

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL  
CAMPUS CERRO LARGO  
CURSO DE QUÍMICA LICENCIATURA**

**RAFAEL JOSÉ RAMOS GUELFÍ**

**OBTENÇÃO DE NANOFIOS DE ÓXIDO DE NÍQUEL (II) E INDICATIVOS DE  
APLICAÇÃO NO SENSORIAMENTO DE GLIFOSATO EM MEIO AQUOSO**

**CERRO LARGO**

**2021**

**RAFAEL JOSÉ RAMOS GUELFÍ**

**OBTENÇÃO DE NANOFIOS DE ÓXIDO DE NÍQUEL (II) E INDICATIVOS DE  
APLICAÇÃO NO SENSORIAMENTO DE GLIFOSATO EM MEIO AQUOSO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Química – Licenciatura da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), como requisito para obtenção do título de Licenciado em Química, para atuar no Ensino Médio e em Ciências, para atuar nos anos finais do Ensino Fundamental.

Orientador: Prof. Dr. Ildemar Mayer

**CERRO LARGO**

**2021**

**Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS**

Guelfi, Rafael José Ramos

Obtenção de nanofios de óxido de níquel (II) e indicativos de aplicação no sensoriamento de glifosato em meio aquoso / Rafael José Ramos Guelfi. -- 2021. 63 f.:il.

Orientador: Doutor Ildemar Mayer

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de Licenciatura em Química, Cerro Largo, RS, 2021.

1. Espectroscopia. 2. Nanotecnologia. 3. Sensores químicos. I. Mayer, Ildemar, orient. II. Universidade Federal da Fronteira Sul. III. Título.

**RAFAEL JOSÉ RAMOS GUELFÍ**

**OBTENÇÃO DE NANOFIOS DE ÓXIDO DE NÍQUEL (II) E INDICATIVOS DE APLICAÇÃO NO SENSORIAMENTO DE GLIFOSATO EM MEIO AQUOSO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Química – Licenciatura da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), como requisito para obtenção do título de Licenciado em Química, para atuar no Ensino Médio e em Ciências, para atuar nos anos finais do Ensino Fundamental.

Este trabalho foi defendido e aprovado pela banca em 13/10/2021.

**BANCA EXAMINADORA**



---

Prof. Dr. Ildemar Mayer – UFFS  
Orientador



---

Prof. Dr. Benhur de Godoi – UFFS  
Avaliador



---

Prof. Dr. Bruno München Wenzel – UFFS  
Avaliador

## AGRADECIMENTOS

Sou imensamente grato a todos os professores e professoras com os quais tive o privilégio de aprender.

Agradeço ao meu orientador, professor Ildemar, pelo enorme apoio e incentivo que sempre estiveram presentes em nossas conversas e orientações, das quais carrego valiosas lições.

À professora Fabiane, pelos ensinamentos e ideias que me motivaram e reafirmaram minha escolha pela Licenciatura; à professora Liziara, pela oportunidade de introdução na pesquisa científica; ao professor Thiago, por todos os diálogos que sempre agregaram em minha formação.

À Assessoria de Assuntos Estudantis do *campus*, da qual o brilhante trabalho do Rossato, Zenaide, Elenice, Sheila e Catia garantiram minha permanência na Universidade; Aos técnicos da Coordenação Adjunta de Laboratórios, em especial ao Lucas, ao Jonas, à Fabiana e ao Everton, pela solicitude, apoio e conversas que se fizeram presentes ao longo das pesquisas.

À minha companheira Edith, que sempre esteve ao meu lado e nunca mediu esforços em me apoiar e que junto aos meus amigos Ney, Alan, Maico, Karol, Brena, Marina, Aléxia e Rafa, tornaram essa caminhada mais instrutiva com as ideias compartilhadas e mais leve com todas as risadas.

E não menos importante, sou grato aos meus pais, Edmilson e Sandra, e à minha irmã, Ana, que apesar da distância nunca deixaram de ser um porto seguro.

## RESUMO

Com o aumento da demanda por produtos agrícolas e a modernização do campo, surge, também, a necessidade do monitoramento de resíduos de pesticidas em matrizes ambientais, tendo em vista os efeitos adversos que seus acúmulos podem causar a variados níveis ecossistêmicos, em especial, os aquáticos. Com o advento da nanotecnologia, materiais conhecidos passam a ser sondados em função das novas propriedades alcançadas em escalas nanométricas. Dentre as diversas aplicações possíveis para estes materiais, óxidos metálicos semicondutores sobretudo, encontram destinações tecnológicas no desenvolvimento de dispositivos de sensoriamento químico. Visando avaliar as potencialidades de materiais nanoestruturados de óxido de níquel (II) em responder às diferentes concentrações do herbicida glifosato em meio aquoso, este trabalho se procedeu em três etapas: a obtenção do material pela síntese do precursor, hidróxido de níquel (II), via precipitação química com subsequente decomposição térmica; as caracterizações químicas com o emprego de espectroscopias no infravermelho, ultravioleta-visível e por energia dispersiva de raios X, estruturais com análises por difração de raios X, e morfológicas do material obtido via microscopia eletrônica de varredura; e a interação do material sintetizado com solução de glifosato em meio aquoso utilizando-se de medidas espectrais na faixa eletromagnética do visível e ultravioleta. Os resultados apresentados neste trabalho corroboram a obtenção de nanofios semicondutores de NiO com espessuras em torno de 74 nm e sua positiva interação com glifosato em concentrações micromolares, indicando a possibilidade de uso desse material como plataforma de sensoriamento químico.

Palavras-chave: espectroscopia; nanotecnologia; sensores químicos.

## ABSTRACT

With the increasing demand for agricultural products along with the modernization of rural areas, also urges the need for pesticide residue monitoring on environmental matrices, seen that its cumulative effects can be adverse, especially in aquatic media. As nanotechnology arises, known materials began to be researched for new properties due to its nanometric scale. On an array of possible applications for such materials, semiconducting metallic oxides has been used for the development of chemical sensor devices. Aiming to evaluate the possibilities of nanostructured nickel (II) oxide material in response to glyphosate concentration in aqueous medium, this work has proceeded in three major steps: the synthesis of the material by chemical precipitation of its hydroxide precursor followed by thermal decomposition; the chemical characterization by means of infrared, visible-ultraviolet and energy-dispersive X-ray spectroscopy, crystallographic analysis by X-ray powder diffraction and morphological determination by scanning electron microscope; the interaction of the as synthesized material with glyphosate aqueous solution by spectral analysis along the visible and ultraviolet electromagnetic band. The results shown in this work agree with the obtainment of nickel (II) oxide semiconducting nanowires with around 74 nm thickness and its positive interaction with glyphosate in micromolar concentrations, been an indicative of its possible applications as a platform for chemical sensor devices.

Keywords: chemical sensor; nanotechnology; spectroscopy.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fórmula estrutural do glifosato neutro.....	12
Figura 2 – Equilíbrios de ionização do glifosato em água.....	12
Figura 3 – Rota sintética Alkaloida para obtenção de glifosato.....	13
Figura 4 – Rota sintética via ácido aminodiacético para obtenção de glifosato.....	13
Figura 5 – Reação com cinética inibida pela ação do glifosato.....	14
Figura 6 – Diagrama de blocos de um espectrômetro FTIR.....	21
Figura 7 – Representação das estruturas de banda para T=0 K.....	23
Figura 8 – Diagrama de blocos de um espectrômetro UV-Vis.....	24
Figura 9 – Transições permitidas entre as camadas internas.....	25
Figura 10 – Diagrama de blocos de um espectrômetro de energia dispersiva.....	26
Figura 11 – Geometria da difração em sólidos cristalinos.....	27
Figura 12 – Diagrama de blocos de um difratômetro de raios X.....	28
Figura 13 – Diagrama de blocos de um microscópio eletrônico de varredura.....	31
Gráfico 1 – $\Delta_r G^\circ$ molar em função da temperatura.....	38
Gráfico 2 – Espectro FTIR.....	40
Gráfico 3 – Espectro UV-Vis.....	41
Gráfico 4 – Método gráfico de Tauc.....	42
Gráfico 5 – Espectro de raios X de energia dispersiva.....	43
Gráfico 6 – Difratoograma.....	44
Gráfico 7 – Regressão linear de Williamson-Hall.....	46
Figura 14 – Imagens da microscopia eletrônica de varredura.....	47
Figura 15 – Sobreposição MEV/EDS.....	48
Gráfico 8 – Variação espectral com aumento da concentração de glifosato.....	49
Gráfico 9 – Variação de absorvância em função da concentração de glifosato.....	50
Gráfico 10 – Variação espectral com aumento da concentração de NiO.....	51
Gráfico 11 – Ajuste de Benesi-Hildebrand.....	52
Gráfico 12 – Ajuste de isoterma.....	53

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros termodinâmicos em 298,15 K.....	36
Tabela 2 – Composição elementar.....	44
Tabela 3 – Dados cristalográficos do NiO.....	45
Tabela 4 – Dados de absorbância e concentração em 264 nm.....	52
Tabela 5 – Dados de absorbância e concentração em 382 nm.....	53

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>10</b>
2.1	CONTAMINANTES EMERGENTES.....	10
<b>2.1.1</b>	<b>Glifosato.....</b>	<b>11</b>
2.2	SENSORIAMENTO QUÍMICO.....	15
<b>2.2.1</b>	<b>Óxido de níquel (II).....</b>	<b>16</b>
<b>3</b>	<b>PRINCÍPIOS FÍSICOS, INSTRUMENTAIS E METODOLÓGICOS.....</b>	<b>18</b>
3.1	SÍNTESE.....	18
3.2	CARACTERIZAÇÃO.....	19
<b>3.2.1</b>	<b>Análises espectroscópicas.....</b>	<b>19</b>
3.2.1.1	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.....	19
3.2.1.2	Espectroscopia no visível e ultravioleta.....	22
3.2.1.3	Espectroscopia de raios X por dispersão de energia.....	25
<b>3.2.2</b>	<b>Análises de difração.....</b>	<b>27</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Análises morfológicas.....</b>	<b>29</b>
3.3	INTERAÇÃO.....	31
<b>3.3.1</b>	<b>Método de Benesi-Hildebrand.....</b>	<b>32</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Ajuste de isoterma de adsorção.....</b>	<b>34</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>36</b>
4.1	SÍNTESE.....	36
4.2	CARACTERIZAÇÃO.....	39
<b>4.2.1</b>	<b>Caracterização química.....</b>	<b>39</b>
4.2.1.1	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.....	39
4.2.1.2	Espectroscopia no visível e ultravioleta.....	40
4.2.1.3	Espectroscopia de raios X por dispersão de energia.....	42
<b>4.2.2</b>	<b>Caracterização cristalográfica.....</b>	<b>44</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Caracterização morfológica.....</b>	<b>46</b>
4.3	INTERAÇÃO.....	49
<b>4.3.1</b>	<b>Modelo hóspede-hospedeiro.....</b>	<b>51</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Ajuste de isoterma de adsorção.....</b>	<b>53</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>55</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>56</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O crescimento da população mundial presenciado no século passado, somado com os conflitos bélicos internacionais, exerceu uma considerável pressão para que os meios de produção, sobretudo os rurais, abastecessem o planeta. Em 1909, Fritz Haber demonstrava a síntese da amônia. Em 1913, a mesma já era obtida em escala industrial para produção de fertilizantes. Em 1939, Paul Müller sintetizara o diclorodifeniltricloroetano (DDT). E em 1940, já era comercializado como inseticida. A chamada “Revolução Verde”, dos anos 60, trouxe um aumento da produtividade no campo sem precedentes e só fora possível devido ao avanço da química.

Esse episódio, aliado com outros, representam ganhos dos quais a humanidade se beneficiou no século XX, mas que hoje se traduzem nas perdas do século XXI. As mudanças climáticas, a acidificação dos oceanos, a diminuição da biodiversidade global, a escassez e disponibilidade de recursos hídricos e a baixa qualidade do ar atmosférico são alguns dos desafios que as gerações atuais já estão enfrentando. E a química, com sua legítima neutralidade científica, deve ser explorada na busca por soluções.

Estas, no entanto, em função da complexidade dos parâmetros envolventes, devem necessariamente possuir abordagens interdisciplinares. O desenvolvimento técnico-científico em escalas de bilionésimos de metros, isto é, em escalas nanométricas, certamente atendem ao requisito interdisciplinar. O avanço e a compreensão da nanotecnologia revelaram uma gama de possibilidades antes inatingíveis nas dimensões macroscópicas, especialmente no que concerne o sensoriamento químico, alcançando os limites físicos da detecção com resolução unimolecular (KNEIPP *et al.*, 1997).

Um dos materiais que vem ganhando interesse no sensoriamento químico nanotecnológico é o óxido de níquel (II). Destacando suas propriedades eletrônicas semicondutoras, aliadas a uma ampla faixa de estabilidade em água, sensores a base de NiO nanoestruturado oferecem possibilidades de detectabilidade química em matrizes aquosas complexas. No entanto, nota-se na literatura um predominante interesse pelo desenvolvimento destes sensores com aplicações em áreas médicas

(SINGH *et al.*, 2011; GUO *et al.*, 2013; SATTARAHMADY; HELI; VAIS, 2013), com escassas publicações voltadas às questões ambientais.

Uma destas questões, reside no monitoramento qualitativo e quantitativo de pesticidas em águas superficiais. Estes, advindos do uso excessivo nos meios de cultura, alcançam os sistemas hídricos pela ação do vento ou pela percolação das águas pluviais em solos contaminados, trazendo efeitos adversos em importantes ecossistemas (SHARMA; SINGHVI, 2017). Atualmente, o método predominante de monitoramento destes contaminantes consiste no emprego de técnicas cromatográficas antecedidas por extensivos preparos de amostra, extrações e padronizações em laboratórios (AULAKH *et al.*, 2005). Assim, perde-se praticidade em análises e avaliações dos contaminantes *in situ*, tornando atraente a busca por dispositivos de baixo custo para o sensoriamento químico de pesticidas em matrizes aquosas ambientais.

Dessa forma, objetivou-se com este trabalho obter, caracterizar e avaliar as potencialidades de emprego de materiais nanoestruturados a base de óxido de níquel (II) como interface para o sensoriamento de glifosato em meio aquoso.

Visando conciliar os aspectos pedagógicos inerentes de cursos de licenciatura, optou-se pelo uso de uma linguagem minimamente didática ao longo deste trabalho de conclusão de curso, especialmente na terceira seção concernente à metodologia, de forma que os fundamentos físicos que possibilitam o desenvolvimento instrumental são apresentados anterior às especificações técnicas das análises realizadas. Assim, espera-se que o leitor não familiarizado, possa construir uma compreensão lógica da metodologia utilizada.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

O referencial apresentado aqui se divide em dois principais temas: em primeiro, os contaminantes emergentes, com enfoque aos pesticidas e seus efeitos em ecossistemas aquáticos, delineando o escopo para o glifosato; em segundo, o desenvolvimento de tecnologias de sensoriamento químico, com ênfase para os óxidos semicondutores nanoestruturados, e, em especial, o óxido de níquel (II).

### 2.1 CONTAMINANTES EMERGENTES

Em meio a lista dos desafios ambientais provocados pelos últimos séculos da experiência humana, o aumento qualitativo e quantitativo dos chamados contaminantes emergentes se colocam, tal qual o nome, como uma emergência. Essa denominação, de acordo com a tipologia proposta por Sauv e e Desrosiers (2014), abrange três concep es: contaminantes novos que se apresentam como compostos desconhecidos anteriormente; contaminantes já conhecidos e com emergente interesse, pois não havia clareza de seus impactos e efeitos; contaminantes bem conhecidos, mas que passaram a apresentar novos impactos.

Atualmente, as categorias de contaminantes emergentes aumentam ao passo em que diferentes compostos são monitorados no solo, na atmosfera e nos sistemas aquáticos. Ahmed *et al.* (2017) classifica os contaminantes emergentes entre compostos orgânicos farmacêuticos, produtos de cuidado pessoal, disruptores endócrinos, surfactantes, pesticidas, retardantes de chamas e aditivos industriais.

As crescentes demandas por produtos agrícolas acarretam o aumento do uso de fertilizantes e pesticidas visando elevar a produtividade, no entanto, a err nea aplica o dos mesmos e sem um adequado manejo do solo e dos cultivares resulta na contamina o dos solos e das águas superficiais e subterrâneas (STEFFEN; STEFFEN; ANTONIOLLI, 2011). O acúmulo de pesticidas podem levar a potenciais efeitos negativos   saúde humana e ao ecossistema local, atuando no maquinário bioquímico de organismos não-alvos (SHARMA; SINGHVI, 2017).

Beketov *et al.* (2013) demonstraram que o aumento da concentração de pesticidas em águas fluviais na Europa e Austrália estão relacionadas com a diminuição da biodiversidade de invertebrados. Schäfer e colaboradores (2012) exploraram os impactos da diminuição da biota aquática em função do aumento da concentração de pesticidas na reciclagem de nutrientes em ecossistemas locais. Villeneuve, Larroudé e Humbert (2011) esclarecem os efeitos de herbicidas nas comunidades microbianas de água doce, diminuindo a eficiência fotossintética dos biofilmes e reduzindo atividades respiratórias e enzimáticas.

Ecossistemas marinhos também são afetados pela descarga de pesticidas em estuários (READMAN, 1993). O acúmulo de herbicidas em águas litorâneas podem ocasionar a diminuição da população de microalgas (BESTER *et al.*, 1995; THOMAS *et al.*, 2020), os mesmos micro-organismos responsáveis pela produção de ao menos metade do oxigênio atmosférico (NOAA, 2021).

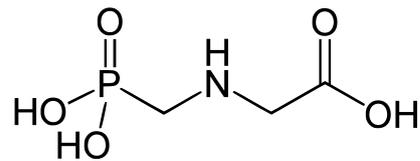
No entanto, o uso de pesticidas segue em trajetória ascendente. No Brasil, entre 2000 e 2019, o consumo de agrotóxicos quase quadruplicou, apenas para o ano de 2019, das mais de 620,5 mil toneladas de ingrediente ativo de pesticidas vendidos, 59,56% são herbicidas. Destes, 58,87% são a base de glifosato (IBAMA, 2019), tornando-se o produto agroquímico mais consumido em território brasileiro.

### **2.1.1 Glifosato**

Sintetizado pela primeira vez em 1950 pelo químico suíço Henri Martin a serviço de uma companhia farmacêutica, a *N*-(fosfonometil)glicina não apresentara aplicação farmacológica e permaneceu como um projeto engavetado até a década de 1960, quando a Divisão Inorgânica da Monsanto buscava entre derivados de ácido aminometilfosfônico (AMPA, em inglês) agentes quelantes de íons cálcio e magnésio visando o tratamento de águas duras (DILL *et al.*, 2010). A ação levemente herbicida dos AMPA levou a empresa a buscar por derivados mais potentes, em 1970, o glifosato fora redescoberto e patenteado (DUKE; POWLES, 2008).

Estruturalmente, o glifosato apresenta o grupo funcional de ácido carboxílico, uma amina secundária intermediária na molécula e um grupo fosono terminal, representado na Figura 1. Estudos *ab initio* apontam para um momento de dipolo molecular em torno de 4,3 D (KALIANNAN *et al.*, 2002), no entanto, apresenta baixa solubilidade em solventes polares orgânicos, como metanol e etanol, e alta solubilidade em acetato de etila e, especialmente, água (JIA *et al.*, 2012).

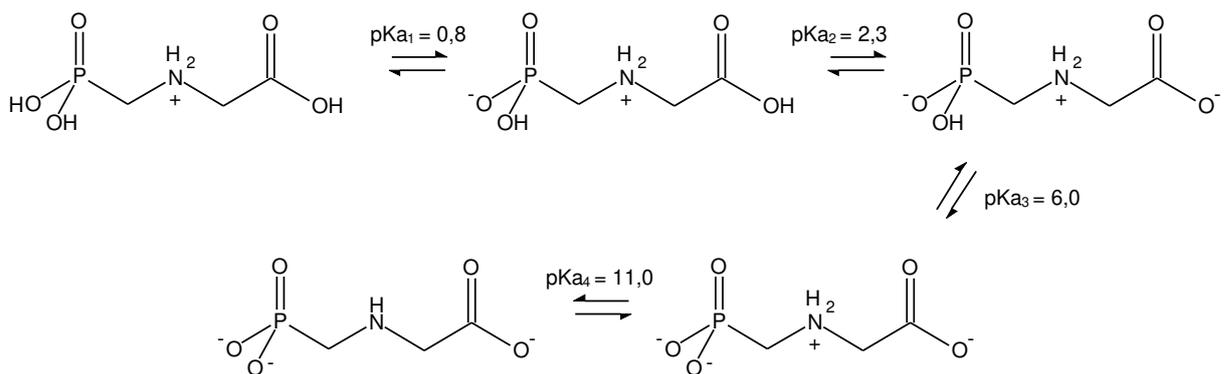
Figura 1 – Fórmula estrutural do glifosato neutro.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Sua alta solubilidade em água, 12 g L<sup>-1</sup> a 25 °C, é atribuída não apenas à sua polaridade, mas aos equilíbrios iônicos que forma em meio aquoso em função de sua natureza anfotérica, devido à presença de grupos ácidos e básicos, como ilustrados na Figura 2. As formas de *zwitterion* dianiônicas e trianiônicas se fazem mais presentes em meio neutro (AMARANTE JUNIOR *et al.*, 2002).

Figura 2 – Equilíbrios de ionização do glifosato em água.



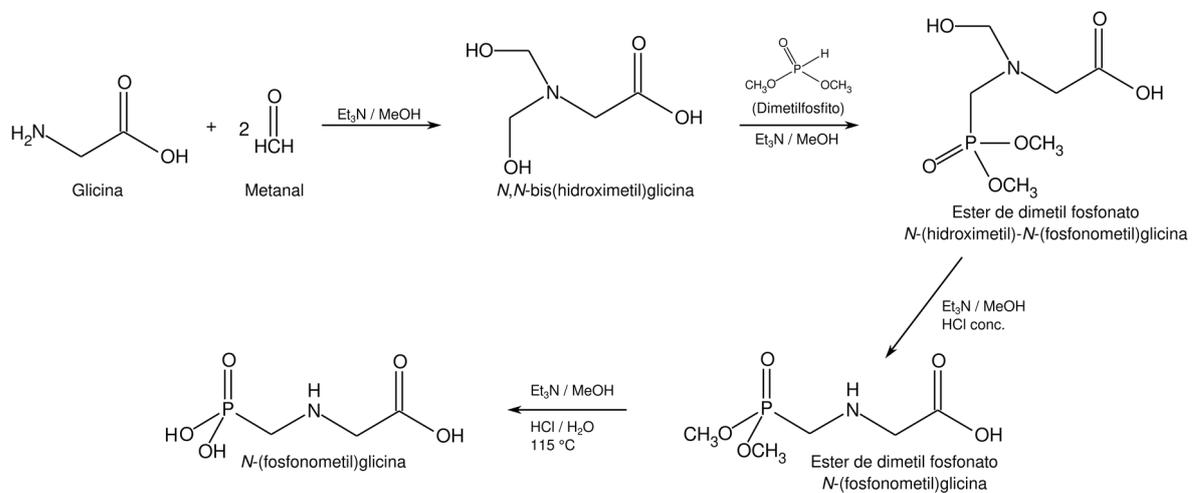
Fonte: elaborado pelo autor (2021).

O glifosato apresenta relativa estabilidade térmica e fotolítica. Análises termogravimétricas indicam uma temperatura de decomposição térmica acima de

198 °C (CHEN; ZHOU; LI, 2012), enquanto que processos de fotólise via radiação ultravioleta tornam-se significativos na região do UV-C (PAPAGIANNAKI *et al.*, 2020).

Diversas rotas sintéticas são conhecidas para a obtenção do glifosato, no entanto, Dill *et al.* (2010) descreve os dois processos mais utilizados: via esteres fosfonatos alquílicos, em especial o processo Alkaloida (Figura 3), e via ácido aminodiacético (Figura 4).

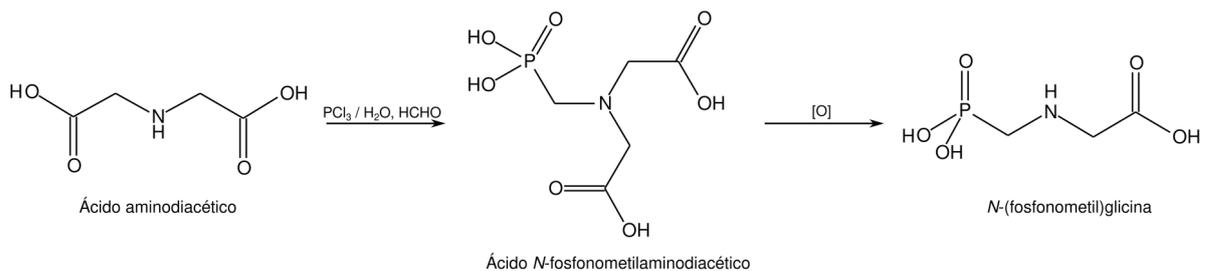
Figura 3 – Rota sintética Alkaloida para obtenção de glifosato.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Reagindo-se glicina com formaldeído em um meio não aquoso de trietilamina e metanol forma-se o intermediário *N,N*-bis(hidroxi metil)glicina. A este é adicionado dimetilfosfito provocando a fosfonometilação via reação de Kabachnik-Fields, onde o produto é hidrolisado até a obtenção do glifosato (DILL *et al.*, 2010).

Figura 4 – Rota sintética via ácido aminodiacético para obtenção de glifosato.



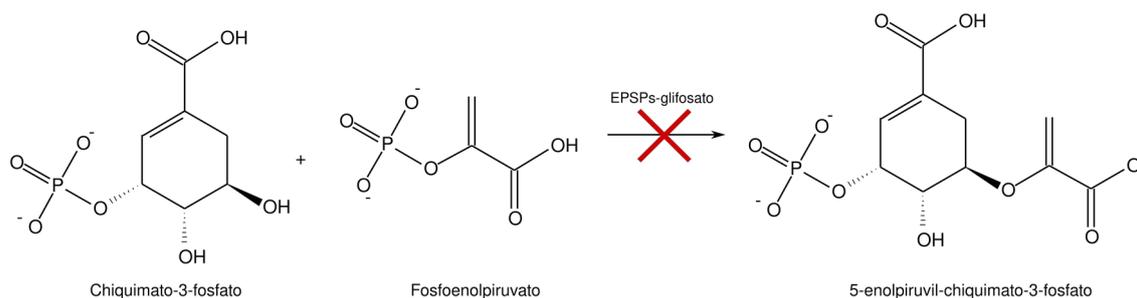
Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Por outro lado, partindo-se do ácido aminodiacético, a combinação com formaldeído via reação de Mannich e subsequente fosfonação leva a formação do ácido *N*-fosfometilaminodiacético. Deste, o grupo metilcarboxílico pode ser removido por um processo oxidativo produzindo o glifosato (DILL *et al.*, 2010).

Após a obtenção, o glifosato é comercializado, geralmente, em soluções aquosas com concentrações de 48% (m/v) na qual é aplicado, em média, com doses de 5 litros por hectare (AMARANTE JUNIOR *et al.*, 2002).

O glifosato é classificado como um herbicida não seletivo pós-emergente. Yamada e Castro (2007) elencam que sua atividade e eficiência se devem à alta capacidade de penetração e translocação das estruturas foliares para as partes caulinares e radiculares acoplado a uma específica ação inibidora da enzima 5-enolpiruvil-chiquimato-3-fosfato-sintase (EPSPs), representado na Figura 5.

Figura 5 – Reação com cinética inibida pela ação do glifosato.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

O glifosato liga-se irreversivelmente ao sítio ativo receptor do fosfoenolpiruvato na EPSPs, desativando a enzima e reduzindo a velocidade de síntese do composto 5-enolpiruvil-chiquimato-3-fosfato. A redução da concentração deste afeta a síntese de três aminoácidos essenciais: triptofano, fenilalanina e tirosina, causando diversos efeitos sistêmicos na planta alvo (YAMADA; CASTRO, 2007).

A especificidade do glifosato em inibir a EPSPs é tida, muitas vezes, como parâmetro de que sua atividade não afeta organismos animais, pois tal enzima é encontrada apenas em plantas, fungos e bactérias. No entanto, já são observados diversos casos de toxicidade em organismos aquáticos, inclusive entre invertebrados como peixes (DO CARMO LANGIANO; MARTINEZ, 2008), anfíbios (RELYEA, 2011)

e crustáceos (TSUI; CHU, 2003). Embora o modo de ação ainda não seja conhecido, é possível que combine efeitos de estresse oxidativo, inibição da acetilcolinesterase e genotoxicidade (ANNETT; HABIBI; HONTELA, 2014).

## 2.2 SENSORIAMENTO QUÍMICO

Com crescente interesse desde os anos 80 nos mais diversos campos, atualmente, o uso de sensores é amplamente difundido nos setores automotivos, na área médica, em variados processos industriais, em dispositivos de segurança e no monitoramento ambiental (STETTER; PENROSE; YAO, 2003).

São denominados sensores químicos os dispositivos que fornecem informações químicas (em geral, concentrações de analitos) através de mecanismos de detecção molecular e transdução do sinal captado em uma grandeza mensurável, como uma medida eletroquímica, óptica, térmica, entre outras propriedades físico-químicas (LOWINSOHN; BERTOTTI, 2006).

Dentre os diferentes materiais utilizados no desenvolvimento de sensores, os óxidos metálicos semicondutores são uma das classes de compostos que ganharam notoriedade em função das alterações eletrônicas induzidas na superfície do óxido metálico por processos de adsorção do composto alvo, refletindo na resistência elétrica do material (YAMAZOE; SAKAI; SHIMANOE, 2003).

As pesquisas com sensores a base de óxidos metálicos semicondutores mais se desenvolveram na detecção gasosa, alguns exemplos apontados por Dey (2018) podem ser mencionados como o uso de óxido de estanho (IV) na detecção de amônia,  $WO_3$  no sensoriamento de dióxido de nitrogênio, misturas de  $CeO_2$ - $TiO_2$  como sensores de oxigênio molecular, dióxido de titânio dopado com nióbio voltado para quantificação de CO.

Assim, o passo lógico de buscar extensões das propriedades sensoriais dos óxidos metálicos semicondutores a meios aquosos constitui um crescente campo de estudo. Visando desde o desenvolvimento de sensores de pH com óxidos de rutênio (IV) (KURZWEIL, 2009), dispositivos a base de óxido de índio para mensurar oxigênio dissolvido (CHIBIROVA *et al.*, 2003), até combinações de óxidos de

tungstênio e titânio para o sensoriamento de norepinefrina e riboflavina (LI; HSU; CHEN, 2012).

Com o advento da nanotecnologia, a busca por escalas nanométricas é também a busca por novas propriedades em materiais conhecidos como o superparamagnetismo alcançado por nanopartículas de magnetita (PETRACIC, 2010), o design controlado dos nanoporos de zeólitas com finalidades catalíticas (LI; CAO, 2018) e o aumento da resistência mecânica de nanocompósitos poliméricos (TJONG, 2006) são alguns exemplos de mudanças que ocorrem nestas diminutas escalas.

Além do aumento da área superficial e, conseqüentemente, disponibilidade de sítios ativos, mudanças na estrutura eletrônica de materiais sólidos ocorrem a medida que se reduzem para tamanhos inferiores a 100 nm e começam a manifestar alterações físico-químicas mensuráveis. Estas variações, por sua vez, dependem não apenas do tamanho, mas também da morfologia (MORIARTY, 2001).

Essas novas propriedades alcançadas em escalas nanométricas não passaram despercebidas pelas ciências ambientais, apresentando possibilidades na prevenção de poluentes, tratamentos e remediações de matrizes contaminadas e especialmente no desenvolvimento de sensores, em função dos ganhos de sensibilidade na detecção (MASCANGIOLI; ZHANG, 2003).

Nunes *et al.* (2019) descrevem como diversos óxidos metálicos semicondutores encontram potenciais de aplicação no sensoriamento sob diferentes morfologias, como nanopartículas, nanofios, nanofolhas, nanobastões, nanocubos, etc; de maneira que controlando aspectos de tamanho, forma e composição, pode-se alcançar as propriedades eletrônicas desejadas.

### **2.2.1 Óxido de níquel (II)**

Dentre os óxidos metálicos semicondutores que vêm sendo explorados no desenvolvimento de sensores, destaca-se o óxido de níquel (II). Em função das propriedades semicondutoras, magnéticas, mecânicas e ópticas aliadas a uma estabilidade térmica, eletroquímica e fotoquímica (PAULOSE; MOHAN; PARIHAR, 2017), o óxido de níquel (II) encontra crescente aplicação em diferentes dispositivos

tais como capacitores, indutores, termistores, baterias e sensores (DANJUMMA; ABUBAKAR; SULEIMAN, 2019).

A ocorrência mineralógica de óxido de níquel (II) é denominada bunsenita e pode ser encontrado, essencialmente, em veios hidrotermais de níquel-urânio nos montes Metalíferos, entre a Alemanha e a República Tcheca, e em depósitos tabulares na África do Sul (ANTHONY *et al.*, 1997). No entanto, em função da alta demanda global e baixa disponibilidade natural, o óxido de níquel (II) comercializado, especialmente o sinterizado, é produzido a partir do refino de outros minerais contendo níquel (RECK *et al.*, 2008).

Já a produção sintética do óxido de níquel (II) nanoestruturado apresenta diferentes métodos que podem ser empregados para a obtenção das mais variadas morfologias. Paulose, Mohan e Parihar (2017) abordam como nanopartículas de óxido de níquel (II) são obtidas via sol-gel, precipitação química, decomposição térmica, síntese hidrotermal, micro-ondas. Nanofios são relatados por Kaur *et al.* (2016) que os sintetizaram via deposição pelo método vapor-líquido-sólido, enquanto que Vidhyadharan *et al.* (2014) obtiveram por eletrofiação, já Sekiya *et al.* (2012) demonstraram que controlando os parâmetros de hidroxilação e desidratação em superfícies de níquel, pode-se escolher os aspectos morfológicos dos nanofios.

É relatado na literatura científica possibilidades de aplicação do óxido de níquel (II) nanoestruturado como sensor para gases simples, como hidrogênio molecular (SOLEIMANPOUR; JAYATISSA; SUMANASEKERA, 2013), dióxido de nitrogênio (MEZHER *et al.*, 2020), compostos orgânicos voláteis tal como o benzaldeído (YANG; GUO, 2016) e solutos em meio aquoso, como glicose (GUO *et al.*, 2013), colesterol (SINGH *et al.*, 2011) e acetilcolina (SATTARAHMADY; HELI; VAIS, 2013).

A utilização de óxido de níquel (II) em meio aquoso também torna-se vantajosa em função de ocupar uma ampla região de estabilidade eletroquímica dentro da zona de estabilidade da água em um diagrama de Pourbaix (HUANG *et al.*, 2017).

### 3 PRINCÍPIOS FÍSICOS, INSTRUMENTAIS E METODOLÓGICOS

Tal como mencionado anteriormente, optou-se por abordar a escrita desta seção de forma didática, objetivando contribuir, para além da descrição metodológica, com uma breve apresentação teórico-científica dos princípios físicos que possibilitam as aplicações instrumentais. Organizada em três partes, serão apresentadas as lógicas que possibilitaram o avanço deste trabalho no que concerne as etapas de síntese, os processos de caracterização e a busca por possíveis aplicações.

Todas as ilustrações e gráficos presentes neste trabalho foram elaboradas pelo autor utilizando-se dos softwares livres Inkscape® 1.1, GIMP® 2.10.24 e LabPlot2® 2.8.2.

#### 3.1 SÍNTESE

A etapa de obtenção do óxido de níquel particulado visou adaptar a metodologia aplicada por El-Kemary, Nagy e El-Mehasseb (2013), consistindo da obtenção de hidróxido de níquel (II) particulado via precipitação química e a subsequente decomposição térmica do material.

Para tal, foram utilizados reagentes com grau de pureza acima de 98%. Preparou-se uma solução de cloreto de níquel (II) hexaidratado em etanol absoluto com concentração de  $0,111 \text{ mol L}^{-1}$ . Mantida sob vigorosa agitação magnética, acrescentou-se à solução hidróxido de potássio sólido até a obtenção de um pH 12, e a consequente precipitação de hidróxido de níquel (II). Após quatro horas de reação, a solução foi mantida refrigerada a  $5^\circ\text{C}$  por um período de sete dias. O precipitado verde pastoso foi separado via filtração a vácuo, lavado e mantido em um dessecador por outra semana.

Após a obtenção de um precursor relativamente seco, o material foi transferido para um cadinho de cerâmica e submetido à decomposição térmica com um forno mufla, modelo GP-2000B-M, sob aquecimento gradual até atingir uma temperatura de  $500^\circ\text{C}$ , onde fora mantido durante 5 horas. Após resfriamento lento à

temperatura ambiente, o material cinza e quebradiço foi triturado com almofariz e pistilo e transferido para um recipiente âmbar.

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO

A caracterização do material empregou o uso de técnicas instrumentais espectroscópicas, difratográficas e microscópicas.

### 3.2.1 Análises espectroscópicas

A espectroscopia é estudo da interação entre radiação eletromagnética e matéria. A interação analisada dependerá, essencialmente, da energia associada à radiação e da composição do material analisado. Dessa forma, as análises espectroscópicas são importantes ferramentas para a obtenção de informação química.

#### 3.2.1.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

Uma das maneiras mais simples de modelar uma ligação química consiste em assumir que os volumes ocupado pelos átomos são constantes e a ligação química atua como uma força restauradora para qualquer desvio de um comprimento ideal. Fisicamente, esse modelo é análogo a duas massas conectadas por uma mola (similar ao modelo de Hooke). A descrição das vibrações desse sistema pode, inicialmente, ser tratada como um movimento harmônico simples. Dessa maneira, uma expressão para a energia potencial da ligação química, para este modelo simplificado, pode ser colocada na forma de

$$V(r) = \frac{1}{2}kr^2 \quad (1)$$

Onde  $k$  representa uma constante de força da ligação e  $r$  o desvio do comprimento ideal da ligação. Aplicando o potencial (1) em um tratamento quântico pela equação de Schrödinger, encontra-se que a energia vibracional total é quantizada e pode ser expressa como

$$E_v = \left( \frac{1}{2} + v \right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (2)$$

Tal que  $v$  é o estado quântico vibracional,  $h$  a constante de Planck e  $\mu$  a massa reduzida do sistema. As transições de um estado vibracional para outro, devem obedecer à regra de seleção:

$$\Delta v = \pm 1 \quad (3)$$

Assim, com a restrição em (3), a equação (2) pode ser manipulada para expressar a variação de energia envolvida em uma transição  $v_i \rightarrow v_f$ ,

$$\Delta E = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (4)$$

Ou seja, a transição entre níveis vibracionais ocorrerá mediante a absorção de fótons com a correspondente energia associada para promover a excitação. Como a energia de um fóton pode ser expressa por

$$E_{\text{fóton}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu}$$

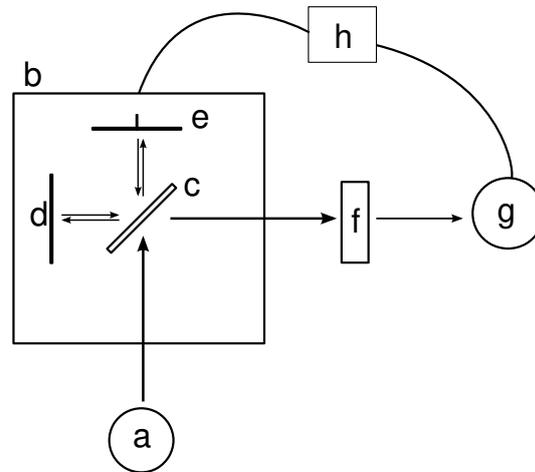
A expressão (4) pode ser reescrita em termos do número de onda da radiação eletromagnética:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (5)$$

A equação (5) evidencia que o número de onda dos fótons absorvidos é proporcional à constante de força da ligação e inversamente proporcional à massa reduzida dos átomos presentes nessa mesma ligação. Observa-se que, em geral, as ondas eletromagnéticas com a energia para promover transições vibracionais encontram-se na região do infravermelho no espectro. Em outras palavras, a radiação eletromagnética que é absorvida na faixa do infravermelho depende da ligação química do material. Medindo o grau de absorbância ou transmitância para cada número de onda, pode-se determinar as ligações presentes no composto.

Instrumentalmente essa medida é realizada, majoritariamente, por espectrômetros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, em inglês), ilustrado de forma simplificada no diagrama abaixo.

Figura 6 – Diagrama de blocos de um espectrômetro FTIR.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Na Figura 6, a radiação infravermelha emitida pela fonte (a), adentra o interferômetro de Michelson (b). A radiação colide com um divisor de feixes (c) e parte da radiação incidente é direcionada para um espelho fixo (d), parte atravessa o divisor e colide com um espelho móvel (e). As reflexões provocadas nos espelhos são combinadas e, dependendo da posição do espelho móvel, determinados comprimentos de onda sofrem interferências destrutivas ou construtivas. O resultado da interferência incide no compartimento da amostra (f). A radiação transmitida alcança o detector (g) que envia o sinal para um computador (h). O computador, então, controlará a variação da posição do espelho móvel, provocando diferentes padrões de interferências.

A intensidade dos sinais obtidos no detector em função da posição do espelho móvel resulta em um conjunto de dados que compõem um interferograma. Quando os espelhos estão equidistantes do separador de feixes, as ondas eletromagnéticas se encontraram em fase e apresentarão interferência construtiva. A partir do momento que o espelho móvel varia sua posição, a diferença dos caminhos ópticos entre os espelhos ( $x$ ) resultará na formação de padrões de interferência distintos. Dessa forma, a intensidade dos sinais de um interferograma é dada por

$$I(x) = 2I(\bar{\nu})[1 + \cos(2\pi\bar{\nu}x)] \quad (6)$$

Aplicando uma transformada de Fourier na expressão (6), encontra-se uma expressão para a intensidade em função do número de onda:

$$I(\bar{\nu}) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} I(x) \cos(2\pi\bar{\nu}x) dx \quad (7)$$

Através de métodos numéricos, o computador processará os dados obtidos na forma da equação (7) resultando em um espectro da intensidade da radiação em função do número de onda. A análise da transmitância de um certo número de onda pela amostra consiste em comparar as intensidades da radiação incidente com as intensidades da radiação transmitida.

$$T(\bar{\nu}) = \frac{I(\bar{\nu})}{I_0(\bar{\nu})} 100\% \quad (8)$$

Com base nos princípios físicos e instrumentais apresentados, o material resultante da etapa de síntese fora analisado via FTIR na faixa de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$  suportado em pastilhas de brometo de potássio utilizando-se de um espectrômetro da marca Shimadzu modelo IRPrestige-21, na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria.

### 3.2.1.2 Espectroscopia no visível e ultravioleta

Diferente de uma excitação vibracional, a absorção de fótons com energias localizadas na faixa do visível e do ultravioleta (UV-Vis) resultam em excitações eletrônicas, ou, quando mais energéticas, ionização e rompimento de ligações químicas. Dessa forma, a espectroscopia UV-Vis torna-se uma das ferramentas para sondar a estrutura eletrônica do material.

Dada a natureza poliatômica (e polieletrônica) dos materiais sólidos, uma descrição completa da função de onda da estrutura eletrônica esbarra, necessariamente, em um problema de muitos corpos com termos de repulsão eletrônica não tão bem definidos. No entanto, para sólidos cristalinos, pode-se lançar mão da teoria de bandas, derivada da distribuição periódica dos átomos em um arranjo cristalino.

De forma simplificada, a estrutura eletrônica apresentada pela teoria de bandas pode ser encarada como a combinação linear de  $n$  orbitais atômicos entre os átomos que compõem um material cristalino. As combinações efetivas resultarão em conjuntos de orbitais ligantes e antiligantes. Assim, o orbital ligante ocupado de

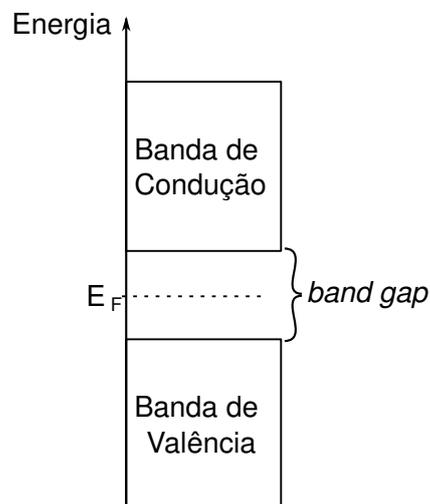
maior energia é associado à banda de valência ocupada, enquanto que o orbital antiligante vazio de menor energia associa-se com a banda de condução vazia. A diferença de energia entre essas duas bandas é chamado de *band gap* ( $\Delta E_g$ ).

A maneira como os elétrons estão distribuídos por entre as bandas pode ser descrita pela distribuição estatística de Fermi-Dirac:

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} \quad (9)$$

Onde  $k$ , corresponde à constante de Boltzmann,  $T$ , temperatura,  $E$ , energia e  $E_F$  o nível de Fermi. Com a distribuição (9), observa-se que quando a temperatura tende a zero, a função de distribuição resulta na unidade para qualquer estado com energia menor do que o nível de Fermi e em uma distribuição nula para qualquer estado com energia maior que  $E_F$ . Com isso, a estrutura eletrônica segundo a teoria de bandas para um sólido cristalino a zero Kelvin pode ser representada como na figura abaixo:

Figura 7 – Representação das estruturas de banda para  $T=0$  K.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Dessa maneira, a espectroscopia UV-Vis pode ser utilizada para determinar elementos das estruturas de banda do material cristalino, especialmente o *band gap* (ou banda proibida), em função da excitação eletrônica promovida da banda de valência para a banda de condução pela absorção de um fóton com energia

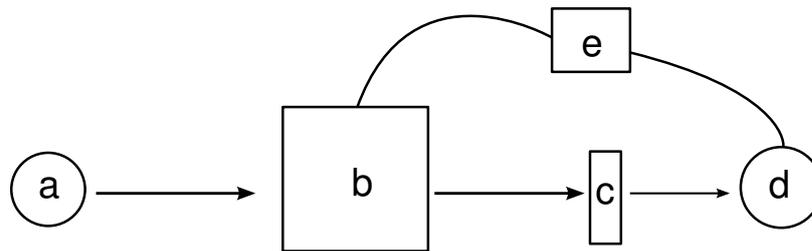
adequada. Para tal, utiliza-se o método de Tauc (MAKUŁA; PACIA; MACYK, 2018) que adota a forma da seguinte equação:

$$(\alpha h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - \Delta E_g) \quad (10)$$

Onde  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência do fóton,  $\Delta E_g$  a energia de *band gap*,  $B$  é uma constante,  $\alpha$  é o coeficiente de absorção e  $\gamma$  é um fator dependente da natureza da transição eletrônica, sendo igual à  $\frac{1}{2}$  ou 2 para transições diretas ou indiretas, respectivamente.

Com os dados espectrais coletados, pode-se representar graficamente a equação (10) e realizar um ajuste de curva linear, encontrando um intercepto na abcissa correspondente ao valor de *band gap*. A coleta desses dados pode ser realizada por um espectrômetro UV-Vis, cujo princípio instrumental é representado pelo diagrama de blocos abaixo.

Figura 8 – Diagrama de blocos de um espectrômetro UV-Vis.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Representado na Figura 8, uma fonte (a) emite radiação eletromagnética policromática que é filtrada pelo monocromador (b). A luz monocromática incide no compartimento da amostra (c). A fração transmitida atinge o detector (d) que envia os sinais para um computador (e). O computador controla a configuração do monocromador, variando o comprimento de onda incidente. Os dados de intensidade da radiação em um dado comprimento de onda são coletados e, normalmente, expressos na forma de um espectro de absorbância quando comparados com uma referência e a amostra.

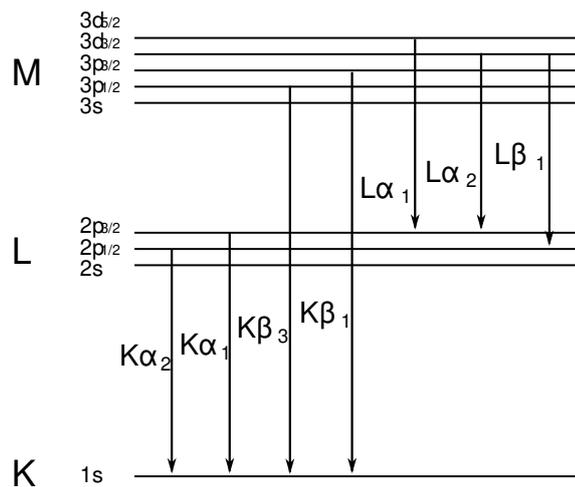
$$A(\lambda) = \log \left( \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right) \quad (11)$$

Dessa maneira, utilizou-se de um espectrofotômetro da marca Thermo Fischer Scientific, modelo Evolution 200 Series, para realizar uma varredura dos valores de absorvância abrangendo comprimentos de onda de 200 nm a 800 nm de uma mistura homogênea do material particulado sintetizado em água ultrapura, com concentração de  $21,1 \text{ mg L}^{-1}$ , em cubeta de quartzo, nos Laboratórios da Universidade Federal da Fronteira Sul *campus* Cerro Largo.

### 3.2.1.3 Espectroscopia de raios X por dispersão de energia

Estímulos energéticos fortes o suficiente podem causar a ionização de moléculas e átomos. Se o elétron ejetado for um elétron das camadas eletrônicas mais internas, a disponibilidade de um estado energético mais estável será logo aproveitada pelos elétrons mais externos, migrando para as camadas internas. Nesse processo de estabilização, energia deve ser liberada. Para representar os tipos de transições e emissões que podem ocorrer nas camadas internas, em geral, utiliza-se da notação espectroscópica de Siegbahn ilustrada abaixo.

Figura 9 – Transições permitidas entre as camadas internas.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

A detecção da energia liberada nessas transições é o princípio da espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS, em inglês). A descrição

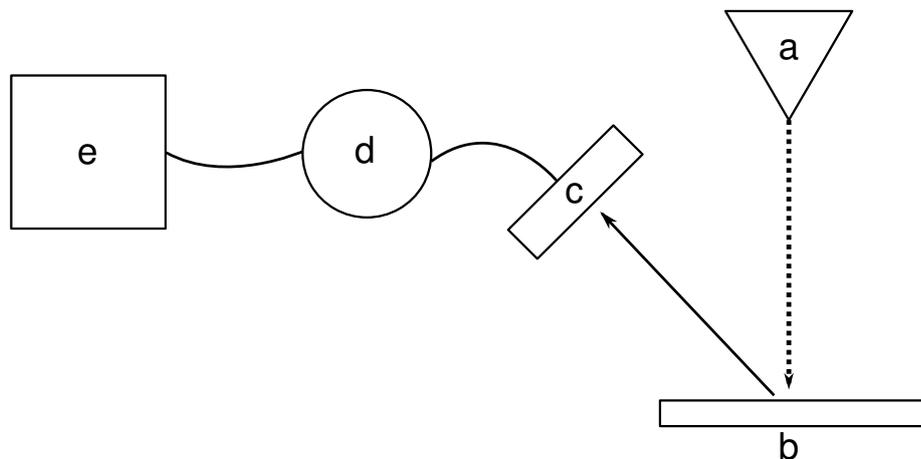
matemática do fenômeno pode ser derivado da descrição energética de Bohr e é conhecida como Lei de Moseley:

$$E = A(Z - b)^2 \quad (12)$$

Tal que  $A$  e  $b$  são constantes que dependem do tipo de transição interna que ocorre. O fato de que, como expresso na equação (12), a energia da radiação emitida na transição depender do número atômico rendeu-lhe o nome de raios X característicos. A espectroscopia dessas emissões, EDS, torna-se uma ferramenta para sondar a composição elementar dos materiais.

Em geral, espectrômetros de energia dispersiva utilizam feixes de elétrons como fonte de excitação e ionização, a Figura 10 abaixo ilustra, de forma simplificada, os principais componentes instrumentais. Uma fonte (a) emite um feixe de elétrons que colide com a amostra (b) e provoca a ejeção de elétrons internos. A reordenação da distribuição eletrônica nos átomos emite raios X que são coletados pelo detector (c). Os sinais captados passam por um analisador multicanal e amplificador (d) que atua separando as contagens detectadas por frequência/energia. Os sinais separados e amplificados são transmitidos para um computador (e), que os representa em um espectrograma.

Figura 10 – Diagrama de blocos de um espectrômetro de energia dispersiva.



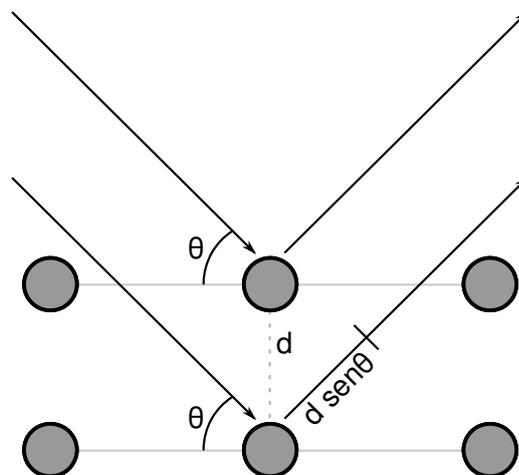
Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Dessa maneira, visando a caracterização elementar do material sólido sintetizado, fora realizada análise EDS monitorando uma faixa de até 20 keV em um detector X-act da Oxford Instruments, no Laboratório Central de Microscopia da Universidade de Caxias do Sul.

### 3.2.2 Análises de difração

Um tipo de análise relacionada a espectroscopia, porém não sinônima, é a difração. Esta, especialmente a de raios X, é utilizada para obter informações estruturais dos materiais, sobretudo dos sólidos cristalinos, e seus princípios podem ser derivados de uma análise geométrica com algumas considerações do comportamento ondulatório da radiação eletromagnética.

Figura 11 – Geometria da difração em sólidos cristalinos.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

A Figura 11, acima, ilustra o que é conhecido como Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (13)$$

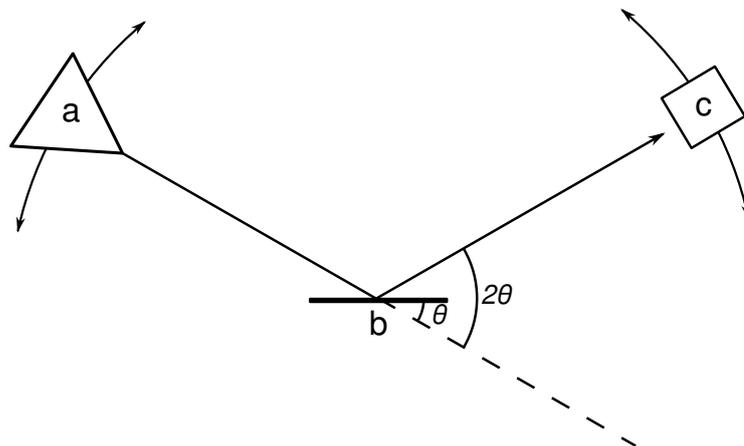
Dada a incidência de radiação em um certo ângulo  $\theta$  sob um material com um arranjo periódico dos átomos, a radiação que penetrar um plano superficial de átomos deverá percorrer uma distância de  $2d \sin \theta$  a mais do que o feixe refletido no primeiro plano. Essa diferença de trajeto ocasiona uma mudança de fase entre os

feixes, que pode ser destrutiva quando fora de fase, ou construtiva quando da condição expressa na equação (13).

Na condição de Bragg, deve haver uma pico de intensidade na radiação refletida. Dessa forma, utilizando de uma fonte radioativa com conhecido comprimento de onda e variando o ângulo de incidência, pode-se sondar qual o valor para a distância interplanar. Devido as distâncias interplanares típicas se situarem na escala de picômetros, o comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada deve estar nessas ordens de grandeza, necessitando o uso dos raios X para estudos de difração.

Abaixo, a Figura 12 ilustra de maneira simplificada um difratômetro. Consistindo basicamente de uma fonte emissora de raios X (*a*), um suporte para a amostra (*b*) e um detector da radiação refletida (*c*). O instrumento acoplado a um computador coleta os dados de intensidade enquanto varia o ângulo de incidência e detecção. A representação gráfica da intensidade em função do ângulo (ou  $2\theta$ ) é denominado difratograma.

Figura 12 – Diagrama de blocos de um difratômetro de raios X.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

A partir das posições dos picos em um difratograma pode-se determinar os planos cristalográficos responsáveis pelo padrão de difração e calcular os parâmetros da célula unitária. Também, a largura desses picos está relacionada com

o tamanho médio dos cristalitos, que pode ser calculado através da equação de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (14)$$

Onde  $D$  representa um tamanho médio,  $K$  é um fator de forma (usualmente 0,9),  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação incidente,  $\beta$  a largura a meia altura do pico situado em um ângulo  $\theta$  de incidência.

Outro modelo utilizado para o cálculo do tamanho médio dos cristalitos pode ser derivado da equação de Scherrer (14) considerando um parâmetro de deformação dos picos causados por tensões induzidas e imperfeições no cristal ( $\varepsilon$ ), recebendo o nome de método de Williamson-Hall:

$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (15)$$

Através de uma regressão linear como expresso em (15), pode-se determinar o valor para o tamanho médio dos cristalitos e o parâmetro de deformação.

Tendo em vista o exposto, as análises estruturais do material sintetizado procederam-se com a utilização de um difratômetro de raios X da marca Rigaku, modelo Miniflex 300, utilizando da radiação de Cu  $K\alpha$ , com um comprimento de onda de 1,54501 Å, e uma fonte de energia com 30 kV e 10 mA. As análises foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria.

A partir do difratograma obtido, buscou-se avaliar os planos cristalográficos representados, caracterizando a célula unitária e sua cristalinidade. Estimativas do tamanho médio dos cristalitos foram realizadas empregando os métodos de Scherrer e Williamson-Hall descritos acima.

### 3.2.3 Análises morfológicas

Em função do limite de difração de Abbe, a microscopia óptica está restrita à resoluções de estruturas de, no mínimo, metade do comprimento de onda da radiação utilizada. Dessa forma, a luz visível torna-se ineficiente na distinção de estruturas nanoscópicas menores que 200 nanômetros. O uso de radiação

eletromagnética com comprimentos de onda menores que o visível, como o ultravioleta ou os raios X, podem ser empregadas para expandir o limite de resolução, no entanto, a falta de contraste e profundidade das imagens obtidas não compensam os altos custos de análise.

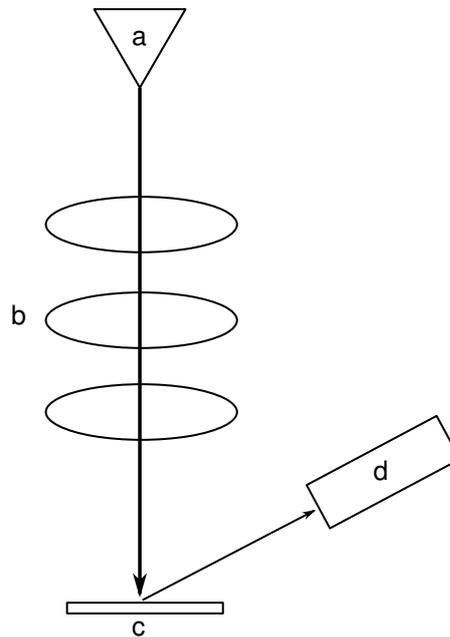
Uma outra forma de expandir o limite de difração e ganhar resolução em escalas menores é utilizar feixes de elétrons. O princípio pode ser compreendido com base no comportamento dual onda matéria apresentado pela relação de De Broglie.

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{vm_e} \quad (16)$$

A partir da equação (16) pode-se calcular o comprimento de onda para um elétron com certo momento  $p$ . Assumindo um tratamento não-relativístico, a massa do elétron é constante e sua velocidade pode ser modulada pelo potencial elétrico aplicado. Tipicamente, o uso de feixes de elétrons proporcionam resoluções de até 20 nanômetros. Por esse motivo, o imageamento de estruturas nanométricas utiliza-se largamente da microscopia eletrônica.

A microscopia eletrônica por varredura (SEM, em inglês) é uma das principais técnicas do tipo utilizadas. Representada na Figura 13, a SEM consiste, essencialmente, de um canhão de elétrons (*a*) atuando como fonte do feixe de partículas, que, em função da natureza fermiônica dos elétrons, campos magnéticos podem ser utilizados para atuar como lentes (*b*) focando e colimando as partículas em um ponto na amostra (*c*). Uma fração dos elétrons é refletida e captada pelo detector (*d*). O sinal gerado é processado com base nas trajetórias reflexivas e produzida uma imagem.

Figura 13 – Diagrama de blocos de um microscópio eletrônico de varredura.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Assim, a morfologia do material particulado obtido foi imageada via microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (*FESEM*) com uma fonte de 12 kV em um microscópio eletrônica da marca Tescan, modelo MIRA 3, no Laboratório Central de Microscopia da Universidade de Caxias do Sul.

### 3.3 INTERAÇÃO

Os estudos de interação do material sintetizado com o herbicida glifosato (*N*-(fosfonometil)glicina) utilizaram-se de análises UV-Vis, cujo princípio instrumental fora descrito na seção 3.2.1.2. A avaliação de interação entre as duas substâncias embasou-se na Lei de Lambert-Beer:

$$-\frac{dI_{\lambda}(x)}{dx} = I_{\lambda}(x)\kappa_{\lambda}C \quad (17)$$

A equação diferencial (17) pode ser interpretada como a taxa com que a intensidade da radiação eletromagnética em um certo comprimento de onda ( $I_{\lambda}$ ) decai ao longo de um caminho óptico ( $x$ ) em um meio homogêneo é proporcional à sua própria intensidade em um dado comprimento, a concentração da substância

que a absorve ( $C$ ) e a fração de eventos absorptivos bem-sucedidos para aquele comprimento de onda ( $\kappa_\lambda$ ), desconsiderando os fenômenos de espalhamento e reflexão. A solução de (17), expressa em logaritmo decimal é

$$\log \left( \frac{I_{\lambda,0}}{I_\lambda} \right) = \frac{1}{\ln 10} \kappa_\lambda Cx \quad (18)$$

que pode ser expressa em termos de absorbância (11) e agrupando os dois primeiros termos do lado direito da igualdade em um termo que represente o coeficiente de absortividade molar da substância para um dado comprimento de onda ( $\varepsilon_\lambda$ ).

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda Cx \quad (19)$$

A partir da equação (19), as medidas de absorbância em um espectro UV-Vis podem ser relacionadas com medidas de concentração da substância. Dessa forma, foram preparadas em água ultrapura, uma mistura homogênea de óxido de níquel (II) sintetizado com concentração de 32 mg L<sup>-1</sup> e uma solução de glifosato com concentração de 27,8 mg L<sup>-1</sup>. A partir de 2 mL da mistura do material particulado foram realizadas adições de 10 µL da solução de glifosato e monitorado a variação do espectro de absorção da mistura no intervalo de 200 nm a 800 nm em cubetas de quartzo com 1 cm de caminho óptico. Tais estudos foram realizados nos Laboratórios da Universidade Federal da Fronteira Sul *campus* Cerro Largo.

### 3.3.1 Método de Benesi-Hildebrand

Um dos modelos para estudos de interações do tipo hóspede-hospedeiro utilizando-se de dados espectrais UV-Vis é conhecido como método de Benesi-Hildebrand. Este consiste em assumir um equilíbrio químico simples que pode ser expresso como



Tomando a espécie química B como a substância hospedeira que receberá a espécie A, o hóspede, formando um complexo hóspede-hospedeiro AB. Para um dado comprimento de onda, a absorbância será a soma das contribuições das três espécies presentes no equilíbrio.

$$A = A_A + A_B + A_{AB} \quad (20)$$

Assumindo que a espécie hospedeira se encontra em uma concentração muito menor em relação à espécie hóspede, a expressão (20) pode ser aproximada para

$$A = A_A + A_{AB} \quad (21)$$

A variação de absorvância para o momento antes da complexação e depois, pode ser expresso a partir de (21) em termos de (19) como

$$\Delta A = A - A_0 = \varepsilon_A C_A x + \varepsilon_{AB} C_{AB} x - \varepsilon_A C_{A,0} x \quad (22)$$

No entanto, como fora assumido que a concentração da espécie hóspede é muito maior do que a concentração da espécie hospedeira, a variação de concentração da espécie A é mínima. Dessa forma, pode-se expressar a variação de absorvância apenas em termos da concentração do complexo hóspede-hospedeiro:

$$\Delta A = \varepsilon_{AB} C_{AB} x \quad (23)$$

Retornando para o equilíbrio químico, uma expressão para a concentração do complexo AB pode ser derivada em termo das concentrações iniciais da espécie A e da espécie B, assumindo um comportamento ideal:

$$C_{AB} = \frac{K C_{A,0} C_B}{1 + K C_{A,0}} \quad (24)$$

Tal que  $K$  é a constante de formação do complexo hóspede-hospedeiro. Reescrevendo a equação (24) em termos de (23), obtém-se

$$\frac{\Delta A}{\varepsilon_{AB} x} = \frac{K C_{A,0} C_B}{1 + K C_{A,0}} \quad (25)$$

A equação (25) pode ser modificada e expressa de forma linear como

$$\frac{1}{\Delta A} = \frac{1}{x \varepsilon_{AB} C_{A,0} K C_B} + \frac{1}{x \varepsilon_{AB} C_{A,0}} \quad (26)$$

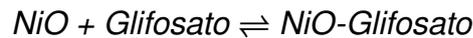
Dessa forma, através de uma regressão linear, nos moldes da equação (26), considerando o inverso da variação de absorvância em um dado comprimento de onda e o inverso da concentração inicial da espécie hospedeira, pode-se determinar a partir dos coeficientes angulares e lineares a constante de formação do complexo hóspede-hospedeiro e seu coeficiente de absorvância molar neste comprimento de onda.

O tratamento detalhado acima fora aplicado para o estudo de interações entre o material particulado sintetizado e o herbicida glifosato, considerando o composto

*N*-(fosfonometil)glicina como a espécie hóspede e o óxido de níquel (II) como a espécie hospedeira.

### 3.3.2 Ajuste de isoterma de adsorção

Fenômenos de adsorção foram avaliados pelo método proposto a seguir. Considerando o seguinte equilíbrio de adsorção:



Onde o óxido de níquel (II) sintetizado atua como adsorvente e as moléculas de glifosato correspondem ao adsorvato. Expressando em termos de um grau de recobrimento de superfície ( $\alpha$ ), uma constante de adsorção de equilíbrio pode ser derivada na forma de

$$K_{ads} = \frac{\alpha}{(1 - \alpha)C_G} \quad (27)$$

Onde  $C_G$  representa a concentração de glifosato no equilíbrio. Rearranjando a equação (27), obtém-se que

$$\alpha = \frac{K_{ads}C_G}{1 + K_{ads}C_G} \quad (28)$$

Adaptando a Lei de Lambert-Beer, equação (19), considerando que a atividade química do adsorvente reside em seu grau de recobrimento de superfície, pode-se expressar uma variação de absorvância com o aumento da concentração de adsorvato como uma variação do grau de recobrimento.

$$\Delta A = x\varepsilon(\alpha - \alpha_0) \quad (29)$$

A expressão (29) pode ser normalizada ao considerar um grau de recobrimento máximo em que deixa de apresentar uma variação de absorvância com o aumento da concentração de adsorvato. Ou seja, a máxima variação de absorvância corresponderá a

$$\Delta A_{max} = x\varepsilon(\alpha_{max} - \alpha_0) \quad (30)$$

A variação de absorvância normalizada pode ser expressa como:

$$\Delta A_n = \frac{\Delta A}{\Delta A_{max}} = \frac{\alpha - \alpha_0}{\alpha_{max} - \alpha_0} \quad (31)$$

Assumindo que nas condições iniciais não há adsorvato disponível, o grau de recobrimento inicial é nulo, portanto, a equação (31) torna-se

$$\Delta A_n = \frac{\alpha}{\alpha_{max}} \quad (32)$$

Substituindo a expressão (32) na equação (28) e linearizando, encontra-se que as constantes de adsorção e o máximo grau de recobrimento podem ser calculados a partir dos coeficientes angulares e lineares de uma regressão linear que considere o inverso da variação de absorbância normalizada em função do inverso da concentração de adsorvato, como expresso na equação abaixo.

$$\frac{1}{\Delta A_n} = \frac{\alpha_{max}}{K_{ads}C_G} + \alpha_{max} \quad (33)$$

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tal qual na terceira seção, os resultados obtidos neste trabalho serão discutidos no mesmo ordenamento. Inicialmente, buscou-se argumentar o processo de síntese do ponto de vista termodinâmico a partir de dados consagrados na literatura científica. Em seguida, são discutidas todas as técnicas e análises apresentadas anteriormente visando a caracterização química, cristalográfica e morfológica do material sintetizado. Por último, são avaliados os resultados obtidos dos estudos de interação envolvendo o material formado e glifosato em meio aquoso.

### 4.1 SÍNTESE

El-Kemary; Nagy e El-Mehasseb (2013) obtiveram o óxido de níquel (II) nanoestruturado a partir da decomposição térmica do hidróxido de níquel (II) que fora sintetizado via dissolução de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em etanol absoluto seguida da adição de hidrazina monoidratada com posterior ajuste para um pH básico. No entanto, neste trabalho, o precursor na forma de hidróxido fora sintetizado pela simples basificação da solução de cloreto de níquel (II) hexaidratado em meio aquoso. Tal adaptação pode ser justificada com base em parâmetros termodinâmicos.

Tabela 1 – Parâmetros termodinâmicos em 298,15 K

Composto	$\Delta_f G_m^o$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_f H_m^o$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$S_m^o$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$C_{p,m}^o$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
Ni(OH) <sub>2</sub> , β	- 457,100	- 542,300	80,000	82,010
	±1,400	±1,500	±0,800	±0,300
NiO, s	- 211,660	- 239,700	38,400	44,400
	±0,420	±0,400	±0,400	±0,100
H <sub>2</sub> O, g	- 228,582	- 241,826	188,835	33,609
	±0,040	±0,040	±0,010	±0,030
Ni <sup>2+</sup> , aq	- 45,773	- 55,012	- 131,800	
	±0,771	±0,878	±1,400	

OH <sup>-</sup> , aq	- 157,220 ±0,072	- 230,015 ±0,040	- 10,900 ±0.200	
----------------------	---------------------	---------------------	--------------------	--

Fonte: GAMSJÄGER *et al.* (2005)

Considerando os dados da Tabela 1, pode-se calcular uma constante para o equilíbrio de solubilidade do hidróxido de níquel (II). Uma possível representação para o processo tratado é:



Dessa forma, a variação da energia livre de Gibbs no estado padrão para a solubilização, pode ser expressa, em termos da Lei de Hess, como

$$\Delta_{\text{sol}}G_m^{\circ} = \Delta_f G_m^{\circ}(\text{Ni}^{2+}, \text{aq}) + 2\Delta_f G_m^{\circ}(\text{OH}^{-}, \text{aq}) - \Delta_f G_m^{\circ}(\text{Ni(OH)}_2, \beta) \quad (34)$$

O resultado da expressão (34), carregando as incertezas da Tabela 1, resulta em

$$\Delta_{\text{sol}}G_m^{\circ} = 96,887 \pm 0,485 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Considerando que

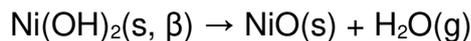
$$\Delta_{\text{sol}}G_m^{\circ} = -RT \ln K_{ps} \quad (35)$$

Obtém-se que o a constante do produto de solubilidade para o hidróxido de níquel (II) equivale a

$$K_{ps}[\text{Ni(OH)}_2, \beta, 298,15 \text{ K}] = 1,0756 \times 10^{-17} \pm 2,09 \times 10^{-18}$$

O resultado reforça a característica de baixíssima solubilidade do Ni(OH)<sub>2</sub> em meio aquoso, tornando sua precipitação favorecida a partir de sais de níquel (II) em pH alcalino sob temperaturas ambiente.

A conversão do precursor no composto alvo, óxido de níquel (II), também pode ser explorada do ponto de vista termodinâmico a partir dos dados representados na Tabela 1. Considerando o processo abaixo:



A variação de entalpia-padrão molar e de entropia-padrão molar da reação, quando em 298,15 K, podem ser calculadas via

$$\Delta_r H_m^{\circ} = \Delta_f H_m^{\circ}(\text{NiO}, \text{s}) + \Delta_f H_m^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta_f H_m^{\circ}(\text{Ni(OH)}_2, \beta) \quad (36)$$

$$\Delta_r S_m^{\circ} = S_m^{\circ}(\text{NiO}, \text{s}) + S_m^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - S_m^{\circ}(\text{Ni(OH)}_2, \beta) \quad (37)$$

Resultando nos valores médios

$$\Delta_r H_m^{\circ}(298,15 \text{ K}) = 60,774 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^o(298, 15 \text{ K}) = 147, 235 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Um tratamento inicial pode ser realizado considerando que dentro de um intervalo correspondendo da temperatura ambiente à 500°C (temperatura máxima programada na mufla) não há variação da capacidade calorífica padrão dos compostos presentes no processo de decomposição térmica. Expressões para a variação de entalpia-padrão molar e entropia-padrão molar em uma temperatura qualquer dentro dessa faixa podem ser escritas como

$$\Delta_r H_m^o(T) = \Delta_r H_m^o(298, 15 \text{ K}) + \Delta_r C_{p,m}^o(T - 298, 15 \text{ K}) \quad (38)$$

$$\Delta_r S_m^o(T) = \Delta_r S_m^o(298, 15 \text{ K}) + \Delta_r C_{p,m}^o \ln \left( \frac{T}{298,15} \right) \quad (39)$$

onde,

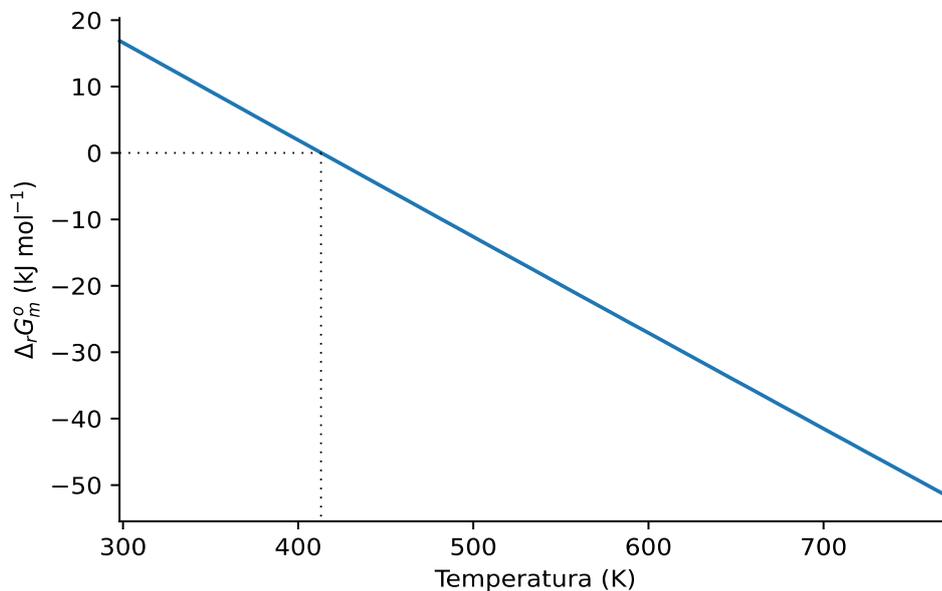
$$\Delta_r C_{p,m}^o = C_{p,m}^o(\text{NiO}, s) + C_{p,m}^o(\text{H}_2\text{O}, g) - C_{p,m}^o(\text{Ni}(\text{OH})_2, \beta)$$

Combinando as equações (38) e (39) na forma de

$$\Delta_r G_m^o(T) = \Delta_r H_m^o(T) - T \Delta_r S_m^o(T) \quad (40)$$

e representando graficamente, obtém-se que

Gráfico 1 –  $\Delta_r G_m^o$  molar em função da temperatura.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Os resultados expressos no Gráfico 1 indicam que a partir de uma temperatura de 141°C a variação da energia livre de Gibbs padrão molar torna-se negativa, significando que a decomposição térmica começa a tornar-se favorável.

Como a premissa de que a capacidade calorífica molar dos compostos permanece constante na faixa de temperatura de interesse não é verdadeira, espera-se um desvio para a temperatura de início da decomposição.

Carney *et al.* (2015) determinaram, através de análises termogravimétricas, uma temperatura inicial de decomposição do hidróxido de níquel (II) em cerca de 200°C, com a maior fração da decomposição ocorrendo entre 250 e 340°C. Os autores citados também determinaram uma energia de ativação de 134 kJ mol<sup>-1</sup> e um fator de frequência de 1,27x10<sup>10</sup> s<sup>-1</sup>.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO

Optou-se por separar as discussões concernentes à caracterização em três seções: a caracterização química, cristalográfica e morfológica. Estas, por sua vez, referem-se às análises espectroscópicas, difratográficas e microscópicas, respectivamente.

### 4.2.1 Caracterização química

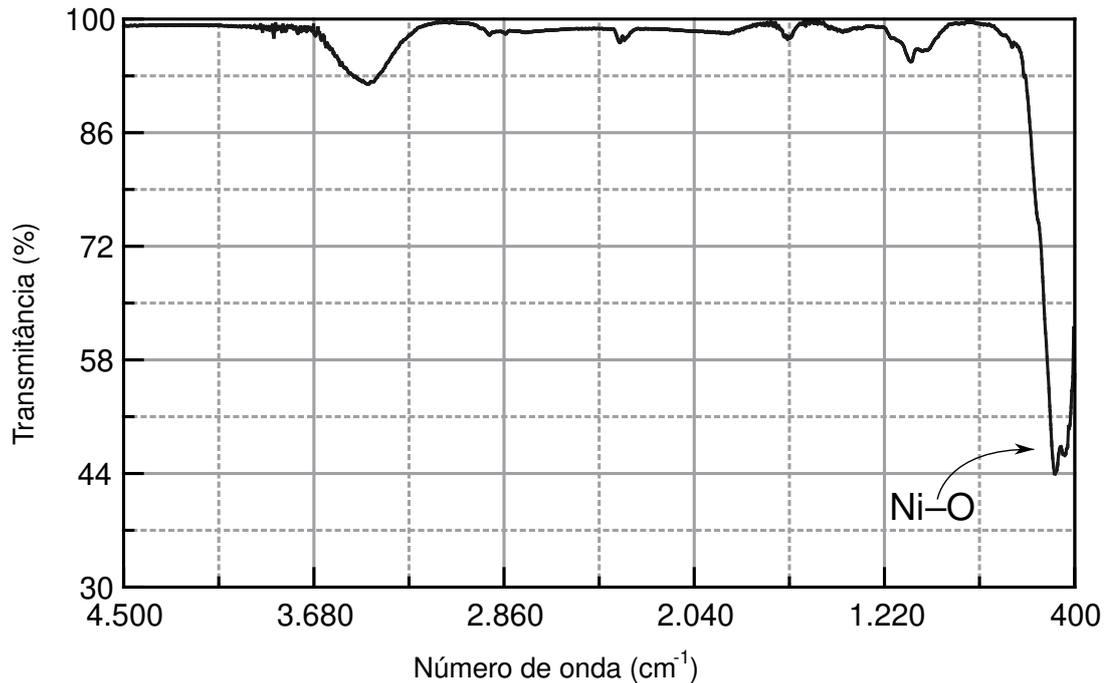
Compreende-se como caracterização química o emprego de técnicas, sobretudo, espectroscópicas, para a obtenção de informações químicas. Estas, por sua vez, podem ser encaradas como a determinação da composição elementar, das ligações presentes e da estrutura eletrônica do material sintetizado.

Os resultados apresentados aqui, apesar de discutidos individualmente, devem ser interpretados no conjunto, corroborando e complementando as informações químicas que cada análise contribui.

#### 4.2.1.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

As análises FTIR resultaram no conjunto de dados que pode ser expresso no espectro de transmitância em função do número de onda representado abaixo.

Gráfico 2 – Espectro FTIR.



Fonte: elaborado pelo autor a partir dos dados obtidos (2021).

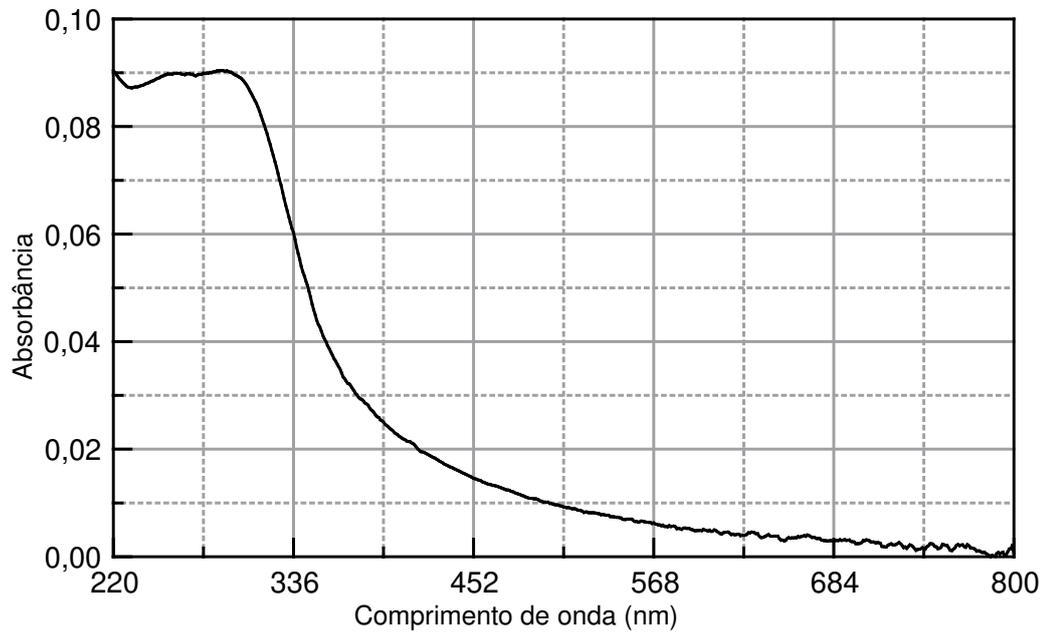
Observa-se no Gráfico 2 uma intensa banda de absorção na região entre 400 e 500 cm<sup>-1</sup>, característico de óxidos metálicos. Nessa região, encontra-se um máximo de absorção em 482 cm<sup>-1</sup>, em concordância com o apresentado por Bijju e Khadar (2003) para materiais nanoestruturados de óxido de níquel (II). Utilizando da equação (5), fora calculada uma constante de força de 172,08 N m<sup>-1</sup>, valor próximo do descrito na literatura (MUNAWAR *et al.*, 2020).

A pequena banda de absorção em 3450 cm<sup>-1</sup> é característico de estiramento O-H, no entanto, a baixa intensidade do sinal pode ser interpretada como uma baixa relevância na composição do material sintetizado, se tratando, possivelmente, de moléculas de água adsorvidas na superfície do óxido metálico.

#### 4.2.1.2 Espectroscopia no visível e ultravioleta

As análises em UV-Vis para uma mistura homogênea do material sintetizado em meio aquoso renderam o espectro de absorbância representado a seguir.

Gráfico 3 – Espectro UV-Vis.

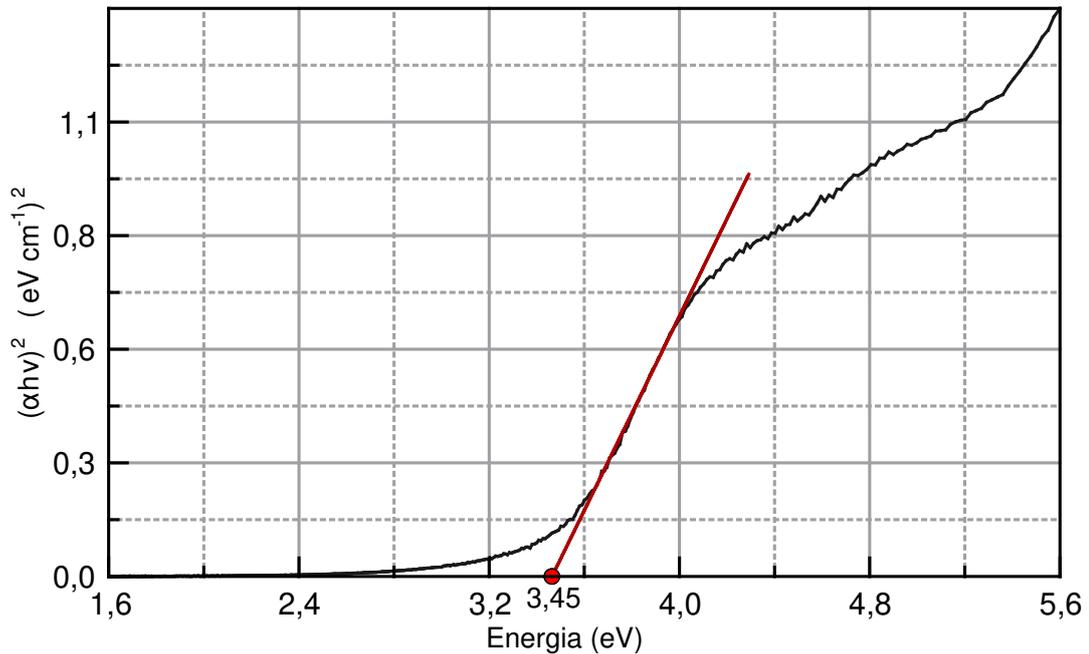


Fonte: elaborado pelo autor a partir dos dados obtidos (2021).

O material apresenta dois máximos de absorção quando incididos em um comprimento de onda de 291,2 nm e 259,3 nm. A formação destes dois picos visualizados no Gráfico 3, possibilita distinguir os fenômenos de absorção (e logo, eventos de transição eletrônica entre as estruturas de bandas) dos fenômenos de espalhamento, responsáveis pela inclinação da linha base a baixos comprimentos de onda.

A partir dos dados de absorbância, pode-se elaborar a representação gráfica da expressão (10), considerando as transições permitidas, sinalizando a extrapolação da seção linear.

Gráfico 4 – Método gráfico de Tauc



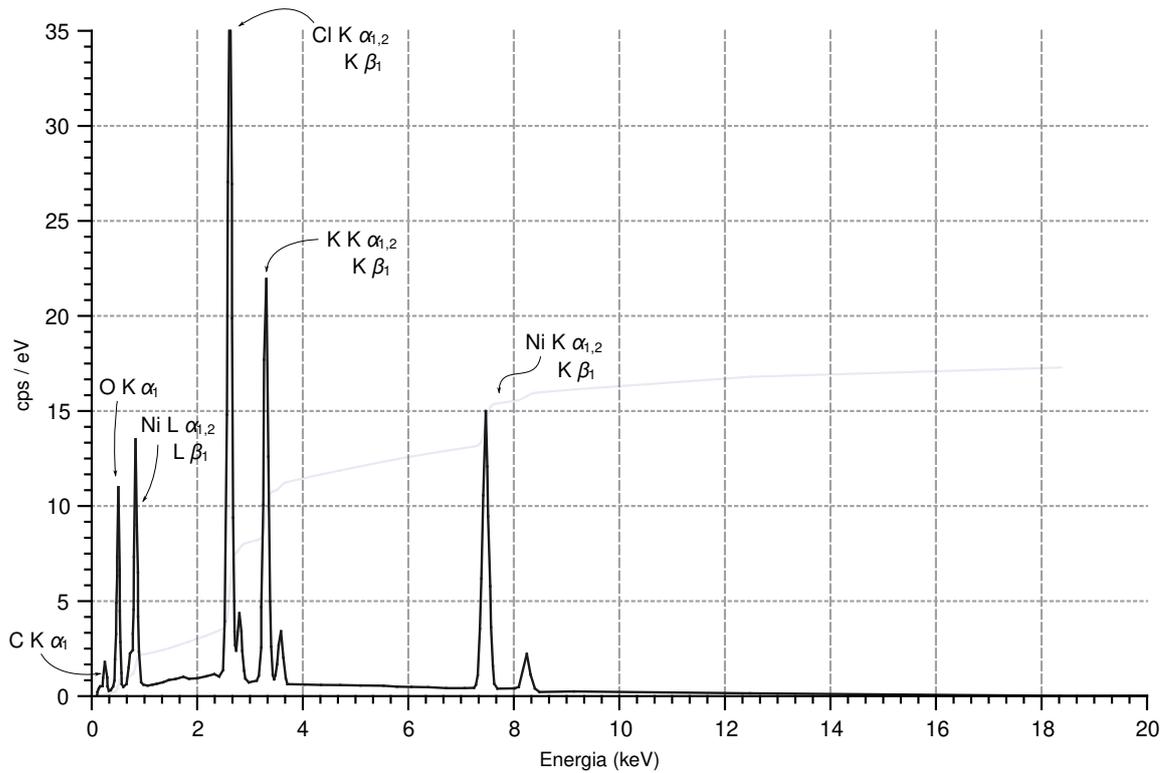
Fonte: elaborado pelo autor a partir dos dados obtidos (2021).

Assim, os resultados indicam um valor de *band gap* para o material sintetizado de 3,45 eV. Valor dentro do intervalo encontrado para óxido de níquel (II) nanoestruturado (WANG *et al.*, 2012; EL-KEMARY; NAGY; EL-MEHASSEB, 2013). Esse resultado reforça as propriedades semicondutoras do tipo *p* encontradas no óxido de níquel (II), indicando possíveis aplicações fotoquímicas e eletroquímicas (BONOMO; DINI; DECKER, 2018).

#### 4.2.1.3 Espectroscopia de raios X por dispersão de energia

Os resultados obtidos da espectroscopia de raios X por energia dispersiva estão representados abaixo com os picos rotulados representando o elemento e as transições eletrônicas internas responsáveis.

Gráfico 5 – Espectro de raios X de energia dispersiva.



Fonte: elaborado pelo autor a partir dos dados obtidos (2021).

Observa-se a presença de raios X característicos para os elementos níquel, oxigênio, cloro, potássio e uma pequena quantidade de carbono. A presença de um alargamento contínuo de baixa intensidade pode ser atribuído ao fenômeno de bremsstrahlung. A presença de carbono decorre do material de suporte utilizado na análise experimental, não sendo próprio do material sintetizado. No entanto, a presença de cloro e potássio podem indicar a formação de cloreto de potássio durante a síntese como subproduto e que permaneceu aderido ao óxido de níquel (II) após filtragem e calcinação.

A soma das áreas dos picos característicos podem informar a composição percentual mássica do material. Por sua vez, essa medida percentual pode ser convertida em percentual atômica, como expresso na tabela abaixo.

Tabela 2 – Composição elementar.

Elemento	Massa atômica (u)	%Mássica	%Atômica
Ni	58,6834	39,10	19,10
O	15,999	18,65	33,41
Cl	35,453	18,05	14,59
K	39,0983	13,54	9,92
C	12,0107	9,62	22,97

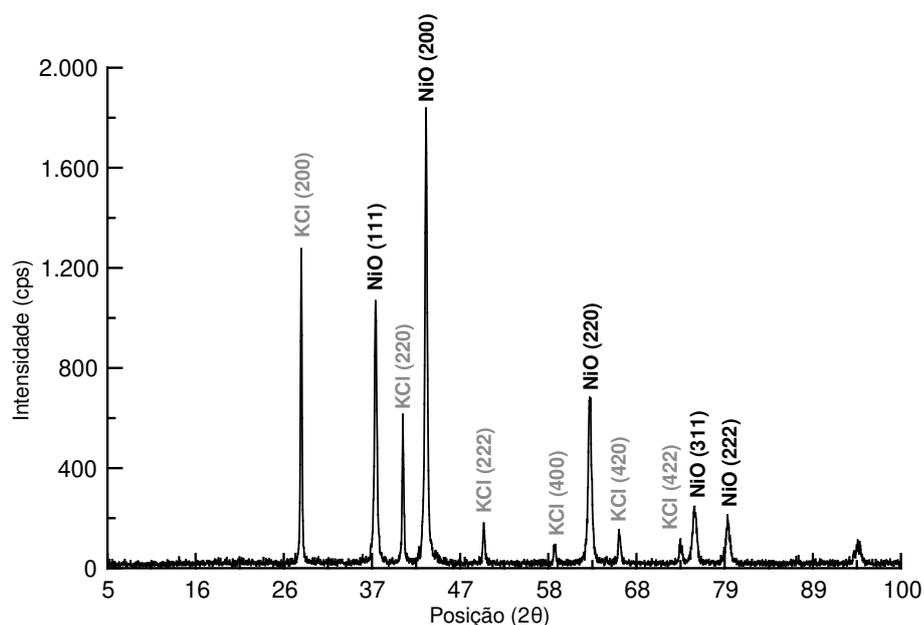
Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Dos dados expressos na Tabela 2, assumindo a presença de óxido de níquel (II) e cloreto de potássio como subproduto, nota-se um excesso de oxigênio e cloro. Este excesso, em conjunto com o conteúdo de carbono, possivelmente advém do uso de fitas de carbono dupla face para adesão da amostra no equipamento.

#### 4.2.2 Caracterização cristalográfica

O difratograma obtido está representado abaixo com os planos dos sistemas cristalinos rotulados em seus respectivos picos.

Gráfico 6 – Difratograma.



Fonte: elaborado pelo autor a partir dos dados obtidos (2021).

Do Gráfico 6, dois sistemas cristalinos puderam ser determinados através de análise comparativa com padrões de referência (JCPDS 89-7130, JCPDS 41-1476), consistindo em estruturas cristalinas cúbicas de óxido de níquel (II) e cloreto de potássio. Pode-se inferir que se tratam de dois compostos separados em função da resolução dos picos obtidas, indicando uma considerável cristalinidade, o que não seria o caso na formação de sólidos amorfos ou irregulares contendo os quatro elementos.

A partir da posição dos picos e conhecendo o comprimento de onda da radiação utilizada, no caso, 1,54501 Å, pode-se aplicar a Lei de Bragg, equação (13), e determinar a distância interplanar ( $d$ ) correspondente ao sinal. Determinando os índices de Miller ( $hkl$ ) para o ângulo de difração, pode-se estimar o tamanho da cela unitária. Para sistemas cúbicos:

$$d_{hkl}(\sqrt{h^2 + k^2 + \ell^2}) = a \quad (41)$$

Os dados obtidos referente ao sistema NiO, acompanhado dos valores de largura a meia altura ( $\beta$ ) estão ilustrados na tabela abaixo.

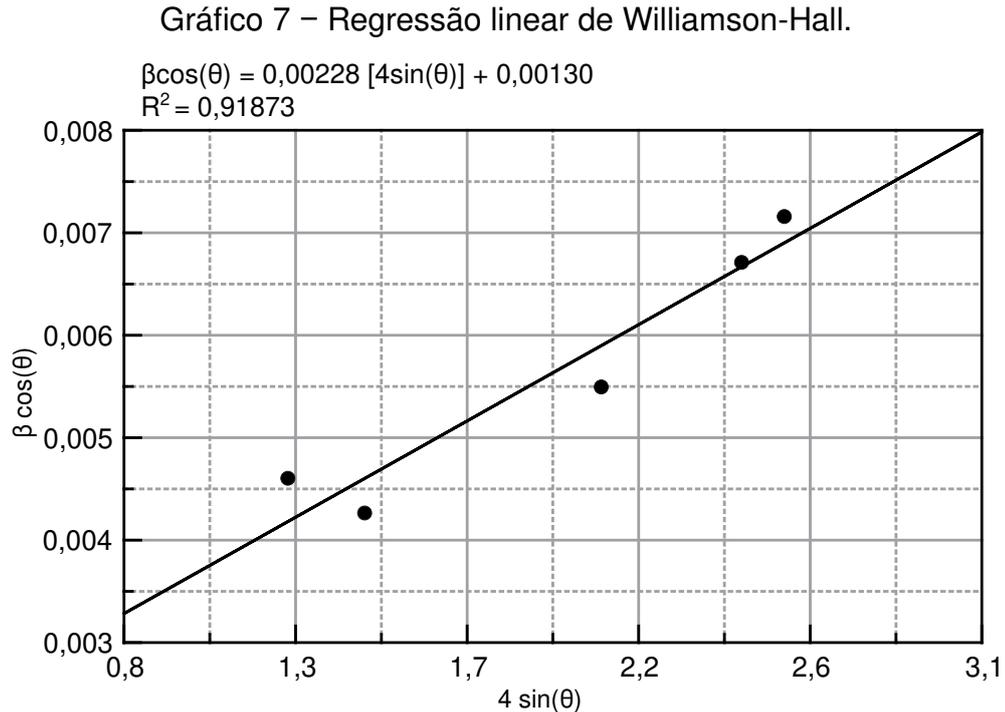
Tabela 3 – Dados cristalográficos do NiO.

$2\theta$ (°)	$\beta$ (°)	$d$ (Å)	$hkl$	$a$ (Å)
37,035	0,281	2,4274	111	4,2044
43,073	0,264	2,1001	200	4,2002
62,627	0,376	1,4834	220	4,1956
75,220	0,500	1,2632	311	4,1897
79,260	0,550	1,2087	222	4,1870

Fonte: elaborado pelo autor (2021).

A partir dos dados obtidos na Tabela 3, um valor médio para o comprimento da aresta da cela unitária cúbica do óxido de níquel (II) pode ser determinado como  $4,1954 \pm 0,00720$  Å, desviando por 0,024% do valor de referência (JCPDS 89-7130).

Aplicando a equação de Scherrer (14) ao conjunto de dados da Tabela 3 encontra-se um tamanho médio dos cristalitos de  $25,162 \pm 5,934$  nm. Indicando a presença de regiões nanoestruturadas de óxido de níquel (II). Através do método de Williamson-Hall, equação 15, obtém-se a seguinte regressão linear:



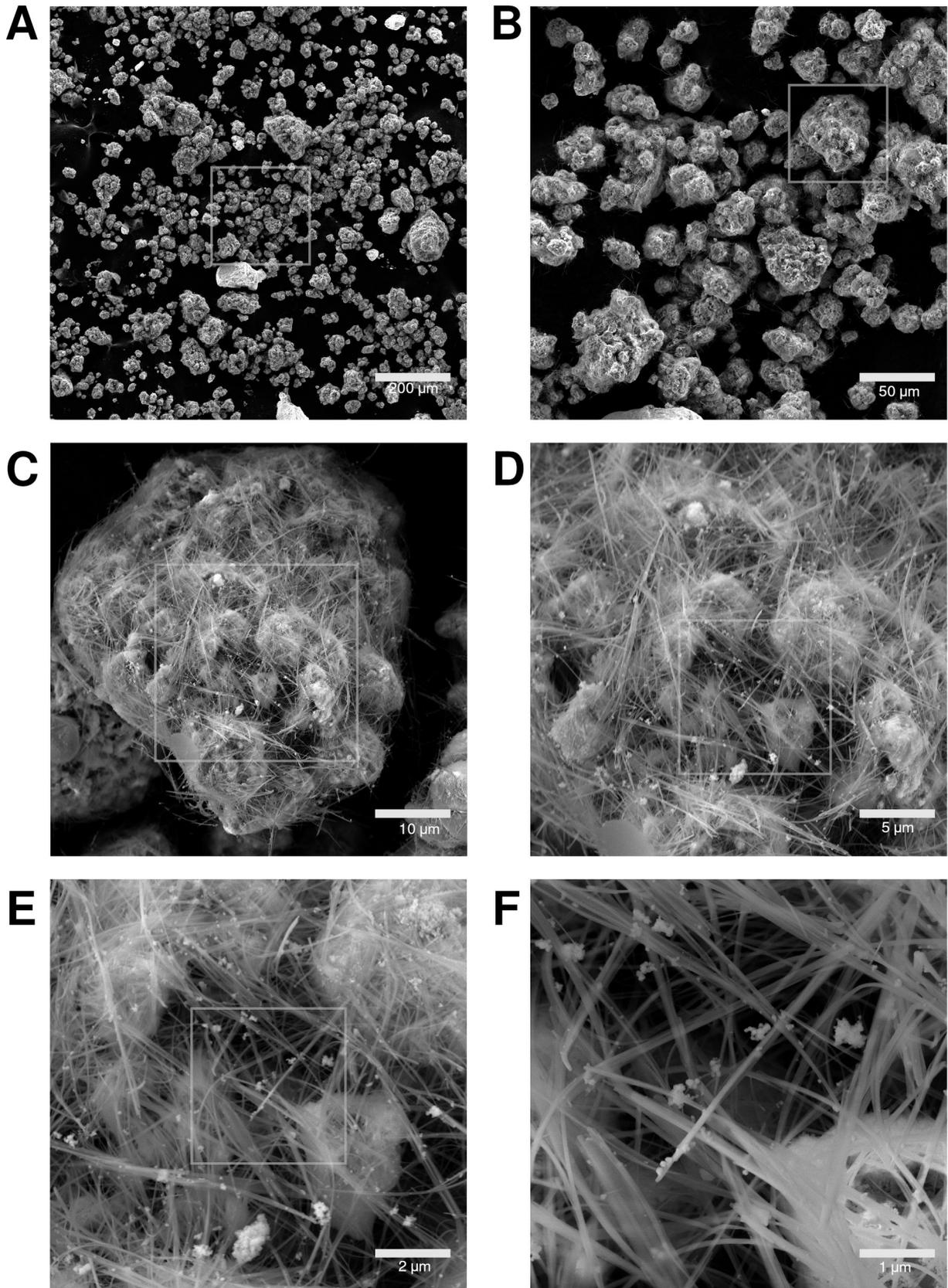
Fonte: elaborado pelo autor a partir dos dados obtidos (2021).

Através dos coeficientes angulares e lineares, pode-se determinar, por este método um tamanho médio de cristalitos na ordem de 106,968 nm com um parâmetro de deformação média de 0,002280.

#### 4.2.3 Caracterização morfológica

A Figura 14, na próxima página, trata-se de uma composição com algumas das imagens obtidas das análises de microscopia eletrônica de varredura. A área demarcada representa a região onde a ampliação fora ocorrendo. A imagem A, magnificação eletrônica de 250 vezes, apresenta um material granuloso polidisperso. A partir da imagem B, magnificação de 1000 vezes, pode-se aferir um tamanho médio do particulado em  $26,63 \pm 10,16 \mu\text{m}$ . Com a imagem C, de 5 mil vezes, observa-se filamentos ao redor do material particulado. Com o incremento da magnificação passando pelas imagens D (10 mil vezes) e E (20 mil vezes), observa-se que os filamentos adentram no material, não se restringindo à superfície do grânulo. Com a imagem F, de 50 mil vezes, fora medido um diâmetro médio de  $73,87 \pm 25,64 \text{ nm}$  para os filamentos, os caracterizando como nanofios.

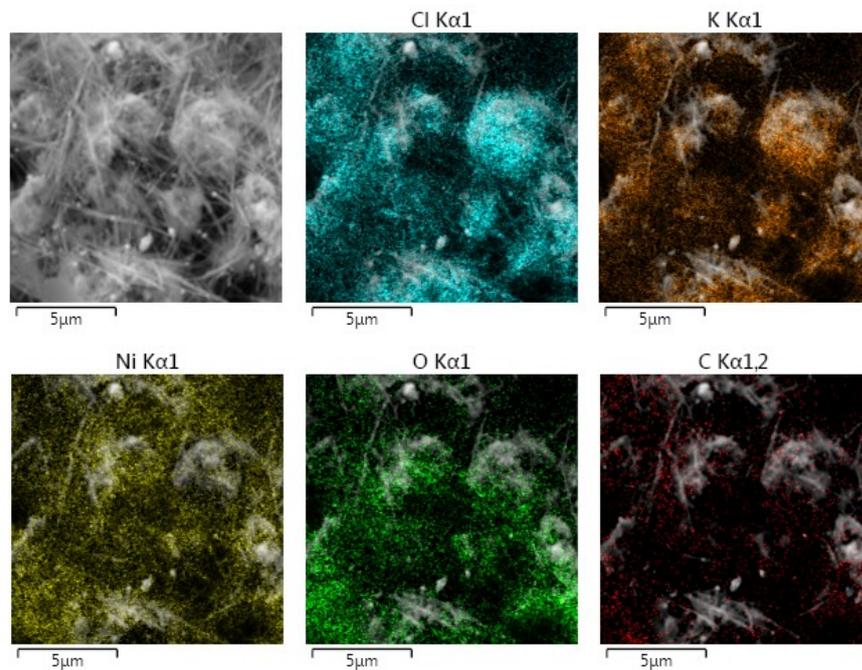
Figura 14 – Imagens da microscopia eletrônica de varredura.



Fonte: elaborado pelo autor a partir dos dados obtidos (2021).

Como a imagem *E* da Figura 14 retrata tanto os nanofios quanto os grânulos, pode-se combinar a imagem obtida via microscopia com os dados coletados por EDS resultando em um mapa elemental que indica a composição das duas fases.

Figura 15 – Sobreposição MEV/EDS.



Fonte: elaborado pelo autor a partir dos dados obtidos (2021).

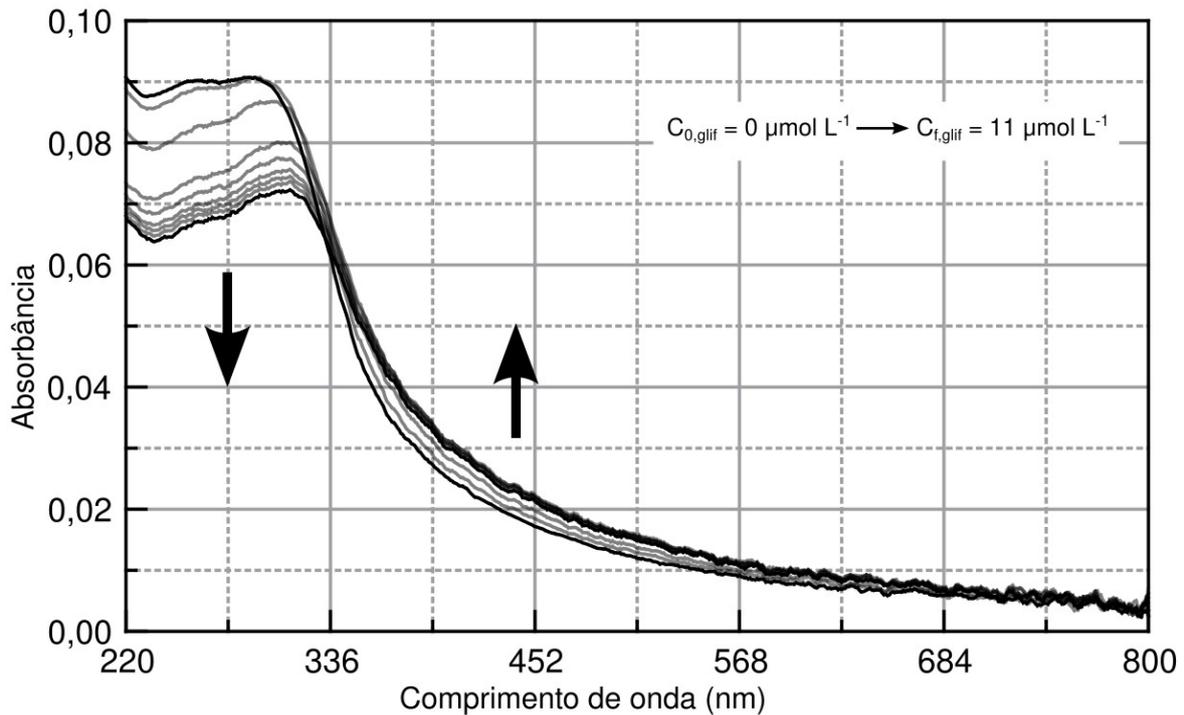
Observa-se, na Figura 15, uma elevada presença dos elementos cloro e potássio nos grânulos maiores, enquanto que o níquel e oxigênio se fazem ausentes nessas regiões. A distribuição apresentada pelas emissões  $K\alpha_1$  do níquel indica uma maior localização sob as regiões de nanofios com pouca presença nos granulados maiores.

Dessa forma, os resultados representados nas figuras acima indicam a obtenção de nanofios de óxido de níquel (II) enovelados no subproduto cloreto de potássio. As imagens obtidas em alta magnificação dos nanofios, assemelham-se às relatadas por Pang *et al.* (2010), Wang *et al.* (2012) e Kaur *et al.* (2016), que empregaram diferentes métodos para a obtenção do produto final.

### 4.3 INTERAÇÃO

O monitoramento espectral na região entre 220 nm e 800 nm ao longo de oito adições de 10  $\mu\text{L}$  da solução de glifosato (27,8 ppm) em 2 mL da mistura homogênea de óxido de níquel (II) (32 ppm) está representado no gráfico abaixo.

Gráfico 8 – Variação espectral com aumento da concentração de glifosato.

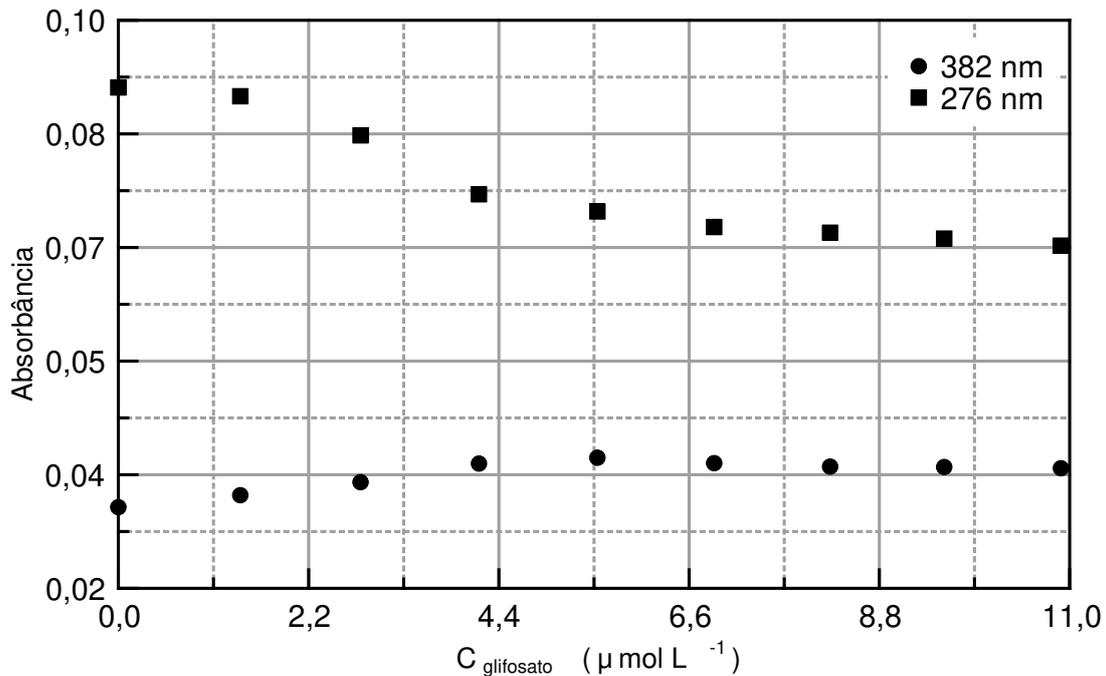


Fonte: elaborado pelo autor a partir dos dados obtidos (2021).

No Gráfico 8, observa-se que com o aumento da concentração de glifosato no meio ocorre um deslocamento batocrômico do pico de maior absorção, transferindo o  $\lambda_{\text{max}}$  de 291,2 nm para 312,8 nm. Na região entre 220 nm e 330 nm, nota-se a ocorrência de efeito hipocrômico, reduzindo a intensidade de absorbância nessa região com o aumento da concentração de glifosato. Simultaneamente, o efeito hiperacrômico é observado entre 340 nm e 680 nm, aumentando a absorbância. Tais variações indicam a existência de um ponto isobéstico localizado em 333,6 nm. As variações espectrais apontam para processos interativos entre as espécies químicas estudadas e a observação de um ponto isobéstico está relacionado com a formação de um equilíbrio químico entre as mesmas.

A variação de absorvância para comprimentos de onda nas regiões de efeitos hipocrômico e hiperacrômico em função da concentração de glifosato no meio estão representadas abaixo.

Gráfico 9 – Variação de absorvância em função da concentração de glifosato.

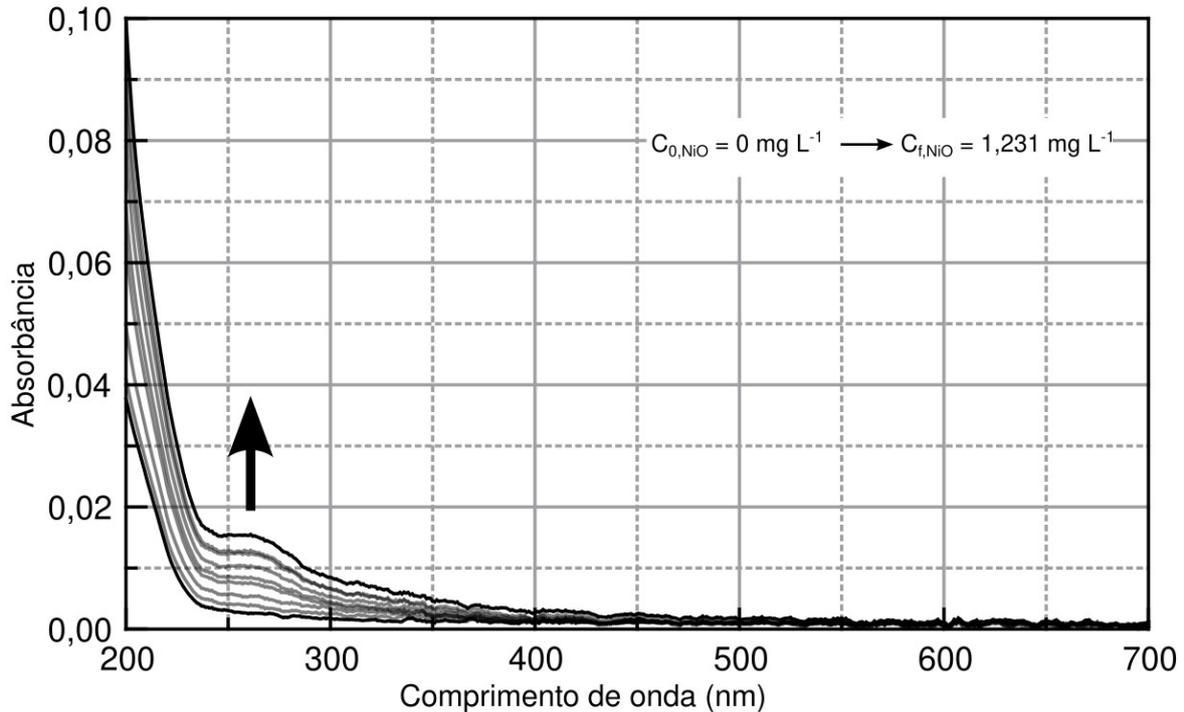


Fonte: elaborado pelo autor a partir dos dados obtidos (2021).

Os resultados expressos no Gráfico 9 sugerem que as variações de absorvância, para ambos os comprimentos de onda, deixa de ser significativa a partir de uma concentração próxima de 5,5 μmol L<sup>-1</sup> utilizando-se de 64 μg do material sintetizado.

Também fora monitorada a variação espectral do processo inverso, adição de 10 μL da mistura homogênea de óxido de níquel (II) (32 ppm) em 2 mL da solução de glifosato (27,8 ppm). Representado no Gráfico 10, abaixo. Observa-se o surgimento de um pico de absorção em 264 nm com o aumento da concentração de óxido de níquel (II).

Gráfico 10 – Variação espectral com aumento da concentração de NiO.



Fonte: elaborado pelo autor a partir dos dados obtidos (2021).

Um possível processo de interação entre os nanofios de óxido de níquel (II) e o glifosato pode ser racionalizado com base nas atrações eletrostáticas entre as cargas advindas da ionização do glifosato em meio aquoso com as cargas superficiais do material sintetizado. A alteração do ambiente químico acompanhada de possíveis coordenações superficiais, provoca mudanças na estrutura eletrônica que são observadas nas variações espectrais.

#### 4.3.1 Modelo hóspede-hospedeiro

A equação de Benesi-Hildebrand, expressão 26, fora aplicada para um comprimento de onda de 264 nm no processo em que ocorre o aumento da concentração do hóspede (NiO). Os dados para esse comprimento de onda estão expressos na tabela abaixo.

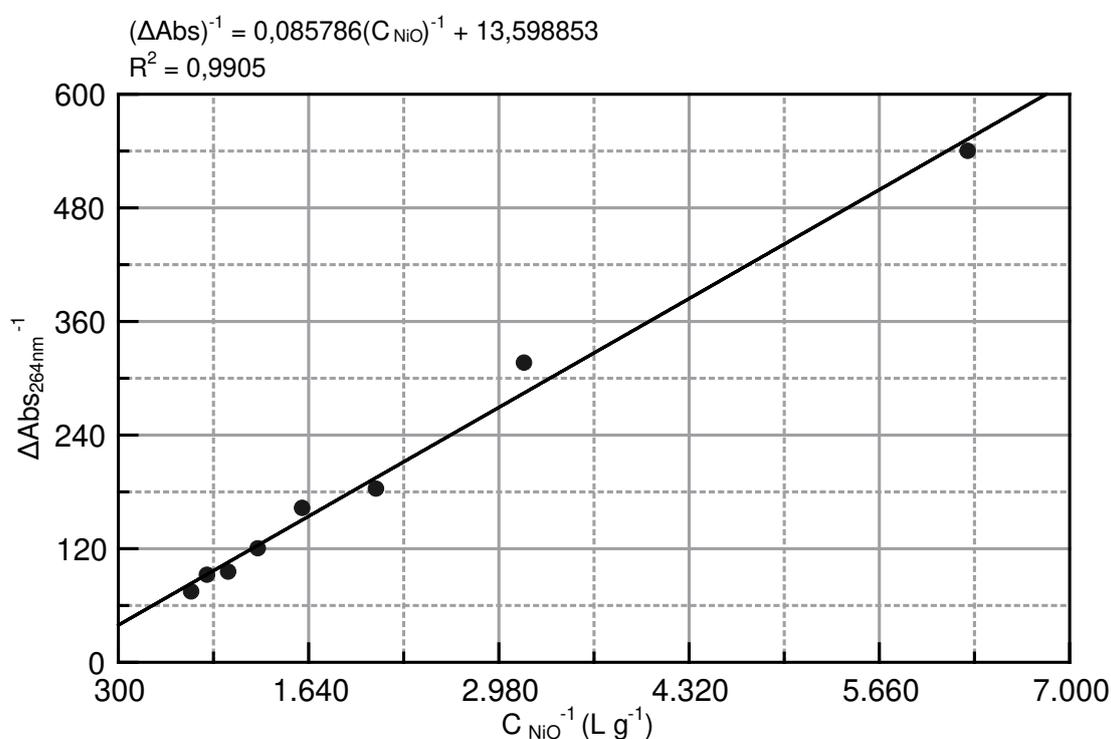
Tabela 4 – Dados de absorvância e concentração em 264 nm.

$A_{264\text{nm}}$ $\times 10^{-3}$	5,127	6,978	8,285	10,577	11,255	13,423	15,559	15,928	18,473
$C_{\text{NiO}}$ $\text{mg L}^{-1}$	0	0,159	0,317	0,473	0,627	0,781	0,932	1,082	1,231

Fonte: elaborado pelo autor (2021).

A regressão linear dos dados expressos na Tabela 4, nos moldes da equação 26, está representado no gráfico abaixo.

Gráfico 11 – Ajuste de Benesi-Hildebrand.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

A partir dos coeficientes angulares e lineares, dado que o caminho óptico da cubeta utilizada é 1 cm e a concentração inicial de glifosato é 0,1644 mmol L<sup>-1</sup>, chega-se a um coeficiente de absorvância molar do complexo NiO-glifosato em 264 nm de 447,165 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> e uma constante de interação de 158,52 L g<sup>-1</sup>.

### 4.3.2 Ajuste de isoterma de adsorção

Para aplicar o modelo proposto em 3.3.2, nas variações espectrais com o aumento da concentração de glifosato, optou-se por escolher um comprimento de onda da região de efeito hipercrômico, de forma a obter uma variação positiva de absorvância. Os dados para os mesmos seguem na tabela abaixo.

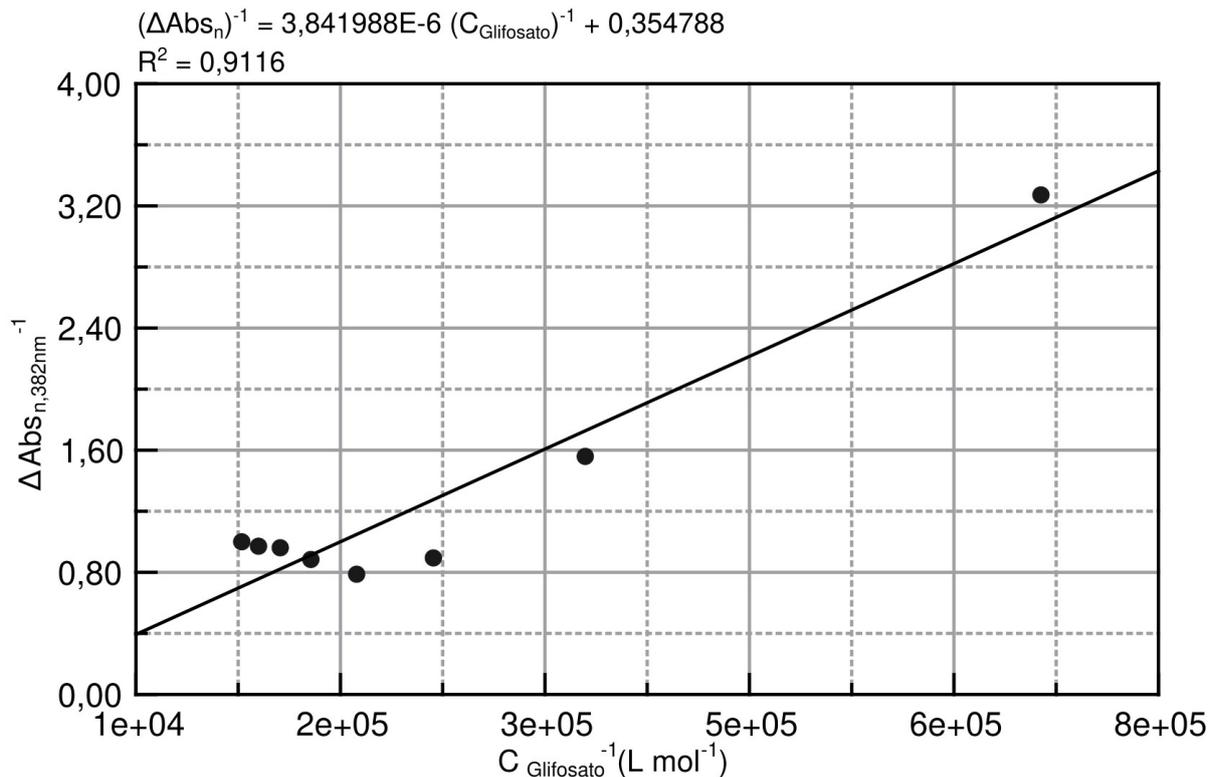
Tabela 5 – Dados de absorvância e concentração em 382 nm.

$A_{382\text{nm}}$ $\times 10^{-3}$	31,425	33,102	34,944	37,560	38,392	37,630	37,135	37,076	36,912
$C_{\text{glif}}$ $\mu\text{mol L}^{-1}$	0	1,41	2,80	4,17	5,54	6,89	8,23	9,55	10,90

Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Aplicando a expressão (33) ao conjunto de dados da Tabela 5, obtém-se a seguinte regressão linear:

Gráfico 12 – Ajuste de isoterma.



Fonte: elaborado pelo autor a partir dos dados obtidos (2021).

Através dos coeficientes angulares e lineares do Gráfico 12, pode-se estimar um grau de recobrimento máximo em cerca de 35,48% e uma constante de equilíbrio adsortivo de  $92344,9 \text{ L mol}^{-1}$  para o sistema óxido de níquel (II) – glifosato em meio aquoso.

## 5 CONCLUSÃO

Os resultados discutidos anteriormente, combinados, são indicativos positivos da obtenção com baixo custo de um material nanoestruturado de óxido de níquel (II) com morfologia unidimensional via precipitação química do hidróxido precursor e sua decomposição térmica. Apesar de conter impurezas de subprodutos da síntese, os estudos de interação demonstraram uma resposta óptica do material em relação ao aumento da concentração de glifosato em meio aquoso, apontando para uma possível aplicação em dispositivos voltados ao seu sensoriamento espectroscópico!

Encaminhamentos futuros podem buscar avaliar os resultados obtidos aqui sob diferentes condições matriciais, avaliando efeitos de pH e demais solutos. A partir disto, ensaios eletroquímicos aproximariam as possibilidades do uso de nanofios de óxido de níquel (II) como sensores químicos, eletroquímico e/ou espectroscópicos integrados em dispositivos.

## REFERÊNCIAS

AHMED, Mohammad Boshir et al. Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: a critical review. **Journal of hazardous materials**, v. 323, p. 274-298, 2017.

AMARANTE JUNIOR, Ozelito Possidônio de et al. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Química nova**, v. 25, p. 589-593, 2002.

ANNETT, Robert; HABIBI, Hamid R.; HONTELA, Alice. Impact of glyphosate and glyphosate-based herbicides on the freshwater environment. **Journal of Applied Toxicology**, v. 34, n. 5, p. 458-479, 2014.

ANTHONY, John W. et al. Handbook of Mineralogy, vol. 3. **Halides, Hydroxides, Oxides**. Tucson: Mineral Data Publishing, 1997.

AULAKH, J. S. et al. A Review on solid phase micro extraction—high performance liquid chromatography (SPME-HPLC) analysis of pesticides. **Critical reviews in analytical chemistry**, v. 35, n. 1, p. 71-85, 2005.

BEKETOV, Mikhail A. et al. Pesticides reduce regional biodiversity of stream invertebrates. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 110, n. 27, p. 11039-11043, 2013.

BESTER, K. et al. Biological effects of triazine herbicide contamination on marine phytoplankton. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 29, n. 3, p. 277-283, 1995.

BIJU, V.; KHADAR, M. Abdul. Fourier transform infrared spectroscopy study of nanostructured nickel oxide. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 59, n. 1, p. 121-134, 2003.

BONOMO, Matteo; DINI, Danilo; DECKER, Franco. Electrochemical and photoelectrochemical properties of nickel oxide (NiO) with nanostructured morphology for photoconversion applications. **Frontiers in chemistry**, v. 6, p. 601, 2018.

CARNEY, Casey S. et al. Isothermal decomposition kinetics of nickel (II) hydroxide powder. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 644, p. 968-974, 2015.

CHEN, Fei-Xiong; ZHOU, Cai-Rong; LI, Guo-Peng. Study on thermal decomposition and the non-isothermal decomposition kinetics of glyphosate. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 109, n. 3, p. 1457-1462, 2012.

CHIBIROVA, Fatima Kh et al. Semiconductor metal oxide sensors in water and water based biological systems. **Sensors**, v. 3, n. 10, p. 451-457, 2003.

DANJUMMA, Sani Garba; ABUBAKAR, Yakubu; SULEIMAN, Sahabi. Nickel oxide (NiO) devices and applications: a review. **J. Eng. Res. Technol**, v. 8, p. 12-21, 2019.

DEY, Ananya. Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. **Materials Science and Engineering: B**, v. 229, p. 206-217, 2018.

DILL, Gerald M. et al. Glyphosate: discovery, development, applications, and properties. **Glyphosate resistance in crops and weeds: history, development, and management**, p. 1-33, 2010.

DO CARMO LANGIANO, Vivian; MARTINEZ, Cláudia BR. Toxicity and effects of a glyphosate-based herbicide on the Neotropical fish *Prochilodus lineatus*. **Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology**, v. 147, n. 2, p. 222-231, 2008.

DUKE, Stephen O.; POWLES, Stephen B. Glyphosate: a once-in-a-century herbicide. **Pest Management Science: formerly Pesticide Science**, v. 64, n. 4, p. 319-325, 2008.

EL-KEMARY, M.; NAGY, N.; EL-MEHASSEB, I. Nickel oxide nanoparticles: synthesis and spectral studies of interactions with glucose. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 16, n. 6, p. 1747-1752, 2013.

GAMJSÄGER, Heinz et al. **Chemical thermodynamics of nickel**. Amsterdam: Elsevier, 2005.

GUO, Chunyan et al. Non-enzymatic glucose sensor based on three dimensional nickel oxide for enhanced sensitivity. **Analytical Methods**, v. 5, n. 7, p. 1644-1647, 2013.

HUANG, Liang-Feng et al. Improved electrochemical phase diagrams from theory and experiment: the Ni–water system and its complex compounds. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 18, p. 9782-9789, 2017.

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Relatórios de comercialização de agrotóxicos. 2019. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>. Acesso em: set. 2021.

JIA, Dongmei et al. Solid–liquid phase equilibrium of glyphosate in selected solvents. **Fluid phase equilibria**, v. 327, p. 1-8, 2012.

KALIANNAN, P. et al. Electronic structure and conformation of glyphosate: an ab initio MO study. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 618, n. 1-2, p. 117-125, 2002.

KAUR, N. et al. Nickel oxide nanowires: Vapor liquid solid synthesis and integration into a gas sensing device. **Nanotechnology**, v. 27, n. 20, p. 205701, 2016.

KNEIPP, Katrin et al. Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS). **Physical review letters**, v. 78, n. 9, p. 1667, 1997.

KURZWEIL, Peter. Metal oxides and ion-exchanging surfaces as pH sensors in liquids: State-of-the-art and outlook. **Sensors**, v. 9, n. 6, p. 4955-4985, 2009.

LI, Yi; CAO, Hongxiao; YU, Jihong. Toward a new era of designed synthesis of nanoporous zeolitic materials. **Acs Nano**, v. 12, n. 5, p. 4096-4104, 2018.

LI, Ying; HSU, Pei-Chi; CHEN, Shen-Ming. Multi-functionalized biosensor at WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> modified electrode for photoelectrocatalysis of norepinephrine and riboflavin. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 174, p. 427-435, 2012.

LOWINSOHN, Denise; BERTOTTI, Mauro. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. **Química Nova**, v. 29, p. 1318-1325, 2006.

MAKUŁA, Patrycja; PACIA, Michał; MACYK, Wojciech. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV-Vis spectra. 2018.

MASCIANGIOLI, Tina; ZHANG, Wei-Xian. Environmental technologies at the nanoscale. **Environmental science & technology**, v. 37, n. 5, p. 102A-108A, 2003.

MEZHER, Sabah J. et al. Copper doped nickel oxide gas sensor. **Vacuum**, v. 172, p. 109074, 2020.

MORIARTY, Philip. Nanostructured materials. **Reports on Progress in Physics**, v. 64, n. 3, p. 297, 2001.

MUNAWAR, Tauseef et al. Multi metal oxide NiO-CdO-ZnO nanocomposite—synthesis, structural, optical, electrical properties and enhanced sunlight driven photocatalytic activity. **Ceramics International**, v. 46, n. 2, p. 2421-2437, 2020.

NUNES, D. et al. Metal oxide nanostructures for sensor applications. **Semiconductor Science and Technology**, v. 34, n. 4, p. 043001, 2019.

NOAA – National Oceanic and Atmospheric Administration. How Much Oxygen Comes from the Ocean?. 2021. Disponível em: <https://oceanservice.noaa.gov/facts/ocean-oxygen.html>. Acesso em: set. 2021.

PANG, Huan et al. Selective synthesis of nickel oxide nanowires and length effect on their electrochemical properties. **Nanoscale**, v. 2, n. 6, p. 920-922, 2010.

PAPAGIANNAKI, Dimitra et al. Effect of UV-A, UV-B and UV-C irradiation of glyphosate on photolysis and mitigation of aquatic toxicity. **Scientific reports**, v. 10, n. 1, p. 1-12, 2020.

PAULOSE, Rini; MOHAN, Raja; PARIHAR, Vandana. Nanostructured nickel oxide and its electrochemical behaviour—A brief review. **Nano-Structures & Nano-Objects**, v. 11, p. 102-111, 2017.

PETRACIC, Oleg. Superparamagnetic nanoparticle ensembles. **Superlattices and Microstructures**, v. 47, n. 5, p. 569-578, 2010.

READMAN, J. W. et al. Herbicide contamination of Mediterranean estuarine waters: results from a MED POL pilot survey. **Marine Pollution Bulletin**, v. 26, n. 11, p. 613-619, 1993.

RECK, Barbara K. et al. Anthropogenic nickel cycle: Insights into use, trade, and recycling. **Environmental science & technology**, v. 42, n. 9, p. 3394-3400, 2008.

RELYEA, Rick A. Amphibians are not ready for Roundup®. In: **Wildlife ecotoxicology**. Springer, New York, NY. p. 267-300, 2011.

SATTARAHMADY, N.; HELI, H.; VAIS, R. Dehdari. An electrochemical acetylcholine sensor based on lichen-like nickel oxide nanostructure. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 48, p. 197-202, 2013.

SAUVÉ, Sébastien; DESROSIERS, Mélanie. A review of what is an emerging contaminant. **Chemistry Central Journal**, v. 8, n. 1, p. 1-7, 2014.

SCHÄFER, Ralf B. et al. Thresholds for the effects of pesticides on invertebrate communities and leaf breakdown in stream ecosystems. **Environmental science & technology**, v. 46, n. 9, p. 5134-5142, 2012.

SEKIYA, Kaname et al. Morphology control of nickel oxide nanowires. **Microelectronic engineering**, v. 98, p. 532-535, 2012.

SHARMA, Nayana; SINGHVI, Ritu. Effects of chemical fertilizers and pesticides on human health and environment: a review. **International journal of agriculture, environment and biotechnology**, v. 10, n. 6, p. 675-680, 2017.

SINGH, Jay et al. Nanostructured nickel oxide-chitosan film for application to cholesterol sensor. **Applied Physics Letters**, v. 98, n. 12, p. 123702, 2011.

SOLEIMANPOUR, Amir M.; JAYATISSA, Ahalapitiya H.; SUMANASEKERA, Gamini. Surface and gas sensing properties of nanocrystalline nickel oxide thin films. **Applied Surface Science**, v. 276, p. 291-297, 2013.

STEFFEN, Gersa Pauli Kist; STEFFEN, Ricardo Bemfica; ANTONIOLLI, Zaida Inês. Contaminação do solo e da água pelo uso de agrotóxicos. **Tecno-logica**, v. 15, n. 1, p. 15-21, 2011.

STETTER, Joseph R.; PENROSE, William R.; YAO, Sheng. Sensors, chemical sensors, electrochemical sensors, and ECS. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 150, n. 2, p. S11, 2003.

THOMAS, Marie C. et al. Toxicity of ten herbicides to the tropical marine microalgae *Rhodomonas salina*. **Scientific reports**, v. 10, n. 1, p. 1-16, 2020.

TJONG, Sie Chin. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 53, n. 3-4, p. 73-197, 2006.

TSUI, Martin T. K.; CHU, L. M. Aquatic toxicity of glyphosate-based formulations: comparison between different organisms and the effects of environmental factors. **Chemosphere**, v. 52, n. 7, p. 1189-1197, 2003.

VIDHYADHARAN, Baiju et al. High performance supercapacitor electrodes from electrospun nickel oxide nanowires. **Journal of alloys and compounds**, v. 610, p. 143-150, 2014.

VILLENEUVE, Aurélie; LARROUDÉ, Solène; HUMBERT, Jean-François. Herbicide contamination of freshwater ecosystems: impact on microbial communities. **Pesticides-Formulations, effects, fate**, v. 285, 2011.

WANG, Jian et al. Preparation of high aspect ratio nickel oxide nanowires and their gas sensing devices with fast response and high sensitivity. **Journal of materials chemistry**, v. 22, n. 17, p. 8327-8335, 2012.

YAMADA, Tsuioshi; CASTRO, PR de C. Efeitos do glifosato nas plantas: implicações fisiológicas e agrônômicas. **Informações Agrônômicas**, v. 119, p. 1-32, 2007.

YAMAZOE, Noboru; SAKAI, Go; SHIMANOE, Kengo. Oxide semiconductor gas sensors. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 7, n. 1, p. 63-75, 2003.

YANG, Fuchao; GUO, Zhiguang. Engineering NiO sensitive materials and its ultra-selective detection of benzaldehyde. **Journal of colloid and interface science**, v. 467, p. 192-202, 2016.