



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO

Fundação Instituída nos termos da Lei nº 5.152, de 21/10/1966 – São Luís - Maranhão.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO- UFMA
CENTRO DE CIÊNCIAS DE SÃO BERNARDO
CURSO DE LICENCIATURA EM CIÊNCIAS NATURAIS/QUÍMICA

Érica Lima Marques

ESTUDO ELETROQUÍMICO DA CROMITA DE NÍQUEL (NiCr_2O_4)
PREPARADA PELO MÉTODO SOL-GEL PROTEICO

SÃO BERNARDO-MA
2026

Érica Lima Marques

**ESTUDO ELETROQUÍMICO DA CROMITA DE NÍQUEL (NiCr_2O_4)
PREPARADA PELO MÉTODO SOL-GEL PROTEICO**

Monografia apresentada ao Curso de Licenciatura em Ciências Naturais com habilitação em Química da Universidade Federal do Maranhão, campus São Bernardo, pela discente: Érica Lima Marques fim de adquirir o grau de licenciado em Ciências Naturais/Química.

Orientador: Prof. Dr. Thiago Targino Gurgel

SÃO BERNARDO-MA
2026

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Lima Marques, Érica.

ESTUDO ELETROQUÍMICO DA CROMITA DE NÍQUEL
NiCr²⁺; PREPARADA PELO MÉTODO SOLGEL PROTEICO
/ Érica Lima Marques. - 2026.
43 f.

Orientador(a): Thiago Targino Gurgel.
Monografia (Graduação) - Curso de Ciências Naturais -
Química, Universidade Federal do Maranhão, São Bernardo,
2026.

1. Cromita de Níquel. 2. NiCr²⁺. 3.
Método Sol-gel Proteico. 4. Eletroquímica. 5. Espinélio.
I. Targino Gurgel, Thiago. II. Título.

ESTUDO ELETROQUÍMICO DA CROMITA DE NÍQUEL (NiCr_2O_4)
PREPARADA PELO MÉTODO SOL–GEL PROTEICO

Monografia apresentada ao Curso de Licenciatura em Ciências Naturais com habilitação em Química da Universidade Federal do Maranhão, Centro de Ciências de São Bernardo, pela discente: Érica Lima Marques a fim de adquirir o grau de licenciada em Ciências Naturais/Química.

Orientador: Prof. Dr. Thiago Targino Gurgel

Aprovado em: 15 /Julho / 2026.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 **THIAGO TARGINO GURGEL**
Data: 18/07/2026 13:49:08-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Thiago Targino Gurgel (Orientadora)

Doutor em Física – UFS/SE

Universidade Federal do Maranhão – Centro de Ciências de São Bernardo

Documento assinado digitalmente
 **ROSA MARIA PIMENTEL CANTANHEDE**
Data: 21/07/2026 17:22:39-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.^a Dra. Rosa Maria Pimentel Cantanhede

Doutorado em Educação – UFF/RJ

Universidade Federal do Maranhão – Centro de Ciências de São Bernardo

Documento assinado digitalmente
 **ANDRÉ DA SILVA FREIRES**
Data: 21/07/2026 15:45:26-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. André Silva Freire

Doutor em Biodiversidade e Biotecnologia - UFAM/AM

Universidade Federal do Maranhão – Centro de Ciências de Codó

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, pela força, saúde e pelo discernimento concedidos ao longo de toda esta caminhada, permitindo-me superar os desafios e concluir esta etapa com fé e perseverança.

À minha avó, Rosalina de Sousa Lima, pelo apoio incondicional e por ser meu exemplo de força. Obrigada por nunca me deixar baixar a cabeça e por acreditar em mim em todos os momentos.

À minha mãe, Francisca das Chagas de Sousa Lima, pelo amor, dedicação e incentivo constante. Sua presença foi essencial para que eu alcançasse esta conquista.

Ao Airton Antônio de Carvalho Ferreira, pelo companheirismo, compreensão e por estar ao meu lado em todos os momentos, sendo meu suporte nas etapas mais desafiadoras.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Thiago Targino Gurgel, pela orientação técnica, paciência e pelos conhecimentos compartilhados, que foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

À Universidade Federal do Maranhão (UFMA) e ao corpo docente do curso de Ciências Naturais, pela infraestrutura, acolhimento e base acadêmica fornecidos ao longo de toda a minha formação.

À Universidade Federal do Ceará (UFC), instituição pioneira no desenvolvimento do método sol-gel proteico utilizado neste trabalho, pelo suporte metodológico e pela contribuição na obtenção de resultados fundamentais para esta pesquisa.

À Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), pela valiosa parceria científica ao disponibilizar suas instalações e viabilizar resultados cruciais para a caracterização das minhas amostras.

Ao Prof. Dr. André Silva (UFMA - Campus Codó), pela parceria fundamental ao realizar as análises eletroquímicas, cujos resultados viabilizaram a caracterização e o desenvolvimento do tema central deste estudo.

Às minhas amigas, Andreia, Tamara e Kailane. Formamos um quarteto maravilhoso que levarei para a vida. Agradeço por serem meu porto seguro no ambiente acadêmico e por compartilharem comigo cada angústia e cada vitória, tornando essa jornada possível e inesquecível.

RESUMO

A cromita de níquel (NiCr_2O_4) é um óxido do tipo espinélio que tem sido amplamente investigado devido à sua elevada estabilidade térmica e às suas propriedades estruturais e funcionais, que favorecem aplicações em materiais cerâmicos avançados, dispositivos eletromagnéticos e sistemas que operam em altas temperaturas. NiCr_2O_4 desempenha um papel relevante em processos catalíticos e sensores, beneficiando-se de sua estrutura espinélio onde cátions ocupam sítios tetraédricos e octaédricos. Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo a obtenção de nanopartículas da cromita de níquel por meio do método sol-gel proteico, bem como a avaliação dos processos até a obtenção da fase cristalina e estudar o comportamento eletroquímico do espinélio, para potencialidade em aplicações como supercapacitores, eletrocatalisadores ou sensores. Foram realizadas medidas de Termogravimétricas, Difração de Raios-X, Fluorescência de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Voltametria Cíclica (CV - Cyclic Voltammetry), para caracterização das amostras. Os resultados indicaram que a amostra calcinada a 900 °C apresentou Fase pura, e tamanho de cristalitos estimados do Refinamento Rietveld de aproximadamente 60 nm, o que pode ser observado também pelas imagens de MEV, apesar da coalescência está presente em algumas regiões. Os resultados obtidos por voltametria cíclica demonstram que filmes de NiCr_2O_4 depositados sobre FTO apresentam comportamento eletroquímico dependente do eletrólito, com maior atividade em meio alcalino. A presença de etanol promove aumento da corrente de oxidação, cuja intensidade cresce com a concentração do analito, indicando que a cromita de níquel possui potencial para aplicações como material eletrocatalítico e sensor eletroquímico de etanol.

Palavras-chave: NiCr_2O_4 ; método sol-gel proteico; propriedades estruturais; propriedades eletroquímicas.

ABSTRACT

Nickel chromite (NiCr_2O_4) is a spinel-type oxide that has been widely investigated due to its high thermal stability and its structural and functional properties, which favor applications in advanced ceramic materials, electromagnetic devices, and systems operating at high temperatures. NiCr_2O_4 plays a significant role in catalytic processes and sensors, benefiting from its spinel structure where cations occupy tetrahedral and octahedral sites. In this context, this work aimed to obtain nickel chromite nanoparticles through the proteic sol–gel method, as well as to evaluate the processes up to obtaining the crystalline phase and to study the electrochemical behavior of the spinel, for potential applications such as supercapacitors, electrocatalysts, or sensors. Thermogravimetric measurements, X-ray Diffraction, X-ray Fluorescence, Scanning Electron Microscopy, and Cyclic Voltammetry (CV) were performed for sample characterization. The results indicated that the sample calcined at 900 °C presented a pure phase, with crystallite sizes estimated by Rietveld Refinement of approximately 60 nm, which could also be observed through SEM images, despite coalescence being present in some regions. The results obtained by cyclic voltammetry demonstrate that NiCr_2O_4 films deposited on FTO exhibit electrolyte-dependent electrochemical behavior, with higher activity in an alkaline medium. The presence of ethanol promotes an increase in the oxidation current, the intensity of which increases with analyte concentration, indicating that nickel chromite has potential for applications as an electrocatalytic material and electrochemical ethanol sensor.

Keywords: NiCr_2O_4 ; proteic sol–gel method; structural properties; electrochemical properties.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1-Representação de uma célula unitária do espinélio NiCr_2O_4 .	9
Figura 2 -Pesagem dos precursores metálicos e do agente polimerizante (gelatina)	21
Figura 3A -Solução esverdeada contendo o precursor de Níquel e gelatina sob agitação	
Figura 3B -Solução de coloração escura contendo o precursor de Cromo e gelatina sob agitação.....	21
Figura 4 - Mistura das soluções precursoras para formação do complexo metal-proteína.	22
Figura 5C - Estufa	
Figura 5D - Processo de secagem	
concluída com a obtenção do xerogel.....	23
Figura 6E - (Forno Mufla)	
Figura 6F - Amostra final depois da calcinação	23
Figura 7G - Acondicionamento final em tubos Eppendorf (amostra pronta); Figura 7H - tubo Falcon (reserva pré-calcinação).....	24
Figura 8 -Representação esquemática do método sol-gel proteico usado na produção de nanopartículas NiCr_2O_4	25
Figura 9 -Curvas de Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial da Cromita de Níquel	27
Figura 10 -Diagrama dos experimentos da amostra NiCr_2O_4 , com a rampa de aquecimento utilizada e as temperaturas de calcinações selecionadas.	28
Figura 11-A sequência dos Difrátogramas da Cromita de Níquel desde a temperatura de 500°C até 900°C	29
Figura 12- Refinamento estrutural obtido pelo método de Rietveld para NiCr_2O_4	30
Figura 13(I e J) - Imagens MEV da NiCr_2O_4 nanopartículas com a distribuição de tamanho médio dos cristalitos..	32
Figura 14 - Histogramas de tamanho correspondentes da NiCr_2O_4 . O diâmetro médio (μ) e distribuição de.....	33
Figura 15 - Espetros de EDS e mapeamento elementar da amostra de NiCr_2O_4 calcinada a 900°C por 6 h.....	34
Figura 16 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo de FTO modificado com NiCr_2O_4 nos seguintes meios, tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0 (em vermelho); Sulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (em preto); hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (em azul), velocidade de varredura 20 mV/s	35
Figura 17- Voltamogramas cíclicos do eletrodo de FTO modificado com NiCr_2O_4 em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0 (em azul); com adição de $20 \mu\text{L}$ de peróxido de hidrogênio (em preto); com adição de $20 \mu\text{L}$ de etanol (em vermelho), velocidade de varredura 20 mV/s	37
Figura 18- Voltamogramas cíclicos do eletrodo de FTO modificado com NiCr_2O_4 em sulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (em azul); com adição de $20 \mu\text{L}$ de peróxido de hidrogênio (em preto); com adição de $20 \mu\text{L}$ de etanol (em vermelho), velocidade de varredura 20 mV/s	37
Figura 19 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo de FTO hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (em vermelho), de FTO hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com adição de $20 \mu\text{L}$ de etanol (em preto), FTO modificado com NiCr_2O_4 em hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (em verde); FTO modificado com NiCr_2O_4 em hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com adição de $20 \mu\text{L}$ de etanol (em azul), sob velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}	38
Figura 20 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo de FTO modificado com NiCr_2O_4 sem hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (em preto); com adição de $30 \mu\text{L}$ de etanol (em verde),	

com adição de 60 μL de etanol (em azul) e com adição de 90 μL de etanol (em
vermelho), velocidade etanol (emverde); com adição de 60 μL de etanol (em azul); e
com adição de 90 μL de etanol (em vermelho), sob velocidade de varredura de 50 mV s-
1. 39

Sumário

1	INTRODUÇÃO	9
2	REFERENCIAL TEORICO	11
2.1	Cromita de Níquel (NiCr_2O_4).....	11
2.2	Método Sol–Gel Proteico.....	12
2.3	Técnicas de Caracterização	13
2.3.1	Termogravimetria (TG/DTG).....	13
2.3.2	Difração de Raios X (DRX)	14
2.3.3	Refinamento de Rietveld.....	15
2.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	16
2.3.5	Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS).....	18
3	METODOLOGIA.....	19
3.1	Local de Realização dos Experimentos.....	19
3.2	Cálculos Estequiométricos:.....	19
3.3	Equipamentos , Materiais Utilizados e Procedimento Experimental	20
3.3.1	Pesagem dos Precursores e do Agente Proteico.....	20
3.3.2	Dissolução Individual e Formação do Sol	21
3.3.3	Mistura das Soluções e Homogeneização Prolongada	22
3.3.4	Secagem e Formação do Xerogel (Estufa).....	22
3.3.5	Trituração e Calcinação (Forno Mufla).....	23
3.3.6	Coleta, Identificação e Armazenamento Final	24
3.4	Técnicas de Caracterização	25
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	26
4.1	Preparação e resultados das amostras.....	26
4.2	Caracterização e Resultados.....	26
4.3	Análise dos Resultados de Termogravimetria (TG), DTG e DTA da Cromita de Níquel (NiCr_2O_4).....	27
4.4	Análise de Difração de Raios X (DRX).....	28
4.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	31
4.6	Composição Elementar por Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS)	33
4.7	Estudo Eletroquímico da Cromita de Níquel (NiCr_2O_4).....	35
5	CONCLUSÃO.....	41
6	REFERÊNCIAS.....	42

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais cerâmicos avançados tem sido impulsionado pela demanda por sistemas capazes de operar sob condições severas, como altas temperaturas e ambientes quimicamente agressivos. Nesse contexto, óxidos metálicos com estrutura do tipo espinélio destacam-se por apresentarem elevada estabilidade térmica e propriedades estruturais que favorecem sua aplicação em diferentes áreas tecnológica. A cromita de níquel (NiCr_2O_4) insere-se nesse grupo de materiais de interesse devido ao seu potencial de aplicação em dispositivos eletromagnéticos, sensores, materiais catalíticos e componentes cerâmicos. Entretanto, as propriedades estruturais e térmicas desse composto estão diretamente associadas ao método de síntese e às condições de tratamento térmico empregadas, que influenciam a formação da fase cristalina e a homogeneidade do material obtido (LIU et al., 2016; SINGH et al., 2020).

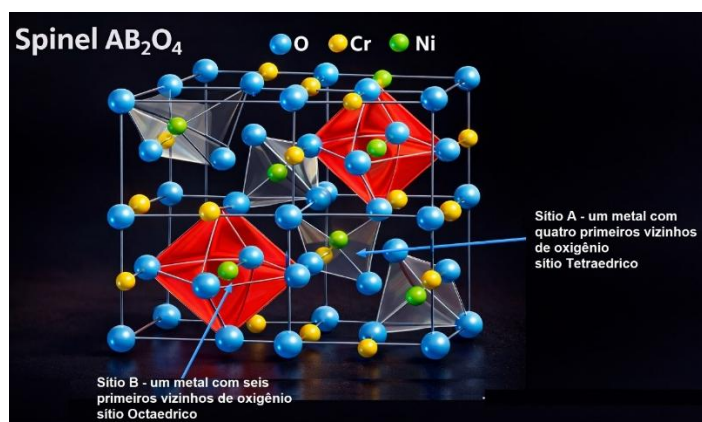


Figura 1-Representação de uma célula unitária do espinélio NiCr_2O_4 .

Fonte: Adaptado de Liu et al. (2016).

Diversas rotas de síntese têm sido utilizadas para a obtenção da cromita de níquel, incluindo métodos convencionais em estado sólido e rotas químicas alternativas. Entre estas, o método sol-gel destaca-se por possibilitar melhor controle da estequiometria e maior homogeneidade química. Em particular, o método sol-gel proteico, que utiliza agentes orgânicos naturais como a gelatina, apresenta-se como uma alternativa promissora devido à sua simplicidade experimental, baixo custo e eficiência na distribuição dos íons metálicos em nível molecular (KAKIHANA, 1996; SANTOS et al., 2013).

Apesar dos avanços descritos na literatura, ainda são necessários estudos que avaliem de forma sistemática a influência do tratamento térmico na formação da fase espinélio da cromita de níquel obtida por rotas sol–gel proteicas (ZHANG et al., 2019).

Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo a obtenção de nanopartículas de cromita de níquel (NiCr_2O_4) por meio do método sol-gel proteico, bem como a avaliação dos processos até a obtenção da fase cristalina e o estudo do comportamento eletroquímico do espinélio, visando potenciais aplicações como supercapacitores, eletrocatalisadores ou sensores."

2 REFERENCIAL TEORICO

2.1 Cromita de Níquel (NiCr_2O_4)

A cromita de níquel (NiCr_2O_4) é um óxido metálico pertencente à classe dos espinélios, amplamente investigado devido às suas propriedades estruturais, térmicas, elétricas, magnéticas e eletroquímicas. Esse material tem despertado interesse científico e tecnológico por seu potencial de aplicação em materiais cerâmicos, catalisadores, sensores, dispositivos eletromagnéticos e sistemas eletroquímicos. Sua estrutura cristalina segue a fórmula geral AB_2O_4 , característica dos espinélios, na qual os cátions metálicos ocupam sítios tetraédricos e octaédricos em uma rede cristalina cúbica (CALLISTER; RETHWISCH, 2010; LIU et al., 2016).

Em sua forma mais estável, o NiCr_2O_4 cristaliza no sistema cúbico, com grupo espacial $Fd-3m$, podendo apresentar caráter normal ou parcialmente invertido. A distribuição dos íons Ni^{2+} e Cr^{3+} nesses sítios cristalográficos exerce influência direta sobre os parâmetros de rede, a estabilidade térmica e o comportamento magnético do material. Estudos indicam que pequenas variações nessa distribuição podem modificar significativamente suas propriedades físicas (LIU et al., 2016).

Do ponto de vista magnético, a cromita de níquel apresenta comportamento complexo, característico de óxidos do tipo espinélio, sendo governado pelas interações de troca entre os íons metálicos localizados nos sítios tetraédricos e octaédricos. Estudos relatam que o NiCr_2O_4 apresenta transições magnéticas em baixas temperaturas, associadas a mudanças no ordenamento dos spins, podendo exibir comportamento ferrimagnético. A temperatura crítica de transição (temperatura de Néel ou Curie) está geralmente situada em torno de 65–75 K, dependendo das condições de síntese. Além disso, a magnetização de saturação é influenciada pela distribuição catiônica e pelo tamanho de partícula, evidenciando a forte dependência das propriedades magnéticas com a microestrutura do material (LIU et al., 2016; ZHANG et al., 2019).

Em relação às propriedades elétricas, a cromita de níquel apresenta comportamento semicondutor, sendo a condução elétrica fortemente dependente da temperatura e da microestrutura do material. O mecanismo de condução ocorre predominantemente por salto eletrônico (hopping) entre íons metálicos com diferentes estados de oxidação, especialmente entre Cr^{3+} e Cr^{4+} ou Ni^{2+} e Ni^{3+} . A presença de defeitos estruturais, bem como a distribuição dos cátions nos sítios cristalográficos, influencia

diretamente a mobilidade dos portadores de carga, tornando o material promissor para aplicações em sensores e dispositivos eletrônicos (SINGH et al., 2020).

No âmbito eletroquímico, a cromita de níquel tem sido investigada como material funcional em dispositivos de armazenamento e conversão de energia, como baterias e células a combustível de óxido sólido. Sua estabilidade estrutural, aliada à boa condutividade iônica em temperaturas elevadas, favorece seu uso como material de eletrodo. Além disso, o NiCr_2O_4 apresenta atividade catalítica em reações de oxidação e redução, sendo influenciado pela área superficial, morfologia e pureza de fase do material. Esses fatores tornam o material relevante para aplicações eletroquímicas e catalíticas (SINGH et al., 2020; ZHANG et al., 2019).

Do ponto de vista físico, a cromita de níquel apresenta comportamento magnético complexo, associado às interações de troca entre os íons metálicos. Em baixas temperaturas, podem ocorrer transições magnéticas, enquanto em temperaturas elevadas o material mantém elevada estabilidade estrutural, característica desejável para aplicações que envolvem condições térmicas severas. Além disso, o NiCr_2O_4 apresenta boa resistência química e térmica, o que amplia sua aplicabilidade em ambientes agressivos (ZHANG et al., 2019).

Quanto às aplicações tecnológicas, esse material tem sido estudado como catalisador ou suporte catalítico em reações de oxidação, além de ser explorado em sensores de gases, materiais eletrocerâmicos e dispositivos de armazenamento de energia, como ânodos para células a combustível de óxido sólido. A eficiência do NiCr_2O_4 nessas aplicações está diretamente relacionada à sua estrutura cristalina, à morfologia das partículas e ao método de síntese empregado (SINGH et al., 2020).

Diversas rotas podem ser utilizadas na síntese da cromita de níquel, incluindo reação em estado sólido, coprecipitação e métodos químicos alternativos. Entre essas, o método sol-gel destaca-se por permitir melhor controle da homogeneidade química e da microestrutura do material. A caracterização por técnicas como difração de raios X, análises térmicas e microscopia eletrônica é fundamental para confirmar a formação da fase espinélio e avaliar a qualidade do material obtido (CULLITY; STOCK, 2001; MATOS; MACHADO, 2004).

2.2 Método Sol-Gel Proteico

O método sol-gel é uma rota química amplamente empregada na síntese de óxidos metálicos, destacando-se por proporcionar elevada homogeneidade química e

controle da composição estequiométrica. Na abordagem sol–gel proteico, agentes orgânicos naturais, como a gelatina, são utilizados como complexantes, promovendo a dispersão uniforme dos íons metálicos e a formação de uma rede polimérica precursora (KAKIHANA, 1996; SANTOS et al., 2013).

Nesse método, os sais metálicos são dissolvidos em meio aquoso e interagem com as cadeias poliméricas da proteína, formando um sistema homogêneo denominado sol. Com a remoção gradual do solvente, ocorre a transição para o estado gel, no qual os íons metálicos permanecem uniformemente distribuídos na matriz orgânica. Durante os tratamentos térmicos subsequentes, a decomposição da matéria orgânica favorece a formação do óxido metálico desejado, contribuindo para a obtenção de partículas finas e estruturalmente homogêneas.

O uso da gelatina apresenta vantagens relevantes, como baixo custo, fácil disponibilidade e menor impacto ambiental, além de possibilitar a síntese de materiais a temperaturas inferiores às exigidas por métodos convencionais em estado sólido. Rotas sol–gel baseadas em complexantes orgânicos favorecem a obtenção de fases cristalinas mais puras e com melhor controle microestrutural (KAKIHANA, 1996; SANTOS et al., 2013).

Dessa forma, o método sol–gel proteico mostra-se adequado para a síntese de óxidos do tipo espinélio, como a cromita de níquel, sendo amplamente utilizado em pesquisas acadêmicas e tecnológicas voltadas à obtenção de materiais com propriedades estruturais bem definidas. Diversos estudos reportam a eficiência dessa técnica na produção de materiais com elevada homogeneidade química, controle de tamanho de partícula e pureza de fase (PECHINI, 1967; GOMES et al., 2018; COSTA et al., 2020).

2.3 Técnicas de Caracterização

2.3.1 Termogravimetria (TG/DTG)

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica de análise térmica utilizada para avaliar a estabilidade térmica e as transformações físico-químicas de materiais em função da temperatura. O método baseia-se na medição da variação de massa da amostra durante um programa de aquecimento controlado, permitindo identificar eventos como eliminação de umidade, decomposição de compostos orgânicos e formação de fases estáveis.

A curva TG fornece informações quantitativas sobre as etapas de perda de massa, enquanto a curva DTG, correspondente à derivada da TG, permite identificar com maior

precisão as temperaturas nas quais essas transformações ocorrem. Segundo Matos e Machado (2004), a combinação das curvas TG e DTG possibilita uma interpretação mais detalhada dos mecanismos envolvidos nos processos térmicos.

Essa técnica é amplamente empregada na caracterização de materiais cerâmicos e óxidos metálicos, sendo fundamental para avaliar a eficiência de métodos de síntese e a viabilidade do material em aplicações que envolvem altas temperaturas. Além da avaliação da estabilidade térmica, a análise termogravimétrica fornece informações importantes sobre a eficiência do método de síntese empregado. Em materiais obtidos por rotas sol-gel, a presença de etapas bem definidas de perda de massa está diretamente relacionada à decomposição controlada dos precursores orgânicos e à formação gradual da fase cristalina. Dessa forma, a TG, associada às curvas DTG e DTA, permite correlacionar os eventos térmicos observados com os processos de decomposição, reorganização estrutural e consolidação do óxido metálico, sendo especialmente útil para a definição das temperaturas adequadas de calcinação em materiais cerâmicos.

Em rotas sol-gel, a presença de etapas bem definidas de perda de massa está diretamente relacionada à decomposição controlada dos precursores orgânicos e à formação gradual da fase cristalina. Dessa forma, a análise termogravimétrica (TG), associada às curvas derivadas (DTG) e à análise térmica diferencial (DTA), permite correlacionar os eventos térmicos observados com os processos de decomposição, reorganização estrutural e consolidação do óxido metálico, sendo especialmente útil para a definição das temperaturas adequadas de calcinação em materiais cerâmicos (BROWN, 2001; HAINES, 2002).

2.3.2 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) é uma técnica essencial para a caracterização estrutural de materiais cristalinos, permitindo a identificação das fases presentes e a análise da estrutura cristalina. O princípio da técnica baseia-se na difração dos raios X pelos planos cristalográficos do material, conforme descrito pela Lei de Bragg (CULLITY; STOCK, 2001).

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

A Lei de Bragg, usada em cristalografia de raios X para descrever a condição de interferência construtiva quando ondas (como raios X, nêutrons ou elétrons) são difratadas por planos cristalinos.

Significado dos termos:

$n \rightarrow$ ordem da difração (número inteiro: 1, 2, 3, ...)

$\lambda \rightarrow$ comprimento de onda da radiação incidente

$d \rightarrow$ distância entre planos cristalinos adjacentes

$\theta \rightarrow$ ângulo de incidência (ou reflexão) medido em relação ao plano cristalino

A Lei de Bragg estabelece que a diferença de caminho óptico entre as ondas refletidas por planos cristalinos adjacentes deve corresponder a um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação incidente, para que ocorra interferência construtiva. Esse princípio é fundamental para a compreensão dos fenômenos de difração em materiais cristalinos, permitindo relacionar diretamente os ângulos de difração com os espaçamentos interplanares da estrutura analisada.

A partir dos difratogramas obtidos por difração de raios X (DRX), torna-se possível identificar qualitativamente as fases cristalinas presentes por meio da comparação com bancos de dados, como o International Centre for Diffraction Data (ICDD). Além disso, a técnica permite a realização de análises quantitativas, como o refinamento estrutural pelo método de Rietveld, possibilitando a determinação de parâmetros como tamanho de cristalito, microdeformações e grau de cristalinidade do material (CULLITY; STOCK, 2001; YOUNG, 1993).

No contexto deste trabalho, a técnica de difração de raios X desempenha papel fundamental na confirmação da formação da fase espinélio da cromita de níquel após os tratamentos térmicos. A análise da presença, ausência e intensidade relativa dos picos difratados permite avaliar a eficiência da rota de síntese e identificar possíveis fases secundárias remanescentes dos precursores. Além disso, a comparação dos difratogramas obtidos em diferentes temperaturas de calcinação possibilita analisar a evolução estrutural do material, evidenciando o aumento do grau de cristalinidade e a estabilidade da fase formada em função do tratamento térmico aplicado (CULLITY; STOCK, 2001).

2.3.3 Refinamento de Rietveld

O método de refinamento de Rietveld é utilizado para a análise quantitativa de dados de difração de raios X, considerando todo o perfil do difratograma experimental. Esse método permite o ajuste de um modelo estrutural teórico aos dados experimentais, refinando parâmetros como parâmetros de rede, posições atômicas e largura dos picos. Segundo Rietveld (1969), a utilização do perfil completo do difratograma aumenta

significativamente a confiabilidade dos resultados, sendo especialmente relevante em estudos de materiais cerâmicos e óxidos metálicos.

A utilização do refinamento de Rietveld permite uma análise estrutural detalhada da cromita de níquel sintetizada, indo além da simples identificação de fases cristalinas. Esse método baseia-se no ajuste de um modelo cristalográfico teórico aos dados experimentais obtidos por difração de raios X, minimizando a diferença entre os perfis calculado e observado por meio do método dos mínimos quadrados (RIETVELD, 1969; YOUNG, 1993).

$$S = \sum_{i=1}^n w_i (y_i^{\text{obs}} - y_i^{\text{calc}})^2 \quad (1)$$

onde S é a função a ser minimizada, w_i é o peso estatístico, $y_i \{ \text{obs} \}$ representa a intensidade observada e $y_i \{ \text{calc} \}$ a intensidade calculada.

Por meio desse refinamento, é possível avaliar parâmetros estruturais como constantes de rede, volume da célula unitária, tamanho de cristalito, microdeformações e ocupação catiônica. A comparação entre o modelo teórico e os dados experimentais fornece indicadores de qualidade do ajuste, como os fatores de confiabilidade (R_{wp} , R_p e χ^2), permitindo validar a estrutura cristalina proposta.

No estudo de óxidos do tipo espinélio, esse refinamento é especialmente relevante, uma vez que pequenas variações nos parâmetros estruturais e na distribuição dos cátions podem influenciar diretamente as propriedades físicas, como comportamento magnético e elétrico do material (YOUNG, 1993; CULLITY; STOCK, 2001).

2.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é utilizada para a análise da morfologia e da microestrutura de materiais sólidos. A técnica baseia-se na interação de um feixe de elétrons com a superfície da amostra, permitindo a obtenção de imagens com elevada resolução. Por meio da MEV, é possível avaliar o tamanho das partículas, a homogeneidade e a distribuição morfológica do material. Segundo Goldstein et al. (2018), essa técnica é fundamental para correlacionar características microestruturais com propriedades físicas e químicas. Diferente da microscopia óptica, que é limitada pelo comprimento de onda da luz, a MEV utiliza elétrons acelerados, cujo comprimento de onda associado (λ) é extremamente curto, conforme a relação de de Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e eV}} \quad (2)$$

Onde h é a constante de Planck, m_e é a massa do elétron, e é a carga elementar e V é a tensão de aceleração. Essa característica permite atingir resoluções na ordem de nanômetros e uma grande profundidade de campo.

Interação Elétron-Matéria e Volume de Interação

Quando o feixe de elétrons incide na amostra, ele penetra no material e sofre espalhamentos elásticos e inelásticos, formando o chamado volume de interação. O tamanho desse volume (profundidade de penetração R) depende da energia do feixe (E_0) e da densidade do material (ρ), podendo ser estimado pela equação de Kanaya-Okayama:

$$R = \frac{0,0276 \cdot A \cdot E_0^{1,67}}{Z^{0,89} \cdot \rho} \quad (\mu m) \quad (3)$$

A partir deste volume, diferentes sinais são emitidos e capturados por detectores específicos para formar a imagem:

1. Elétrons Secundários (SE):

Resultam de colisões inelásticas entre os elétrons do feixe e os elétrons das camadas externas dos átomos da amostra. Possuem baixa energia (geralmente < 50 eV) e, por isso, apenas aqueles gerados muito próximos à superfície (entre 5 a 50 nm de profundidade) conseguem escapar e ser detectados.

Função: São utilizados para gerar imagens de topografia, revelando detalhes da forma, textura e rugosidade da superfície.

2. Elétrons Retroespalhados (BSE):

São elétrons do feixe primário que sofrem colisões elásticas com os núcleos dos átomos e são ricocheteados para fora da amostra com alta energia. A eficiência do retroespalhamento (η) é diretamente proporcional ao número atômico (Z) do material:

$$\eta = -0,0254 + 0,016Z - 1,86 \times 10^{-4}Z^2 + 8,3 \times 10^{-7}Z^3 \quad (4)$$

Função: Fornecem contraste de composição química (contraste de número atômico). Regiões com elementos mais pesados aparecem mais brilhantes na imagem, permitindo distinguir fases diferentes em uma mesma amostra.

No caso da cromita de níquel obtida por método sol-gel proteico, a microscopia eletrônica de varredura permite avaliar a influência do tratamento térmico sobre a

morfologia e o grau de aglomeração das partículas. Alterações no tamanho e na distribuição das partículas podem estar associadas às condições de calcinação, refletindo processos de sinterização e crescimento de grãos. Assim, a análise por MEV contribui para a compreensão da relação entre microestrutura e propriedades do material, complementando as informações obtidas pelas técnicas estruturais e térmicas.

2.3.5 Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS)

A espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), geralmente acoplada ao MEV, é utilizada para a identificação qualitativa e semiquantitativa da composição química elementar das amostras (GOLDSTEIN et al., 2018). A técnica baseia-se na emissão de raios X característicos após a interação do feixe de elétrons com os átomos do material. Segundo Callister e Rethwisch (2016), essa radiação ocorre quando um elétron de uma camada interna é ejetado, e a lacuna resultante é preenchida por um elétron de maior energia, liberando a diferença energética na forma de fótons.

O EDS permite identificar individualmente cada elemento atômico presente na amostra, processando as informações de duas formas principais (DEDREE; NDLOVU, 2012):

1. Gráfico de energias características (Espectro): Onde cada pico de energia corresponde a um elemento específico, funcionando como uma "impressão digital" química da região analisada.

2. Mapa de cores (Mapping): Onde cores distintas são atribuídas a cada elemento (como Ni, Cr e O), permitindo visualizar a distribuição espacial e a homogeneidade química da amostra.

Dessa forma, o EDS torna-se uma ferramenta fundamental para verificar a estequiometria e a homogeneidade da cromita de níquel sintetizada. A identificação e distribuição dos elementos níquel, cromo e oxigênio na amostra são essenciais para confirmar a manutenção da composição prevista durante o processo de síntese (GOLDSTEIN et al., 2018). Embora a técnica apresente limitações na detecção de elementos muito leves e na quantificação absoluta sem o uso de padrões, seus resultados são fundamentais para validar a composição elementar e complementar as análises estruturais obtidas por difração de raios X (DRX).

3 METODOLOGIA

O presente trabalho caracteriza-se como uma pesquisa de natureza experimental, voltada à síntese e caracterização da cromita de níquel (NiCr_2O_4). O estudo teve como objetivo a obtenção de nanopartículas de cromita de níquel por meio do método sol-gel proteico, bem como a avaliação dos processos até a obtenção da fase cristalina e o estudo do comportamento eletroquímico do espinélio, visando potenciais aplicações como supercapacitores, eletrocatalisadores ou sensores."

A metodologia foi conduzida de forma sequencial, contemplando o cálculo estequiométrico dos reagentes, matérias utilizados nas amostras, as etapas de secagem e calcinação, bem como a caracterização físico-química das amostras. As técnicas empregadas foram selecionadas considerando sua adequação ao estudo de materiais do tipo espinélio, permitindo uma análise integrada do comportamento térmico, da estrutura cristalina, da morfologia e da composição química da cromita de níquel sintetizada.

3.1 Local de Realização dos Experimentos

Todos os procedimentos experimentais descritos neste trabalho foram realizados no Laboratório de Química do curso de Ciências Naturais – Química (CCNQ), pertencente ao Centro de Ciências de São Bernardo (CCSB) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA), o qual dispõe de infraestrutura adequada para síntese de materiais, preparo de soluções, tratamentos térmicos e acondicionamento de amostras. As etapas de caracterização avançada foram conduzidas em colaboração com a Universidade Federal do Ceará (UFC), sob supervisão do professor orientador, onde a amostra final foi submetida a diferentes técnicas analíticas.

3.2 Cálculos Estequiométricos:

Antes do início da síntese, foram realizados cálculos estequiométricos no quadro do laboratório, com o objetivo de definir as massas adequadas dos reagentes precursores para a obtenção da cromita de níquel (NiCr_2O_4). A massa molar teórica do composto foi calculada considerando as massas atômicas dos elementos constituintes:

$$\text{NiCr}_2\text{O}_4 = 58,69 + 2 \times 52,00 + 4 \times 16,00 = 226,69 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (5)$$

Como precursores metálicos, foram utilizados nitrato de níquel ($290,79 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) e nitrato de cromo ($400,15 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), a gelatina atua como precursor orgânico, promovendo a complexação dos íons metálicos e a formação de uma rede polimérica, contribuindo para

a obtenção de uma distribuição homogênea dos cátions e favorecendo a formação da fase espinélio após o tratamento térmico. A partir desses valores, foram definidas as massas experimentais utilizadas em cada amostra, respeitando a proporção estequiométrica necessária à formação do espinélio desejado.

3.3 Equipamentos , Materiais Utilizados e Procedimento Experimental

As pesagens foram realizadas em balança analítica de alta precisão, utilizando papel alumínio como suporte, para a transferência dos reagentes sólidos, foi utilizada espátula de laboratório (colher de pesagem).

O preparo das soluções ocorreu em béqueres de vidro de pequeno volume (≈ 15 mL), enquanto a etapa de mistura final foi realizada em um béquer de maior volume (50 mL). A homogeneização das soluções foi conduzida em agitador magnético, com uso de barra magnética (“peixinho”). A secagem foi realizada em estufa de secagem, e os tratamentos térmicos ocorreram em forno mufla, utilizando barquinhas cerâmicas para acomodação das amostras. Após os tratamentos térmicos, as amostras foram acondicionadas em tubos eppendorf, devidamente etiquetados, garantindo a identificação e a rastreabilidade durante o envio e análise posterior.

3.3.1 Pesagem dos Precursores e do Agente Proteico

Realizou-se a pesagem precisa dos reagentes sólidos: o Níquel (precursor metálico), o Cromo (precursor metálico) e a Gelatina comercial (agente quelante). Utilizou-se uma balança analítica de alta precisão, que possui uma capela de vidro para evitar que correntes de ar interfiram no peso. Como suporte para os reagentes, foi utilizado papel alumínio (podendo também ser utilizado o vidro de relógio), devidamente tarado antes da adição dos materiais. Para o manuseio e transferência dos sólidos até a balança, utilizou-se uma espátula de laboratório garantindo que apenas a quantidade exata fosse depositada. Esta etapa é fundamental para garantir a estequiometria da amostra, ou seja, a proporção correta entre os elementos para que o cristal final (espinélio) se forme adequadamente. O uso da espátula e do suporte limpo evita a contaminação cruzada entre os reagentes, assegurando a pureza do material desde o início do processo.



Figura 2 -Pesagem dos precursores metálicos e do agente polimerizante (gelatina)

Fonte: Autoria Própria (2025)

3.3.2 Dissolução Individual e Formação do Sol

Os reagentes pesados foram transferidos para béqueres de 15 mL. Em um deles, misturou-se o Níquel e a Gelatina, e no outro, o Cromo e a Gelatina, ambos com 20 mL de água destilada. Utilizou-se agitação magnética por 10 minutos. A coloração das soluções permite identificar os componentes: o béquer com a solução verde contém o Níquel e a gelatina, enquanto o béquer com a coloração mais escura contém o Cromo e a gelatina. A dissolução individual garante que a gelatina (agente quelante) envolva cada metal separadamente, criando um "sol" estável. Essa etapa é essencial para que, ao serem misturados, os íons metálicos já estejam complexados pela proteína da gelatina, o que evita a precipitação e garante uma amostra final com composição química uniforme (homogênea).



A)



B)

Figura 3A -Solução esverdeada contendo o precursor de Níquel e gelatina sob agitação Figura 3B -Solução de coloração escura contendo o precursor de Cromo e gelatina sob agitação.

Fonte: Autoria Própria (2025)

3.3.3 Mistura das Soluções e Homogeneização Prolongada

As duas soluções (Ni + gelatina e Cr + gelatina) foram vertidas em um único béquer maior. Esta mistura final permaneceu sob agitação magnética por 2 horas, garantindo a interação completa entre os íons metálicos e a rede proteica da gelatina. Esse tempo longo é necessário para a interação molecular. É nesse momento que as cadeias proteicas da gelatina se reorganizam para "segurar" os íons de Níquel e Cromo juntos em uma única rede. Sem essas 2 horas, os metais poderiam se separar durante a secagem, estragando a formação do cristal.



Figura 4 - Mistura das soluções precursoras para formação do complexo metal-proteína.

Fonte: Autoria Própria (2025)

3.3.4 Secagem e Formação do Xerogel (Estufa)

O béquer contendo a mistura homogênea de Níquel, Cromo e Gelatina foi vedado com papel alumínio e levado à estufa de secagem, onde permaneceu a uma temperatura constante de 100°C por um período de 12 horas. O papel alumínio foi utilizado para cobrir a boca do béquer, servindo como uma barreira de proteção contra impurezas externas e, ao mesmo tempo, permitindo uma evaporação controlada do solvente (água). A estufa manteve o aquecimento uniforme, essencial para que a transição de fase ocorresse sem choques térmicos. O objetivo desta etapa é a remoção da água destilada para a formação do xerogel. Sob o calor de 100°C, ocorre a desidratação da rede proteica. À medida que a água evapora, a gelatina "prende" os íons metálicos em uma matriz sólida e porosa. Esse processo de secagem lenta é fundamental para evitar a separação dos metais, garantindo que a estrutura precursora do espinélio seja preservada em estado sólido antes da queima em alta temperatura.



C) Figura 5C - Estufa do xerogel.



D) Figura 5D - Processo de secagem concluída com a obtenção

Fonte: Autoria Própria (2025)

3.3.5 Trituração e Calcinação (Forno Mufla)

O material seco foi retirado da estufa e passou por um processo de trituração/maceração até se tornar um pó fino e homogêneo. Esse pó foi transferido para as barquinhas, que são recipientes de alta resistência térmica, e inserido no forno mufla. O equipamento foi programado para atingir patamares de temperatura elevados, onde a amostra permaneceu sob calor intenso e controlado. Trituração: Serve para aumentar a área de contato do material. Isso permite que, dentro do forno, o calor penetre de forma uniforme em toda a amostra, facilitando a saída dos gases. Calcinação: Esta é a etapa de síntese térmica. A 900°C, ocorre a pirólise (queima) de toda a parte orgânica da gelatina. Com a eliminação da matéria orgânica, os íons de Níquel e Cromo, que estavam próximos na rede proteica, reagem entre si para formar a estrutura cristalina do espinélio de cromita de níquel (NiCr_2O_4). Sem essa temperatura elevada, o material não atingiria a cristalinidade necessária para ser considerado um material cerâmico avançado.



E) Figura 6E - (Forno Mufla)



F) Figura 6F - Amostra final depois da calcinação

Fonte: Autoria Própria (2025)

3.3.6 Coleta, Identificação e Armazenamento Final

Após o resfriamento total do forno mufla, a barquinha cerâmica foi retirada o pó resultante foi cuidadosamente raspado da barquinha e transferido para microtubos Eppendorf. As amostras que não passaram pela calcinação foram armazenadas em um tubo Falcon. Utilizou-se uma espátula fina para raspar as paredes da barquinha, garantindo a coleta de toda a massa produzida. Cada tubo foi rotulado com informações essenciais: o sistema químico (NiCr_2O_4), a temperatura de tratamento (900°C) e o código da amostra. Estes tubos foram organizados para o transporte até os laboratórios da UFC (Universidade Federal do Ceará). O armazenamento em microtubos Eppendorf é ideal para pequenas quantidades de pó, pois protege o material contra a umidade e facilita o transporte seguro. A identificação rigorosa é o que permite que os técnicos da UFC realizem as análises de DRX (Difração de Raios X) ou MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) sem erros. Já o armazenamento da reserva no tubo Falcon serve para manter uma "prova" do material pré-calcinação, caso seja necessário repetir o processo ou comparar os resultados.



G)



H)

Figura 7G - Acondicionamento final em tubos Eppendorf (amostra pronta); Figura 7H - tubo Falcon (reserva pré-calcinação).

Fonte: Autoria Própria(2025)

Representação esquemática do método sol-gel proteico



Figura 8 -Representação esquemática do método sol-gel proteico usado na produção de nanopartículas NiCr_2O_4

Fonte: Criado pela autora (2026), com o auxílio da inteligência artificial ChatGPT.

3.4 Técnicas de Caracterização

A caracterização térmica das amostras foi realizada por meio da análise termogravimétrica (TG), com o objetivo de avaliar o comportamento térmico, identificar as etapas de perda de massa e determinar a estabilidade térmica do material sintetizado.

A caracterização estrutural foi conduzida por difração de raios X (DRX), visando identificar as fases cristalinas presentes e confirmar a formação da estrutura espinélio da cromita de níquel. Os difratogramas obtidos foram analisados por meio do método de refinamento de Rietveld, permitindo um ajuste preciso do padrão experimental e a determinação de parâmetros estruturais relevantes.

A análise microestrutural foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), possibilitando a observação da morfologia, do tamanho das partículas e da homogeneidade das amostras. Associada a essa técnica, a espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) foi utilizada para a identificação dos elementos químicos presentes e a verificação da composição elementar do material.

A utilização conjunta dessas técnicas permitiu uma caracterização abrangente da cromita de níquel sintetizada, possibilitando a correlação entre o método de síntese, o tratamento térmico e as propriedades do material obtido.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Preparação e resultados das amostras

- **Primeira Amostra**

Na primeira amostra, o nitrato de cromo (3,525 g) e a gelatina (1,762 g) foram pesados e dissolvidos separadamente em 10 mL de água destilada, em um béquer de 15 mL. Em outro béquer, o nitrato de níquel (1,2803 g) e a gelatina (0,642 g) também foram dissolvidos em 10 mL de água destilada.

Cada solução foi submetida à agitação magnética por 10 minutos. Em seguida, as duas soluções foram reunidas em um béquer de 50 mL e mantidas sob agitação contínua por 2 horas, favorecendo a formação de um sol homogêneo. O material foi então seco em estufa por 12 horas, triturado e submetido a tratamento térmico em 500 °C e 600 °C, por 4 horas. Nessas condições, a amostra não apresentou formação adequada da fase desejada.

- **Segunda Amostra**

A segunda amostra foi preparada de forma análoga, utilizando 3,537 g de nitrato de cromo, 1,767 g de gelatina, 1,284 g de nitrato de níquel e 0,644 g de gelatina. Após secagem e trituração, a amostra foi calcinada a 700 °C por 4 horas. O material obtido foi acondicionado em eppendorfs e enviado à UFC para análise, porém ainda não apresentou resultados satisfatórios.

- **Terceira Amostra**

Na terceira amostra, foram utilizados 3,528 g de nitrato de cromo, 1,770 g de gelatina, 1,285 g de nitrato de níquel e 0,644 g de gelatina. Após o mesmo procedimento de preparo, o material foi submetido a tratamentos térmicos em 800 °C e em 900 °C, ambos por 4 horas.

A amostra tratada a 900 °C apresentou melhor aspecto visual, maior homogeneidade e estabilidade estrutural, sendo selecionada como a amostra final para as análises deste trabalho.

4.2 Caracterização e Resultados

A amostra obtida a 900 °C foi amplamente caracterizada por diferentes técnicas experimentais. Inicialmente, foi submetida à análise termogravimétrica (TG), DTG e DTA, permitindo avaliar o comportamento térmico, as etapas de decomposição e a estabilidade do material.

Além disso, a amostra foi analisada por difração de raios X (DRX), confirmando a formação da fase cristalina espinélio da cromita de níquel. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiu observar a morfologia e a distribuição das partículas, enquanto a espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) confirmou a presença e a distribuição dos elementos Ni, Cr e O.

Foram também realizadas medidas elétricas e eletromagnéticas, incluindo espectroscopia de impedância, medidas de propriedades magnéticas em função da temperatura e análises relacionadas ao comportamento eletromagnético do material. Esses resultados evidenciaram que a amostra calcinada a 900 °C apresentou desempenho superior quando comparada às demais, justificando sua escolha para a discussão final deste trabalho.

4.3 Análise dos Resultados de Termogravimetria TG e DTA da Cromita de Níquel (NiCr_2O_4)

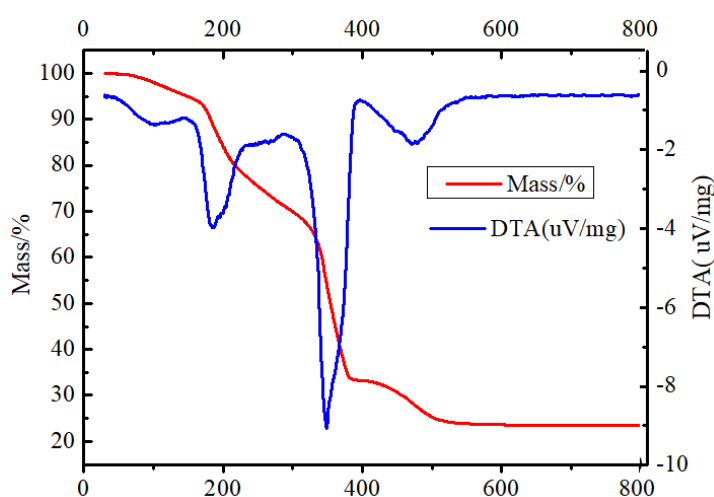


Figura 9 -Curvas de Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial da Cromita de Níquel

Fonte: Dados da pesquisa (2026).

A Figura 9 apresenta as curvas de Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) da cromita de níquel sintetizada pelo método sol-gel proteico. A análise conjunta dessas curvas permite identificar as principais transformações físico-químicas ocorridas durante o aquecimento da amostra, evidenciando as etapas de perda de massa e os eventos térmicos relacionados à formação do material.

Na curva de TG observa-se uma perda de massa inicial entre aproximadamente 25 °C e 200 °C, atribuída principalmente à eliminação de água adsorvida e de solventes residuais presentes no precursor. Esse comportamento é característico de materiais

obtidos pelo método sol-gel, nos quais ainda permanecem pequenas quantidades de umidade após a etapa de secagem.

Entre aproximadamente 300 °C e 400 °C ocorre a principal perda de massa observada na curva de TG, correspondente à decomposição da matéria orgânica proveniente da gelatina utilizada como agente complexante e à degradação dos precursores metálicos. Esse evento é acompanhado pelas variações registradas na curva de DTA, evidenciando as transformações energéticas associadas à decomposição dos compostos intermediários e ao início da reorganização estrutural da amostra.

Acima de aproximadamente 500 °C, observa-se a estabilização da curva de TG, indicando que não ocorrem perdas significativas de massa. Da mesma forma, a curva de DTA apresenta redução dos eventos térmicos, demonstrando que as principais reações já foram concluídas. Esses resultados indicam que o material atinge elevada estabilidade térmica nessa faixa de temperatura, justificando a utilização da calcinação a 900 °C para obtenção da fase espinélio da cromita de níquel.

4.4 Análise de Difração de Raios X (DRX)

A técnica de Difração de Raios X (DRX) foi empregada com o objetivo de identificar as fases cristalinas presentes e avaliar a influência da temperatura de calcinação na formação da estrutura da cromita de níquel (NiCr_2O_4). A partir dessa técnica, acompanhou-se a evolução da cristalinidade e a cinética de formação da fase espinélio. O planejamento experimental adotado, incluindo as rampas de aquecimento e os patamares de temperatura, está apresentado na Figura 10.

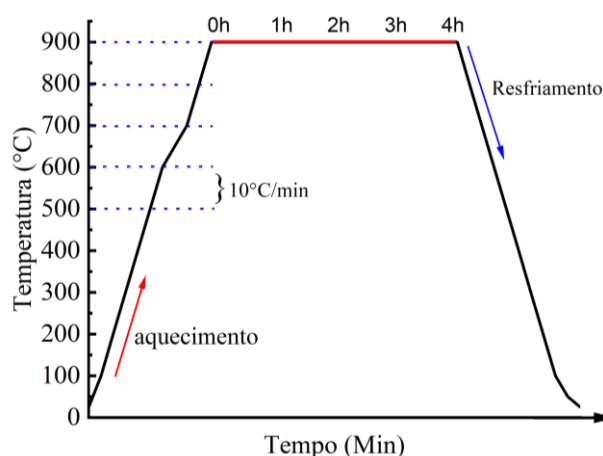


Figura 10 -Diagrama dos experimentos da amostra NiCr_2O_4 , com a rampa de aquecimento utilizada e as temperaturas de calcinações selecionadas.

Fonte: Dados da pesquisa (2026).

O diagrama térmico apresentado detalha as etapas do processo de calcinação da amostra de NiCr_2O_4 o procedimento é dividido em três estágios fundamentais:

- Aquecimento (Rampa): Inicialmente, a amostra é submetida a uma taxa de aquecimento constante de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Esta rampa é controlada para garantir a eliminação gradual de voláteis e precursores orgânicos, evitando a sinterização prematura ou tensões térmicas no material.

- Isoterma (Patamar de Calcinação): Ao atingir a temperatura de $900\text{ }^\circ\text{C}$, o sistema é mantido em patamar por um período de 4 horas. Este estágio é crucial para a difusão atômica e a formação da fase cristalina do espinélio de cromita de níquel, conforme sugerido pela estabilidade térmica observada nas análises prévias de TG/DTA acima de $550\text{ }^\circ\text{C}$.

- Resfriamento: Após o tempo de permanência, a amostra passa pelo processo de resfriamento (cooling), onde a temperatura retorna gradualmente ao equilíbrio ambiente, consolidando a estrutura morfológica do pó obtido.

Para avaliar a evolução estrutural e o processo de cristalização do espinélio NiCr_2O_4 , os pós obtidos foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX) em diferentes temperaturas de calcinação. A Figura 11 apresenta os difratogramas empilhados das amostras tratadas termicamente entre $500\text{ }^\circ\text{C}$ e $900\text{ }^\circ\text{C}$, permitindo a comparação direta entre o perfil de difração experimental e o padrão de referência (ICSD 01-077-0008).

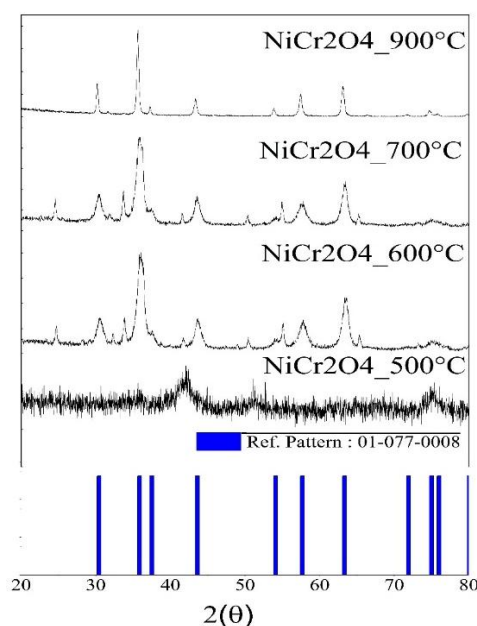


Figura 11-A sequência dos Difratogramas da Cromita de Níquel desde a temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ até $900\text{ }^\circ\text{C}$.

Fonte: Dados da pesquisa (2026).

A análise comparativa dos difratogramas revela que:

A 500 °C: A amostra apresenta um perfil predominantemente amorfo, com halos de difração largos e baixa intensidade, indicando que a energia térmica ainda não foi suficiente para a organização atômica de longo alcance.

De 600 °C a 700 °C: Nota-se o surgimento progressivo de picos característicos da fase espinélio. No entanto, os picos ainda são largos (alargamento por tamanho de cristalito), sugerindo a formação de nanocristalitos ainda pequenos e possivelmente a presença de fases intermediárias.

A 900 °C: Observa-se a completa cristalização do material. Os picos tornam-se mais intensos, estreitos e bem definidos, apresentando uma concordância excelente com as linhas de referência (barras azuis inferiores). Este estreitamento dos picos é um indicativo direto do aumento do tamanho de cristalito e da redução de defeitos estruturais na rede cristalina do NiCr_2O_4 com o aumento da temperatura de calcinação.

A fim de obter informações quantitativas sobre os parâmetros de rede e a qualidade da fase sintetizada a 900 °C, os dados de difração foram submetidos ao método de refinamento de Rietveld. Este método estatístico busca minimizar a diferença entre o padrão de difração medido experimentalmente e o modelo teórico calculado para a estrutura do espinélio tetragonal. A Figura 12 ilustra o resultado desse ajuste, correlacionando as intensidades medidas com as calculadas.

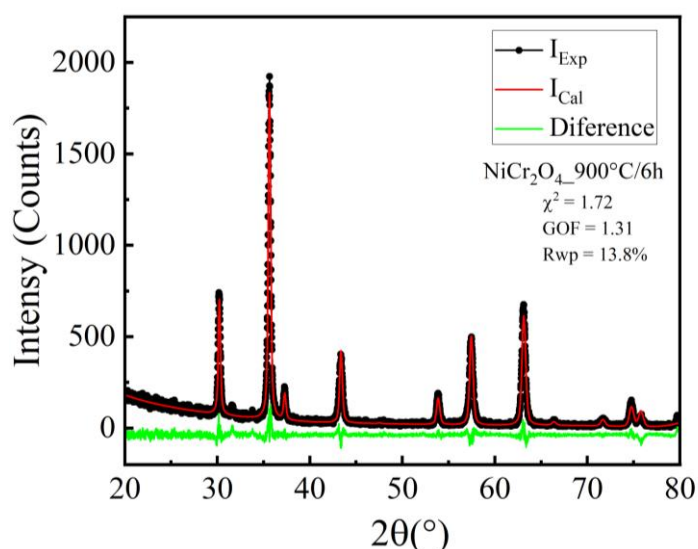


Figura 12- Refinamento estrutural obtido pelo método de Rietveld para NiCr_2O_4 .

Fonte: Dados da pesquisa (2026).

O gráfico de refinamento apresenta três componentes principais: os pontos pretos representam os dados experimentais (- Exp), a linha vermelha contínua corresponde ao modelo teórico calculado (-Cal) e a linha verde na base do gráfico indica a diferença residual entre ambos (Exp-ICal).

A qualidade do refinamento é confirmada pelos parâmetros estatísticos apresentados (índices de mérito):

A linha de diferença (verde) apresenta-se linear e próxima de zero, indicando que o modelo teórico descreve com precisão a estrutura da amostra.

Os valores de $X' = 1,72$ e $GOF = 1,31$ são considerados excelentes na literatura de ciência dos materiais, pois valores próximos a 1 indicam um ajuste ideal entre o modelo e a realidade experimental.

O valor de 13,8% é condizente com amostras cerâmicas policristalinas, validando a confiabilidade dos parâmetros estruturais obtidos, como o volume da cela unitária e os comprimentos das ligações químicas no NiCr_2O_4 .

Em síntese, o conjunto de dados de difração de raios X (Figuras 11 e 12) confirma o sucesso de rota de síntese via sol-gel de proteínas para a obtenção do espinelho NiCr_2O_4 . A evolução térmica demonstrou que a organização estrutural do material é dependente da temperatura, partindo de um estado amorfo a 500 °C até a completa cristalização aos 900 °C. A ausência de picos secundários nos difratogramas finais, aliada ao excelente ajuste obtido pelo refinamento de Rietveld ($x' = 1,72$), evidencia a obtenção de uma fase monofásica de alta pureza. O estreitamento dos picos confirma que o tratamento térmico aplicado foi eficaz não apenas para formar o composto, mas também para promover o crescimento de cristalitos bem definidos. Portanto, os parâmetros estruturais obtidos validam a estabilidade da fase tetragonal e garantem que o material produzido possui a qualidade cristalográfica necessária para as aplicações propostas neste trabalho.

4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Microestruturas da Cromita NiCr_2O_4

As imagens de microscopia foram feitas no Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta resolução por emissão de Campo (MEV-FEG), usando o modelo Mira3 FEG-SEM da TESCAN, do Laboratório de Microscopia Eletrônica (LAMEV) da UERN

A amostra se apresenta no aspecto de pó, e as medidas de MEV foram feitas para comprovação do tamanho das partículas que já foi estimado por refinamento dos padrões

de difração de Raios-X. As amostras foram metalizadas com Au, em seguida as amostras foram medidas para obtenção das imagens.

A figuras I e J, mostram imagens de MEV da amostra obtida pelo método Sol-Gel proteico, calcinadas na temperatura de 900°C por 6h. Essas imagens mostram regiões diferentes das amostras e evidenciou que as partículas têm morfologia não muito bem definida. A imagem também mostra um alto grau de não uniformidade dos tamanhos das partículas, onde os tamanhos variam de 20 nm até 500nm. Essa variação nos tamanhos das partículas pode estar relacionada à temperatura de síntese.

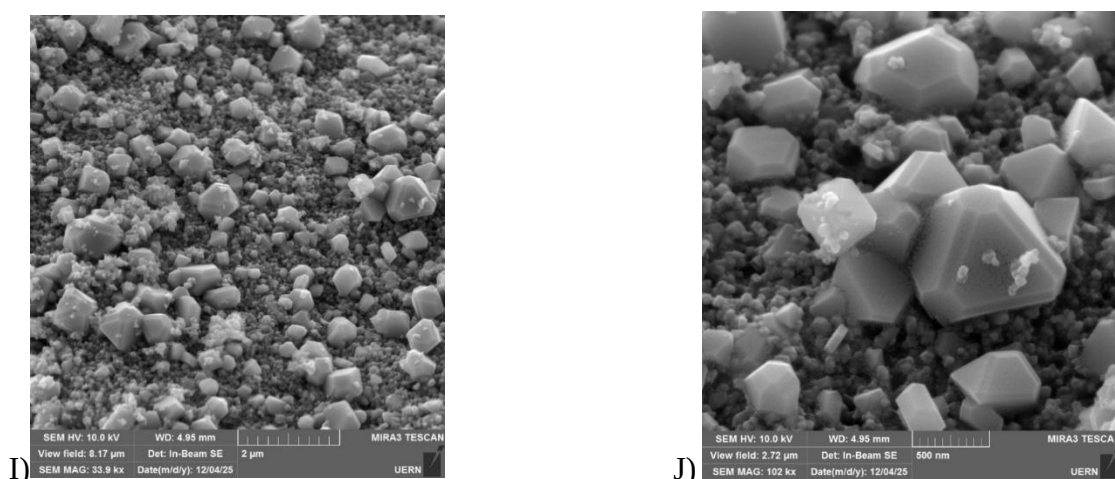


Figura 13(I e J) - Imagens MEV da NiCr_2O_4 nanopartículas com a distribuição de tamanho médio dos cristalitos..

Fonte: Dados da pesquisa (2026).

As imagens de MEV mostra uma controvérsia com os resultados de DRX. Esta incoerência entre os resultados de MEV e DRX é aceitável [59], pois os padrões de DRX são obtidos de uma média dos tamanhos dos cristalitos, enquanto que as imagens de MEV são de regiões onde conseguimos observar somente partículas, e em algumas delas podem está ocorrendo aglomerações onde não conseguimos observar as menores partículas.

A partir dos resultados de Microscopia Eletrônica de Varredura foi possível estimar o tamanho médio das partículas. Para isso foi utilizado o programa *Image-J*, Versão 6.0 para Windows.

Uma distribuição de tamanho é gerada na Figura14, combinando enormalizando as contagens das nanopartículas. Em que as NPs fornecem dados de tamanho (ou diâmetro médio μ), a distribuição do tamanho foi apresentada como um histograma em uma curva suave, que se assemelha a uma curva gaussiana, como mostrado na Figura. O diâmetro médio da distribuição combinada mostrada na Figura 13 é listado no canto da figura de

suas amostras correspondentes, onde vemos que os resultados apresentam uma boa concordância com o resultado obtido por refinamento Rietveld (ver Tabela 12).

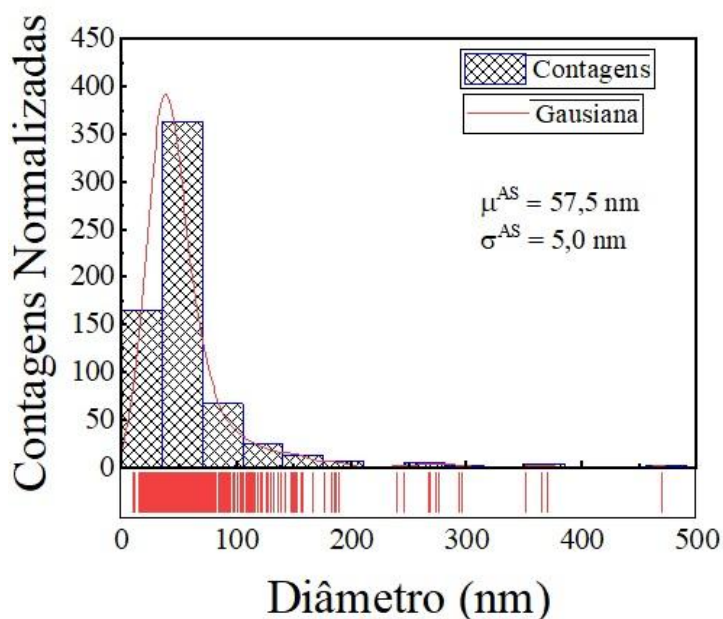


Figura 14 - Histogramas de tamanho correspondentes da NiCr_2O_4 . O diâmetro médio (μ) e distribuição de tamanho (σ) são indicados nos gráficos.

Fonte: Dados da pesquisa (2026).

A análise do histograma de distribuição de tamanho (fig.14) mostra que os grãos possuem uma população variada de partículas, onde está notável diferença entre os resultados dos diâmetros médios e os tamanhos dos cristalitos, se dá por conta que nas imagens de MEV são observadas somente partículas, e como já discutimos em algumas delas podem estar ocorrendo aglomerações onde não conseguimos observar as menores partículas.

4.6 Composição Elementar por Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS)

A composição elementar da cromita de níquel (NiCr_2O_4), sintetizada pelo método sol-gel proteico e calcinada a 900°C , foi investigada por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS). O objetivo desta análise foi identificar os elementos constituintes, avaliar a pureza do material e verificar a homogeneidade da distribuição elementar após o tratamento térmico.

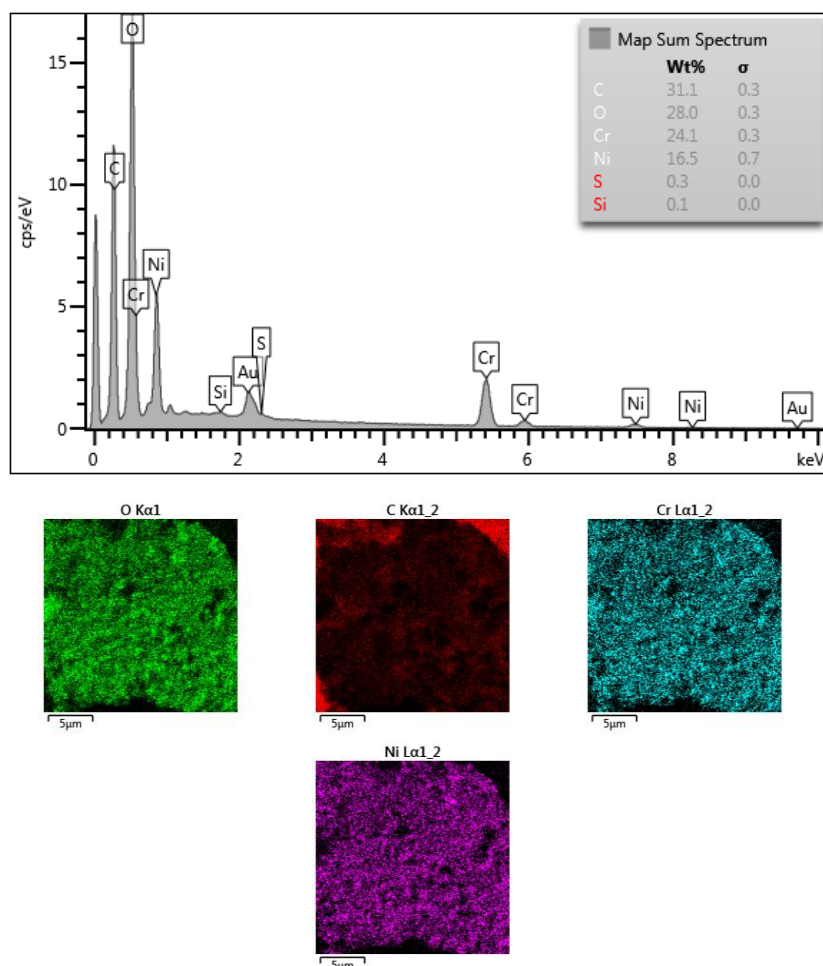


Figura 15 - Espectros de EDS e mapeamento elemental da amostra de NiCr_2O_4 calcinada a 900 °C por 6 h
 Fonte: Dados da pesquisa (2026).

A análise quantitativa indica que a proporção entre os metais apresenta excelente concordância com a estequiometria nominal 1: 2 esperada para o composto NiCr_2O_4 , confirmando a eficácia do método sol-gel proteico na manutenção da estequiometria desejada durante a síntese. A detecção de um pico associado ao Carbono (C) é comumente atribuída à fita de carbono utilizada como suporte condutor para a análise, ou a resíduos orgânicos residuais do precursor proteico. Eventuais sinais de elementos como silício (Si) ou enxofre (S) são atribuídos a contaminantes em nível de traço presentes nos reagentes ou no ambiente, não comprometendo a pureza global da fase cerâmica obtida. O mapeamento elemental apresentado na Figura 15 é uma ferramenta crucial para avaliar a distribuição espacial dos átomos na microestrutura.

As imagens revelam que o Oxigênio (verde), o Cromo (ciano) e o Níquel (roxo) estão distribuídos de forma perfeitamente homogeneia em toda a extensão da região analisada. A ausência de aglomerados preferenciais ou segregação de fases metálicas isoladas é um indicativo fortíssimo da eficiência da mistura em nível molecular

promovida pela gelatina como agente polimerizante. Essa uniformidade composicional corrobora diretamente os resultados de Difração de Raios X (DRX), que indicaram a formação de uma fase monofásica, e complementa as observações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Em suma, a análise de EDS confirma que o material apresenta alta pureza química e homogeneidade estrutural, características fundamentais para o desempenho da cromita de níquel em aplicações como sensores eletroquímicos e catálise.

4.7 Estudo Eletroquímico da Cromita de Níquel (NiCr_2O_4)

O comportamento eletroquímico do eletrodo de FTO (óxido de estanho dopado com flúor) modificado com nanocristais de cromita de níquel (NiCr_2O_4) foi investigado por Voltametria Cíclica (VC). O objetivo desta etapa foi avaliar a atividade electrocatalítica do material e seu potencial de aplicação como sensor amperométrico.

Influência do Meio Eletrolítico

Inicialmente, analisou-se a resposta do material em diferentes meios eletrolíticos para identificar a condição ideal de estabilidade e transferência de carga, conforme apresentado na Figura 16.

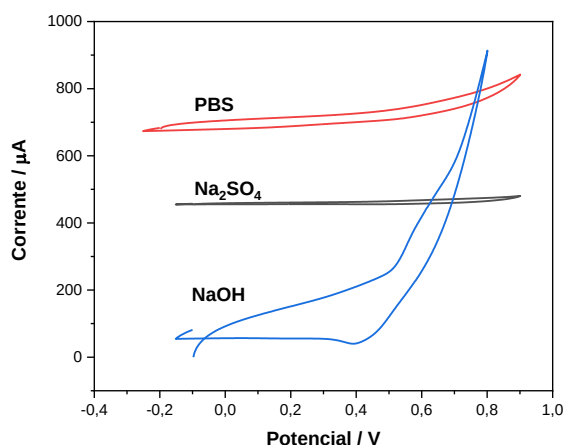


Figura 16 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo de FTO modificado com NiCr_2O_4 nos seguintes meios, tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH 7,0 (em vermelho); Sulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹ (em preto); hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹ (em azul), velocidade de varredura 20 mV/s

Fonte: Dados da pesquisa (2026).

A Figura apresenta o comportamento eletroquímico do eletrodo de FTO modificado com NiCr_2O_4 em diferentes eletrólitos de suporte. Observa-se que a resposta do material é estritamente dependente da natureza do meio e do seu pH, destacando-se três perfis distintos:

Meio Alcalino (NaOH - Curva Azul): É evidente um aumento expressivo na densidade de corrente em potenciais anódicos (acima de 0,4V). Este comportamento é atribuído à elevada disponibilidade de íons OH⁻, que facilita a oxidação dos sítios metálicos na superfície do eletrodo e a formação de espécies oxi-hidróxidas. Esse perfil indica que o material possui potencial para aplicações em eletrocatalise neste meio.

Meios Neutros (PBS e Na₂SO₄ – Curvas Vermelha e Preta): Em contraste, nestes sistemas as correntes registradas são significativamente menores. O perfil assume um caráter majoritariamente capacitivo (formação de dupla camada elétrica), sem picos de oxidação definidos na janela de potencial estudada. Isso demonstra uma cinética de transferência de carga limitada e uma maior resistência à oxidação superficial na ausência de um meio alcalino forte.

Os resultados indicam que o NiCr₂O₄ sintetizado apresenta maior atividade eletroquímica em meio básico (NaOH), sendo este o eletrólito mais promissor para os estudos subsequentes de detecção de analitos, devido à facilitação dos processos de transferência eletrônica na interface eletrodo/solução.

Avaliação da Resposta a Analitos (H₂O₂ e Etanol)

Para verificar a versatilidade e a capacidade sensora do eletrodo modificado com NiCr₂O₄, foram realizados ensaios de voltametria cíclica na presença de dois analitos de interesse industrial e biológico: o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e o etanol. Esta etapa é fundamental para avaliar se o material sintetizado possui sítios ativos capazes de promover a eletro-oxidação dessas moléculas em diferentes ambientes químicos. As Figuras 17 e 18 detalham as respostas obtidas em meio neutro (PBS) e em meio salino (Na₂SO₄), respectivamente.

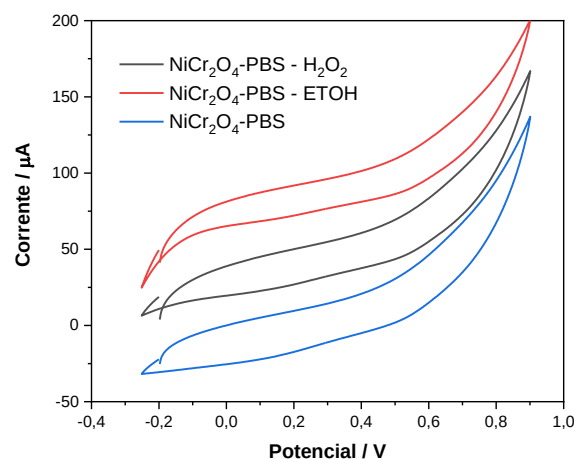


Figura 17- Voltamogramas cíclicos do eletrodo de FTO modificado com NiCr_2O_4 em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH 7,0 (em azul); com adição de 20 μL de peróxido de hidrogênio (em preto); com adição de 20 μL de etanol (em vermelho), velocidade de varredura 20 mV/s.

Fonte: Dados da pesquisa (2026).

A análise comparativa dos voltamogramas permite observar que a introdução de 20 ML de cada analito provoca alterações imediatas no perfil de corrente do eletrodo:

No meio PBS (Figura 17): Nota-se um aumento sutil, porém perceptível, na densidade de corrente anódica. Esse fenômeno sugere que a estrutura do espinel NiCr_2O_4 inicia um processo de transferência eletrônica com as moléculas de H_2O_2 e etanol, indicando uma atividade catalítica preliminar mesmo em um pH fisiológico (7,0).

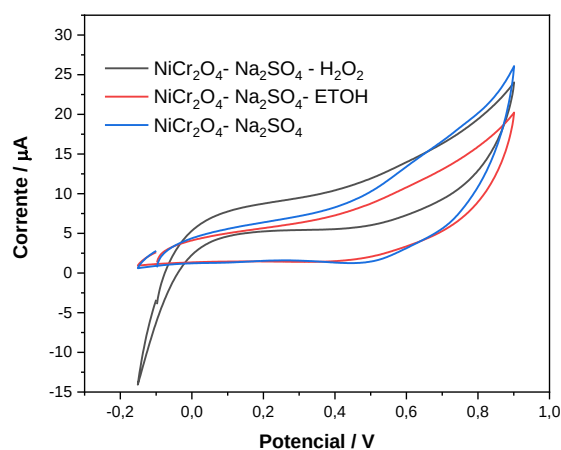


Figura 18- Voltamogramas cíclicos do eletrodo de FTO modificado com NiCr_2O_4 em sulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹ (em azul); com adição de 20 μL de peróxido de hidrogênio (em preto); com adição de 20 μL de etanol (em vermelho), velocidade de varredura 20 mV/s.

Fonte: Dados da pesquisa (2026).

No meio Na_2SO_4 (Figura 18): Embora o comportamento capacitivo ainda seja predominante, a resposta aos analitos segue a mesma tendência de aumento de corrente observada no PBS. Contudo, a magnitude da resposta em ambos os meios neutros é significativamente inferior à observada em meio alcalino, o que sugere que a cinética de oxidação é dificultada pela menor disponibilidade de espécies desprotonadas na superfície do sensor.

Os resultados demonstram que, embora o material apresente sensibilidade tanto ao peróxido de hidrogênio quanto ao etanol em meios neutros e salinos, o desempenho do sensor é limitado pela baixa taxa de transferência de carga nesses sistemas. Isso confirma que os sítios ativos de Níquel e Cromo requerem um ambiente que favoreça a formação de espécies oxigenadas para atingir o máximo desempenho catalítico. Por esta razão, os estudos de detecção quantitativa e linearidade foram concentrados em meio de NaOH, conforme será discutido nas seções seguintes.

Desempenho e Linearidade em Meio Alcalino

Com base na triagem inicial, que demonstrou a superioridade do meio alcalino para a ativação dos sítios redox do material, prosseguiu-se com o estudo detalhado da resposta ao etanol em solução de NaOH 0,1 mol L. Esta etapa visou comparar a eficiência do eletrodo modificado frente ao substrato de FTO limpo e verificar a linearidade do sensor em função do aumento da concentração do analito. As Figuras 19 e 20 apresentam os resultados que validam a aplicação do NiCr_2O_4 como um catalisador heterogêneo eficiente para a detecção de álcoois.

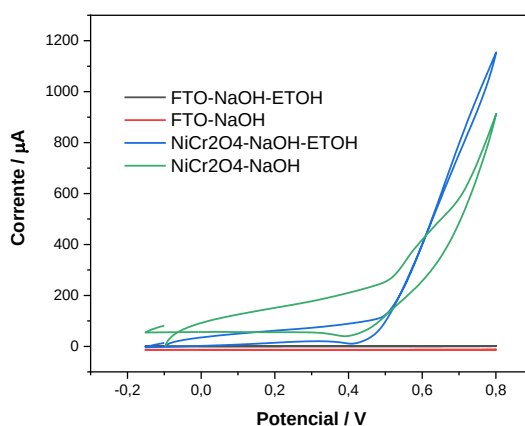


Figura 19 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo de FTO hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹ (em vermelho), de FTO hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹ com adição de 20 µL de etanol (em preto), FTO modificado com NiCr_2O_4 em hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹ (em verde); FTO modificado com NiCr_2O_4 em hidróxido de sódio 0, 1 mol L⁻¹ com adição de 20 uL de etanol (em azul), sob velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹.

Fonte: Dados da pesquisa (2026).

A Figura 19 comprova a eficácia da modificação superficial do eletrodo. Enquanto o FTO limpo (curvas preta e vermelha) apresenta uma resposta eletroquímica desprezível, o eletrodo modificado com NiCr_2O_4 exibe densidades de corrente drasticamente superiores. Observa-se, ainda, uma significativa redução no sobrepotencial de oxidação do etanol, o que indica que a cromita de níquel atua diminuindo a barreira energética para a transferência eletrônica. Esse comportamento confirma que o método de síntese sol-gel proteico foi capaz de gerar um material com alta atividade eletrocatalítica superficial.

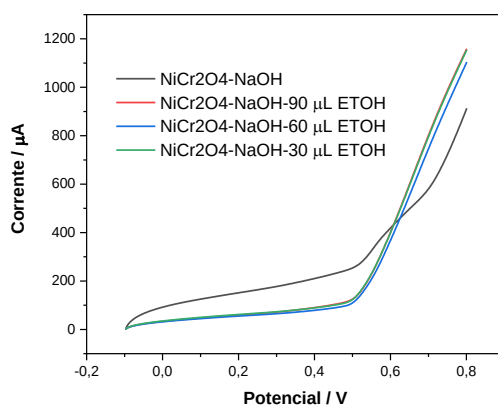


Figura 20 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo de FTO modificado com NiCr_2O_4 sem hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (em preto); com adição de 30 µL de etanol (em verde), com adição de 60 µL de etanol (em azul) e com adição de 90 µL de etanol (em vermelho), velocidade etanol (emverde); com adição de 60 uL de etanol (em azul); e com adição de 90 uL de etanol (em vermelho), sob velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

Fonte: Dados da pesquisa (2026).

A Figura 20 ilustra a resposta do sensor frente a adições sucessivas e crescentes de etanol (30 , 60 e 90 ML). Nota-se que a corrente de pico anódico aumenta de forma progressiva e proporcional à quantidade de analito adicionada ao sistema. Este comportamento é um indicativo fundamental de que o dispositivo opera em um regime de resposta linear, requisito essencial para a construção de sensores quantitativos. O deslocamento da corrente sugere que os sítios ativos de Ni e Cr na superfície do espinélio permanecem acessíveis e não sofrem envenenamento imediato pelos subprodutos da reação.

O estudo eletroquímico da cromita de níquel revelou que o material sintetizado possui propriedades sensoras promissoras, especialmente em meios que favorecem a desprotonação e a interação iônica nos sítios redox. A combinação de uma ampla área

superficial, obtida pela rota de síntese proteica, com a estabilidade estrutural do espinélio, permitiu o desenvolvimento de um eletrodo robusto e sensível. A capacidade de detectar variações na concentração de etanol com redução de sobrepotencial posiciona o NiCr_2O_4 como um candidato viável para o desenvolvimento de novos dispositivos sensores eletroquímicos de baixo custo e alta eficiência.

5 CONCLUSÃO

A realização deste trabalho permitiu a síntese e a caracterização da cromita de níquel (NiCr_2O_4) por meio do método sol–gel proteico, utilizando a gelatina como agente complexante. Os resultados obtidos demonstraram que a rota experimental adotada foi eficiente, proporcionando adequado controle da estequiometria e resultando na obtenção de um material com elevada pureza de fase e boa homogeneidade estrutural.

A análise térmica (TG/DTG/DTA) foi fundamental para a compreensão do comportamento dos precursores, permitindo a identificação das etapas de decomposição da matéria orgânica e a definição das temperaturas ideais de tratamento térmico. Nesse contexto, verificou-se que a calcinação desempenha papel determinante na formação e estabilização da estrutura cristalina do material.

A caracterização por difração de raios X (DRX) confirmou que a amostra calcinada a 900 °C apresentou a formação da fase espinélio da cromita de níquel, sem evidência de fases secundárias. O refinamento de Rietveld evidenciou a boa qualidade estrutural do material, com parâmetros de rede compatíveis com a estrutura cristalina esperada. Complementarmente, as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) indicaram morfologia característica de materiais cerâmicos e distribuição homogênea dos elementos constituintes, corroborando os resultados estruturais obtidos.

Além disso, os estudos eletroquímicos demonstraram que o material apresenta atividade eletrocatalítica significativa, especialmente em meio alcalino, evidenciando seu potencial para aplicações em sensores e processos catalíticos. Esse comportamento reforça a relação entre as propriedades estruturais, morfológicas e funcionais da cromita de níquel sintetizada.

Dessa forma, o método sol–gel proteico destaca-se como uma alternativa eficiente, de baixo custo e baixo impacto ambiental para a obtenção de óxidos do tipo espinélio. A cromita de níquel obtida apresentou propriedades adequadas que a qualificam como um material promissor para aplicações tecnológicas, especialmente em dispositivos eletroquímicos, sensores e sistemas catalíticos. Como perspectiva futura, recomenda-se a investigação do desempenho do material em diferentes condições operacionais e sua aplicação em sistemas reais, visando ampliar seu potencial de utilização.

6 REFERÊNCIAS

BROWN, M. E. Introduction to thermal analysis: techniques and applications. 2. ed. Dordrecht: Springer, 2001.

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. Materials science and engineering: an introduction. 8. ed. New York: John Wiley & Sons, 2010.

CALLISTER JR., W. D. Fundamentals of materials science and engineering. 5. ed. New York: John Wiley & Sons, 2014.

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber, 2004.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. Elements of X-ray diffraction. 3. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2001.

GOLDSTEIN, J. I. et al. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. 4. ed. New York: Springer, 2018.

GOMES, R. C. et al. Síntese de materiais cerâmicos pelo método sol–gel proteico: uma revisão. Química Nova, v. 41, n. 3, p. 290–302, 2018.

HAINES, P. J. Thermal methods of analysis: principles, applications and problems. Oxford: Blackwell Publishing, 2002.

JENKINS, R.; SNYDER, R. L. Introduction to X-ray powder diffractometry. New York: John Wiley & Sons, 1996.

KAKIHANA, M. Sol–gel preparation of high temperature superconducting oxides. Journal of Sol-Gel Science and Technology, v. 6, p. 7–55, 1996.

KITTEL, C. Introduction to solid state physics. 8. ed. New York: John Wiley & Sons, 2005.

LANGFORD, J. I.; WILSON, A. J. C. Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size. Journal of Applied Crystallography, v. 11, p. 102–113, 1978.

LEIVA, C. R. M. O emprego da termogravimetria para a determinação de parâmetros cinéticos. Química Nova, v. 29, n. 6, p. 1207–1213, 2006.

LIU, Y. et al. Structural and magnetic properties of NiCr₂O₄ spinel oxide. Journal of Alloys and Compounds, v. 688, p. 322–328, 2016.

MATOS, J. do R.; MACHADO, L. D. B. Análise térmica: termogravimetria. In: CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. (org.). Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber, 2004.

NEWMAN, G. A.; HOLT, D. B. Energy dispersive X-ray analysis in the electron microscope. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, v. 17, p. 991–1000, 1984.

REED, S. J. B. Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, v. 2, p. 65–71, 1969.

SANTOS, R. C. et al. Synthesis of spinel oxides by protein-assisted sol–gel method. *Materials Research Bulletin*, v. 48, n. 4, p. 1440–1446, 2013.

SINGH, P.; KUMAR, A.; SHARMA, R. Electrochemical and catalytic properties of NiCr_2O_4 spinel oxide. *Materials Chemistry and Physics*, v. 240, 122182, 2020.

SURYANARAYANA, C.; NORTON, M. G. X-ray diffraction: a practical approach. New York: Springer, 1998.

WEST, A. R. Solid state chemistry and its applications. 2. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2014.

YOUNG, R. A. (ed.). The Rietveld method. Oxford: Oxford University Press, 1993.

ZHANG, H. et al. Thermal stability and structural evolution of nickel chromite spinel. *Ceramics International*, v. 45, n. 5, p. 6123–6130, 2019.