fato de estas modificarem, de modo geral, as suas propriedades físico-químicas.

## 2.2 Método Sol-Gel

O método Sol-Gel compreende uma rota de obtenção de óxidos inorgânicos através de reações de hidrólise e policondensação de precursores moleculares (SCHNITZLER, 2003), destacando-se pelo fato de possibilitar a produção de nanopartículas de alta qualidade mediante o uso de baixas temperaturas (BOKOV *et al.*, 2021). Suas origens datam de meados do século XIX com o estudo do sílica-gel e com os trabalhos de Ebelman e Graham sobre a produção de materiais vítreos, conquanto ele tenha sido utilizado com maior regularidade somente após a Segunda Guerra Mundial ao ser empregado na produção de pastilhas nucleares (BOKOV *et al.*, 2021; SCHNITZLER, 2003; AEGERTER *et al.*, 1989).

A palavra “Sol” faz referência à dispersão de um sólido em um líquido ocorrida em uma solução coloidal, que consiste numa mistura aparentemente homogênea a olho nu que é, na realidade, heterogênea quando analisada sob um microscópio apropriado. Os coloides são partículas sólidas cujo diâmetro encontra-se compreendido entre 10 Å e 1000 Å (DONATTI, 2003), e o método Sol-Gel configura-se como uma maneira de transformar o Sol em um Gel, onde o componente disperso passa a ser o líquido e o dispersante torna-se o sólido. Feita a remoção da fase líquida após esse procedimento, pode-se adquirir materiais vítreos ou policristalinos.

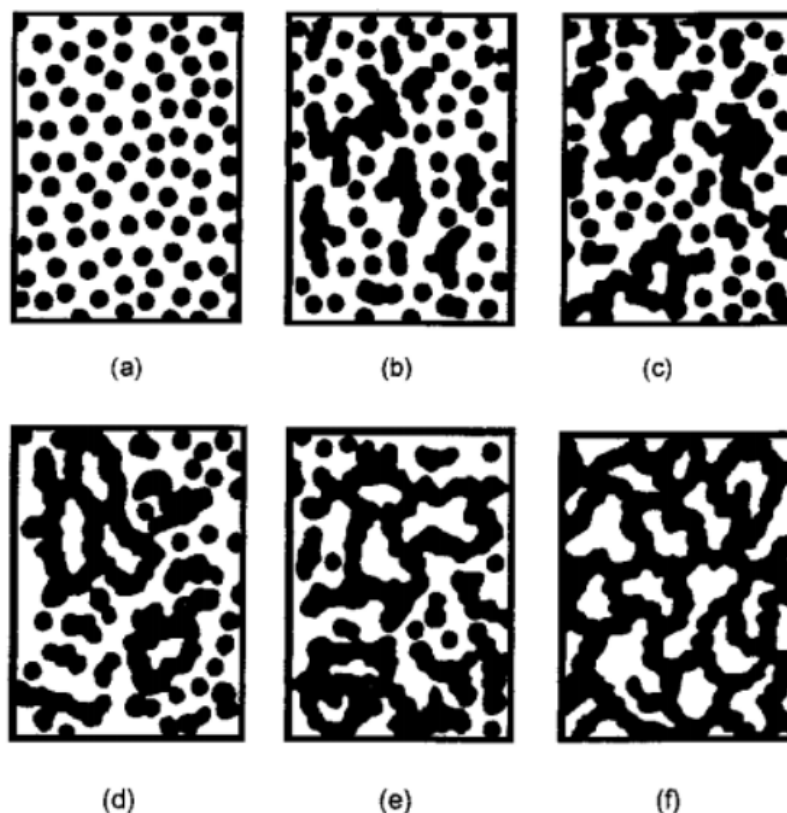
Como afirma Donatti (2003), as forças elétricas e de Van der Waals suplantam a força gravitacional atuante nos coloides por causa das cargas presentes na superfície das partículas, de modo que uma desestabilização do Sol eleva a sua viscosidade e aumenta a conectividade desses corpúsculos. Quando isso ocorre, o Sol torna-se rígido e diz-se que ele se geleificou: transformou-se em um Gel.

Para que se possa preparar uma solução coloidal a ser submetida ao método Sol-Gel, faz-se necessário o uso de um precursor – um elemento metálico rodeado por diversos elementos ligantes – que seja muito reativo, especialmente com água (SCHNITZLER, 2003). Geralmente, costuma-se utilizar alcóxidos metálicos

como precursores, os quais são obtidos por meio da retirada de um próton de uma molécula de um álcool; estes devem formar uma solução homogênea com um solvente, que pode ser composto de água, álcool ou uma mistura destes com solventes orgânicos. Apesar disso, se o precursor for um sal metálico, ele já é diretamente solúvel em água e o uso de um solvente orgânico é dispensável (BOKOV *et al.*, 2021).

Concretizadas as etapas expostas, adiciona-se água ao meio reativo e dá-se origem a uma reação de hidrólise, onde as moléculas de água quebram ligações químicas do precursor e produzem moléculas mais simples. Quando isso acontece, Bokov *et al.* (2021) afirmam que as partículas do alcóxido utilizado se unem para formar corpúsculos sólidos e finos dispersos no solvente, configurando o Sol: essa etapa é marcada pela reação de condensação e pelo processo de polimerização (BRINKER; SCHERER, 1990), de modo que as partículas coloidais tendem a se agregar com o passar do tempo até formarem um retículo tridimensional. A partir de então, regiões estruturadas aumentam de tamanho até a viscosidade atingir seu ápice e o sistema alcança o estado de Gel, formando uma rede contínua (SCHNITZLER, 2003). A Fig. 4 exibe esse processo:

Figura 4 – a) sistema formado por partículas coloidais dispersas; b) aumento da conectividade e formação de microgéis; c) crescimento dos microgéis; d) maior viscosidade possível e obtenção do estado de Gel; e) crescimento das cadeias estruturadas; f) formação da rede contínua, ocupando todo o volume.

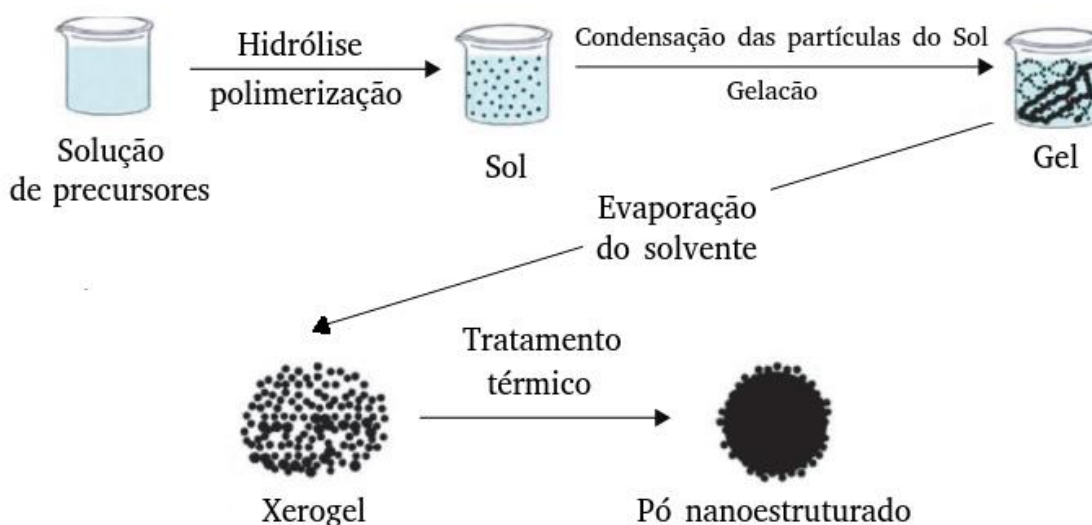


Fonte: Soares (2019).

A depender das condições de secagem do gel úmido, pode-se obter dois géis secos diferentes: o xerogel e o aerogel. O xerogel é um produto da secagem por vaporização à pressão ambiente, enquanto o aerogel é um material poroso que resulta do processo de secagem supercrítica (KLEIN; APARICIO; JITIANU, 2018). O xerogel pode ser manipulado para a síntese de pó nanoestruturado, conforme demonstra a Fig. 5:



Figura 5 – Pó sintetizado a partir de Gel.



Fonte: adaptada de Bokov *et al.* (2021).

Na qual a solução inicial dos precursores passa pelos estágios de hidrólise e polimerização, transformando-se no Sol, enquanto a reação de policondensação leva à formação do Gel por meio da etapa de gelação. Posteriormente, realiza-se a evaporação do solvente à baixas temperaturas para a obtenção do xerogel; este pode ser submetido a um tratamento térmico, a exemplo da calcinação, para a produção do pó nanoestruturado de um dado óxido inorgânico. Sendo assim, o método Sol-Gel aliado ao uso de precursores adequados configura-se como uma forma de se produzir nanopartículas de NiO.

### 2.3 Lei de Lambert-Beer e coeficiente de absorção molar

Quando radiação eletromagnética interage com a matéria, a luz incidente pode sofrer diversos fenômenos: reflexão, absorção, espalhamento e/ou transmissão. Para um caso geral em que esses quatro estejam presentes, a lei de conservação da energia diz que a intensidade da radiação incidente,  $I_0$ , pode ser escrita através da Eq. (2):

$$I_0 = I_r + I_a + I_e + I_t \quad (2)$$

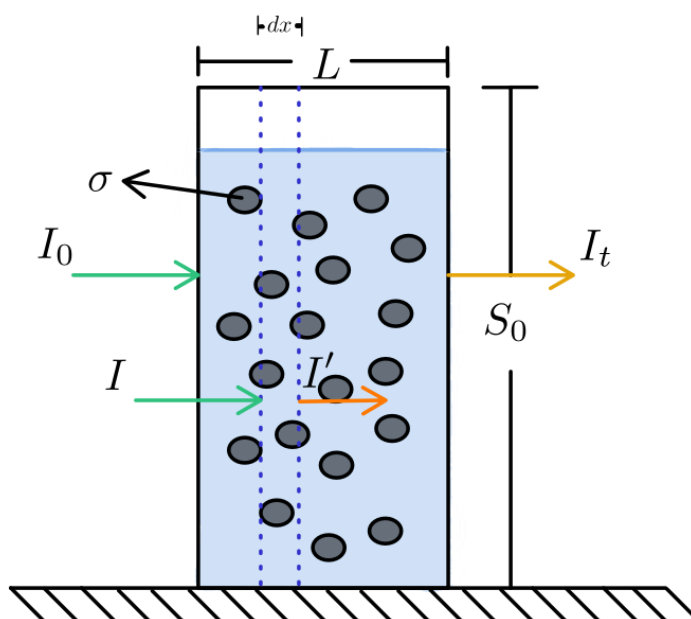
Onde ela representa a quantidade de energia que passa ao longo de um volume de interesse por unidade tempo (MOSOROV, 2017), sendo dada pela soma

das frações das intensidades refletida, absorvida, espalhada e transmitida, respectivamente denotadas por  $I_r$ ,  $I_a$ ,  $I_e$  e  $I_t$ . Contudo, quando a radiação incidente é perpendicular à superfície da amostra estudada, as intensidades refletida e espalhada tornam-se ínfimas, podendo também ser desprezadas experimentalmente por meio do emprego de um composto de referência (BORISSEVITCH; GONÇALVES; SCHABERLE, 2016). Sendo assim, somos capazes de reescrever a Eq. (2) como sendo simplesmente

$$I_0 = I_a + I_t \quad (3)$$

Em que, na Eq. (3),  $I_0$  passa a ser a soma das intensidades absorvida e transmitida. Com base nisso, vamos analisar uma situação em que um feixe monocromático de radiação incide perpendicularmente à superfície de um porta-amostras, chamado de cubeta, que contém uma porção de nanopartículas de NiO com concentração  $C$  decantando em um fluido, a exemplo da Fig. 6:

Figura 6 – Diagrama esquemático da radiação eletromagnética incidindo perpendicularmente em uma cubeta de área transversal  $S_0$  contendo nanopartículas de NiO com seção de choque  $\sigma$ .



Fonte: elaborada pelo autor.

Na imagem acima, o feixe incidente  $I_0$  atinge uma cubeta de espessura  $L$  e área transversal  $S_0$ , de modo que uma parte é absorvida pela amostra em seu interior e a outra fração  $I_t$  é transmitida de volta ao meio externo. Naturalmente, a intensidade do feixe transmitido  $I_t$  é menor do que a do feixe incidente  $I_0$ , já que ela decai à medida que ocorre a absorção dentro do porta-amostras. Se considerarmos o feixe incidente como sendo formado por um fluxo de fótons que se comportam como partículas esféricas de raio  $r$ , a absorção pode ser tratada como uma colisão perfeitamente inelástica (BORISSEVITCH; GONÇALVES; SCHABERLE, 2016). Desse modo, a seção transversal na qual pode ocorrer a colisão das nanopartículas de NiO com os fótons é denominada seção de choque, designada por  $\sigma$ .

A região delimitada pelas linhas pontilhadas na Fig. 6 determina uma camada de espessura infinitesimal  $dx$  que contém  $n$  nanopartículas de NiO, de modo que a área total ocupada por elas é  $n\sigma$ . A intensidade da radiação que incide nessa camada é designada por  $I$ , a qual é menor do que a intensidade inicial  $I_0$  por conta da fração absorvida pelas nanopartículas que se encontram em camadas anteriores. Por conseguinte, a área livre  $S_l$  em que o fluxo de fótons pode atravessar essa camada sem ser absorvida é dada pela Eq. (4):

$$S_l = S_0 - n\sigma \quad (4)$$

Que é a subtração da área transversal  $S_0$  da camada pela área ocupada pela amostra,  $n\sigma$ . Analogamente, a intensidade da radiação que atravessa essa camada infinitesimal, denotada por  $I'$  na Fig. 6, é diretamente proporcional à razão entre a área livre  $S_l$  e a área transversal  $S_0$ , o que nos possibilita escrever a Eq. (5):

$$I' = I \left( \frac{S_0 - n\sigma}{S_0} \right) = I - I \frac{n\sigma}{S_0} \quad (5)$$

Logo, a variação da intensidade da radiação em virtude da absorção ocorrida na parte interna da camada é dada por  $I' - I$ :

$$dI = I' - I = I - I \frac{n\sigma}{S_0} - I$$

$$dI = -I \frac{n\sigma}{S_0} \quad (6)$$

Podemos dividir a Eq. (6) por  $I$  e reescrevê-la da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} \frac{dI}{I} &= -\frac{n\sigma}{S_0} dx \\ \frac{dI}{I} &= -\frac{n\sigma}{dV} dx \end{aligned} \quad (7)$$

Onde  $dV = S_0 dx$  é o volume da camada absorvedora. Definindo a razão  $n/dV \equiv N$  como sendo a concentração de nanopartículas por unidade de volume, a Eq. (7) toma a forma da Eq. (8):

$$\frac{dI}{I} = -\sigma N dx \quad (8)$$

A qual pode ser integrada em ambos os lados:

$$\begin{aligned} \int_{I_0}^{I_t} \frac{dI}{I} &= -\sigma N \int_0^L dx \\ \ln\left(\frac{I_t}{I_0}\right) &= -\sigma NL \end{aligned} \quad (9)$$

Em que consideramos os limites de integração do lado esquerdo da equação como sendo  $I_0$  e  $I_t$ , que são as intensidades inicial e transmitida, de acordo com a ordem indicada. Já no lado direito, a integral foi feita de 0 a  $L$ , com a finalidade de somarmos as contribuições de um número infinito de camadas infinitesimais de espessura  $dx$  até obtermos a espessura  $L$  da cubeta, que caracteriza o caminho óptico.

Exponenciando a Eq. (9), vem a Eq. (10):

$$\boxed{I_t = I_0 e^{-\sigma NL}} \quad (10)$$

Que é a lei de Lambert-Beer. Ela quantifica a variação da intensidade da radiação transmitida em função do caminho óptico  $L$ , da concentração por unidade de volume  $N$  da amostra e da seção de choque  $\sigma$  das nanopartículas, sendo aplicável a quaisquer substâncias absorvedoras de luz (HUANG *et al.*, 2021). Podemos generalizá-la para o caso em que existem  $n$  partículas absorvedoras distintas com diferentes concentrações e seções de choque:

$$I_t = I_0 e^{-\left(\sum_{i=1}^n \sigma_i N_i\right)L} \quad (11)$$

A Eq. (11) é amplamente usada em estudos de óptica. No entanto, como salientam Borissevitch, Gonçalves e Schaberle (2016), a forma equivalente mais utilizada da lei de Lambert-Beer no ramo da espectroscopia óptica é a exibida na Eq. (12):

$$\boxed{I_t = I_0 10^{-A}; A = \varepsilon CL} \quad (12)$$

Onde  $A$  é a absorbância da amostra,  $\varepsilon$  é o seu coeficiente de absorção molar,  $C$  é a sua concentração molar e  $L$  é o caminho óptico (MÄNTELE; DENIZ, 2017). Aplicando o logaritmo de base dez na Eq. (12), ela ainda pode ser reescrita na forma da Eq. (13):

$$A = -\log(I_t/I_0) = -\log(T) \quad (13)$$

Em que a razão  $I_t/I_0$  é definida como a transmitância  $T$  da amostra.

O coeficiente de absorção molar  $\varepsilon$  tem a mesma natureza da seção de choque  $\sigma$ , e ele caracteriza a probabilidade de absorção de radiação de uma amostra em função do comprimento de onda. Sendo assim, ele representa uma característica inerente à partícula estudada, estando associado ao seu espectro de absorção. Experimentalmente, esse coeficiente pode ser determinado através de medidas de absorção em função da concentração da amostra, tomando-se o cuidado de evitar concentrações elevadas em consequência da formação de agregados: nesse domínio, a linearidade da relação  $A = \varepsilon CL$  da Eq. (12) deixa de ser válida.

Respeitada a linearidade, um gráfico da absorvância  $A$  em função da concentração  $C$  tem como coeficiente angular o produto  $\varepsilon L$ . Como, por definição, o coeficiente angular representa a tangente do ângulo formado entre a reta que liga os pontos do gráfico e o eixo horizontal, encontramos a relação demonstrada pela Eq. (14):

$$\tan(\theta) = \varepsilon L$$

$$\boxed{\varepsilon = \frac{\tan(\theta)}{L}} \quad (14)$$

A qual constitui um resultado importante para a análise espectroscópica de sistemas.

## 2.4 Sedimentação das nanopartículas em um fluido

Quando as nanopartículas de NiO são inseridas em um fluido, como por exemplo em meio aquoso, elas ficam sujeitas à ação de três forças distintas: a força peso, a força de resistência ou arrasto do fluido e o empuxo. Claramente, estamos desprezando os efeitos de repulsão que podem surgir em razão das suas propriedades antiferromagnéticas para facilitar a análise. Tendo isso em mente, o caso tratado corresponde a uma situação que envolve baixas velocidades, de modo que a função que descreve a força de arrasto do fluido pode ser representada aproximadamente pela Eq. (15):

$$\vec{F}_r = a\vec{v} + b\vec{v}^2 \quad (15)$$

Onde  $\vec{F}_r$  é a força de resistência do meio,  $\vec{v}$  é a velocidade das nanopartículas e  $a$  e  $b$  são coeficientes que dependem da sua geometria e do fluido pelo qual elas passam (MACHADO, 2000). Os produtos  $a\vec{v}$  e  $b\vec{v}^2$  representam os termos linear e quadrático, respectivamente; o primeiro tem origem no arrasto viscoso do meio, e o segundo está associado à massa do fluido que é acelerada devido à colisão com o objeto em movimento (TAYLOR, 2013). Se assumirmos que o pó nanoestruturado possui simetria esférica, os coeficientes  $a$  e  $b$  são determinados por

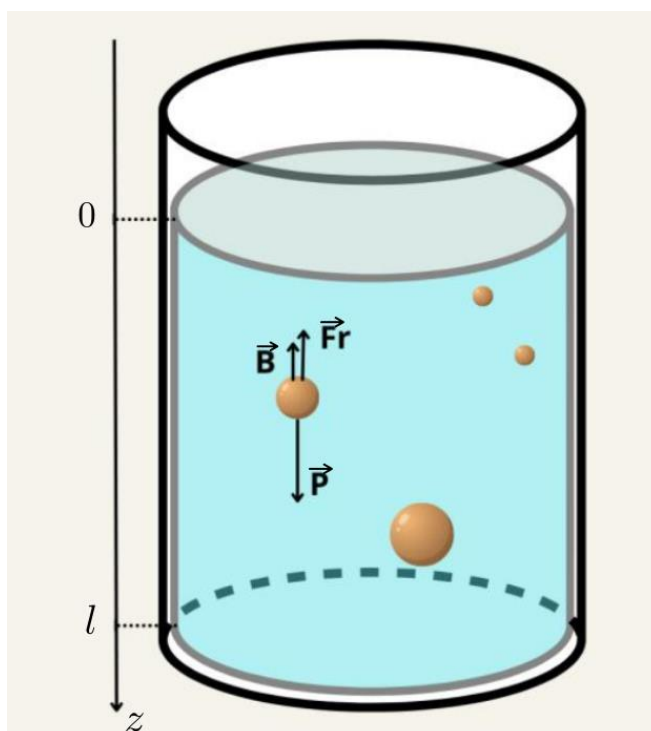
$$a = \gamma D; b = \xi D^2 \quad (16)$$

Em que  $D$  é o diâmetro do pó nanoestruturado e  $\gamma$  e  $\xi$  são coeficientes que dependem da natureza do meio. Como o diâmetro será  $\sim 10^{-9}$  m, é fácil ver que  $b$  torna-se desprezível na Eq. (16) por depender do quadrado de  $D$ . Logo, podemos levar em consideração somente o termo linear da Eq. (15) em nosso estudo. Dessa forma, a dinâmica do movimento de sedimentação das nanopartículas é descrita pela Eq. (17), que é a segunda lei de Newton:

$$\vec{P} - \vec{F}_r - \vec{B} = m\ddot{\vec{z}} \quad (17)$$

Onde  $\vec{P}$  é a força peso,  $\vec{F}_r$  é a força de arrasto,  $\vec{B}$  é o empuxo,  $m$  é a massa das nanopartículas inseridas no fluido e  $\ddot{\vec{z}}$  é a sua aceleração. Orientamos o sentido positivo do eixo  $z$  para baixo, de modo que  $\vec{F}_r$  e  $\vec{B}$  apontam para cima e tornam-se negativos no sistema de referência adotado, conforme demonstra a Fig. 7:

Figura 7 – Representação esquemática das forças atuantes durante a sedimentação das nanopartículas de NiO em um fluido.



Fonte: adaptada de Sampaio, Barbosa e Silva (2024).

Além disso, como se trata de um movimento vertical com arrasto linear, a Eq. (17) é unidimensional e podemos trabalhar somente com o módulo das grandezas que a compõem. Sendo assim, ela assume a forma da Eq. (18):

$$mg - a\dot{z} - \rho Vg = m\ddot{z} \quad (18)$$

Em que  $g$  é a aceleração da gravidade,  $\dot{z}$  é a velocidade das nanopartículas,  $V$  é o volume do fluido deslocado por elas e  $\rho$  é a densidade desse meio. Notemos que a força peso e o empuxo são constantes, mas a força de arrasto depende linearmente da velocidade, a qual pode aumentar ou diminuir durante a decantação do pó nanoestruturado. Isso dependerá da relação entre a velocidade inicial  $\dot{z}_0$  e a velocidade terminal  $\dot{z}_t$ : se  $\dot{z}_0 < \dot{z}_t$ , a partícula é acelerada até o equilíbrio ser alcançado; se  $\dot{z}_0 > \dot{z}_t$ , a partícula é desacelerada antes de isso acontecer (THORNTON; MARION, 1995, p. 63). Nos dois casos, existe um instante em que a soma da força de arrasto com o empuxo se iguala ao peso das nanopartículas e o movimento torna-se uniforme. Quando isso ocorre, diz-se que elas atingiram a velocidade terminal  $\dot{z}_t$ , a qual pode ser obtida tomando  $\ddot{z} = 0$  na Eq. (18).

Para obtermos a solução geral da Eq. (18), devemos primeiramente notar que ela se configura como uma EDO de 2ª ordem linear e inhomogênea. Sendo assim, o emprego de quaisquer métodos adequados à resolução desse tipo de equação - comumente encontrados e discutidos em livros que tratam da teoria das equações diferenciais, vide (BOYCE; DIPRIMA, 2010) - nos dá a Eq. (19) como sendo a velocidade em função do tempo no movimento de sedimentação das nanopartículas em um fluido (SAMPAIO; BARBOSA; SILVA, 2024):

$$\dot{z}(t) = \dot{z}_0 e^{-\frac{\gamma D}{m}t} + \frac{(m - \rho V)g}{\gamma D} \left(1 - e^{-\frac{\gamma D}{m}t}\right) \quad (19)$$

Aqui, é interessante destacar o seguinte ponto: se tomarmos o limite em que  $t \rightarrow \infty$  na Eq. (19), recuperamos a velocidade terminal. Isso significa que, após um tempo relativamente longo de decantação, obtemos  $\dot{z}(t) = \dot{z}_t$ , o que está em conformidade com a análise precedente. Ademais, se quisermos encontrar a posição



em função do tempo das nanopartículas no movimento discutido, basta integrarmos a Eq. (19) em relação à variável  $t$  e lembrarmos que, por conveniência, consideramos que  $z(0) = 0$  em nosso sistema de referência da Fig. 7. Fazendo isso, vem

$$z(t) = \frac{1}{\gamma D} \left[ (m - \rho V)g \left( t + \frac{m}{\gamma D} e^{-\frac{\gamma D}{m}t} \right) - z_0 m e^{-\frac{\gamma D}{m}t} \right] \quad (20)$$

Sendo essa a função que descreve a posição no movimento de sedimentação das nanopartículas de NiO em um fluido de densidade  $\rho$  que exerce uma força de arrasto linear sobre elas. Todavia, há um problema com a Eq. (20): ela diverge para  $t \rightarrow \infty$ . Para resolvê-lo, devemos considerar que as nanopartículas decantam em um recipiente de profundidade  $l$ , de modo que após um tempo limite  $t_\infty$  elas atingem a coordenada  $z(t \rightarrow \infty) = l$ . Destarte, o tempo limite é dado pela Eq. (21):

$$t_\infty \approx \frac{\gamma D l}{(m - \rho V)g} \quad (21)$$

A qual resulta da imposição da condição de contorno na Eq. (20).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Produção das nanopartículas de Ni/NiO

##### 3.1.1 Síntese

A síntese dos pós nanoestruturados de Ni/NiO utilizados neste estudo foi realizada a partir do método Sol-Gel, valendo-se de nitrato de níquel  $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  como precursor molecular e de ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) como agente gelificante; com essa finalidade, fez-se uso da proporção 1:3. Como foi empregada uma massa  $m$  de  $(8,694 \pm 0,005)$  g do nitrato de níquel e sabendo-se que a sua massa molar  $M$  é de  $182,7$  g/mol, a razão  $m/M$  da massa pela massa molar desse precursor nos fornece o número de mols associado às  $(8,694 \pm 0,005)$  g manipuladas, que é de  $(0,048 \pm 0,091)$  mols. Por conseguinte, o número de mols da quantidade de ácido cítrico correspondente foi equivalente a  $1/3$  desse valor, sendo de aproximadamente  $(0,016 \pm 0,027)$  mols.

Posto que a massa molar do ácido cítrico é de  $192,1$  g/mol, o ato de multiplicar esse valor pelos  $(0,016 \pm 0,027)$  mols correspondentes nos fornece a massa que foi usada para o agente gelificante, que foi de  $(3,074 \pm 5,187)$  g. Ao se combinar essa quantidade de ácido cítrico com as  $(8,694 \pm 0,005)$  g de nitrato de níquel, adicionou-se ao meio reativo  $(50,0 \pm 2,5)$  mL de uma mistura de água destilada com etilenoglicol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ), o qual funcionou como agente polimerizante; essa solução foi agitada com o auxílio de um agitador magnético até a completa dissolução das partículas sólidas no fluido, de acordo com o exemplificado na Fig. 8:

Figura 8 – Solução de 8,7 g de nitrato de níquel, 3,0 g de ácido cítrico e 50,0 mL de água destilada misturada com etilenoglicol colocada no agitador magnético. A sua temperatura, medida por meio do termômetro amarelo, alcançou os 60,0 °C.



Fonte: elaborada pelo autor.

Feito isso, a solução foi inserida em uma cuba, a qual foi colocada em um forno ligado à 200 °C durante uma noite inteira. Isso possibilitou a obtenção do xerogel, que foi posteriormente separado em duas porções: ambas foram submetidas a um tratamento térmico de 1h de duração, uma delas estando à 400 °C e a outra à 600 °C. Dessa forma, pôde-se obter duas amostras de pó nanoestruturado de Ni/NiO com tamanho de grão distinto em razão das diferentes temperaturas do processo de síntese, conforme demonstra a Fig. 9:

Figura 9 – Amostras obtidas via método Sol-Gel do pó nanoestruturado de Ni/NiO.



Fonte: elaborada pelo autor.

### 3.2 Espectroscopia UV-Vis

Tendo a finalidade de entender como a concentração das nanopartículas de NiO influencia o processo de absorção de radiação, foram feitas medidas da transmissividade em função da concentração das amostras quando submetidas à radiação na faixa UV-Vis com o auxílio de um espectrofotômetro da Kasuaki. Para isto, pesou-se na balança de precisão uma porção inicial de  $(121,7 \pm 2,0)$  mg de NiO  $400\text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ , a qual foi posteriormente inserida em um béquer contendo  $(50,0 \pm 2,5)$  mL de etilenoglicol. Esse béquer foi colocado em banho-maria no interior de um recipiente contendo água sobre uma chapa aquecedora, com o propósito de diminuir o efeito das propriedades antiferromagnéticas do NiO e impedir que o pó nanoestruturado formasse aglomerados.

No entanto, como não sabíamos, a princípio, a concentração de NiO dentro dos  $(50,0 \pm 2,5)$  mL iniciais - já que este não é solúvel em etilenoglicol - retirou-se do béquer  $(10,0 \pm 2,5)$  mL deste último com a intenção de se medir a massa de NiO presente nessa fração. Esses  $(10,0 \pm 2,5)$  mL foram diluídos em uma mistura de álcool

e água – que libera calor por intermédio da dissolução exotérmica –, o que gerou correntes de convecção no interior das interfaces dos fluidos e mitigou ainda mais as propriedades antiferromagnéticas das nanopartículas. Após isso, colocou-se essa amostra no forno à 175 °C, de modo que a água e o álcool na mistura evaporaram e ficamos somente com as nanopartículas de NiO e o etilenoglicol, que é mais denso do que os outros dois líquidos.

Ao restar somente NiO após a evaporação do etilenoglicol, pôde-se medir a massa que estava contida na amostra de  $(10,0 \pm 2,5)$  mL retirada da inicial:  $(95,1 \pm 2,0)$  mg. Então, a massa do pó nanoestruturado contida nos  $(40,0 \pm 2,5)$  mL restantes era de  $(26,6 \pm 6,0)$  mg, o que resulta da subtração da massa presente nos  $(50,0 \pm 2,5)$  mL iniciais pela massa retirada nos  $(10,0 \pm 2,5)$  mL. Isso possibilitou a obtenção da concentração inicial  $C_0$ , medida em mg/mL e convertida em g/mol mais adiante.

Dando prosseguimento, colocou-se três amostras em cubetas distintas no espectrofotômetro: uma contendo somente etilenoglicol, outra com NiO à concentração  $C_0$  e uma terceira com NiO a uma concentração  $C_1 = C_0/2$ . Feito isso, selecionou-se a função “GO TO  $\lambda$ ”, que permitiu a escolha dos comprimentos de onda de  $(350 \pm 0,5)$  nm e  $(400,0 \pm 0,5)$  nm, e apertou-se os botões “ENTER/START” e “ZERO”, os quais fizeram o aparelho definir a transmissão de 100% como sendo a da amostra de referência, que continha apenas etilenoglicol. Com base nela, pôde-se identificar o quanto a transmissão de radiação era afetada pela presença das nanopartículas. O mesmo procedimento foi seguido para as concentrações  $C_2 = C_0/4$ ,  $C_3 = C_0/8$ ,  $C_4 = C_0/16$  e  $C_5 = C_0/32$ , registrando-se os valores encontrados. A Fig. 10 exhibe o equipamento utilizado:

Figura 10 – Espectrofotômetro configurado para  $\lambda = 350,0$  nm contendo três amostras no seu interior e exibindo em seu visor a transmissividade de uma delas como sendo de 98,8%.



Fonte: elaborada pelo autor.

O mesmo experimento foi realizado com uma porção de  $(130,9 \pm 2,0)$  mg da amostra de NiO  $600\text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$  inserida em um béquer contendo  $(60,0 \pm 2,5)$  mL de etilenoglicol. Logo, retirou-se  $(10,0 \pm 2,5)$  mL da quantidade inicial e mediu-se a massa presente nessa porção, que foi de  $(117,0 \pm 2,0)$  mg; desse modo, a massa contida nos  $(50,0 \pm 2,5)$  mL restantes era de  $(13,9 \pm 6,0)$  mg, viabilizando a descoberta da concentração inicial  $C_0$  em mg/mL. As medidas foram efetuadas para cinco concentrações diferentes, todas respeitando a relação  $C_\Gamma = 1/2^\Gamma$ , onde  $\Gamma = 0, 1, 2, 3, 4$ .

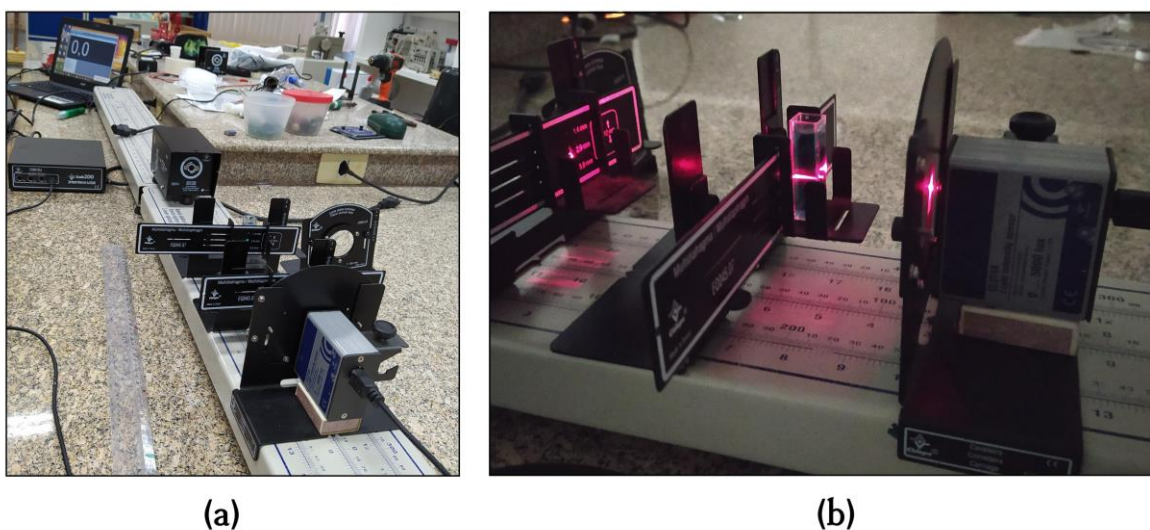
### 3.3 Ensaios fotocatalíticos

Com a intenção de se calcular a probabilidade de que as nanopartículas absorvam determinada quantidade de radiação e verificar a degradação fotocatalítica do azul de metileno, montou-se um sistema para detectar a absorção de luz por parte das amostras produzidas. Para isso, foi feito uso do banco óptico linear e do “sensor

intensidade luminosa 0 a 5000 lux”, ambos da Cidepe, em conjunto com uma fonte de luz monocromática e de um colimador horizontal e outro circular como referências.

A montagem desse sistema foi realizada situando a fonte de luz monocromática na posição  $(0,0 \pm 0,5)$  cm do banco óptico, o colimador horizontal à  $(24,0 \pm 0,5)$  cm da origem, o circular à  $(36,0 \pm 0,5)$  cm e o sensor à  $(45,0 \pm 0,5)$  cm, este último estando atrás de uma janela translúcida e conectado a um notebook. As cubetas contendo as amostras estudadas foram colocadas em um suporte acoplado na parte posterior do colimador de fendas horizontais, de tal forma que o raio primário refletido em suas superfícies retornasse sobre a normal da interface, ou seja, na mesma direção do raio incidente, elevando a intensidade da luz. Tal configuração pode ser visualizada na Fig. 11:

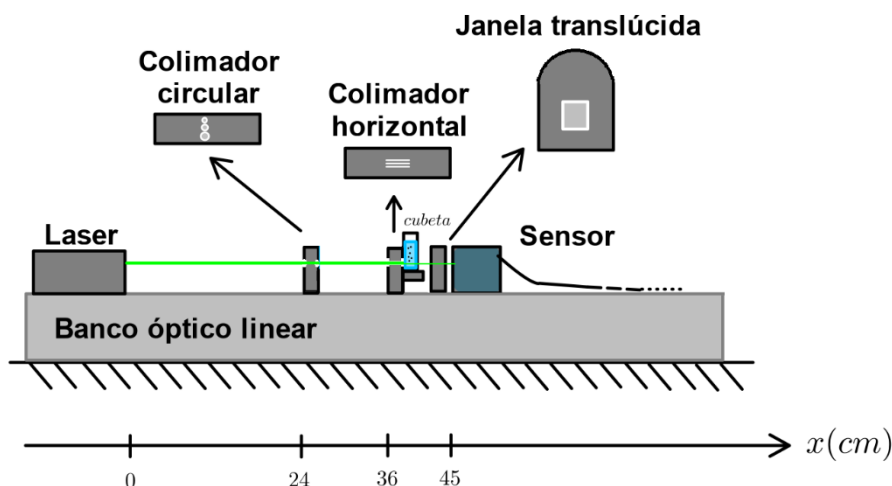
Figura 11 – a) configuração do sistema; b) luz monocromática passando pelos colimadores, atingindo a cubeta com uma amostra e chegando ao sensor.



Fonte: elaborada pelo autor.

Após o teste da montagem do sistema, tendo em vista uma maior intensidade da radiação incidente, a luz monocromática exibida na Fig. 11 foi substituída por um laser verde que foi fixado em um suporte com o auxílio de fita isolante, a qual o pressionou de forma suficiente a mantê-lo ligado até ser necessária a substituição de suas pilhas. Uma representação esquemática do sistema da Fig. 11 encontra-se na Fig. 12:

Figura 12 – Representação esquemática do sistema de detecção de absorção de luz. As distâncias estão na escala 1:6 e o fio do sensor conecta-se a um notebook não representado na ilustração.

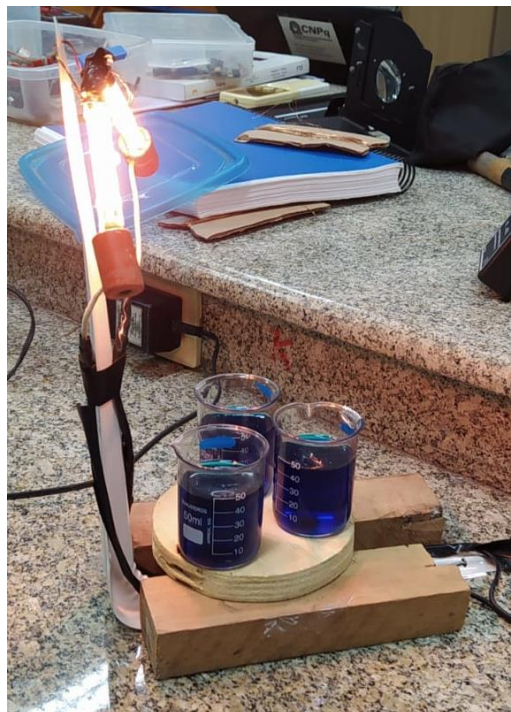


Fonte: elaborada pelo autor.

Além do sistema de detecção de absorção de luz, também foi montado um reator no qual as amostras contendo azul de metileno e NiO puderam ser inseridas e submetidas à radiação de maneira controlada, de modo a se verificar a degradação fotocatalítica desse corante. O reator era formado por uma lâmpada halógena da *G-light*, com potência de 115 W e tensão operacional de 220 V, e um balde preto revestido com alumínio na parte interna, o qual tinha a função de amplificar a refletividade da radiação emitida pela lâmpada no interior do sistema. A Fig. 13 exhibe a parte de dentro do reator, que era coberta pelo balde:



Figura 13 – Parte interna do reator, contendo a lâmpada halógena e três béqueres com amostras posicionadas acima de um suporte de madeira. Este sistema era coberto pelo balde e localizado sobre um agitador magnético.



Fonte: elaborada pelo autor.

Para a preparação das amostras, utilizamos inicialmente uma mistura de  $(200,0 \text{ mL} \pm 2,5)$  de água com  $(200,0 \pm 2,5)$  mL de álcool etílico 70% ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ), da qual retirou-se  $(150,0 \pm 2,5)$  mL para preencher três béqueres com  $(50,0 \pm 2,5)$  mL cada. Posteriormente, acrescentou-se  $(2,0 \pm 2,5)$  mL de azul de metileno a 2% em cada béquer com o auxílio de uma seringa. Feito isso, foram colocadas  $(18,0 \pm 2,0)$  mg de NiO 400 °C/1h em um dos béqueres e  $(19,0 \pm 2,0)$  mg de NiO 600 °C/1h no outro, enquanto o terceiro foi deixado somente com a mistura de água, álcool etílico 70% e azul de metileno a 2%, servindo como amostra pura em razão da ausência de nanopartículas.

Realizado o preparo das amostras, deixou-se elas no interior do reator por diferentes intervalos de tempo: 1 min, 2 min, 4 min, 8 min, 16 min e 24 min. Após cada instante de tempo, elas eram retiradas do dispositivo e vertidas em cubetas, as quais eram posicionadas no sistema da Fig. 11. Dessa forma, fizemos as medidas de transmitância para os três béqueres e registramos as medidas sem referência, com amostra pura, com NiO 400 °C/1h e com NiO 600 °C/1h. O mesmo procedimento foi

repetido usando-se uma mistura inicial de água e álcool etílico a 70% com proporção 1:2, em contraste com a proporção 1:1 inicial, e acrescentando-se 10 mg de NiO à quantidade preexistente, de modo a elevar sua concentração.

Por fim, acrescentou-se mais  $(50,0 \pm 2,5)$  mL de água e  $(50,0 \pm 2,5)$  mL de etilenoglicol à mistura inicial de água e álcool etílico 70%, deixando-se somente  $(20 \pm 2,5)$  mL em cada um dos três béqueres colocados no reator. As mesmas medidas foram refeitas para essa configuração, exceto pelo fato de que o tempo que as amostras passaram no reator foi alterado para os seguintes intervalos: 0 min, 10 min, 20 min, 30 min e 40 min.

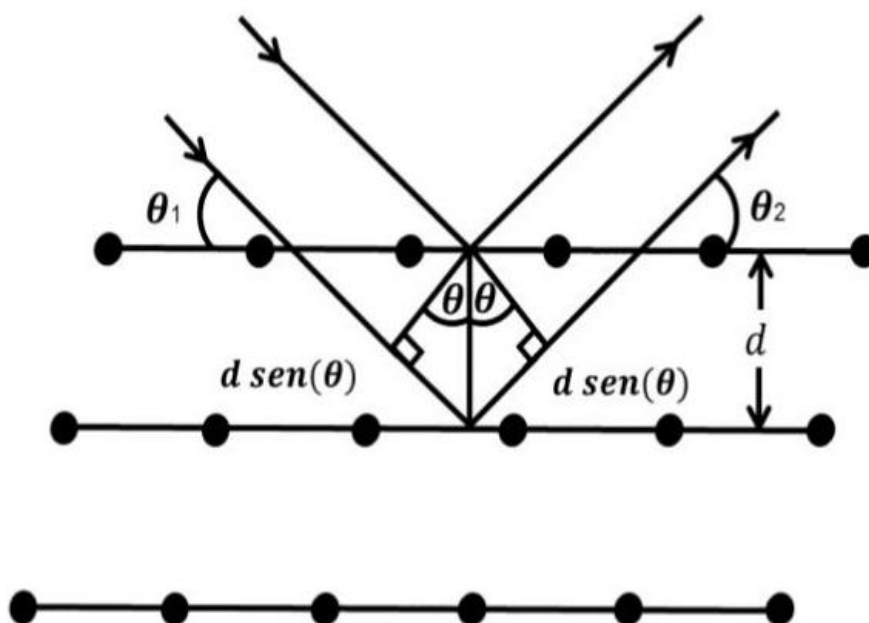
### 3.4 Difratomia de Raios X (DRX)

Com o intuito de realizar a caracterização microestrutural do pó nanoestruturado de NiO, submeteu-se as amostras à difratometria de raios X, onde se utilizou um tubo de raios X operando a uma diferença de potencial de 40 kV com uma corrente de emissão de 40 mA. Essa técnica, que possibilita identificar as fases cristalinas e, conseqüentemente, a organização periódica dos átomos que compõem as nanopartículas, consiste na observação de picos de interferência construtiva da radiação difratada pela rede cristalina.

A razão de ela ser útil para esse objetivo reside no fato de que as distâncias interatômicas nos sólidos são da ordem de  $10^{-10}$  m, de modo que a difração de ondas eletromagnéticas nessas estruturas requer um comprimento de onda da mesma ordem de grandeza. Um fóton associado a essa radiação deve possuir energia  $E = hv = hc/\lambda$ ; usando  $h = 4,13 \times 10^{-15}$  eV.s,  $c = 3,0 \times 10^8$  m/s (YOUNG; FREEDMAN, 2016) e  $\lambda = 10^{-10}$  m nessa expressão, encontramos  $E = 12,3$  keV, valor que está na ordem de grandeza característica dos raios X (ASHCROFT; MERMIN, 1976).

Para compreender como se dá a difração de raios X através dos sólidos, o físico australiano W. L. Bragg propôs uma explicação simples equivalente às já consagradas condições de Laue, em que as ondas incidentes são refletidas de forma especular por planos paralelos de átomos da estrutura cristalina (KITTEL, 2013; OLIVEIRA, 2017). Dessa forma, cada plano reflete somente uma pequena parcela da radiação incidente, como exibido na Fig. 13:

Figura 14 – Esquema que ilustra a incidência e a reflexão de raios X em planos paralelos de átomos de uma estrutura cristalina.



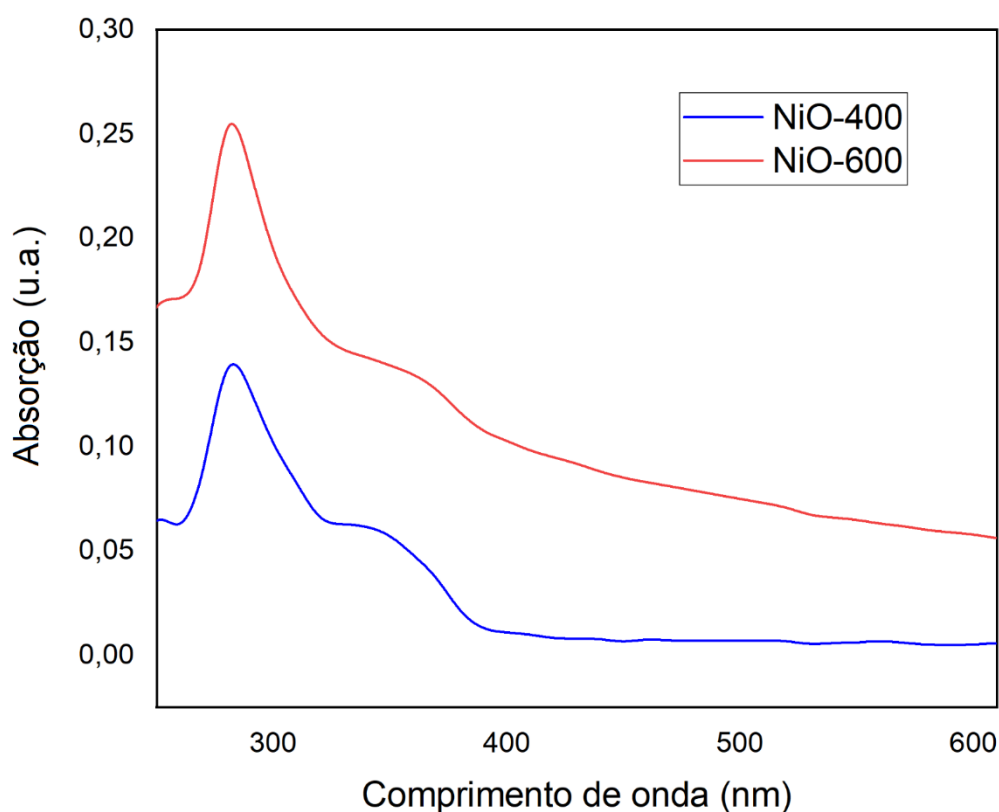
Fonte: adaptada de Ashcroft e Mermin (1976).

Onde é respeitada a condição de que o ângulo de incidência  $\theta_1$  é igual ao ângulo de reflexão  $\theta_2$ , de modo que eles podem ser designados simplesmente por  $\theta$ . Na figura acima, vemos que a diferença de percurso entre os raios refletidos por planos contíguos é  $2d \sin(\theta)$ ; a depender do ângulo  $\theta$ , as reflexões de todos os planos paralelos podem se somar em fase e formar um forte feixe difratado, ou seja, os raios interferem construtivamente e dão origem a um pico no padrão de difração. Para que isso ocorra, a diferença de caminho entre cada raio deve ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação incidente, de modo que vale a condição  $2d \sin(\theta) = k\lambda$ , onde  $k$  é um número inteiro. Tal resultado configura a lei de Bragg.

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tendo em mãos as amostras de NiO 400 °C/1h e de NiO 600 °C/1h, que foram produzidas via método Sol-Gel, executou-se a medida de espectroscopia de absorção óptica com o intuito de se realizar a caracterização eletro-óptica desses materiais. Os resultados estão exibidos no Gráfico 1:

Gráfico 1 – Espectro de absorção óptica das amostras de NiO 400 °C/1h e de NiO 600 °C/1h, representados nas cores azul e vermelho, respectivamente.



Fonte: elaborado pelo autor.

Onde as curvas nas cores vermelha e azul fazem referência à intensidade da radiação absorvida em função do comprimento de onda pelas amostras de NiO 600 °C/1h e de NiO 400 °C/1h, na devida ordem. Observando-as, é notório que o perfil delas é similar, havendo um pico principal no espectro de absorção de ambas para um comprimento de onda um pouco abaixo de  $\lambda = 300$  nm, ou seja, na região da radiação UV; por outro lado, a absorção é mínima no espectro visível ( $400 \text{ nm} \leq \lambda \leq$

600 nm). Além disso, existe uma sobreposição de picos que origina um pico secundário em ambas as curvas na região em torno de  $\lambda = 350$  nm, o qual é maior para as nanopartículas de NiO 400 °C/1h.

Esses picos estão associados à absorção de fótons com energia corresponde ao *gap* entre dois estados das amostras, o que produz uma menor intensidade da luz transmitida ao fotodetector; portanto, são resultados de efeitos quânticos. Quanto menores forem as partículas, mais nítidos esses efeitos se tornam, razão pela qual o pico secundário em torno de  $\lambda = 350$  nm é mais perceptível na curva das nanopartículas de NiO 400 °C/1h, as quais possuem um menor raio em razão da menor temperatura do seu processo de síntese. De fato, a derivada da curva azul aproxima-se sobremaneira de zero nas proximidades desse ponto, o que acentua o máximo.

Entretanto, embora o perfil das curvas seja similar e as unidades sejam arbitrárias no eixo y, nota-se que as nanopartículas de NiO 600 °C/1h absorvem mais radiação do que as de NiO 400 °C/1h em todo o espectro do Gráfico 1; de fato, a energia está associada à área abaixo da curva, a qual é maior para a vermelha. Para explicar esse efeito, podemos trabalhar com duas hipóteses: i) o diâmetro das nanopartículas de NiO 600 °C/1h é maior do que o das de NiO 400 °C/1h; ii) a concentração das nanopartículas na solução foi maior para a amostra de NiO 600 °C/1h. Tendo isso em mente, analisemos como cada caso pode influenciar o Gráfico 1.

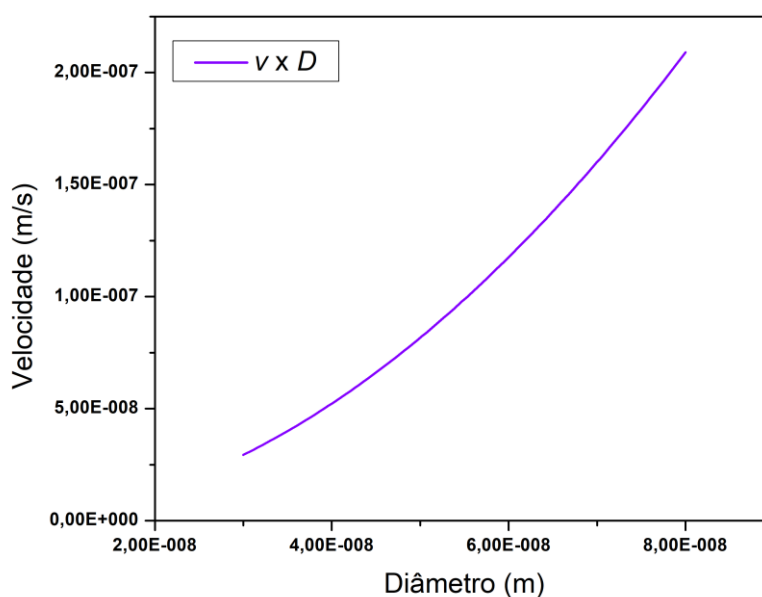
Como o diâmetro das nanopartículas de NiO 600 °C/1h é maior do que o das de NiO 400 °C/1h, por conta da temperatura mais elevada no seu processo de síntese, isso significa que elas possuem uma maior seção de choque e, por conseguinte, seria lícito supor que interagiriam com um número superior de moléculas da solução. Sendo assim, a força de arrasto sofrida por essas nanopartículas seria maior, o que implicaria que elas iriam desacelerar mais rapidamente a partir da velocidade inicial com que são inseridas no porta-amostras e atingir a velocidade terminal mais cedo do que as nanopartículas de NiO 400 °C/1h. Consequentemente, essa velocidade terminal seria menor para o pó nanoestruturado de NiO 600 °C/1h, de modo que ele passaria mais tempo sedimentando e absorveria maior quantidade de radiação.

Dado que o Gráfico 1 mede a absorção das partículas que estão em suspensão, e não das que já se depositaram no fundo do recipiente - já que elas não

contribuem para esse resultado - isso poderia explicar o comportamento visualizado. Para testar essa hipótese, podemos fazer uso do modelo teórico de sedimentação desenvolvido na Seção 2.4 e verificar como a Eq. (19) se comporta quando simulamos sua curva ao plotarmos a velocidade  $\dot{z}(t)$  das nanopartículas em função do seu diâmetro  $D$ , ou seja,  $\dot{z}(D)$ .

Com essa finalidade, expressamos o volume  $V$  do grão, que é igual ao volume deslocado da solução por conta de ele estar submerso, como sendo  $(4/3)\pi(D/2)^3$  e definimos as seguintes constantes: aceleração padrão da gravidade,  $g = 9,81 \text{ m/s}^2$  (THE NIST REFERENCE ON CONSTANTS, UNITS AND UNCERTAINTY, 2022); coeficiente de arrasto dinâmico da água a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\gamma = 8,903 \times 10^{-4} \text{ N}\cdot\text{s/m}^2 \equiv 8,903 \times 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$  (KESTIN; SOKOLOV; WAKEHAM, 1978); densidade da água,  $\rho = 10^3 \text{ kg/m}^3$  (YOUNG; FREEDMAN, 2016), e atribuímos valores a três parâmetros variáveis: tempo de sedimentação,  $t$  (s); velocidade inicial das nanopartículas,  $\dot{z}_0$  (m/s); massa da nanopartícula,  $m = \rho_{on} \cdot V$  (kg), onde  $\rho_{on} = 6,7 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  é a densidade do óxido de níquel (INTERNATIONAL CHEMICAL SAFETY CARDS, 2017). O resultado dessa simulação pode ser observado no Gráfico 2:

Gráfico 2 – Simulação da curva da velocidade das nanopartículas  $\dot{z}$  em função do diâmetro  $D$  para uma velocidade inicial  $\dot{z}_0 = 1 \text{ mm/s}$  e um tempo de sedimentação  $t = 300 \text{ s}$ .



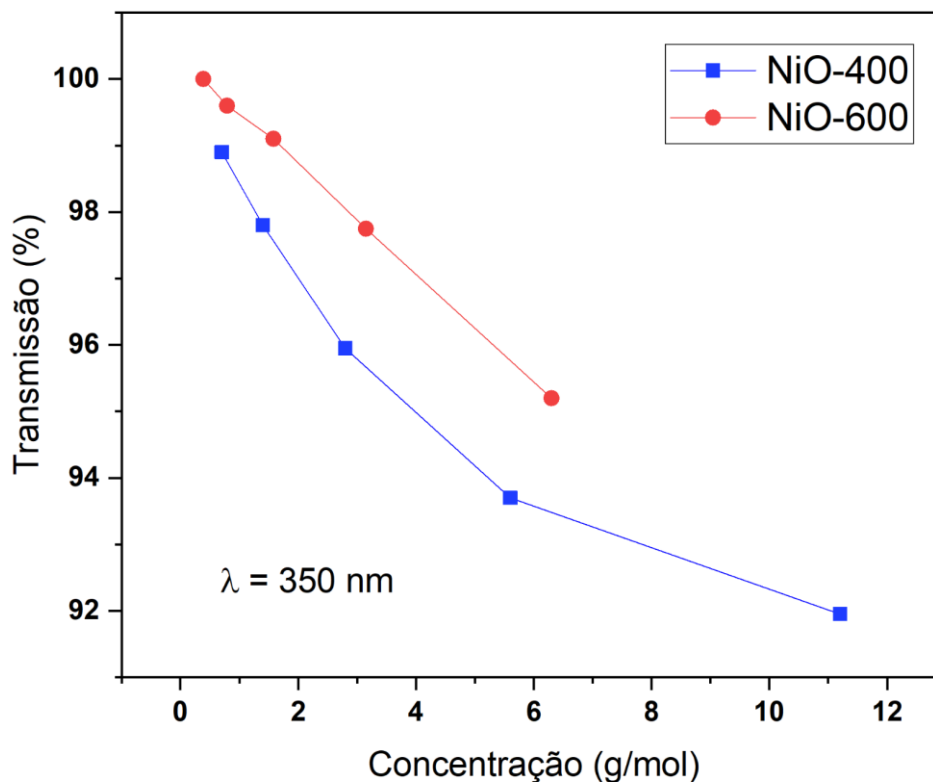
Fonte: Sampaio, Barbosa e Silva (2024).

Onde, no eixo das abscissas, colocamos o diâmetro variando de  $x_{min} = 30$  nm a  $x_{max} = 80$  nm. Se tomarmos  $t = 0$  s, o gráfico nos exhibe uma função constante em  $\dot{z}_0 = 1$  mm/s, que é a velocidade inicial das nanopartículas; em  $t = 1$  s, a curva já adquire a forma do Gráfico 2, a qual se mantém estável para tempos posteriores, como é o caso de  $t = 300$  s  $\equiv$  5 min. Ademais, a velocidade inicial não influencia esse resultado: valores elevados ou muito baixos de  $\dot{z}_0$  produzem a mesma configuração. Para explicarmos esse comportamento, notemos que  $\dot{z}_0$  está multiplicado pelo fator  $e^{-\frac{\gamma D}{m}t}$  na Eq. (19), em que  $\gamma D/m \sim 10^8$  s<sup>-1</sup>; dessa forma, esse termo tende a zero muito rapidamente. Para grandes valores de tempo, a velocidade das nanopartículas aproxima-se da velocidade terminal, de modo que a Eq. (19) fornece  $\dot{z}(D) \approx \dot{z}_t$ , onde  $\dot{z}_t$  é dado por  $\lim_{t \rightarrow \infty} \dot{z}(t)$  na Eq. (19).

Sendo assim, o que o Gráfico 2 nos diz é que, quanto maior for o diâmetro das nanopartículas, mais elevada será a velocidade terminal atingida por elas, o que vai de contramão a nossa hipótese inicial. No entanto, uma análise mais criteriosa revela o porquê desse comportamento: enquanto a força de arrasto é diretamente proporcional ao diâmetro  $D$ , a força peso  $m \cdot g = \rho_{on} \cdot V \cdot g$  e o empuxo  $B = \rho \cdot V \cdot g$  são diretamente proporcionais a  $D^3$ . Então, na condição em que  $\dot{z}(D) \approx \dot{z}_t$ , obtemos  $\dot{z}(D) \approx \frac{(\rho_{on} - \rho) \cdot \pi g}{6\gamma} \cdot D^2$ , o que mostra que a velocidade terminal depende do quadrado do diâmetro. Como a densidade  $\rho_{on}$  do óxido de níquel é maior do que a da água,  $\rho$ , essa função é crescente, em conformidade com o Gráfico 2. Logo, o modelo sugere que a amostra de NiO 400 °C/1h demora mais para se depositar no fundo do recipiente e absorve mais radiação.

Agora, como não tínhamos acesso direto à concentração das amostras durante as medidas que levaram ao Gráfico 1, vamos analisar a nossa segunda suposição: a de que elas estavam em concentrações diferentes. Com esse intuito, realizamos um ensaio da transmissão das nanopartículas em função da concentração, de acordo com o descrito na Seção 3.2, cujo resultado pode ser visualizado no Gráfico 3:

Gráfico 3 – Transmissão em função da concentração. As curvas vermelha e azul representam as amostras de NiO 600 °C/1h e de NiO 400 °C/1h.



Fonte: elaborado pelo autor.

Em que o comprimento de onda da radiação utilizada no espectrofotômetro,  $\lambda = 350 \text{ nm}$ , está associado justamente à região do pico secundário das curvas do Gráfico 1, região na qual elas se comportam de forma mais diferente. O Gráfico 3 parece mostrar que, mesmo em concentrações parecidas, a amostra de NiO 600 °C/1h absorve menos radiação, já que sua transmissão assume valores mais altos; aparentemente, isso conflita com o que é exibido pelo Gráfico 1, indicando que ela deve estar em maior concentração nele. Contudo, existe uma diferença fundamental na forma como esses gráficos foram elaborados: enquanto o Gráfico 1 expõe, no eixo das ordenadas, valores absolutos de absorção com relação ao que foi medido no aparelho, a transmissão no Gráfico 3 está normalizada em porcentagem.

Isso significa que o Gráfico 3 poderia indicar que a amostra de NiO 400 °C absorve mais radiação *relativamente* a  $\lambda = 350 \text{ nm}$ . Para verificar essa ideia,



podemos calcular, no Gráfico 1, a razão entre as absorções das amostras no pico secundário - em  $\lambda = 350 \text{ nm}$  - e no pico principal, o que normaliza a curva de absorção  $A$ . A absorção da amostra de NiO 600 °C/1h em  $\lambda = 350 \text{ nm}$  é de aproximadamente 0,15 u.a., enquanto no pico principal é de 0,26 u.a.; isso nos dá  $A(\%) \approx 0,15/0,26 \approx 0,58$ . Para a amostra de NiO 400 °C/1h,  $A \approx 0,06$  u.a. para o pico secundário e cerca de 0,14 u.a. para o pico principal, de modo que  $A(\%) \approx 0,06/0,14 \approx 0,43$ . Como descrito na Seção 2.3, o uso de um composto de referência, que foi o etilenoglicol, permite desprezar as intensidades das radiações eventualmente refletidas e espalhadas pelas amostras, de modo que vale a Eq. (3). Então,  $T(\%) = 1 - A(\%)$ , e as nanopartículas de NiO 400 °C transmitem *mais* relativamente a  $\lambda = 350 \text{ nm}$ , o que também conflita com o Gráfico 3.

Outra alternativa seria supor que existe um ponto em que as retas do ajuste linear do Gráfico 3 se cruzam, de modo que, para concentrações menores do que a dessa coordenada, a proporção de absorção e transmissão entre as amostras se inverte; isso justificaria a discrepância entre os gráficos, pois as medidas de ambos poderiam ter sido realizadas em concentrações tais que essas proporções estariam invertidas. Entretanto, a regressão linear mostra que o ponto de inversão da transmissão das amostras ocorre para uma concentração negativa, o que não possui significado físico. Além disso, é possível notar que a curva da amostra de NiO 400 °C/1h foge da linearidade mais rapidamente do que a de NiO 600 °C/1h, de modo que o seu comportamento deixa de ser descrito pela lei de Lambert-Beer, Eq. (12), nas concentrações mais elevadas, o que pode inviabilizar essa análise.

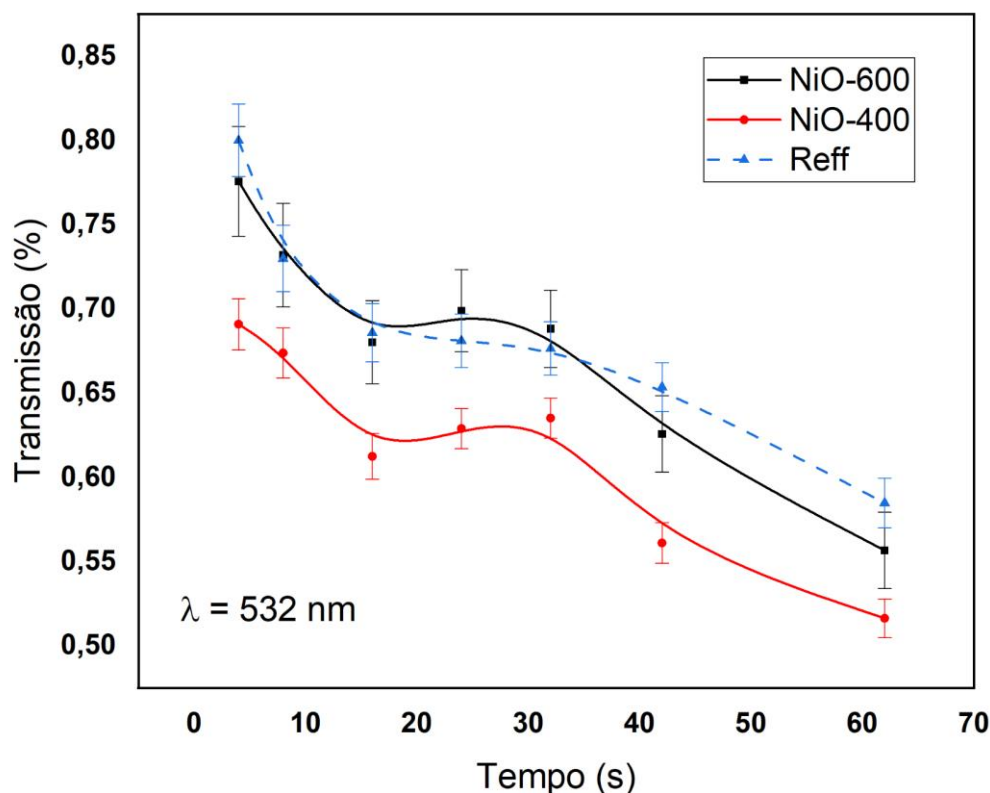
Não obstante, é evidente que o coeficiente de absorção molar  $\varepsilon$  é maior para a amostra de NiO 400 °C/1h, o que contrasta com o esperado pelo Gráfico 1. Essa incoerência, na realidade, reside em algo bem mais sutil. As medidas dos Gráficos 1 e 3 foram feitas em concentrações muito diferentes: enquanto no primeiro as amostras foram agitadas na solução coloidal em concentrações fixas muito baixas, no segundo elas foram postas no béquer contendo etilenoglicol, esperando-se uma certa quantidade se depositar para que fosse possível a medição da sua massa e, com base nela, estimar a concentração  $C_0$  restante, conforme descrito na Seção 3.2. Assim, somente as partículas que se depositaram mais rapidamente saíram da concentração, enquanto as outras ainda se encontravam em suspensão.

Como fizemos mais quatro medidas de acordo com a expressão  $C_r = 1/2^r$ , com  $r = 1, 2, 3, 4$ , isso implica que as amostras passaram por sucessivas deposições; dessa maneira, fomos selecionando cada vez mais partículas que estavam em suspensão. Sendo assim, alteramos radicalmente a concentração dos pós em sedimentação: conforme exhibe o Gráfico 2, a diferença de tamanho entre as nanopartículas faz com que, em um mesmo intervalo de tempo, as de maior diâmetro atinjam uma maior velocidade terminal e se depositem antes das menores. Outrossim, espera-se que a amostra de NiO 400 °C/1h seja mais homogênea do que a de NiO 600 °C/1h, de modo que exista uma distribuição gaussiana em torno das partículas de menor tamanho (por exemplo, com  $D = 30$  nm).

Como consequência disso, se favorecemos a deposição das partículas de maior diâmetro, ainda devemos ter uma concentração significativa de nanopartículas de NiO 400 °C/1h em suspensão, já que a maior parte delas possui um menor tamanho ( $D = 30$  nm); por outro lado, a amostra de NiO 600 °C/1h é formada majoritariamente por partículas de diâmetro maior (por exemplo,  $D = 80$  nm), de sorte que as sucessivas deposições deixam a menor quantidade de partículas de diâmetro inferior (por exemplo,  $D = 50$  nm) sedimentando. Portanto, a maior quantidade de pó nanoestruturado de NiO 400 °C/1h em suspensão, aliada ao fato de ele demorar mais para decantar do que a suspensão do pó de NiO 600 °C/1h, explica a maior transmissão de radiação destas últimas no Gráfico 3.

Feita a análise de como as amostras absorvem radiação em função do comprimento de onda e da concentração, vamos ver como elas se comportam na fotodegradação. Para isso, as nanopartículas foram postas em suspensão em uma mistura de água, álcool e etilenoglicol adicionada de azul de metileno a 2%, sendo expostas à radiação emitida pela lâmpada halógena do reator por diferentes intervalos de tempo; posteriormente, após serem vertidas em cubetas, inseriu-se as amostras no sistema de detecção de absorção de luz da Fig. 11, de acordo com o discutido na Seção 3.3. O resultado pode ser visualizado no Gráfico 4:

Gráfico 4 – Transmissão das amostras em função do tempo de fotodegradação no interior do reator. As curvas azul, vermelha e tracejada correspondem ao NiO 600 °C/1h, ao NiO 400 °C/1h e à amostra de referência, respeitada essa ordem.



Fonte: elaborado pelo autor.

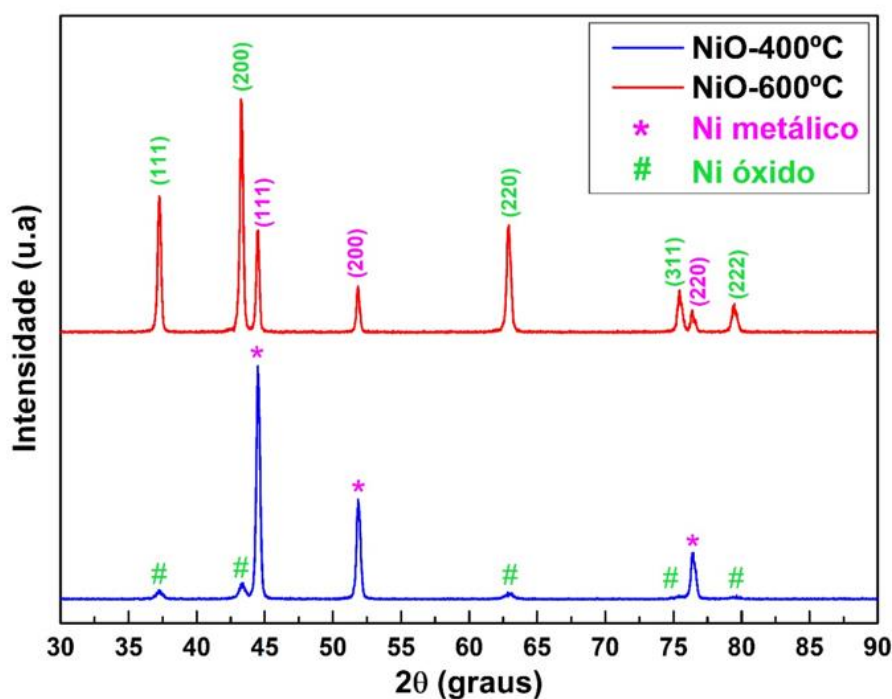
Aqui, é importante notar que o comprimento de onda destacado no Gráfico 4,  $\lambda = 532 \text{ nm}$ , não faz referência à luz que viabilizou o processo de fotodegradação das macromoléculas do corante, já que ela não é nem mesmo monocromática, e sim à luz do laser empregado no sistema de detecção de absorção de luz. A razão de termos escolhido um laser verde está ligada ao fato de que o Gráfico 1 expõe que a amostra de NiO 400 °C/1h praticamente não absorve radiação nesse comprimento de onda e que a amostra de NiO 600 °C/1h absorve muito pouco, o que não impacta na degradação fotocatalítica ocorrida no reator.

Entretanto, os resultados exibidos pelo Gráfico 4 são incoerentes com os demais exibidos neste trabalho: eles coincidem com os do Gráfico 1, que dizem que as nanopartículas de NiO 600 °C/1h absorvem mais radiação em todo o espectro, mas

conflitam com os dos Gráficos 2 e 3, que indicam que o pó nanoestruturado de maior diâmetro deve se depositar mais rapidamente e absorver menos radiação. As amostras de NiO 600°C/1h e de NiO 400°C/1h, que deveriam exibir uma eficiência fotocatalítica maior que a da amostra pura, apresentaram eficiência comparável e menor do que a desta última, nessa ordem, o que evidencia falhas no aparato desenvolvido para essa análise e/ou no processo de tomada das medições.

Por fim, com a finalidade de realizar a caracterização microestrutural dos pós de NiO 400 °C/1h e de NiO 600 °C/1h e verificar se há fase secundária de níquel metálico, hipótese reforçada pelo perfil distinto das curvas no Gráfico 3 e pela incompatibilidade do modelo teórico com o Gráfico 1, submeteu-se as amostras à difratometria de raios X, cujo resultado pode ser visualizado no Gráfico 5:

Gráfico 5 – Difratogramas de Raio X, 40 kV, 40 mA. As curvas vermelha e azul fazem referência às amostras de NiO 600 °C/1h e de NiO 400 °C/1h, enquanto o asterisco rosa e a cerquilha verde destacam planos cristalográficos do níquel metálico e do óxido de níquel, respectivamente.



Fonte: elaborado pelo autor.

O Gráfico 5 apresenta um padrão de difração de raios X que incidiram nas amostras em estudo, onde cada um dos picos de intensidade, exibidos no eixo  $y$ , representa um plano cristalino. A partir dele, é possível confirmar que ambas as amostras são compostas por uma mistura de Ni metálico com NiO. Além disso, é possível fazer uma estimativa preliminar da proporção de cada uma das fases da solução com base na intensidade relativa dos picos. Para as amostras calcinadas a 400 °C/1h, obtemos fase majoritária de níquel metálico, com a concentração da solução sólida estimada em 0,88Ni + 0,12NiO; já para as amostras calcinadas a 600 °C/1h, obtemos fase majoritária de óxido de níquel, com a concentração da solução sólida estimada em 0,30Ni + 0,70NiO.

Como a amostra de Ni/NiO 600 °C/1h é formada por 70% de NiO, isso explica a sua maior absorção em todo o espectro do Gráfico 1. Para partículas de mesmo diâmetro, as de níquel metálico atingem uma velocidade terminal mais alta por terem densidade  $\rho_n = 8,9 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  (INTERNATIONAL CHEMICAL SAFETY CARDS, 2005) superior às de óxido de níquel, de modo que elas se depositam mais rapidamente que essas últimas. Logo, se todo o níquel das duas amostras se assenta no fundo dos recipientes, ainda temos, em suspensão, por volta de 70% de NiO 600 °C/1h em uma delas e 12% de NiO 400 °C/1h na outra, o que implica em uma maior concentração de partículas absorvedoras do pó de 600 °C/1h.

Além disso, para as medidas de transmissão em função da concentração, as sucessivas deposições causaram a seleção de mais partículas de NiO 400 °C/1h em suspensão, já que 88% dessa amostra é formada por níquel, que decanta mais rapidamente, e menos partículas de NiO 600 °C/1h em sedimentação, já que somente 30% dessa amostra é formado por níquel e ela, como um todo, possui diâmetro maior que a outra, de modo que os 70% de NiO 600 °C/1h depositam-se mais rapidamente que os 12% de NiO 400 °C/1h. Isso reforça a transmissão mais elevada das nanopartículas maiores no Gráfico 2 e permite conciliar esse resultado com o restante deste trabalho.

## 5 CONCLUSÕES

Este trabalho se propôs a produzir nanopartículas de óxido de níquel e desenvolver um aparato para estudar as suas propriedades fotocatalíticas na degradação do azul de metileno, analisando o impacto da variação do tamanho de grão da sua estrutura cristalina nesse processo. Por meio do método Sol-Gel, sintetizou-se duas amostras, uma à temperatura de 400 °C e outra à de 600 °C, as quais apresentaram fases de níquel metálico verificadas através da caracterização microestrutural via difratometria de raios X. Mediante a intensidade relativa dos picos na difração de raios X, pôde-se estimar, de forma preliminar, que a amostra calcinada à 400 °C era composta de 0,88Ni + 0,12NiO e que a amostra calcinada à 600 °C era formada por 0,30Ni + 0,70NiO.

A espectroscopia de absorção óptica demonstrou que a amostra de Ni/NiO 600 °C/1h absorveu mais radiação do que a amostra de Ni/NiO 400 °C/1h em todo espectro UV-Vis, mas a análise da transmissão dos pós em função do tempo de fotodegradação do azul de metileno a 2% no reator foi inconclusiva e conduziu a dados inesperados e incoerentes com o restante do trabalho, sugerindo a ineficácia do aparato desenvolvido para o estudo da fotocatalise ou falhas no processo de tomada das medidas que originaram esse estudo; sendo assim, tornam-se necessárias novas investigações desse resultado em trabalhos futuros.

Por outro lado, o estudo da transmissão das amostras em função da concentração exibiu duas curvas de perfis distintos - sendo que a do NiO 400 °C/1h fugiu do limite de validade da lei de Lambert-Beer - o que reforçou o fato de que elas não eram compostas por uma fase pura de óxido de níquel, e mostrou que as nanopartículas de NiO 600 °C/1h absorveram menos radiação para o comprimento de onda  $\lambda = 350$  nm. Esse resultado, aparentemente incongruente com os demais, pôde ser explicado com base no modelo teórico de sedimentação desenvolvido aliado às sucessivas deposições das partículas de maior diâmetro, o que foi reforçado pela concentração obtida para as soluções sólidas com a difratometria de raios X.

## REFERÊNCIAS

AEGERTER, M. A. *et al.* **Sol-Gel Science and Technology-Proceedings of the Winter School on Glasses and Ceramics from Gels**. 1. ed. São Carlos: World Scientific, 1989.

ANANDAN, K.; RAJENDRAN, V. Morphological and size effects of NiO nanoparticles via solvothermal process and their optical properties. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 14, n. 1, p. 43-47, 2011.

ANTHONY, J. W. *et al.* **Handbook of Mineralogy**. Chantilly: Mineral Data Publishing, 2001.

AKBARI, A. *et al.* Effect of nickel oxide nanoparticles as a photocatalyst in dyes degradation and evaluation of effective parameters in their removal from aqueous environments. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 115, p. 107867, 2020.

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. 1. ed. San Diego: Harcourt, 1976.

ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 7. ed. Porto Alegre: Bookman, 2018.

BARZINJY, A. A. *et al.* Green and eco-friendly synthesis of Nickel oxide nanoparticles and its photocatalytic activity for methyl orange degradation. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 31, p. 11303-11316, 2020.

BERHE, M. G.; GEBRESLASSIE, Y. T. Biomedical Applications of Biosynthesized Nickel Oxide Nanoparticles. **International Journal of Nanomedicine**, v. 18, p. 4229-4251, 2023.

BORISSEVITCH, I. E.; GONÇALVES, P. J.; SCHABERLE, F. A. **Fundamentos da Espectroscopia de Absorção Óptica**. 1. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2016.

BOKOV, D. *et al.* Nanomaterial by sol-gel method: synthesis and application. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2021, p. 1-21, 2021.

BOYCE, W. E.; DIPRIMA, R. C. **Equações diferenciais elementares e problemas de valores de contorno**. Rio de Janeiro: LTC, 2010.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. 1. ed. San Diego: Academic Press, 1990.

CHRISTY, A. J.; SAGADEVAN, S.; NEHRU, L. C. Enhanced antibacterial and photocatalytic activities of nickel oxide nanostructures. **International Journal for Light and Electron Optics**, v. 237, p. 166731, 2021.

DIN, I. M. *et al.* Single step green synthesis of nickel and nickel oxide nanoparticles from *Hordeum vulgare* for photocatalytic degradation of methylene blue dye. **Inorganic and Nano-Metal Chemistry**, v. 50, n. 4, p. 292-297, 2020.

DIN, I. M.; RANI, A. Recent Advances in the Synthesis and Stabilization of Nickel and Nickel Oxide Nanoparticles: A Green Adeptness. **International Journal of Analytical Chemistry**, v. 2016, 2016.

DONATTI, D. A. **Estudo do Processo Sol-Gel para a obtenção de xerogéis e aerogéis monolíticos**. 2003. 107 f. Tese (Livre-docência em Laboratório de Estrutura Química) – Faculdade de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2003.

HELMENSTINE, A. Periodic Table Blocks of Elements. **Science Notes**, Myrtle Beach, 9 de out. de 2022. Disponível em: <https://sciencenotes.org/periodic-table-blocks-of-elements/>. Acesso em: 19 de dez. de 2023.

HUANG, G. *et al.* Applications of Lambert-Beer law in the preparation and performance evaluation of graphene modified asphalt. **Construction and Building Materials**, v. 273, p. 121582, 2021.

ICSC 0062 – NICKEL. **International Chemical Safety Cards**, 2005. Disponível em: <http://niosh.dnacih.com/nioshdb/ipcsneng/neng0062.htm>. Acesso em: 04 jun. 2024.

ICSC 0926 – NICKEL(II)OXIDE. **International Chemical Safety Cards**, 2017. Disponível em: [https://chemicalsafety.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p\\_version=2&p\\_card\\_id=0926](https://chemicalsafety.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_version=2&p_card_id=0926). Acesso em: 25 mai. 2024.

JAYAKUMAR, G.; IRUDAYARAJ, A. A.; RAJ, D. A. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by Nickel Oxide Nanoparticles. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 11, p. 11690-11695, 2017.

KESTIN, J.; SOKOLOV, M.; WAKEHAM, W. A. Viscosity of Liquid Water in the Range  $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$  to  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 7, n. 3, p. 941-948, 1978.

KIERCZAK, J.; PIETRANIK, A.; PEŹZIWIATR, A. Ultramafic geosystems as a natural source of Ni, Cr, and Co to the environment: A review. **Science of the Total Environment**, v. 755, p. 142620, 2021.

KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

KLEIN, L.; APARICIO, M.; JITIANU, A. **Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications**. 2. ed. Berlim: Springer Nature, 2018.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão Concisa**. 5. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2003.



MACHADO, K. D. **Teoria do Eletromagnetismo**. 1. ed. Ponta Grossa: UEPG, 2000. v. 1.

MÄNTELE, W.; DENIZ, E. UV-VIS Absorption Spectroscopy: Lambert-Beer reloaded. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 173, p. 965-968, 2017.

MCNAUGHT, A. D. *et al.* **Compendium of Chemical Terminology**. Oxford: Blackwell Science, 1997.

MEDEIROS, *et al.* Influence of particle size on the electrocatalytic activity and optical properties of NiO nanoparticles. **Materials Science and Engineering: B**, v. 289, p. 116266, 2023.

MIRI, A. *et al.* Nickel oxide nanoparticles: biosynthesized, characterization and photocatalytic application in degradation of methylene blue dye. **Inorganic and Nano-Metal Chemistry**, v. 52, n. 1, p. 122-131, 2022.

MOSOROV, V. The Lambert-Beer law in time domain form and its application. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 128, p. 1-5, 2017.

MURUGESAN, A. *et al.* Cobalt and nickel oxides supported activated carbon as an effective photocatalysts for the degradation Methylene Blue dye from aquatic environment. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 21, p. 100406, 2021.

OLAJIRE, A. A.; MOHAMMED, A. A. Green synthesis of nickel oxide nanoparticles and studies of their photocatalytic activity in degradation of polyethylene films. **Advanced Powder Technology**, v. 31, n. 1, p. 211-218, 2020.

OLIVEIRA, I. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 3. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2017.

PATNAIK, P. **Handbook of Inorganic Chemicals**. 1. ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 2003.

SABOURI, Z. *et al.* Green-based bio-synthesis of nickel oxide nanoparticles in Arabic gum and examination of their cytotoxicity, photocatalytic and antibacterial effects. **Green Chemistry Letters and Reviews**, v. 14, n. 2, p. 404-414, 2021.

SAMPAIO, T. A. S. M.; BARBOSA, A. L. S.; SILVA, M. S. Theoretical Study of Sedimentation of Particles Submerging in Homogenized Fluid. **International Journal Of Advanced Research in Engineering & Management**, v. 10, n. 4, p. 19-23, 2024.

SCHNITZLER, D. C. **Síntese, caracterização e propriedades de híbridos orgânicos/inorgânicos formados entre a polianilina e nanopartículas de diferentes óxidos de titânio obtidos pelo método sol-gel**. 2003. 143 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2003.

SOARES, V. A. **Produção e estudo de condutividade DC em cerâmicas nanoestruturadas de NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dopadas com Cu e Zn**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Física) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano, Salgueiro, 2019.

STANDARD acceleration of gravity. **The NIST Reference on Constants, Units, and Uncertainty**. Disponível em: <https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?gn>. Acesso em: 25 mai. 2024.

TAYLOR, J. R. **Mecânica Clássica**. 1 ed. Porto Alegre: Bookman, 2013.

THORNTON, S. T; MARION, J. B. **Classical Dynamics of Particles and Systems**. 5. ed. Belmont: Thomson Learning, 1995. p. 63.

YOUNG, H.; FREEDMAN, R. **Física II: Termodinâmica e Ondas**. 14. ed. São Paulo: Pearson, 2016. 2 v.

YOUNG, H.; FREEDMAN, R. **Física IV: Ótica e Física Moderna**. 14. ed. São Paulo: Pearson, 2016. 4 v.