

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS - CAMPUS DE BAURU
Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Melânia Cristina Mazini

FASES NANOSCÓPICAS DE MANGANITAS MAGNÉTICAS

BAURU
2013

Melânia Cristina Mazini

FASES NANOSCÓPICAS DE MANGANITAS MAGNÉTICAS

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho.

Bauru

2013

Mazini, Melânia Cristina.

Fases nanoscópicas de manganitas magnéticas /
Melânia Cristina Mazini, 2013.
124 f. Il.

Orientador: Paulo Noronha Lisboa Filho

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2013

1. Manganitas. 2. Síntese Química. 3.
Caracterização Estrutural. 4. Análises Químicas.
I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de
Ciências. II. Título.

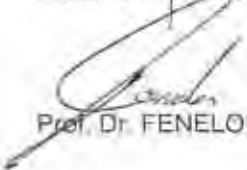
ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MELANIA CRISTINA MAZINI, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 22 dias do mês de março do ano de 2013, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-graduação da Faculdade de Ciências, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Profa. Dra. RENATA AQUINO DA SILVA DE SOUZA do(a) Universidade de Brasília, Prof. Dr. FENELON MARTINHO LIMA PONTES do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências de Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de MELANIA CRISTINA MAZINI, intitulada "FASES NANOSCÓPICAS DE MANGANITAS MAGNETICAS". Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: _ _ _

APROVADO Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO


Profa. Dra. RENATA AQUINO DA SILVA DE SOUZA


Prof. Dr. FENELON MARTINHO LIMA PONTES

Dedico este trabalho a minha querida mãe **Terezinha Renófilo Mazini**, minha principal “financiadora” na arte do conhecimento. Ainda que eu pudesse contar todas as estrelas do universo e transformá-las em agradecimento seria pouco para traduzir minha gratidão a esta pessoa que sempre esteve ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e capacidade concedida, a qual me ajuda a trilhar os meus caminhos. E a Nossa Senhora, minha mãe espiritual e minha intercessora junto a Deus.

A minha querida mãe Terezinha Renóbio Mazini, minha pedra angular.

Ao meu noivo Daniel Botelho Antonio, que me apoiou e incentivou nesta etapa da minha vida e que sempre me encoraja a seguir em meus objetivos (mesmo que algumas vezes de maneira meio torta, (;-P).

E a sua família que também se tornou minha família.

Ao meu orientador Paulo Noronha Lisboa Filho pela oportunidade, PACIÊNCIA (MUUUUIITA) e confiança.

Aos meus amigos de laboratório Ariadne Cristina Catto, Bruna Costa, Larisa Baldo de Arruda, Luciana Daniele Trino, Maria Elenice dos Santos, Rafael Aparecido Ferreira (que muuuuito me ajudou na compreensão e desenvolvimento deste projeto) e Yendry Corales Ureña. Amigos verdadeiros de trabalho são chaves fundamentais para nosso sucesso; apenas uma boa convivência nos permite um bom trabalho.

Agradeço em especial a minha amiga Larisa Baldo de Arruda que tanto me ajudou no desenvolvimento deste projeto quanto em assuntos particulares, Lary você foi uma verdadeira irmã neste tempo que estive em Bauru.

Ao Laboratório Didático de Química e Departamento de Química que permitiu a utilização de equipamentos e reagentes, que nos auxiliaram no desenvolvimento deste projeto.

Ao Professor Dr. Manoel Lima de Menezes pelos conselhos com as análises químicas. E também ao Professor Dr. Luiz Carlos da Silva Filho que me acompanhou e auxiliou durante uma análise.

A FAPESP pela concessão da bolsa de Mestrado (processo: 2010/13450-6) que foi fundamental para o desenvolvimento deste trabalho.

O pensamento bem direcionado é uma habilidade que se adquire. Manifestar uma intenção requer um foco digno de um raio laser, uma visualização sensorial completa e uma crença profunda.

Dan Brown (O Símbolo Perdido)

MAZINI, M. C. *“Fases nanoscópicas de manganitas magnéticas”*. 2013. 124f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2013.

RESUMO

Neste trabalho, as manganitas NiMn_2O_4 , CuMn_2O_4 , CoMn_2O_4 , $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 0,2; 0,4; 0,6$ e $0,8$), com estrutura do tipo espinélio, foram estudadas.

A compreensão do comportamento estrutural, magnético e eletrônico para estes materiais ainda permanece um problema em aberto e tem exigido grandes esforços, principalmente, quando se refere aos diferentes estados de oxidação apresentados pelos elementos metálicos que as compõem. A flutuação de valência apresentada pelos íons metálicos e a correspondente variação da estequiometria de oxigênio nesses compostos são variáveis fundamentais para a correta interpretação de suas respostas físicas.

Condições de preparo, como rota de síntese, tratamentos térmicos, razões de aquecimento e resfriamento, condições atmosféricas, são fatores a serem considerados nos estudos desses materiais, pois influenciam diretamente em suas composições estequiométricas.

As manganitas aqui estudadas foram sintetizadas pela rota de síntese baseada no Método dos Precursores Poliméricos Modificados (MPPM), uma variação do Método Pechini (MP). Trata-se de um método químico para o preparo de amostras de óxidos metálicos e tem sido utilizado como uma excelente alternativa às tradicionais rotas físicas de síntese, como a rota de Reação em Estado Sólido (RES), pois permitem produzir amostras de excelente homogeneidade, bastante superiores às amostras convencionais preparadas via RES, maior controle no tamanho de partícula, por requerer temperaturas menores para obtenção da fase cristalográfica do material, dentre outros fatores. Para a caracterização estrutural das amostras sintetizadas técnicas de Difração de Raios X (DRX) associada ao Método de Refinamento Rietveld (MRR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram empregadas. Através da análise de DRX e refinamento Rietveld foi verificado a formação da fase cristalográfica dos materiais sintetizados, bem como foi possível identificar presença

de fases secundárias para as manganitas de CoMn_2O_4 e $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ com conteúdo de cobre maior que 60%.

Estudos do comportamento magnético também foram realizados para estas amostras através de medidas magnéticas DC. Estes estudos demonstraram a característica ferrimagnética desses materiais e foi possível verificar que o aumento do conteúdo de cobalto para as manganitas $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ levaram a um aumento nas temperaturas de transição magnética (T_M) e temperatura de irreversibilidade ($T_{\text{Irrev.}}$), já para as manganitas $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ o aumento do conteúdo de cobre levou a uma diminuição desses valores.

Por fim, objetivando melhor compreensão da complexidade da distribuição catiônica nestes materiais de estrutura espinélio foram desenvolvidos neste trabalho métodos de análises químicas que possibilitaram a quantificação da concentração dos cátions metálicos em diferentes estados de oxidação e a determinação da estequiometria para cada composto, sendo obtidos resultados satisfatórios nessas análises. Os métodos aqui empregados foram a Complexometria, para determinação da concentração dos metais que compõem essas manganitas, e a Iodometria, para quantificação da concentração das espécies em diferentes estados de oxidação.

Palavras-chave: Manganitas. Síntese química. Caracterização estrutural. Análises químicas.

MAZINI, M. C. *"Nanoscopic phases of magnetic manganites"*. 2013. 124f. Dissertation (Master in Materials Science and Technology) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2013.

ABSTRACT

In this work, NiMn_2O_4 , CuMn_2O_4 , CoMn_2O_4 , $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ and $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 0,2; 0,4; 0,6$ e $0,8$) oxide manganites with spinel structure were studied.

The understanding of structural, magnetic and electrical response to these materials still remains an open question and requires large efforts, especially considering the valence fluctuation presented by metallic ions that compose these samples. The valence fluctuation presented by the metallic ions and the corresponding deficient oxygen stoichiometry are crucial factors to the correct description of the physical response in this materials. Some factors, such as synthesis route, thermal history, heat and cooling rates, atmospheric gas flux, must be considered since they are directly responsible for the stoichiometric composition exhibited by these materials.

In this study, manganite samples were synthesized by the Modified Polymeric Precursor Method (MPPM), a Pechini Method (PM) variation. MPPM is a chemical method to prepare metallic oxides samples and has been used as an excellent alternative to physical traditional synthesis routes, such as Solid State Reaction (SSR). MPPM allows to produce excellent homogeneous samples, with higher quality if compared to traditional ceramic routes, since this method is able to control the particle size considering heat-treatment lower temperatures to obtain the crystallographic phase, among other advantages.

The structural characterization was done by X Ray Diffraction (XRD) associated to Rietveld Refinement Method and Scanning Electron Micrograph (SEM). By the XRD and Rietveld refinement was observed the crystallographic phase was obtained, was also observed that the CoMn_2O_4 and $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ (with $x > 0,6$) manganites presented secondary phases.

Magnetic behavior studies were also developed to these materials by DC magnetic measures. These studies showed the ferrimagnetic behavior that is characteristic to these materials, the studies also demonstrated that the magnetic transition temperature (T_M) and the irreversibility temperature ($T_{\text{Irrev.}}$) to $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$

manganites increased with cobalt content; to $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ manganites increasing the copper content decreases T_M and T_{Irrev} .

Moreover, aiming a better understanding to the cationic distribution in these spinel materials were developed in this work quantitative chemical analysis methods to quantify the metallic cations concentration in different oxidation states and the final stoichiometric determination to each compound, which were obtained satisfactory results to these chemical analyses. These studies were led by Complexometric Chemical Analysis to determine the metals concentrates and Iodometric Titrations was performed to determine the oxidized species concentration.

Key words: Manganites. Chemical synthesis. Structural characterization. Chemical analysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Diagrama esquemático para o Método dos Precursores Poliméricos Modificados. Figura adaptada de (AMARAL, 2007).	30
Figura 2: Estrutura espinélio AB_2O_4 (FERREIRA, 2010).	31
Figura 3: Posições para os orbitais atômicos d dentro de uma cela. Em vermelho são representados os orbitais t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}) e em amarelo os orbitais e_g (d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$).	33
Figura 4: Diagrama esquemático mostrando a configuração do momento magnético de <i>spin</i> para os íons M^{2+} e Fe^{3+} em MFe_2O_4 . (Figura adaptada de CALLISTER Jr, 2002).	34
Figura 5: Fluxograma do método utilizado por (KROGH ANDERSEN et al., 1994) para a determinação do Mn_{total} (titulação permanganométrica conjuntamente com a titulação potenciométrica).	41
Figura 6: Fluxograma do método utilizado por (KROGH ANDERSEN et al., 1994) para a determinação do Mn_{oxi} (titulação iodométrica).	42
Figura 7: Reação de formação do quelato metal-EDTA.	43
Figura 8: (a) Estrutura do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA); (b) Complexo metal-EDTA.	44
Figura 9: (a) Fórmula estrutural da amilose; (b) Conformação espacial da amilose.	50
Figura 10: Fórmula estrutural da amilopectina.	50
Figura 11: Complexo formado da interação entre o íon triiodeto e amido.	51
Figura 12: (a) Curva da susceptibilidade de um material diamagnético em função da temperatura; (b) Configuração do dipolo atômico para material diamagnético com e sem a presença de um campo magnético externo aplicado. Na ausência de um campo externo não existem dipolos; na presença de campo, são induzidos dipolos que estão alinhados em direção oposta à direção do campo aplicado. (Figuras adaptadas de ARRUDA, 2011 e CALLISTER Jr, 2002).	53
Figura 13: (a) Curva do inverso da susceptibilidade magnética ($1/\chi$) e que varia linearmente com a temperatura; (b) Configuração do dipolo atômico com e sem um campo magnético externo para um material paramagnético. (Figuras adaptadas de ARRUDA, 2011 e CALLISTER Jr, 2002).	53

Figura 14: (a) Curva da magnetização de saturação como uma função da temperatura; (b) Configuração do dipolo atômico para um material ferromagnético, o qual existe na presença ou ausência de um campo magnético externo. (Figura b adaptada de CALLISTER Jr, 2002).	54
Figura 15: Curva da suscetibilidade magnética em função da temperatura para um material antiferromagnético. Acima da <i>temperatura de Néel</i> (T_N) o material passa a ser paramagnético.	55
Figura 16: Curva da susceptibilidade magnética em função da temperatura para um material ferrimagnético. Acima da <i>temperatura de Curie</i> (T_C) o material passa a ser paramagnético.	55
Figura 17: Representação das configurações de domínios durante estágios de magnetização em função do campo aplicado. (Figura adaptada de CALLISTER Jr, 2002).	56
Figura 18: Curva Magnetização x Campo Aplicado.	57
Figura 19: Fluxograma da rota de síntese utilizada para o preparo das manganitas.	61
Figura 20: Difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B'). Figura retirada de (CALLISTER Jr, 2002).	62
Figura 21: Duas ondas de mesmo comprimento de onda, λ , e que permanecem em fase após a difração. Interferem de maneira construtiva uma na outra. (b) Raios com número inteiro, n , de comprimento de onda.	62
Figura 22: (a) Duas ondas de mesmo comprimento de onda, λ , e que não encontram-se em fase após a difração. Interferem de maneira destrutiva uma na outra. (b) Raios com número inteiro de meios comprimentos de onda, $n/2$.	63
Figura 23: Ponto de viragem final para as titulações complexométricas.	70
Figura 24: Etapas para a titulação dos íons de manganês na amostra de NiMn_2O_4 .	73
Figura 25: (a) Precipitação dos íons de manganês a H_2MnO_3 com adição de NH_4OH ; (b) Filtragem do precipitado e (c) Ponto de viragem para a titulação complexométrica dos íons de Cu.	76
Figura 26: Ponto de viragem para a titulação complexométrica dos íons de Co.	78
Figura 27: a) Sistema de vidrarias para determinação da concentração das espécies oxidadas que compõem a amostra, (b) Estágios do processo de oxidação-redução, $\text{Cl}_2 + \text{KI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{Cl}^-$.	80

Figura 28: Difrátogramas padrão de raios X para as manganitas (a) NiMn_2O_4 , (b) CuMn_2O_4 e (c) CoMn_2O_4 .	81
Figura 29: Difrátogramas padrão de raios X para manganitas de NiMn_2O_4 com (a) cobre substitucional, $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ e (b) cobalto substitucional, $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, com $x = 0,2; 0,4; 0,6$ e $0,8$.	83
Figura 30: Difrátogramas padrão de raios X e refinamento Rietveld para as amostras (a) NiMn_2O_4 , (b) $\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_2\text{O}_4$, (c) $\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Mn}_2\text{O}_4$, (d) $\text{Ni}_{0,4}\text{Cu}_{0,6}\text{Mn}_2\text{O}_4$, (e) $\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8}\text{Mn}_2\text{O}_4$ e (f) CuMn_2O_4 .	85
Figura 31: Difrátogramas padrão de raios X e refinamento Rietveld para as amostras (a) CoMn_2O_4 , (b) $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_2\text{O}_4$, (c) $\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{Mn}_2\text{O}_4$, (d) $\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Mn}_2\text{O}_4$ e (e) $\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Mn}_2\text{O}_4$.	87
Figura 32: Imagens de MEV para $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$).	90
Figura 33: Imagens de MEV para $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$).	91
Figura 34: Reações envolvidas no processo de determinação do Mn_{oxi} nas amostras de manganitas pelo método iodométrico descrito por (KROGH ANDERSEN et al., 1994).	99
Figura 35: Sistema de vidraria desenvolvido por nosso grupo de pesquisa para determinação das espécies oxidadas.	101
Figura 36: Curvas MxT para a amostra de NiMn_2O_4 em campos de (a) 10 Oe, (b) 100 Oe; c) 1 kOe e d) 10 kOe.	103
Figura 37: Curvas MxT para a amostra de CuMn_2O_4 em campos de (a) 100 Oe, (b) 1 kOe e c) 10 kOe.	105
Figura 38: Curvas MxT para a amostra de CoMn_2O_4 em campos de (a) 10 Oe, (b) 100 Oe, c) 1 kOe e d) 10 kOe.	107
Figura 39: Curvas MxT para a amostra de $\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ em campos de (a) 100 Oe e (b) 1 kOe.	108
Figura 40: Curvas MxT para a amostra de $\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Mn}_2\text{O}_4$ em campos de (a) 100 Oe e (b) 1 kOe.	109
Figura 41: Curvas MxT para a amostra de $\text{Ni}_{0,4}\text{Cu}_{0,6}\text{Mn}_2\text{O}_4$ em campos de (a) 100 Oe e (b) 1 kOe.	110
Figura 42: Curvas MxT para a amostra de $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ em campo de 1 kOe.	111
Figura 43: Curvas MxT para a amostra de $\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{Mn}_2\text{O}_4$ em campos de (a) 100 Oe e (b) 1 kOe.	112

Figura 44: Curvas MxT para a amostra de $\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Mn}_2\text{O}_4$ em campos de (a) 100 Oe e (b) 1 kOe.	113
Figura 45: Curvas MxT para a amostra de $\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Mn}_2\text{O}_4$ em campos de (a) 100 Oe, (b) 1 kOe e (c) 10 kOe.	114
Figura 46: Curva de magnetização vs. campo aplicado para a manganita de NiMn_2O_4 , medidas à temperatura de 5K.	115
Figura 47: Curva de magnetização vs. campo aplicado para a manganita de CuMn_2O_4 , medidas à temperatura de 5K.	116
Figura 48: Curva de magnetização vs. campo aplicado para a manganita de CoMn_2O_4 , medidas à temperatura de 5K.	116
Figura 49: Curva de magnetização vs. campo aplicado para a manganita de $\text{Ni}_{0,4}\text{Cu}_{0,6}\text{Mn}_2\text{O}_4$, medidas à temperatura de 5K.	116
Figura 50: Curva de magnetização vs. campo aplicado para as manganitas de (a) $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_2\text{O}_4$, (b) $\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{Mn}_2\text{O}_4$ e (b) $\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Mn}_2\text{O}_4$, medidas à temperatura de 5K.	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Configurações eletrônicas simétricas dos elétrons <i>d</i> de cátions metálicos (LEE, 2003).	32
Tabela 2: Configurações eletrônicas assimétricas dos elétrons <i>d</i> de cátions metálicos (LEE, 2003).	32
Tabela 3: Distribuição de momentos magnéticos de <i>spin</i> para os íons M^{2+} e Fe^{3+} em uma cela unitária de $MFe_2O_4^*$. (Tabela adaptada de CALLISTER Jr, 2002).	35
Tabela 4: Constantes de estabilidade de complexos metal-EDTA. Tabela retirada de (HARRIS, 2005).	46
Tabela 5: Titulações de íons metálicos com EDTA sob influência do pH e respectivos indicadores. Tabela retirada de (VOGEL, 2002).	47
Tabela 6: Massas dos reagentes de partida utilizados na síntese das manganitas. .	59
Tabela 7: Resultados do refinamento Rietveld ($\pm 0,02$) para as amostras $Ni_{1-x}Cu_xMn_2O_4$ e $Ni_{1-x}Co_xMn_2O_4$, com $x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ e $1,0$	88
Tabela 8: Resultados das titulações complexométricas para determinação das concentrações dos cátions metálicos existentes nas amostras de $NiMn_2O_4$, $CuMn_2O_4$ e $CoMn_2O_4$	93
Tabela 9: Determinação do número de mol (<i>n</i>) das espécies tituladas.	93
Tabela 10: Resultados das titulações complexométricas para determinação da concentração de manganês na amostra de $NiMn_2O_4$	94
Tabela 11: Determinação do número de mol (<i>n</i>) e da massa das espécies tituladas.	95
Tabela 12: Resultados das titulações complexométricas para determinação da concentração de cobre na amostra de $CuMn_2O_4$	96
Tabela 13: Determinação do número de mol (<i>n</i>) e da massa das espécies tituladas.	96
Tabela 14: Resultados das titulações complexométricas para determinação da concentração de manganês na amostra de $CoMn_2O_4$	97
Tabela 15: Determinação do número de mol (<i>n</i>) e da massa das espécies tituladas.	97
Tabela 16: Coeficientes estequiométricos para as manganitas $Me_xMn_yO_{4\pm\delta}$ (Me = Ni, Cu ou Co) determinados por métodos volumétricos de análises químicas.	98

Tabela 17: Resultados das titulações iodométricas para determinação do Me_{oxi} nas amostras de $NiMn_2O_4$, $CuMn_2O_4$ e $CoMn_2O_4$	100
Tabela 18: Determinação do número de mol (n) para Me_{oxi} nas manganitas de $NiMn_2O_4$, $CuMn_2O_4$ e $CoMn_2O_4$	101
Tabela 19: Valores de Temperatura de Transição Magnética (T_M) e Temperatura de Irreversibilidade ($T_{Irrev.}$) para as manganitas estudadas através de medidas ZFC e FC para campo de 100 Oe.....	115

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Ácido cítrico
CFC	Cúbica de face centrada
CIF	<i>Crystallographic Information File</i>
DC	corrente contínua
DMG	Dimetilglioxima
DRX	Difração de raios X
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético
EG	Etilenoglicol
FAPESP	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
FC	<i>Field cooling</i>
GSAS	<i>General Structure Analysis Sistem</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MP	Método Pechini
MPP	Método dos Precursores Poliméricos
MPPM	Método dos Precursores Poliméricos Modificados
MR	Método de Rietveld
MRR	Método de Refinamento Rietveld
PDF	<i>Powder Diffraction File</i>
RES	Reação em Estado Sólido
T_B	<i>blocking temperature</i>
T_C	temperatura de Currie
TCC	Tetragonal de corpo centrado
T_M	temperatura de transição magnética
T_N	temperatura de Néel
XPS	<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>
ZFC	<i>Zero Field cooling</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

()	denotação para sítio cristalográfico tetraédrico
[]	denotação para sítio cristalográfico octaédrico
λ	comprimento de onda
ν	parâmetro de inversão
a_{hi}	função de assimetria
θ	ângulo de Bragg / ângulo de difração
Al	elemento químico alumínio
C	concentração
Cd	elemento químico cádmio
Cl ⁻	íon cloreto
Cl ₂	gás cloro
Co	elemento químico cobalto
Co ²⁺	íon cobalto no estado de oxidação +2
Co ³⁺	íon cobalto no estado de oxidação +3
Co ⁴⁺	íon cobalto no estado de oxidação +4
CO ₂	dióxido de carbono
Co ₃ O ₄	óxido de cobalto (II, III)
Cr	elemento químico cromo
Cu	elemento químico cobre
Cu ⁺	íon cobre no estado de oxidação +1
Cu ²⁺	íon cobre no estado de oxidação +2
[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	complexo de tetra-amin cobre
CuO	óxido de cobre
D	orbital atômico d
d_{hkl}	distância interplanar em um cristal
$d_{x^2-y^2}$	orbital atômico $d_{x^2-y^2}$
d_{xy}	orbital atômico d_{xy}
d_{xz}	orbital atômico d_{xz}
d_{yz}	orbital atômico d_{yz}
d_{z^2}	orbital atômico d_{z^2}
e_g	orbital atômico e_g
F_h	fator de estrutura
Fe	elemento químico ferro
Fe ²⁺	íon ferro no estado de oxidação +2
Fe ³⁺	íon ferro no estado de oxidação +3
Ga	elemento químico gálio
G_{hi}	função de perfil
H	primeiro índice de Miller
H	Campo magnético externo aplicado
HCl	ácido clorídrico
H ₂ MnO ₃	ácido manganoso
HNO ₃	ácido nítrico
H ₂ O ₂	água oxigenada
H ₂ SO ₄	ácido sulfúrico
I ⁻	íon iodeto

I_2	iodo
I_3^-	íon triiodeto
J_h	multiplicidade da reflexão
k	segundo índice de Miller
K_f	constante de formação do complexo
KI	iodeto de potássio
$KMnO_4$	permanganato de potássio
l	terceiro índice de Miller
Li	elemento químico lítio
Lp_h	fator de Lorentz e de polarização
Lx	parâmetro lorentziano
M	função minimização
M	magnetização
Me	metal
Mg	elemento químico magnésio
Mn	elemento químico manganês
Mn^{2+}	íon manganês no estado de oxidação +2
Mn^{3+}	íon manganês no estado de oxidação +3
Mn^{4+}	íon manganês no estado de oxidação +4
Mn_{oxi}	manganês oxidado
Mn_{Total}	manganês total
$MnCO_3$	carbonato de manganês
Mo	elemento químico molibdênio
N	número de pontos utilizados no refinamento Rietveld
n	um número inteiro de comprimentos de onda
η	anisotropia
$n/2$	número inteiro de meios comprimentos de onda
N_2	gás nitrogênio
Na_2EDTA	etilenodiamina dissódico
$Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$	pirofosfato de sódio decahidratado
$Na_2S_2O_3$	tiosulfato de sódio
NH_3	amônia
NH_4^+	íon amônio
NH_4OH	hidróxido de amônio
Ni	elemento químico níquel
Ni^{2+}	íon níquel no estado de oxidação +2
Ni_2O_3	óxido de níquel III
O^{2-}	íon oxigênio no estado de oxidação -2
P	número de parâmetros refinados
P_h	fator de correção para orientação preferencial
R_{exp}	valor estaticamente esperado para R_{wp}
RF^2	parâmetro de convergência do método de Rietveld
R_{wp}	parâmetro de convergência do Método de Rietveld
S	fator de escala
SO_3	trioxido de enxofre
$S_2O_3^{2-}$	íon tiosulfato
$S_4O_6^{2-}$	íon tetratationato

T	Temperatura
t_{2g}	orbital atômico t_{2g}
Ti	elemento químico titânio
x	direção x no plano cartesiano
y	direção y no plano cartesiano
y_{bi}	intensidade da radiação de fundo
y_{ci}	intensidades calculada
y_{oi}	intensidades observada
+z	direção +z no plano cartesiano
-z	direção -z no plano cartesiano
Zn	elemento químico zinco
$\alpha_{Y^{4-}}$	constante de estabilidade
ϕ_{rsi}	correção da rugosidade superficial
χ	suscetibilidade magnética
χ^2	parâmetro de convergência do método de Rietveld

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	24
1 OBJETIVOS	26
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E INTRODUÇÃO TEÓRICA.....	27
2.1 Síntese dos Materiais	27
2.2 Sistemas Magnéticos de Estruturas Espinélio	30
2.3 As Manganitas Magnéticas.....	35
2.4 Análises Químicas Quantitativas em Manganitas.....	39
2.4.1 Titulações complexométricas	44
2.4.2 Titulação iodométrica	48
2.5 Propriedades Magnéticas dos Materiais	51
3 Materiais e Métodos	59
3.1 Síntese Química e Tratamentos Térmicos.....	59
3.2 Caracterização Estrutural por Difração de Raios X	61
3.3 Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld.....	65
3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	68
3.5 Análises Químicas Quantitativas	68
3.5.1 Determinação da concentração total dos íons que compõem as manganitas NiMn_2O_4 , CuMn_2O_4 e CoMn_2O_4 (Ni+Mn, Cu+Mn e Co+Mn)	68
3.5.2 Determinação dos íons de manganês para NiMn_2O_4	71
3.5.3 Determinação dos íons de cobre para CuMn_2O_4	74
3.5.4 Determinação dos íons de manganês para CoMn_2O_4	77
3.5.5 Quantificação da concentração das espécies oxidadas.....	78
3.6 Caracterização Magnética	80

4 Resultados e Discussões	81
4.1 Caracterização Estrutural	81
4.2 Análises Químicas Quantitativas por Via Úmida para Determinação da Estequiometria das Manganitas de NiMn_2O_4 , CuMn_2O_4 e CoMn_2O_4	91
4.2.1 Determinação da concentração total dos íons que compõem as manganitas NiMn_2O_4 , CuMn_2O_4 e CoMn_2O_4 ($\text{Ni}+\text{Mn}$, $\text{Cu}+\text{Mn}$ e $\text{Co}+\text{Mn}$)	92
4.2.2 Quantificação dos íons que compõem a manganita NiMn_2O_4	93
4.2.3 Quantificação dos íons que compõem a manganita CuMn_2O_4	95
4.2.4 Quantificação dos íons que compõem a manganita CoMn_2O_4	96
4.2.5 Determinação da estequiometria para as manganitas $\text{Me}_x\text{Mn}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Cu}$ ou Co)	98
4.2.6 Determinação das espécies oxidadas para as manganitas de NiMn_2O_4 , CuMn_2O_4 e CoMn_2O_4	98
4.3 Caracterização Magnética	101
CONCLUSÕES	119
REFERÊNCIAS	121

INTRODUÇÃO

Dentre os materiais óxidos cerâmicos podemos destacar a classe dos materiais magnéticos que tem atraído grande atenção da comunidade científica devido às propriedades que apresentam, como magnetorresistência colossal, multiferroicidade, ordenação de carga entre outros, conferindo a estes materiais alto potencial para seu emprego em dispositivos eletro-eletrônicos (DÍEZ et al., 2010).

Entre os materiais magnéticos, a classe das manganitas de estrutura espinélio, fórmula geral AMn_2O_4 , onde A = cátions metálicos divalentes (Ni, Co, Cu, Zn, Fe, Mn, etc); tem evocado grande interesse por estas apresentarem em sua composição íons Mn, que nesta estrutura encontram-se em diferentes estados de valência ($Mn^{2+}/Mn^{3+}/Mn^{4+}$), conferindo uma grande diversidade de propriedades para estes materiais.

Um dos principais fatores reportados na literatura que influenciam as propriedades das manganitas são as condições de preparo a que são submetidas, como temperatura, razões de aquecimento e resfriamento e condições atmosféricas, associadas aos processos de síntese. Neste contexto, o conteúdo de oxigênio nesses materiais pode variar drasticamente levando a um desequilíbrio de carga e consequentemente forçando os cátions a adotarem diferentes estados de oxidação (LISBOA-FILHO et al., 2005).

Os diferentes estados de oxidação dos íons Mn e os diferentes sítios de ocupação por parte destes íons na estrutura cristalina são os principais responsáveis pela condução elétrica observada nas manganitas (ÁSBRINK et al., 1998; JADHAV e PURI, 2010). Esta variação de valência também é a responsável pela modificação em suas estruturas cristalinas (ÁSBRINK et al., 1998; WAŚKOWSKA et al., 2001), bem como em suas respostas magnéticas. Estudos publicados demonstraram que na manganita de $NiMn_2O_4$ as espécies Mn^{2+} e Mn^{3+} são as responsáveis pelas interações antiferromagnéticas a baixas temperaturas, enquanto a temperaturas próximas a transição de magnetização (T_M) as espécies Mn^{3+} e Mn^{4+} são as mais relevantes (LISBOA-FILHO et al., 2005).

O trabalho que aqui será apresentado consistiu na síntese, caracterização estrutural e caracterização química da estequiometria das manganitas de $NiMn_2O_4$, $CuMn_2O_4$ e $CoMn_2O_4$, de estrutura do tipo espinélio. Um estudo do comportamento magnético foi também realizado para estes materiais através de medidas

magnéticas DC. Estudos de síntese e caracterização estrutural foram realizados para manganitas com composição $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 0,2; 0,4; 0,6$ e $0,8$). Muitos trabalhos relatam que a substituição parcial de um metal por outro pode modificar substancialmente as propriedades desses compostos (JADHAV e PURI, 2010; SALKER e GURAV, 2000; KANADE e PURI, 2006).

A rota de síntese empregada foi o Método dos Precursores Poliméricos Modificados (MPPM), uma variação do Método Pechini (MP). Esses processos de síntese tratam-se de métodos químicos de síntese e que são preferidos por possibilitarem maior controle no tamanho de partícula, já que requerem temperaturas menores para a obtenção da fase cristalográfica e possibilitam maior controle na homogeneidade do material. A caracterização estrutural das amostras sintetizadas foi realizada utilizando as técnicas de Difração de Raios X (DRX) associada ao Método de Refinamento Rietveld e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Para a quantificação da estequiometria das manganitas de NiMn_2O_4 , CuMn_2O_4 e CoMn_2O_4 , Análises Químicas Quantitativas por Via Úmida foram realizadas.

A determinação da concentração de um metal em uma amostra trata-se de métodos de análises químicas bem consolidados na literatura, entretanto, quando a análise envolve dois ou mais metais no mesmo meio reacional muitos fatores devem ser levados em consideração, como, por exemplo, grau de oxidação e afinidade eletrônica, e a análise acaba por se tornar não trivial. Deste modo, este trabalho desenvolveu métodos de análises químicas para a quantificação dos íons metálicos que compõem as manganitas citadas, visando à determinação da concentração de cada espécie de forma que uma não interfira na quantificação da outra. Nestas análises, as concentrações dos íons metálicos foram determinadas utilizando métodos complexométricos e a determinação da concentração das espécies oxidadas se deu através de titulação iodométrica associado a um sistema de vidrarias, que foi projetado por nosso grupo de pesquisa durante o desenvolvimento deste projeto.

1 OBJETIVOS

Manganitas com estrutura do tipo espinélio e perovskita apresentam propriedades magnéticas de grande interesse, entretanto, estas propriedades dependem do conhecimento das estequiometrias e dos estados de valência dos elementos metálicos que as compõem. Dessa forma, a correta determinação da estequiometria e dos estados de valência desses compostos é de grande importância para melhor compreensão de suas propriedades e respostas.

Na literatura poucos são os estudos que fazem menção a este assunto, dessa forma, este projeto de pesquisa visa o desenvolvimento e aperfeiçoamento de metodologias, baseadas em análises químicas quantitativas, para determinação da estequiometria e dos estados de valência para estes materiais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E INTRODUÇÃO TEÓRICA

2.1 Síntese dos Materiais

Os materiais óxidos magnéticos apresentam um amplo espectro de propriedades físicas, tais como supercondutividade, magnetoresistência colossal, multiferroicidade, dentre outros, conferindo a estes alto potencial de utilização em dispositivos eletrônicos (OGALE, 2005; VENKATESHVARAN et al., 2009).

A aplicação destes materiais em dispositivos depende fortemente do entendimento dos mecanismos físicos fundamentais em nível quântico, quanto do controle preciso da microestrutura das amostras preparadas. É de conhecimento corrente na literatura que a compreensão e controle das condições de preparo e processamentos destes materiais, a ocorrência de defeitos e tensões, dentre outros, provocam alterações significativas em suas propriedades eletrônicas e magnéticas e, conseqüentemente, em suas aplicações (RAVEAU, 2005). Também, sabe-se que várias propriedades físico-químicas de materiais óxidos magnéticos na escala nanométrica são diversas daquelas presentes no material maciço (ZANG e CHEN, 2006).

Os métodos de síntese para óxidos cerâmicos podem ser divididos em dois grandes grupos: os Métodos Físicos, os quais destacam-se as técnicas de Reação em Estado Sólido, Metalurgia em Pó, Processo de Fluxo Alcalino, Síntese por Combustão no Estado Sólido e Síntese por Plasma; e os Métodos Químicos subdivididos em Técnica de Secagem de Solução, Técnicas de Co-Precipitação, Processo Sol-Gel, Técnica Spray-Drying, Técnica Freeze-Drying, Processo Aerosol, Técnica por Combustão de Solução e Técnica Pirofórica (PATHAK e MISHRA, 2005; MOTTA, 2009).

Dentre os métodos físicos de síntese a rota mais utilizada é a Reação em Estado Sólido (RES). Nesta rota os pós-precursores, óxidos metálicos ou carbonatos, são estequiometricamente misturados, seguidos por uma série de recozimentos a altas temperaturas e moagem para a difusão dos cátions e, apesar deste método ser relativamente simples e o mais utilizado industrialmente (KAKIHANA, 1996; COSTA et al., 2008; MOTTA, 2009), produz, invariavelmente, amostras inomogêneas, com fases cristalográficas secundárias indesejáveis e grãos grandes e, conseqüentemente, pouco reativos. Como o tamanho médio dos grãos

obtidos por essa técnica é grande, entre 50 e 100 μm , a difusão dos átomos dentro dos grãos é difícil o que também dificulta o acerto e a homogeneização da estequiometria de oxigênio no interior do grão.

Por outro lado, os Métodos Químicos de preparação de amostras de óxidos metálicos têm sido utilizados há vários anos como uma excelente alternativa à tradicional rota RES, eles permitem produzir amostras de excelente homogeneidade, bastante superiores as amostras convencionais preparadas via RES (LIVAGE, HENRY e SANCHEZ, 1988; MOTTA, 2009; YANG et al., 1989). Isto se deve principalmente à obtenção de homogeneidade em escala atômica nas chamadas Rotas Sol-Gel que consiste na produção de um sol (solução), chamada de solução precursora, e a transformação deste num gel. Um Sol é o conjunto formado por partículas sólidas dispersas em um líquido, em movimento Browniano. Um Gel, por sua vez, pode ser definido como um sólido semi-rígido que tem um líquido como componente em sua estrutura, ou seja, um sistema no qual o meio de dispersão penetrou nas partículas do Sol (FERREIRA, 2010; ATKINS, 2004). Em uma visão simplificada, uma síntese Sol-Gel de óxidos é um processo em várias etapas, que envolve a conversão de uma solução precursora em um Gel e subsequentemente, deste em um composto óxido.

A síntese por Sol-Gel pode, logo de início, seguir duas rotas distintas, variando-se o líquido da suspensão. Aquelas que utilizam água como suspensão no processo devem partir de sais metálicos, enquanto as que usam álcool partem de alcóxidos metálicos. Na condensação do Sol, as partículas são nucleadas lenta e controladamente em temperaturas moderadas em torno de 90°C até o estágio final do Sol. Posteriormente, com a redução da água por evaporação, começam a ser retiradas as barreiras que impediam a formação de estados ligados entre as partículas, dando início ao processo de obtenção do Gel.

A homogeneidade química em relação à distribuição de cátions nesse Gel frequentemente determina a homogeneidade composicional do pó óxido resultante. Assim sendo, é fundamental preparar o precursor adequado que dará origem ao Gel homogêneo, onde não ocorra precipitação ou formação de fases segregadas. Este, por sua vez, resultará no pó óxido desejado.

Uma variação dos métodos Sol-Gel como rota de fabricação de policristais é o processo conhecido como Método Pechini (MP) ou Método dos Precursores Poliméricos (MPP) (KAKIHANA, 1996; MOTTA et al., 2008) que pode ser

esquemáticamente observada na Figura 1. Este método baseia-se na habilidade de certos ácidos polihidrocarboxílicos, como ácido cítrico, ácido acético ou ácido maleico, em formar quelatos com íons metálicos, que são denominados citratos metálicos. Posteriormente é adicionado a este citrato metálico um poliálcool, como o etilenoglicol, que sob aquecimento e agitação, leva ao processo de esterificação (reação para formação de ésteres) e subsequentemente a poliesterificação resultando na formação de uma resina polimérica após a remoção do excesso de água. O aquecimento da resina polimérica acima de 300°C causa a quebra do polímero e a expansão da resina forma o que se denomina carvão (ou do inglês *puff*). O carvão ou resina expandida constitui-se de um material semi-carbonizado macroscópico e frágil semelhante a uma espuma. O polímero formado apresenta grande homogeneidade na dispersão dos íons metálicos e um tratamento térmico adequado (calcinação), com várias moagens intermediárias, é realizado para a eliminação da parte orgânica residual e obtenção da fase cristalográfica do material (COSTA et al., 2007). Posteriormente à calcinação o pó poderá ser prensado em pastilhas e sinterizado em temperaturas adequadas.

Para a síntese das amostras aqui estudadas utilizou-se uma variação do MP denominada Método dos Precursores Poliméricos Modificados (MPPM). Esta rota de síntese trata-se de estudos realizados por Tai e Lessing (TAI e LESSING, 1992) que descrevem a importância da composição entre ácido cítrico/etilenoglicol (AC/EG) utilizados durante a síntese e que influenciam profundamente a morfologia do pó óxido, em especial a morfologia de sua resina intermediária *puff*. Nestes trabalhos, Tai apresentou resultados teóricos demonstrando que as composições teóricas para uma otimização na poliesterificação do sistema AC/EG ficam entre 40 e 57% em mol de AC e entre 43 e 60% mol de EG. Estes resultados mostraram-se de acordo com os resultados experimentais apresentados por Tai e Lessing, nos quais encontraram que a otimização na poliesterificação ocorre para conteúdo de AC entre 40 e 60% mol.

Através destes estudos pode-se verificar que materiais óxidos com boa homogeneidade sem a segregação de fases, porosidade regular, podem ser obtidos pelo MPPM com a relação AC/EG nas faixas calculadas por Tai e Lessing, além de reduzir o tempo e a temperatura de tratamento térmico requerido na preparação das amostras. Em se tratando de uma rota química, produz, como foi mencionado anteriormente, um pó cerâmico extremamente homogêneo, bastante fino e reativo

em temperaturas até 30% mais baixas que os pós obtidos pelas rotas cerâmicas tradicionais.

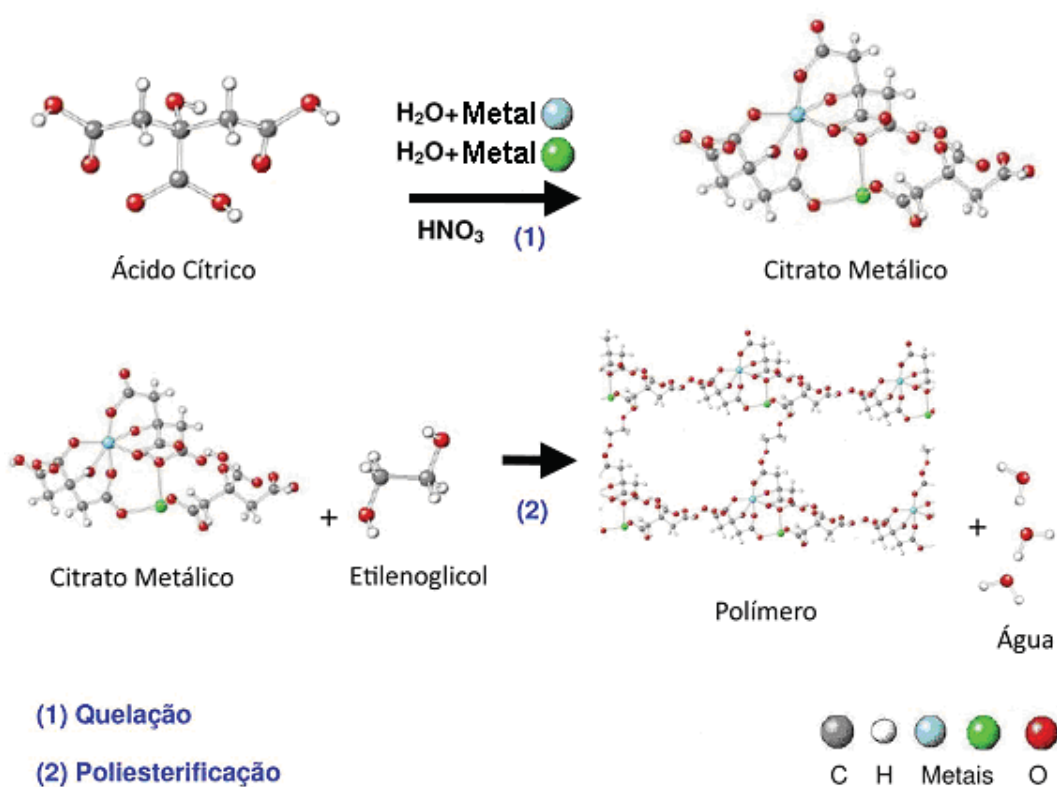


Figura 1: Diagrama esquemático para o Método dos Precursores Poliméricos Modificados. Figura adaptada de (AMARAL, 2007).

2.2 Sistemas Magnéticos de Estruturas Espinélio

Materiais com estrutura espinélio (SICKAFUS et al., 1999; GAMA et al., 2003) são de especial interesse na física e química de materiais pela grande possibilidade de ocupação dos diferentes sítios cristalográficos e consequente relação entre a estrutura cristalográfica e magnética (LISBOA-FILHO et al., 2005; PEÑA et al., 2007).

A estrutura cristalográfica do tipo espinélio é descrita pela fórmula estrutural AB_2O_4 , onde A refere-se a cátions metálicos divalentes, em que $A = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Cd}$, etc e B representa cátions metálicos trivalentes, em que $B = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Al}, \text{Ga}$, etc (ZANG e CHEN, 2006). Para apresentar a distribuição dos metais A e B na estrutura espinélio, pode-se escrever que $(\text{A}_{1-\nu}\text{B}_\nu)[\text{A}_\nu\text{B}_{2-\nu}]\text{O}_4$, onde ν é o parâmetro de inversão, pode apresentar valores iguais a 0, em uma estrutura espinélio normal, $(\text{A})[\text{B}_2]\text{O}_4$ ou $(\text{A}^{2+})[\text{B}_2^{3+}]\text{O}_4$, Figura 2, e 1 em uma estrutura do tipo espinélio invertida, $(\text{B})[\text{AB}]\text{O}_4$ ou $(\text{B}^{3+})[\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}]\text{O}_4$. Também são possíveis uma série

de estruturas intermediárias, onde $0 < \nu < 1$, em que muitos estudos indicam que ν depende do tratamento térmico da amostra (ÅSBRINK et al., 1998).

Nos espinélios de estrutura normal, AB_2O_4 , um cátion do tipo A ocupa uma posição no sítio tetraédrico, com quatro oxigênios como vizinhos mais próximos, e dois cátions do tipo B ocupam posições octaédricas, com seis íons de oxigênio como vizinhos mais próximos. Nos espinélios de estrutura invertida um cátion do tipo B ocupa a posição tetraédrica e o cátion do tipo A ocupa uma posição octaédrica que antes era ocupada por um dos cátions B, gerando a fórmula estrutural $(B)[AB]O_4$, ou seja, os espinélios de estrutura invertida são caracterizados pela presença de cátions trivalentes nos sítios tetraédricos ou pela substituição acoplada de A^{2+} e B^{3+} nos sítios octaédricos.

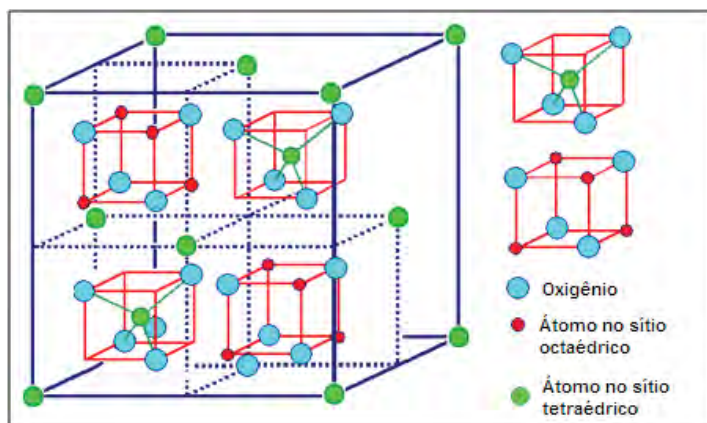


Figura 2: Estrutura espinélio AB_2O_4 (FERREIRA, 2010).

Os espinélios cristalizam-se em arranjos do tipo cúbico de face centrada (CFC) (grupo espacial $Fd\bar{3}m$), mas também podem apresentar simetria tetragonal, num arranjo tetragonal de corpo centrado (TCC) (grupo espacial $I4_1/amd$), estando os íons O^{2-} localizados nas posições preferenciais das estruturas cristalinas. Essa distorção da simetria cúbica para tetragonal deve-se ao efeito Jahn-Teller que alguns cátions podem sofrer (ÅSBRINK et al., 1998; FERREIRA, 2010; OHUCHI et al., 2006).

O efeito Jahn-Teller, segundo a teoria do campo cristalino, decorre da tendência dos elétrons dos cátions metálicos e dos ânions oxigênio ocuparem posições tão afastadas quanto possíveis umas das outras dentro do octaedro. A repulsão entre os elétrons do cátion metálico e dos seis ânions de oxigênio no octaedro desdobram os orbitais d do átomo metálico nos níveis t_{2g} e e_g , logo, deve

haver uma correspondente repulsão entre os elétrons d do cátion metálico e do ânion de oxigênio.

Quando os elétrons d do cátion metálico estão dispostos simetricamente, Tabela 1, a repulsão sentida por todos os seis ligantes será a mesma e a estrutura, portanto, continuará sendo um octaedro perfeitamente regular.

Tabela 1: Configurações eletrônicas simétricas dos elétrons d de cátions metálicos (LEE, 2003).

Configuração Eletrônica	t_{2g}	e_g	Natureza do campo ligante	Exemplos
d^0			forte ou fraco	Ti(+IV)
d^3	↑ ↑ ↑		forte ou fraco	Cr(+III), Mn(+IV)
d^5	↑ ↑ ↑	↑ ↑	fraco	Mn(+II), Fe(+III)
d^6	↑↓ ↑↓ ↑↓		forte	Fe(+II), Co(+III)
d^8	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ ↑	fraco	Ni(+II), Cu(+III)
d^{10}	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	forte ou fraco	Zn(+II), Cu(+I)

Entretanto, quando os elétrons d do cátion metálico estão dispostos assimetricamente, Tabela 2, estes repelem com maior intensidade alguns elétrons dos seis ânions de oxigênio que outros, ocasionando uma distorção do octaedro, pois alguns dos seis ânions de oxigênios são impedidos de se aproximarem do metal.

Tabela 2: Configurações eletrônicas assimétricas dos elétrons d de cátions metálicos (LEE, 2003).

Configuração Eletrônica	t_{2g}	e_g	Natureza do campo ligante	Exemplos
d^4	↑ ↑ ↑	↑	forte ou fraco	Cr(+II), Mn(+III)
d^7	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑	forte ou fraco	Co(+II), Ni(+III)
d^9	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑	forte ou fraco	Cu(+II)

Os orbitais e_g (d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$) apontam diretamente para os ânions de oxigênio, Figura 3, com isto, o preenchimento assimétrico dos orbitais e_g implica que alguns dos ânions de oxigênio são mais fortemente repelidos que outros e isto provoca uma distorção significativa da forma octaédrica. Já os orbitais t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}) não apontam diretamente, mas entre os eixos sobre os quais encontram-se os ânions de oxigênio, Figura 3, portanto, o preenchimento assimétrico dos orbitais t_{2g} tem somente um pequeno efeito sobre a estereoquímica e a distorção provocada pelo preenchimento assimétrico destes orbitais é geralmente pequena demais para influenciar numa distorção significativa do octaedro.

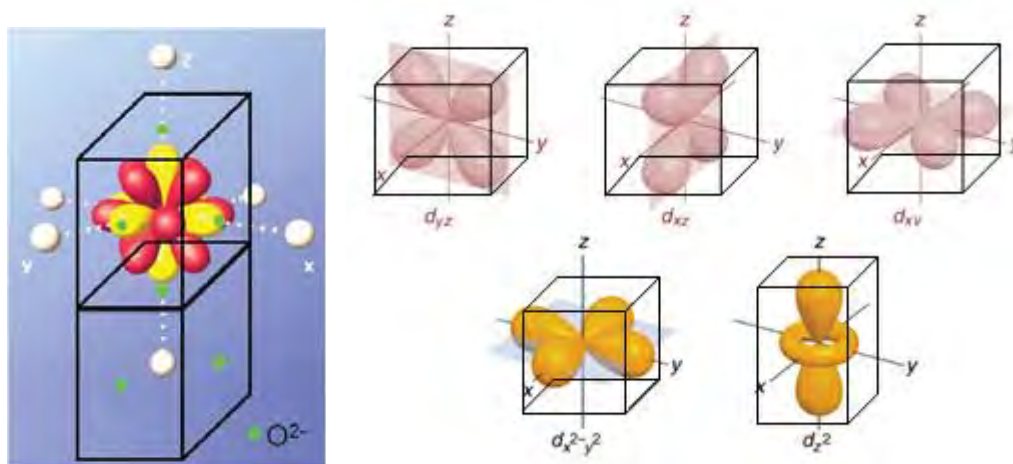


Figura 3: Posições para os orbitais atômicos d dentro de uma célula. Em vermelho são representados os orbitais t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}) e em amarelo os orbitais e_g (d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$).

Os orbitais e_g , d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$, são normalmente degenerados, contudo, se estes estão assimetricamente preenchidos, este caráter degenerado é destruído e os orbitais não mais terão a mesma energia. Se o orbital d_{z^2} tiver um elétron a mais que o orbital $d_{x^2-y^2}$, os ânions de oxigênio ao se aproximarem pelas direções $+z$ e $-z$ terão maior dificuldade que os demais ligantes, resultando em uma repulsão e consequente distorção, levando a um alongamento do octaedro referente ao eixo z , denominado distorção tetragonal. Contudo, se o elétron adicional estiver no orbital $d_{x^2-y^2}$, o alongamento ocorrerá segundo as direções x e y , tendo os ânions de oxigênio que se encontram ao longo do eixo z mais próximos. Consequentemente haverá quatro ligações mais longas e duas mais curtas. Esta situação é equivalente a comprimir o octaedro ao longo do eixo z , sendo a distorção denominada compressão tetragonal. Entretanto, o alongamento tetragonal é muito mais comum que a compressão tetragonal, embora não seja possível prever qual delas irá ocorrer sem a realização de medidas experimentais (LEE, 2003).

De acordo com Ásbrink et al. a distorção da simetria cúbica pode ser detectada por íons com coordenação octaédrica e configuração eletrônica d^4 , d^7 e d^9 , Tabela 2. Portanto, uma possível distorção tetragonal pode ser usada para identificação destes íons (ÁsBRINK et al., 1998).

De fato, existe uma forte relação entre a estrutura cristalográfica e a resposta magnética de materiais com a estrutura espinélio. Materiais cerâmicos, como, por exemplo, as ferritas cúbicas, representadas pela fórmula química MFe_2O_4 ,

onde M representa um elemento metálico, são materiais ferrimagnéticos e apresentam estrutura semelhante e inversa à do espinélio. Nesta estrutura M representa um metal qualquer que possui valência +2 e Fe apresenta valência +3. Como trata-se de uma estrutura inversa do espinélio a fórmula química pode ser escrita como $(\text{Fe}^{3+})[\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$. Nesta estrutura, metade dos íons trivalentes (Fe^{3+}) estão situados em posições octaédricas, enquanto a outra metade encontra-se em posições tetraédricas e os íons M^{2+} , divalentes, estão todos localizados em posições octaédricas. O fator crítico é o arranjo de *spin* destes íons, como ilustrado na Figura 4.

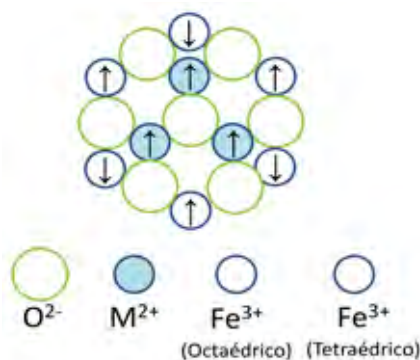


Figura 4: Diagrama esquemático mostrando a configuração do momento magnético de *spin* para os íons M^{2+} e Fe^{3+} em MFe_2O_4 . (Figura adaptada de CALLISTER Jr, 2002).

Os momentos de *spin* de todos os íons Fe^{3+} localizados nas posições octaédricas estão alinhados paralelamente uns aos outros; entretanto, eles estão posicionados em direção oposta à dos íons Fe^{3+} localizados nas posições tetraédricas, os quais também estão alinhados. Isso resulta no pareamento antiparalelo de íons de ferro adjacente. Dessa forma o momento de *spin* de todos os íons Fe^{3+} se cancelam uns aos outros, não dando qualquer contribuição líquida para a magnetização do sólido, entretanto, todos os íons M^{2+} possuem os seus momentos alinhados na mesma direção e cujo momento total é responsável pela magnetização líquida do sólido, Tabela 3. Dessa forma, a magnetização de um sólido ferrimagnético pode ser calculada a partir do produto do momento magnético de *spin* líquido para cada íon M^{2+} pelo número de íons M^{2+} ; o que corresponde ao alinhamento mútuo de todos os momentos magnéticos dos íons M^{2+} nas amostras cerâmicas MFe_2O_4 (CALLISTER Jr, 2002).

Tabela 3: Distribuição de momentos magnéticos de *spin* para os íons M^{2+} e Fe^{3+} em uma cela unitária de $MFe_2O_4^*$. (Tabela adaptada de CALLISTER Jr, 2002).

Cátion	Sítio Octaédrico do Retículo	Sítio Tetraédrico do Retículo	Momento Magnético Líquido
Fe^{3+}	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓	Cancelamento completo
M^{2+}	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	—	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑

*Cada seta representa a orientação do momento magnético para um dos cátions.

Todos os fatores citados acima, em conjunto, influenciam nas respostas elétricas e magnéticas desses materiais. É importante ressaltar também que esses fatores foram descritos para um sistema ideal, mas em sistemas reais muitos outros fatores, como, por exemplo, ν e as posições que os íons metálicos ocupam no cristal, são responsáveis por variações em seus comportamentos e, consequentemente, em suas respostas. Dessa forma, estudos mais detalhados são de fundamental importância para melhor compreensão de seus comportamentos. Ao longo deste trabalho serão apresentados estudos que visam complementar e auxiliar a compreensão das respostas magnéticas fornecidas por esses materiais.

2.3 As Manganitas Magnéticas

Os compostos das manganitas óxidas têm atraído grande atenção devido às propriedades eletrônicas e magnéticas que estas apresentam, como magnetorresistência colossal, multiferroicidade, ordenação de carga (DÍEZ et al., 2010) entre outros, conferindo a estes materiais alto potencial para seu emprego em dispositivos eletro-eletrônicos.

As manganitas, com fórmula geral AB_2O_4 , cristalizam-se na estrutura do tipo espinélio e podem ser encontradas na simetria cúbica de face centrada (CFC) ou tetragonal de corpo centrado (TCC), devido à ocorrência das distorções Jahn-Teller (ZANG e CHEN, 2006). Neste grupo podemos destacar amostras de diferentes composições, como $(Ni, Cu, Co)Mn_2O_{4\pm\delta}$, que embora se tratem de uma extensa família ainda apresentam inúmeras variáveis a serem estudadas de maneira sistemática no que diz respeito às relações entre dimensionalidade, estrutura e respectivas respostas elétricas e magnéticas.

As manganitas NiMn_2O_4 e CuMn_2O_4 são reportadas como tendo estrutura do tipo espinélio de simetria cúbica (DÍEZ et al., 2010; WAŚKOWSKA et al., 2001) e CoMn_2O_4 apresentando simetria tetragonal (ZANG e CHEN, 2006).

Muitos trabalhos indicam que as manganitas de simetria cúbica ao sofrerem influências de condições externas, como temperatura e pressão, e por estas apresentarem em sua composição íons metálicos com configurações eletrônicas susceptíveis as distorções Jahn-Teller, como os íons Mn^{3+} , Cu^{2+} e Co^{2+} , com configuração eletrônica d^4 , d^9 e d^7 , respectivamente, podem ser levadas a simetria tetragonal. Esta variação de simetria, não apenas modifica sua estrutura cristalina, como também suas propriedades.

Waśkowska e colaboradores (WAŚKOWSKA et al., 2001) estudaram o efeito da pressão na manganita CuMn_2O_4 . Através de estudos por DRX, XPS e medidas de susceptibilidade magnética foi observado que este material, apesar de possuir dois íons ativos ao efeito Jahn-Teller, apresentava-se na estrutura cúbica do tipo espinélio invertido, com $\nu = 0,8$ e configuração eletrônica determinada como sendo $\text{Cu}_{0,2}^+ \text{Mn}_{0,8}^{2+} [\text{Cu}_{0,8}^{2+} \text{Mn}_{0,2}^{3+} \text{Mn}_{1,0}^{4+}] \text{O}_4$. Eles concluíram que tal comportamento só era possível devido à presença e maior concentração de íons Cu^+ , Mn^{2+} e Mn^{4+} , que são inativos as distorções Jahn-Teller. A variação nos estados de valência apresentado por esses elementos também explicava a condução observada no material.

Entretanto, quando este material foi submetido a pressões superiores a 12,5 GPa foi constatado que ocorria transição de fase cúbica para tetragonal, sendo isso atribuído a nova configuração eletrônica e estrutural adquirida pelo composto e como sendo $\text{Cu}_{0,2}^{2+} \text{Mn}_{0,8}^{3+} [\text{Cu}_{0,8}^{2+} \text{Mn}_{1,2}^{3+}] \text{O}_4$. O material submetido à alta pressão levou os íons a adquirirem configurações eletrônicas Cu^{2+} e Mn^{3+} , os quais por apresentarem *spins* não pareados são instáveis ao campo ligante, propiciando assim a transição de fase.

Um estudo semelhante realizado por Ásbrink e colaboradores para NiMn_2O_4 também verificou transição de fase de simetria cúbica para tetragonal quando este material foi submetido a pressão acima de 12 GPa, sendo as estruturas determinadas como $(\text{Ni}_{0,2}^{2+} \text{Mn}_{0,8}^{3+}) [\text{Ni}_{0,8}^{2+} \text{Mn}_{0,4}^{3+} \text{Mn}_{0,8}^{4+}] \text{O}_4$ e $(\text{Mn}^{3+}) [\text{Mn}^{3+} \text{Ni}^{2+}] \text{O}_4$, respectivamente. Os autores também relataram que a fase tetragonal não era revertida à fase cúbica quando essa era despressurizada (ÁSBRINK et al., 1998).

Em trabalho publicado por Vidales e colaboradores, foi apresentada a influência da temperatura no processo de síntese para NiMn_2O_4 . Este, quando sintetizado a temperatura de 1000 K apresentou estrutura cúbica, entretanto, quando sintetizado a baixa temperatura, em 473 K, apresentava estrutura tetragonal. Em temperaturas intermediárias, entre ~773K a 873K, observou a decomposição da fase NiMn_2O_4 em uma mistura de NiMnO_3 e $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, a qual era novamente formada, a temperatura acima de 1073K pela reação desses dois compostos. Estas transições de fase também foram atribuídas a flutuação nos estados de valência apresentada pelos cátions metálicos que compõem o material (ÁSBRINK et al., 1998; DE VIDALES et al., 1994).

Além da influência da estrutura cristalina nas propriedades dessas manganitas, muitos trabalhos também relatam, principalmente, a influência da flutuação de valência apresentada pelos íons que as compõem (LISBOA-FILHO, 2005). Díez et al. fornecem uma explicação de como essa variação de carga pode ocorrer nesses materiais de fórmula química estrutural geral AMn_2O_4 . De acordo com os autores, nas manganitas de estrutura do tipo espinélio, os cátions A^{2+} (onde $\text{A} = \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}$, etc) e Mn^{3+} , ambos, ocupam sítios tetraédricos e octaédricos no cristal. Uma fração dos cátions A^{2+} que ocupam os sítios tetraédricos, quando movem-se para os sítios octaédricos na estrutura cristalina, é compensada pelo deslocamento do Mn^{3+} para os sítios tetraédricos, entretanto, quando Mn^{3+} desloca-se para o sítio tetraédrico este passa a apresentar valência 2+, já que Mn^{3+} é desfavorável para formação de quatro ligações coordenadas tetraédricas. A formação de Mn^{2+} tetraédrico é, então, compensada por igual soma de Mn^{4+} em sítios octaédricos para um balanceamento de carga, sendo que esta transferência de elétrons é que proporciona a condutividade observada nesses materiais (DÍEZ, 2010; ZANG e CHEN, 2006).

Neste trabalho também foi relatada a importância das espécies de Mn^{4+} nas respostas magnéticas do material. De acordo com os estudos, o aumento do conteúdo de oxigênio e Mn^{4+} conduz a uma redução do momento antiferromagnético e da T_c .

Lisboa-Filho e colaboradores também descrevem um estudo realizado para as manganitas $\text{NiMn}_2\text{O}_{4\pm\delta}$, tratadas em diferentes atmosferas (ar, argônio e oxigênio), referente a suas propriedades magnéticas em função das valências de seus íons metálicos e, conseqüentemente, suas estequiometrias de oxigênio. Neste

trabalho os autores relataram que a transição magnética, T_M , era insensível a estequiometria de oxigênio, mas foi observada considerável variação na estrutura magnética. Eles também demonstraram, através desses estudos, que Mn^{2+} e Mn^{3+} eram os responsáveis pela interação antiferromagnética a baixas temperaturas, enquanto a temperaturas próximas à transição magnética, os estados de oxidação Mn^{3+} e Mn^{4+} eram os mais relevantes (LISBOA-FILHO, 2005).

Estudo semelhante, mas para a manganita de $CoMn_2O_4$, também foi realizado por Zhang e Chen (ZANG e CHEN, 2006), que demonstraram a importância dos diferentes estados de oxidação apresentados pelos elementos Co e Mn nas respostas magnéticas do material. Os autores demonstraram por meio de medidas de XPS a existência desses elementos nos estados de oxidação Co^{2+} , Co^{3+} , Co^{4+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} e Mn^{4+} , sendo que o aumento dos íons Co^{3+} , Co^{4+} , Mn^{2+} e Mn^{4+} eles acusaram como sendo devido à diminuição do tamanho de partículas das manganitas de $CoMn_2O_4$ sintetizadas e relacionaram o tamanho de partícula com as respostas magnéticas apresentadas pelo material. Eles verificaram que T_B (*blocking temperature*) diminuía com o aumento do tamanho de partícula, ou seja, diretamente relacionado ao aumento do conteúdo dos íons Co^{3+} , Co^{4+} , Mn^{2+} e Mn^{4+} no material.

A literatura também reporta que a substituição de um metal de transição por outro nestes materiais pode modificar substancialmente suas performances. O composto $Ni_{1-x}Cu_xMn_2O_4$ sintetizado pelo método de co-precipitação, por exemplo, em estudos realizados por Jadhav e Puri, apontou o cobre como tendo um importante papel na influência das propriedades físicas e elétricas das manganitas de níquel. Eles verificaram que a constante dielétrica deste material aumenta substancialmente com o aumento do conteúdo de cobre. Materiais com alta constante dielétrica podem ser utilizados em capacitores de memórias dinâmicas de acesso randômico (DRAM) para computadores pessoais e estações de trabalho (JADHAV e PURI, 2010).

Em outros trabalhos também são relatadas substituições como $Ni_{1-x}Co_xMn_2O_4$ e $Co_{1-x}Cu_xMn_2O_4$, e em todos estes trabalhos foi verificada substancial melhora nas respostas dos materiais (KANADE e PURI, 2005; SALKER e GURAV, 2000).

Em estudo apresentado por Kanade e Puri, estes demonstraram a dependência de certas propriedades em relação à composição do material. Nestes estudos os autores sintetizaram materiais com composição $Ni_{1-x}Co_xMn_2O_4$, com $x =$

0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0, e relatam que o termistor com composição $\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{Mn}_2\text{O}_4$ foi o que apresentou a mais alta constante termistora e a mais baixa resistividade (KANADE e PURI, 2005). Também em um trabalho desenvolvido por Salker e Gurav (SALKER e GURAV, 2000), para o composto $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, com $x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7$ e 1,0, em relação as suas propriedades catalíticas, estes verificaram que as composições intermediárias, $\text{Co}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}\text{Mn}_2\text{O}_4$ e $\text{Co}_{0,3}\text{Cu}_{0,7}\text{Mn}_2\text{O}_4$ apresentaram o melhor desempenho. Neste caso, as respostas fornecidas pelo material não estavam apenas relacionadas com a variação de carga apresentada pelos íons que os compõem, mas também a sua estrutura cristalina.

A fim de explicar as respostas apresentadas por esses materiais, principalmente em função dos estados mistos de valência apresentados pelos íons que os compõem, este trabalho visa estudos de síntese, caracterização estrutural e análises químicas para a determinação da estequiometria real dos compostos NiMn_2O_4 , CuMn_2O_4 , CoMn_2O_4 , $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$), em especial um estudo dos estados mistos de valência apresentados por estes elementos.

2.4 Análises Químicas Quantitativas em Manganitas

É de conhecimento corrente na literatura que compostos pertencentes a classe das manganitas, com estrutura do tipo espinélio, descrita pela fórmula AB_2O_4 , como NiMn_2O_4 , CuMn_2O_4 e CoMn_2O_4 , apresentam um complexo comportamento estrutural e que este exerce efeito substancial em suas propriedades.

A complexidade destes compostos deve-se principalmente à inconstância dos íons Ni^{2+} (ou Cu^{2+} ou Co^{2+}) e Mn^{3+} na rede cristalina, levando à flutuação de valência dos íons de manganês (entre $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$) e, conseqüentemente, à variação da estequiometria de oxigênio (DÍEZ et al., 2010).

Os cátions Ni^{2+} (ou Cu^{2+} ou Co^{2+}) e Mn^{3+} , ambos, ocupam sítios tetraédricos e octaédricos no cristal, os quais estão coordenados a átomos de oxigênio. Uma fração dos íons de Ni^{2+} (ou Cu^{2+} ou Co^{2+}) ocupa sítios tetraédricos, estes, quando movem-se para os sítios octaédricos na estrutura cristalina, são compensados pelo deslocamento de íons Mn^{3+} octaédrico para os sítios tetraédricos, com Mn tetraédrico apresentando valência 2+, já que Mn^{3+} é desfavorável para formação de quatro ligações coordenadas tetraédricas.

A formação de Mn^{2+} tetraédrico é compensada por uma igual soma de íons Mn^{4+} em sítios octaédricos, para um balanceamento de carga, conduzindo assim a um desproporcionamento interno (DÍEZ et al., 2010; ZHANG e CHEN, 2006).

É sabido que o mecanismo responsável pela condução na manganita de níquel é devido ao “salto” (*hopping*) de elétrons entre os cátions de Mn^{3+} e Mn^{4+} que ocupam sítios octaédricos (SAVIĆ et al., 2009). É também relatado que óxidos com estrutura espinélio apresentam propriedades magnéticas anômalas devido a distinta metaestabilidade entre os cátions (ZHANG e CHEN, 2006).

Estudos indicam que as rotas de sínteses e os históricos de tratamentos térmicos empregados para o preparo destes materiais exercem grande influência no parâmetro de inversão dos íons Ni (ou Cu ou Co) e Mn e na valência do manganês, conseqüentemente, variando as propriedades físicas destes compostos (DÍEZ et al., 2010).

Verifica-se, portanto, que inúmeras propriedades químicas e físicas são afetadas por esses desproporcionamentos de cargas e é devido a esta grande influência que a determinação exata desses íons no material sintetizado é de extrema importância.

Análises químicas quantitativas podem ser uma alternativa simples e eficiente para a determinação desses íons. Com este propósito alguns trabalhos vem sendo desenvolvidos, como o trabalho apresentado por Krogh Andersen e colaboradores que descreveram um método de análise para determinação do manganês total (Mn_{total}) que consiste na redução dos íons Mn^{+3} e Mn^{+4} para Mn^{+2} em meio ácido e posterior titulação potenciométrica (KROGH ANDERSEN et al., 1994). Por este método, a quantidade de Mn_{total} nas amostras pode ser determinada segundo o esquema do fluxograma apresentado pela Figura 5.

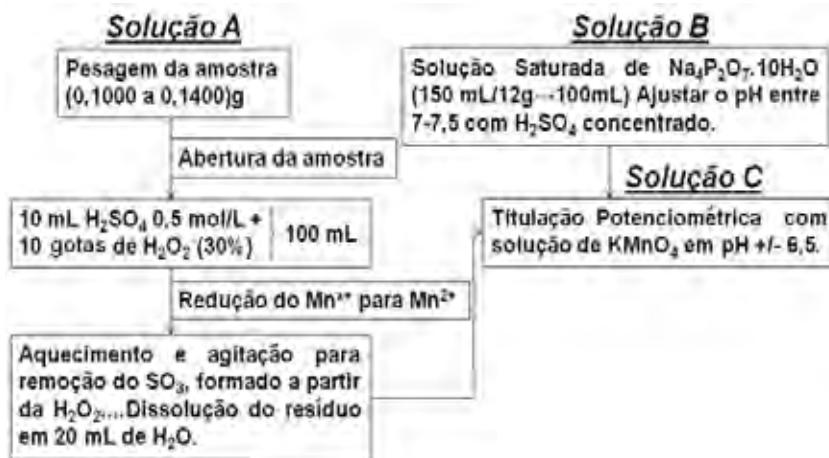


Figura 5: Fluxograma do método utilizado por (KROGH ANDERSEN et al., 1994) para a determinação do Mn_{total} (titulação permanganométrica conjuntamente com a titulação potenciométrica).

Em outros trabalhos encontrados na literatura, como o apresentado por Licci e colaboradores (COEY, VIRET e VON MOLNAR, 2009; LICCI, TURILLI e FERRO, 1996), a determinação do manganês foi realizada pelo método de titulação iodométrica, em conjunto com um método amperométrico para a leitura das medidas; de acordo com o autor, as análises apresentaram grande reprodutibilidade, com variações em torno de $\pm 0,005$.

Para amostras do tipo espinélio com composição $\text{LiMn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$, Rojas e colaboradores (ROJAS et al., 2009) utilizaram a complexometria para a determinação da quantidade de Mn^{n+} , Li e Mn foram determinados por espectroscopia de absorção atômica e Ti e Mn por fluorescência de raios X.

No mesmo trabalho de Krogh Andersen, os autores também descrevem um método que permite obter as quantidades relativas de manganês nos estados de oxidação III e IV (Mn_{oxi}), por titulação iodométrica. Neste caso, esta titulação é bastante importante, pois são praticamente inexistentes métodos quantitativos de análise de um mesmo elemento em estados de oxidação diferentes em uma mesma amostra. A sistemática de análise utilizada é apresentada no fluxograma da Figura 6.

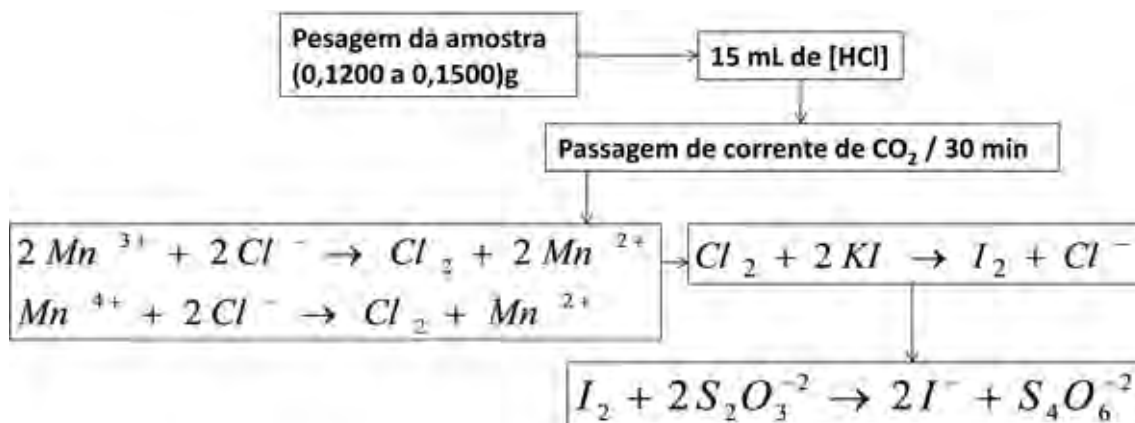


Figura 6: Fluxograma do método utilizado por (KROGH ANDERSEN et al., 1994) para a determinação do Mn_{oxi} (titulação iodométrica).

Na análise do Mn_{oxi}, empregou-se o método iodométrico. A amostra do material foi aberta com 15 mL de HCl concentrado em um balão de fundo redondo com três bocas paralelas, onde em umas das bocas há um contra fluxo de um gás inerte (CO₂ ou N₂), e pela outra boca ocorre a saída do gás cloro formado da redução do manganês. Pela boca central é por onde é adicionado o HCl. O gás Cl₂ formado é então conduzido para um recipiente contendo solução de KI. O contra fluxo de gás foi mantido por 30 minutos, para assegurar que a reação se processe por completo. Neste recipiente o iodeto (I⁻) ao reagir com Cl₂ formado é oxidado a iodo (I₂), em seguida I₂ é determinado por titulação com solução de tiosulfato. As reações descritas são apresentadas na Figura 6.

Um método alternativo e viável para as análises do Mnⁿ⁺, Cuⁿ⁺, Coⁿ⁺ e Niⁿ⁺ nas amostras do material é a titulação complexométrica. A complexação consiste na reação entre o metal livre, presente em uma solução preparada pela digestão do material em meio ácido, com uma solução padrão do ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA), que reagem para formar um composto de coordenação estável na forma de um quelato, conforme a Figura 7 e equação 1. A constante de equilíbrio da reação, também chamada de constante de formação do complexo K_f é definida na equação 3.

O quelato estável de cada metal é formado em uma solução com pH característico e controlado por solução tampão, o que elimina a interferência dos demais cátions metálicos na análise do íon metálico de interesse, pois as K_f dos compostos podem ser encontradas usando a constante de estabilidade $\alpha_{Y^{4-}}$ adicional que considera que todo o EDTA da solução tenha suas carboxilas

desprotonadas, conforme equação 2. Nessas titulações são utilizados indicadores cromóforos que evidenciam o ponto de final da titulação (BACCAN, 2001; HARRIS, 2005; VOGEL, 2001).

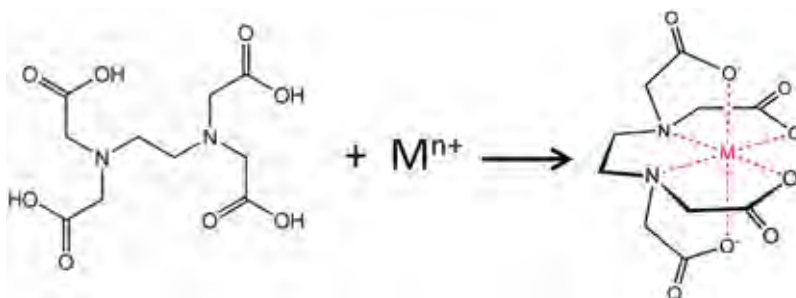


Figura 7: Reação de formação do quelato metal-EDTA.



$$[Y^{4-}] = \alpha_{Y^{4-}} [EDTA] \quad (2)$$

$$K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}]\alpha_{Y^{4-}}[EDTA]} \quad (3)$$

Uma vez determinada às quantidades relativas dos metais (Cu^{n+} , Co^{n+} e Ni^{n+}), Mn_{Total} e Mn_{oxi} , a estequiometria de oxigênio poderá então ser determinada.

Diante do exposto, este trabalho visa a determinação quantitativa das espécies que compõem as manganitas $(Ni, Co, Cu)Mn_2O_{4\pm\delta}$ sintetizadas.

Para a quantificação das espécies de Mn_{oxi} baseou-se no método analítico descrito por Krogh Andersen e co-autores (KROGH ANDERSEN et al., 1994) e para a determinação dos demais metais foi utilizado a complexometria (HARRIS, 2005; VOGEL, 1997).

2.4.1 Titulações complexométricas

Titulação complexométrica é um método que se baseia em reações que envolvem íons metálicos e um agente ligante com formação de um complexo colorido suficientemente estável.

A vasta maioria das titulações de complexação é feita com ligantes multidentados ou ligantes quelantes, como a etilenodiamina, um ligante bidentado; o trifosfato de adenosina, um importante ligante tetradentado, que se liga a íons metálicos divalentes através de quatro dos seus seis pontos de coordenação; e o mais comumente utilizado o EDTA, Figura 8a, um ligante hexadentado, representado pela Figura 8b. Estes quelantes são denominados agentes de complexação (VOGEL, 2002).

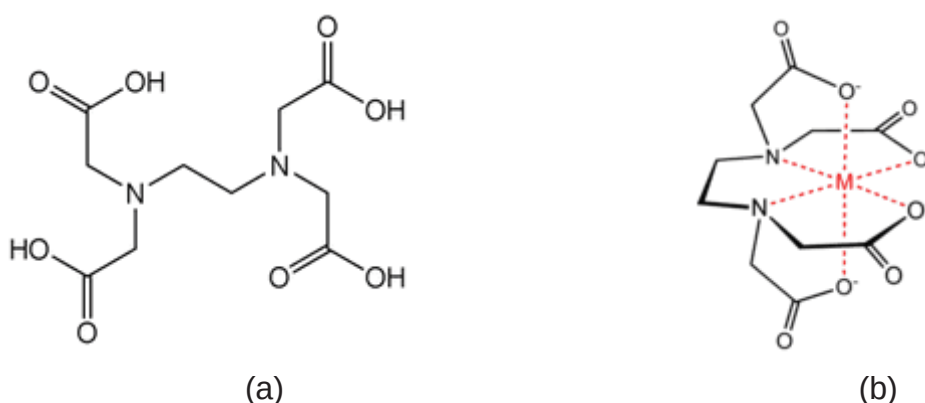
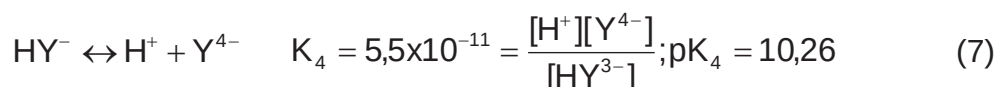
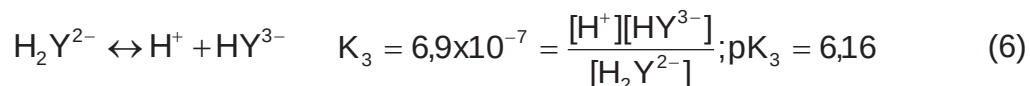
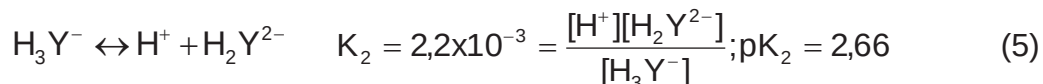
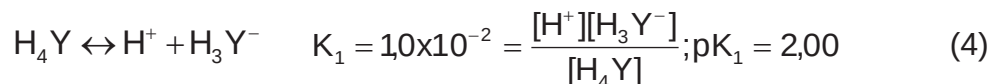


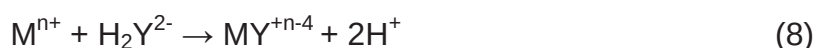
Figura 8: (a) Estrutura do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA); (b) Complexo metal-EDTA.

A titulação usando EDTA é uma das técnicas mais utilizadas na determinação de íons metálicos, pois possui a notável propriedade de formar complexos muito estáveis e solúveis com quase todos os cátions metálicos polivalentes, além de sua seletividade a grupos de metais em razão do pH do meio.

O ácido etilenodiaminotetraacético apresenta-se em forma de pó cristalino, branco e fracamente solúvel em água (0,02g em 100 mL de água a 22°C). As suas constantes de ionização têm os seguintes valores:



Como é possível observar, somente dois dos quatro átomos de hidrogênio dos grupos carboxílicos são fortemente ácidos, sendo, portanto, mais facilmente dissociáveis do que os outros dois restantes. Em solução dentro de uma faixa de pH próximo ao neutro, o EDTA existe na forma H_2Y^{2-} , sendo que os dois átomos de hidrogênio restantes são livrados como íons quando o EDTA reage com um íon metálico (BACCAN, 2001; OHLWEILER, 1968):



O EDTA, portanto, atua como ligante hexadentado, complexando o íon metálico através de seis posições de coordenação, que ocorrem através dos quatro ânions carboxilato ($-\text{COO}^-$), após a saída dos quatro H^+ dos grupos carboxílicos, e também através dos dois átomos de nitrogênio, com seu par de elétrons disponíveis, formando seis ligações covalentes coordenadas ao cátion metálico, Figura 8b.

O valor do pH do meio pode ser usado para selecionar quais metais serão titulados e que metais não serão titulados pelo EDTA. A expressão $[\text{MY}^{+n-4}]/[\text{M}^{n+}][\text{Y}^{4-}]$ representa a constante de estabilidade (ou constante de formação) do complexo, K_f ; quanto mais elevado o valor do logaritmo da constante de estabilidade tanto mais estável é o complexo metal-EDTA, Tabela 4. Os elementos de transição são os mais fortemente complexados; observa-se também que um dado metal, como o ferro, forma o complexo mais estável quando se encontra no grau de oxidação mais

elevado. O quelato estável de cada metal é formado em uma solução com pH característico e controlado por solução tampão (necessária para ajustar o pH ao valor requerido e impedir a acidificação do meio com a liberação dos íon H^+ no curso da titulação), Tabela 5, consequentemente, metais com constantes de formação mais elevadas podem ser titulados em valores de pH mais baixos, isto também ajuda a eliminar a interferência dos demais cátions metálicos na análise do íon metálico de interesse (VOGEL, 1997).

Tabela 4: Constantes de estabilidade de complexos metal-EDTA. Tabela retirada de (HARRIS, 2005).

Íon	$\log K_f$	Íon	$\log K_f$	Íon	$\log K_f$
Li ⁺	2,79	Mn ³⁺	25,3 (25°C)	Ce ³⁺	15,98
Na ⁺	1,66	Fe ³⁺	25,1	Pr ³⁺	16,40
K ⁺	0,8	Co ³⁺	41,4 (25°C)	Nd ³⁺	16,61
Be ²⁺	9,2	Zr ⁴⁺	29,5	Pm ³⁺	17,0
Mg ²⁺	8,79	Hf ⁴⁺	29,5 ($\mu = 0,2$)	Sm ³⁺	17,14
Ca ²⁺	10,69	VO ²⁺	18,8	Eu ³⁺	17,35
Sr ²⁺	8,73	VO ₂ ⁺	15,55	Gd ³⁺	17,37
Ba ²⁺	7,86	Ag ⁺	7,32	Tb ³⁺	17,93
Ra ²⁺	7,1	Tl ⁺	6,54	Dy ³⁺	18,30
Sc ³⁺	23,1	Pd ²⁺	18,5 (25°C,	Ho ³⁺	18,62
Y ³⁺	18,09		$\mu = 0,2$)	Er ³⁺	18,85
La ³⁺	15,50	Zn ²⁺	16,50	Tm ³⁺	19,32
V ²⁺	12,7	Cd ²⁺	16,46	Yb ³⁺	19,51
Cr ²⁺	13,6	Hg ²⁺	21,7	Lu ³⁺	19,83
Mn ²⁺	13,87	Sn ²⁺	18,3 ($\mu = 0$)	Am ³⁺	17,8 (25°C)
Fe ²⁺	14,32	Pb ²⁺	18,04	Cm ³⁺	18,1 (25°C)
Co ²⁺	16,31	Al ³⁺	16,3	Bk ³⁺	18,5 (25°C)
Ni ²⁺	18,62	Ga ³⁺	20,3	Cf ³⁺	18,7 (25°C)
Cu ²⁺	18,80	In ³⁺	25,0	Th ⁴⁺	23,2
Ti ³⁺	21,3 (25°C)	Tl ³⁺	37,8 ($\mu = 1,0$)	U ⁴⁺	25,8
V ³⁺	26,0	Bi ³⁺	27,8	Np ⁴⁺	24,6 (25°C, $\mu = 1,0$)
Cr ³⁺	23,4				

NOTA: A constante de formação é a constante de equilíbrio para a reação $M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{n-4}$. Os valores na tabela são válidos a 20°C e para uma força iônica de 0,1 M, a menos que algo seja dito em contrário.
 FONTE: A. E. Martell and R. M. Smith. *Critical Stability Constants*, Vol. 1 (New York: Plenum Press, 1974), pp. 204-211.

Tabela 5: Titulações de íons metálicos com EDTA sob influência do pH e respectivos indicadores. Tabela retirada de (VOGEL, 2002).

Nome e índice de cor (C1)	Nome químico	Íons metálicos tituláveis	Intervalos de pH da titulação	Mudança de cor no ponto final (titulação direta)
Murexida C1 56085	Sal de amônio do ácido purpúrico	Cu, Ni, Co, Ca, Lantanídeos	10-11	Amarelo → azul Violeta (Ni, Co) Laranja → azul Violeta (Cu) Vermelho → violeta-azulado (Ca)
Negro de solocromo (negro de eriocromo T) C1 14645	1-(1-hidróxi-2-naftilazo)-6-nitro-2-naftol-4-sulfonato	Mg, Mn, Zn, Cd, Hg, Pb, Ca	10	Vermelho → azul
Indicador de Patton e Reeder (HHSNNA)	Ácido 2-hidróxi-1-(2-hidróxi-4-sulfo-1-naftilazo)-3-naftóico	Ca	12-14	Vermelho-vinho → azul puro
Calcicromo	Ciclo-tris-1-(ácido 1-azo-8-hidróxi-naftaleno-3-6-dissulfônico)	Ca usando CDTA como titulante	11-12	Rosa → azul
Vermelho de bromo-pirgalol	Dibromo-pirgalolsulfonofaleína	Muitos cátions. Útil para Bi	2-3	Azul → vermelho-vinho
Alaranjado de xilenol	3-3'-[N,N-di(carbóxi-metil)-amino-metil]-o-cresolsulfonofaleína	Bi, Th, Zn, Co, Cd, Pb, Sn, Ni, Mn	1-2 4-6	Vermelho → limão amarelo Vermelho → limão amarelo
Timolftalexona	Timolftaleína di(ácido metilimino-diacético)	Mn, Ca, Sr	10	Azul → róseo
Azul de metil-timol	Timolesulfonofaleína di(ácido metiliminodiacético)	Bc, Th, Zr, Hf, Hg, Zn, Co, Cd, Al, Ni, Mn, Ca, Sr, Ba, Mg	0-2 4-6 12	Azul → amarelo Azul → amarelo Azul → incolor ou acinzentado
Zincon	1-(2-hidróxi-5-sulfofenil)-3-fenil-5-(2-carbóxi-fenil)formazana	Ca em presença de Mg-EGTA como titulante	10	Azul → vermelho-alaranjado
Azul de variamina C1 37255	4-metóxi-4'-amino-difenilamina	Fe(III)	3	Azul → amarelo

Também para conduzir titulações de cátions metálicos com EDTA é utilizado um indicador complexométrico. Estes indicadores podem ser corantes orgânicos, como o Negro de Eriocromo T, Murexida, Alaranjado de Xilenol, entre outros, que atuam em uma faixa de pH específica, Tabela 5, e desta forma determinam quando o ponto final da titulação foi alcançado.

O princípio de atuação desses indicadores se dá pela ligação entre estes e os cátions metálicos presentes na solução a ser titulada formando um complexo colorido. Entretanto, o EDTA deverá se ligar a estes metais muito mais fortemente que o fazem tais corantes, desta forma então, o EDTA irá substituir o corante junto ao cátion metálico a medida que for sendo adicionado ao analito. Uma mudança de cor, que se dá pela formação de um complexo colorido entre o metal e o EDTA na solução, indica que o ponto final da titulação foi alcançado.

Todos os íons metálicos que compõem as manganitas em estudo podem ser determinados por este método complexométrico, mas de acordo com o que foi apresentado, esta técnica pode ser utilizada para titulação da maioria dos elementos metálicos e não é uma técnica altamente seletiva, assim, considerações como a

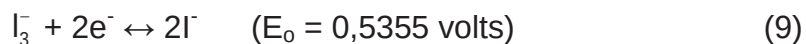
escolha do indicador, pH do meio, agentes mascarantes devem ser levadas em consideração a fim de evitar que íons metálicos de não interesse na titulação venham a ser determinados juntamente com as espécies em análise.

2.4.2 Titulação iodométrica

Titulações de oxidação-redução, ou simplesmente titulações redox, é um tipo de titulação baseada na oxidação-redução entre o analito e o titulante.

Existem diferentes procedimentos valendo-se do método de titulação redox, entre eles pode-se destacar a titulação do iodo; definida por titulação iodométrica e que neste trabalho foi o método utilizado para determinação indireta da concentração das espécies oxidadas.

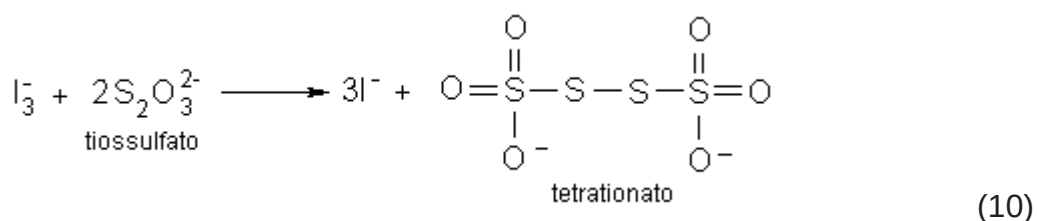
O procedimento utilizado para quantificar as espécies oxidadas consiste na redução destes íons que estão em estados de oxidação mais elevados, através da reação com HCl, à estados de oxidação fundamentais, como, por exemplo, a reação dos íons Mn^{3+} e Mn^{4+} com HCl, com a formação da espécie reduzida Mn^{2+} mais Cl_2 . Por sua vez Cl_2 formado da reação de oxidação-redução reage com as espécies I^- , neste caso estes elétrons são transferidos das espécies I^- e esta é oxidada a I_2 (ou mais corretamente denominado como sendo I_3^-), equação 9. Portanto, através da quantificação das espécies I_3^- formadas através da titulação iodométrica é possível obter indiretamente e através de cálculos estequiométricos a concentração das espécies oxidadas no composto em análise.



Em virtude do potencial de oxidação do sistema iodeto-triiodeto ser um valor intermediário, o triiodeto é capaz de oxidar substâncias fortemente redutoras, desta forma, na titulação iodométrica, inicialmente, o íon triiodeto (I_3^-), que é a espécie reativa existente na solução de iodo em iodeto de potássio, pode ser titulado com agentes redutores fortes, ou seja, substâncias com potencial de redução baixo, como tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$), cloreto de estanho (II) (Sn_2Cl), sulfeto de hidrogênio (H_2S) e ácido sulfuroso (H_2SO_3) que reagem rápido e completamente

com o íon triiodeto. Com estes agentes redutores fortes essa reação pode-se processar tanto em meio neutro quanto em meio ácido.

Numa titulação do íon I_3^- com $Na_2S_2O_3$, I_3^- oxida $Na_2S_2O_3$ a tetrionato ($S_4O_6^{2-}$) e I_3^- é reduzido a iodeto (I^-).



O volume de $Na_2S_2O_3$ necessário para a titulação do íon I_3^- , de acordo com a equação 10, equivale a $\frac{1}{2}$ do volume de I_3^- e é dado pela relação:

$$C_{I_3^-} \times V_{I_3^-} = C_{S_2O_3^{2-}} \times \frac{1}{2} V_{S_2O_3^{2-}} \quad (11)$$

Nesta titulação é necessário o uso de indicador devido ao ponto de viragem não ser de fácil visualização. O indicador usado é o amido que forma um complexo azul intenso da relação com o íon triiodeto. É fundamental que os indicadores usados nas reações de oxidação-redução (indicador redox) apontem uma mudança brusca do potencial de oxidação na vizinhança do ponto de equivalência; este indicador deve ser um composto que apresente cores diferentes e de fácil detecção nas formas oxidada e reduzida (VOGEL, 2002).

O amido, usado como indicador nesta titulação redox, é um polissacarídeo constituído por outros dois polissacarídeos, a amilose e a amilopectina. A molécula de amilose não apresenta ramificações e, no espaço, assume conformação helicoidal (forma de hélice), Figura 9.

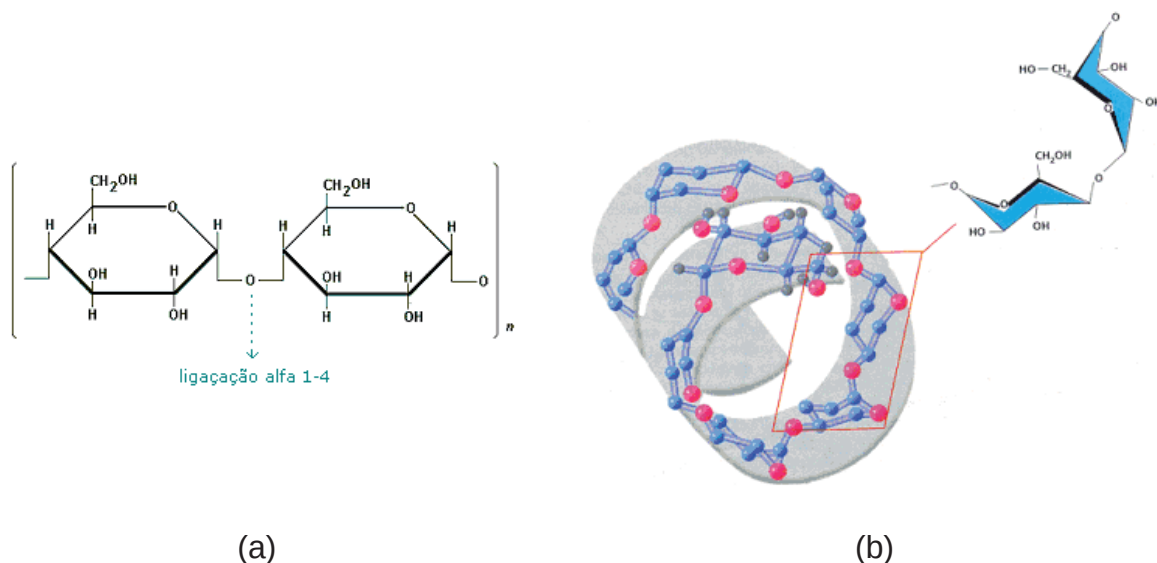


Figura 9: (a) Fórmula estrutural da amilose; (b) Conformação espacial da amilose.

Já a molécula de amilopectina apresenta estrutura ramificada, com as ramificações aparecendo a cada 24-30 moléculas de glicose (monossacarídeo constituinte da estrutura molecular da amilose e amilopectina), Figura 10.

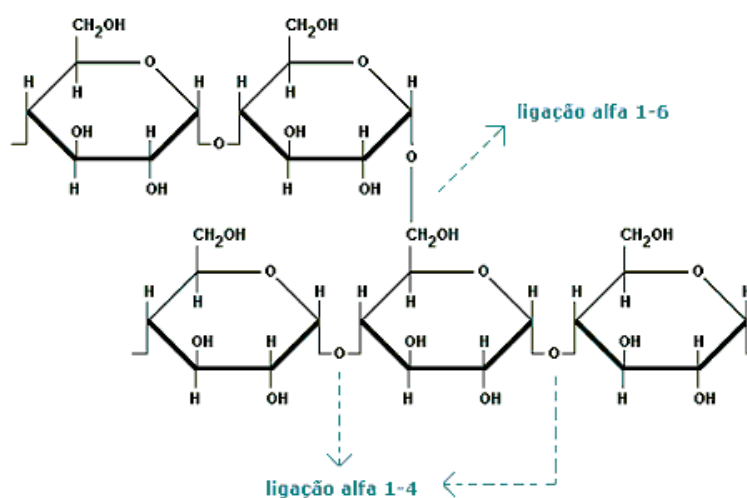


Figura 10: Fórmula estrutural da amilopectina.

Algumas moléculas de alto peso molecular, como no caso da amilose e da amilopectina, podem sofrer reações de complexação, com formação de compostos coloridos. Na complexação entre o amido, constituído por moléculas de amilose e de amilopectina, com o triodeto ocorre a formação de um complexo azul. A formação deste complexo com tal coloração é resultado da interação que o triodeto faz com a amilose, resultando na formação de um complexo azul. No amido também estão presentes moléculas de amilopectina que formam complexos vermelho-violáceo com

o iodo, no entanto, devido a estrutura apresentada pela amilose o iodo é aprisionado em suas cadeias lineares helicoidal, já a amilopectina não apresenta esta estrutura helicoidal, resultado da presença de ramificações, com isto a interação do iodo com esta molécula será menor e a coloração menos intensa, prevalecendo a coloração da interação entre o iodo e amilose, Figura 11.



Figura 11: Complexo formado da interação entre o íon triiodeto e amido.

Com isto, também se verifica que nem todos os polissacarídeos, apesar de serem moléculas grandes, dão complexos coloridos com o iodo. Isto porque é necessário que a molécula apresente uma conformação que propicie o "encaixe" do íon triiodeto. Este é um fator fundamental que deve ser considerado na escolha do indicador.

2.5 Propriedades Magnéticas dos Materiais

As propriedades volumétricas magnéticas dos materiais são uma consequência da soma dos momentos magnéticos ($\vec{m}$) que estão associados aos elétrons individuais e tem origens no momento angular orbital e no momento de *spin* dos elétrons dos íons ou átomos que compõem a matéria. O estado magnético de um material pode ser definido pelo vetor magnetização, representado por ($\vec{M}$), sendo:

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \cdot \sum \vec{m} \quad (12)$$

onde $\vec{m}$ é o vetor momento de dipolo magnético e V corresponde ao volume da amostra.

Na presença de um campo magnético externo ($\vec{H}$), os momentos magnéticos no interior de um material tendem a ficar alinhados com o campo e a reforçar o mesmo em virtude dos campos magnéticos internos, podendo a magnetização de um material ser definida por:

$$\vec{M} = \chi \cdot \vec{H} \quad (13)$$

onde χ é a suscetibilidade magnética, ou seja, quanto esse determinado material tende a ter seus momentos alinhados pela presença do campo magnético externo aplicado.

As repostas dos materiais na presença de um campo magnético externo podem ser classificadas como:

Diamagnetismo. É uma forma muito fraca de magnetismo, caracterizado por uma suscetibilidade magnética pequena e negativa, menor que a unidade, consequentemente, apresenta uma magnetização contrária e proporcional ao campo aplicado. É não permanente e persiste somente enquanto um campo magnético externo está sendo aplicado, já que este permite uma pequena variação antiparalela dos momentos dipolares em relação ao campo, Figura 12. É uma resposta magnética independente da temperatura. Está presente na grande maioria dos materiais e, em geral, só pode ser observado quando os outros tipos de magnetismo estão ausentes (GUIMARÃES, 2009).

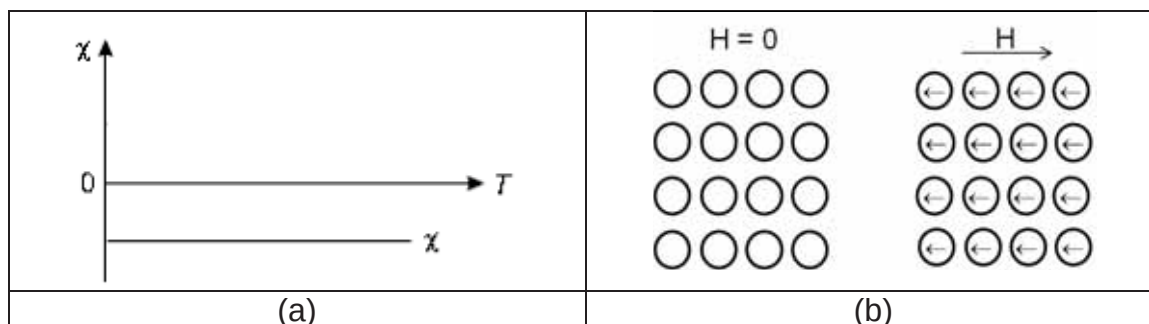


Figura 12: (a) Curva da susceptibilidade de um material diamagnético em função da temperatura; (b) Configuração do dipolo atômico para material diamagnético com e sem a presença de um campo magnético externo aplicado. Na ausência de um campo externo não existem dipolos; na presença de campo, são induzidos dipolos que estão alinhados em direção oposta à direção do campo aplicado. (Figuras adaptadas de ARRUDA, 2011 e CALLISTER Jr, 2002).

Paramagnetismo. É uma forma de magnetismo caracterizado por uma susceptibilidade magnética que, embora relativamente pequena, é positiva, Figura 13a. Nos materiais paramagnéticos, os átomos que os compõem possuem momento de dipolo permanente em virtude do cancelamento incompleto dos momentos magnéticos *spin* e orbital dos elétrons. Na ausência de um campo magnético externo, as orientações desses momentos magnéticos atômicos são aleatórias, entretanto, quando aplicado um campo externo, esses dipolos atômicos se alinham preferencialmente em direção ao campo magnético externo levando a uma amplificação deste. Isto resulta em uma suscetibilidade positiva, Figura 13b.

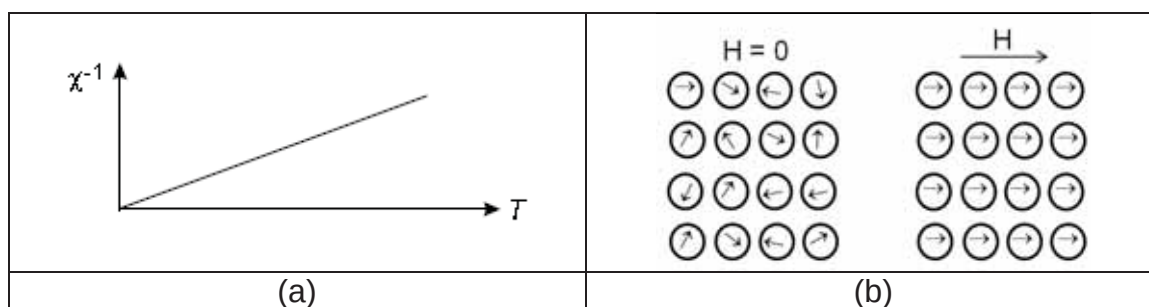


Figura 13: (a) Curva do inverso da susceptibilidade magnética ($1/\chi$) e que varia linearmente com a temperatura; (b) Configuração do dipolo atômico com e sem um campo magnético externo para um material paramagnético. (Figuras adaptadas de ARRUDA, 2011 e CALLISTER Jr, 2002).

Ferromagnetismo. É um tipo de magnetismo caracterizado por um alinhamento paralelo espontâneo e permanente dos momentos magnéticos atômicos, com ordem de longo alcance, mesmo na ausência de um campo externo, Figura 14b. O alinhamento dos momentos magnéticos atômicos se deve principalmente aos *spins* dos elétrons (momento magnético *spin*) que não são cancelados como consequência da estrutura eletrônica. Embora, também exista

uma contribuição do momento magnético orbital, essa é pequena quando comparada ao momento de *spin*.

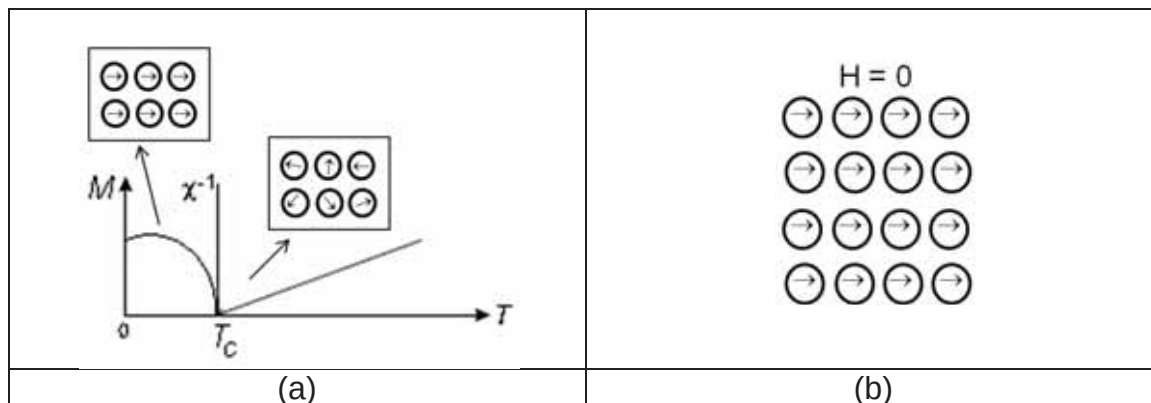


Figura 14: (a) Curva da magnetização de saturação como uma função da temperatura; (b) Configuração do dipolo atômico para um material ferromagnético, o qual existe na presença ou ausência de um campo magnético externo. (Figura b adaptada de CALLISTER Jr, 2002).

A ordem apresentada pelos momentos magnéticos atômicos, entretanto, desaparece acima de certa temperatura, denominada *temperatura Curie* (T_c), isto porque, as características magnéticas dos materiais são influenciadas pela temperatura. À temperatura próxima de 0 K, em um átomo, as condições de vibrações térmicas são mínimas, mas o aumento de temperatura em um sólido resulta em um aumento da magnitude das vibrações térmicas dos átomos. Os momentos magnéticos atômicos estão livres para girar; e, dessa forma, com o aumento da temperatura, o maior movimento térmico dos átomos tende a tornar aleatórias as direções de quaisquer momentos que possam estar alinhados, consequentemente, levando a uma diminuição gradual da magnetização apresentada pelo sólido, Figura 14a.

Antiferromagnetismo. É uma forma de magnetismo no qual os momentos atômicos se alinham antiparalelamente, resultando em uma magnetização igual a zero, entretanto, quando submetidos a um campo magnético externo alguns dos momentos magnéticos podem se alinhar paralelamente gerando alguma magnetização no material. O antiferromagnetismo também é afetado pela temperatura, no qual, acima de certa temperatura, denominada *temperatura Néel* (T_N), os materiais antiferromagnéticos se tornam paramagnéticos, Figura 15.

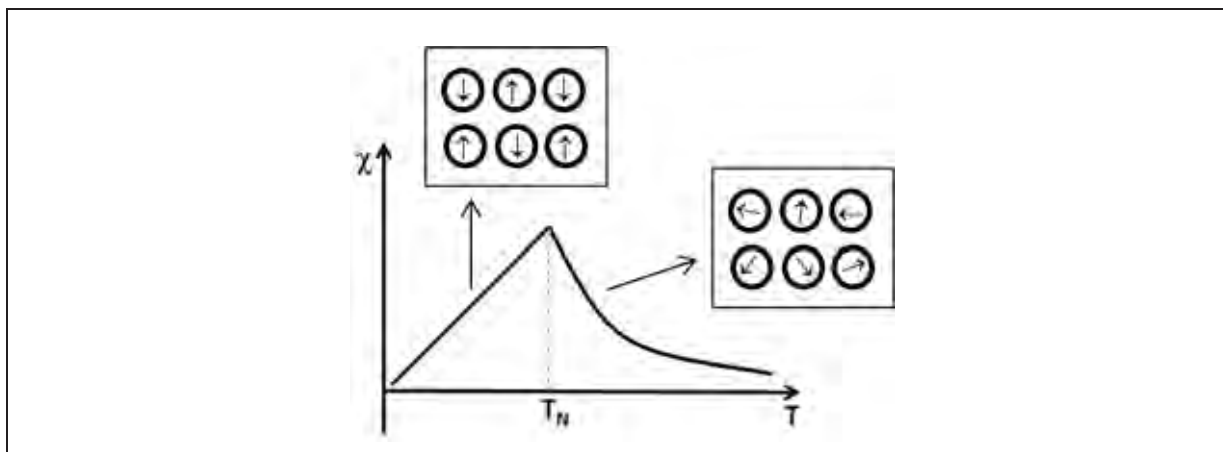


Figura 15: Curva da susceptibilidade magnética em função da temperatura para um material antiferromagnético. Acima da *temperatura de Néel* (T_N) o material passa a ser paramagnético.

Ferrimagnetismo. Ordem magnética na qual co-existem duas ou mais espécies diferentes (átomos ou íons) com momentos magnéticos co-lineares. Em geral, existem interações de pareamentos de *spin* antiparalelos, semelhantes em natureza ao antiferromagnetismo, entretanto, o momento ferrimagnético líquido tem sua origem no cancelamento incompleto dos momentos de *spin*.

Assim como os ferromagnetos, os materiais ferrimagnéticos também respondem diretamente sob a influência da temperatura, no qual, acima de uma determinada temperatura, que convencionou-se denominar Temperatura de Transição Magnética (T_M), estes também se tornam paramagnéticos, Figura 16.

Considerando a cooperação e competição entre as ordens ferromagnética e antiferromagnética convencionou-se denominar a temperatura de transição da ordem para a desordem de Temperatura de Transição Magnética (T_M).

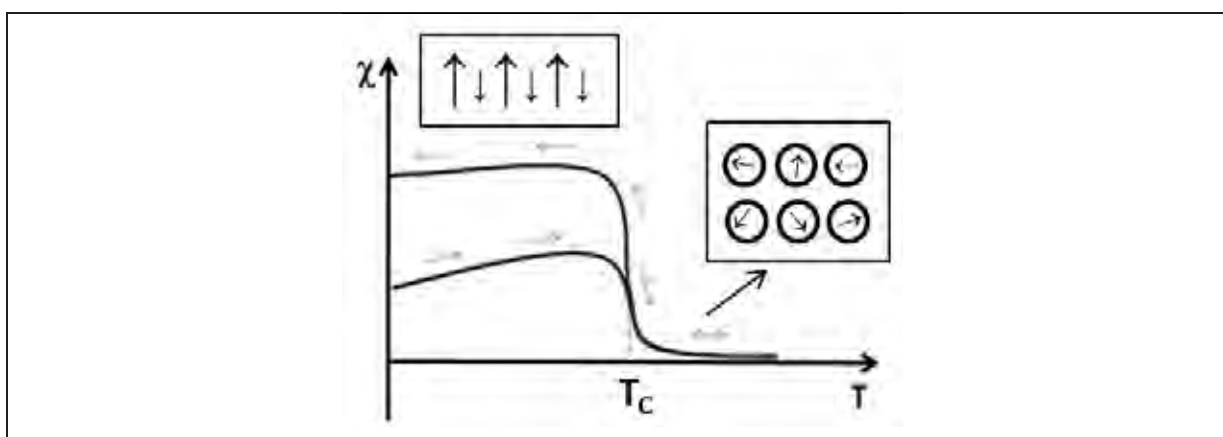


Figura 16: Curva da susceptibilidade magnética em função da temperatura para um material ferrimagnético. Acima da *temperatura de Curie* (T_C) o material passa a ser paramagnético.

Materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos que se encontram abaixo de T_C são compostos por várias regiões de pequenos volumes denominadas *domínios*.

Para cada domínio os momentos de dipolo magnéticos desses materiais encontram-se todos alinhados em uma mesma direção, isto cria no material diferentes regiões de domínio, cada qual com seus momentos de dipolo magnéticos alinhados em uma determinada direção.

À medida que um campo H externo é aplicado, os domínios mudam de forma e de tamanho mediante o movimento dos contornos de domínio em função de H . Os domínios que estão orientados em direções favoráveis em relação ao campo aplicado crescem à custa daqueles que estão orientados de maneira desfavorável e esse processo continua com o aumento da força de campo até que toda a amostra apresente um único domínio, praticamente alinhado com o campo, Figura 17. Neste ponto é atingida a magnetização de saturação (M_s).



Figura 17: Representação das configurações de domínios durante estágios de magnetização em função do campo aplicado. (Figura adaptada de CALLISTER Jr, 2002).

A partir do ponto de saturação (S), à medida que o campo H é reduzido pela reversão da direção do campo ($-H$), a curva não retorna seguindo seu trajeto original. Produz-se um efeito de *histerese*, onde M se defasa em relação ao campo H aplicado. No campo H de zero existe uma magnetização M residual, denominada *remanência* (M_r), em que o material permanece magnetizado na ausência de um campo H externo, Figura 18.

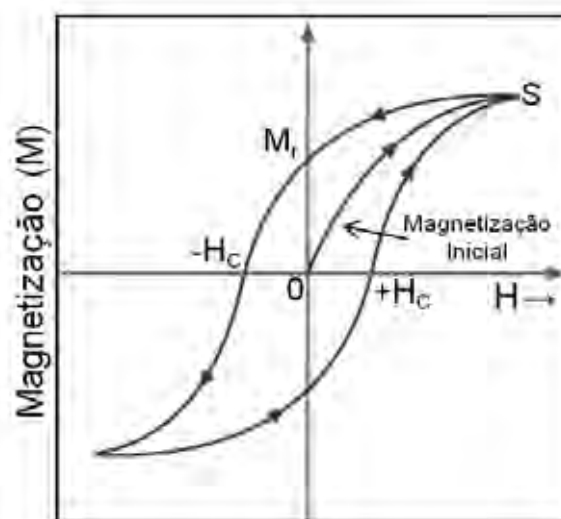


Figura 18: Curva Magnetização x Campo Aplicado.

O comportamento de histerese e a magnetização permanente podem ser explicados através dos movimentos das paredes dos domínios. Com a reversão da direção do campo de saturação o processo segundo o qual a estrutura do domínio se altera é invertida. Em um primeiro momento existe uma rotação do único domínio com o campo invertido. Em seguida, domínios que possuem momentos magnéticos alinhados com o novo campo se forma e crescem à custa dos domínios originais. Entretanto, com a formação de domínios em direção ao novo campo aplicado ($-H$) e àqueles já existentes em sentido ao campo de saturação inicial faz com que passe a existir uma resistência ao movimento das paredes de domínio em função ao novo campo em direção oposta aplicado, o que é responsável pela defasagem de M em relação a H , ou a histerese, ou seja, o comportamento de histerese está relacionado à facilidade com a qual as fronteiras do domínio magnético se movem. Quando o campo aplicado atinge zero, existe ainda uma fração volumétrica de domínios que ainda está orientada na direção original, explicando a remanência em M_r .

Para reduzir M no interior da amostra até zero, um campo H de magnitude $-H_C$ (denominado campo coercivo) deve ser aplicado em direção oposta à do campo original.

Para os materiais ferrimagnéticos ou ferromagnéticos quanto maior os valores dessas variáveis tanto maior é a perda magnética ao longo do processo de magnetização e desmagnetização. O tamanho e forma da curva de histerese dão a esses materiais suas características.

Uma curva de histerese com área interior pequena caracteriza o material magnético como mole. Um material magnético mole caracteriza-se por possuir elevada suscetibilidade inicial e baixa coercividade (um baixo valor de coercividade corresponde ao movimento fácil das paredes de domínio à medida que o campo magnético muda de magnitude e/ou direção). Um material com essas propriedades pode atingir sua magnetização de saturação com a aplicação de um campo relativamente pequeno, conseqüentemente, é um material facilmente magnetizado e desmagnetizado e ainda apresenta baixas perdas de energia por histerese.

Em contrapartida, curvas de histerese com área interior grande caracterizam materiais magnéticos duros, ou seja, esses materiais apresentam elevados valores de remanência, coercividade e magnetização de saturação elevados, bem como baixa permeabilidade inicial e grandes perdas de energia por histerese.

As descrições acima tratam de condições ideais para materiais ideais. Deve-se considerar que em análises magnéticas materiais reais não se comportam da mesma forma, estes apresentam em suas estruturas diversas inomogeneidades ou defeitos, como defeitos pontuais, como as vacâncias, por exemplo, vacâncias de oxigênio devido às condições de síntese e tratamentos térmicos a qual é submetida uma amostra; defeitos lineares como discordâncias; defeitos bidimensionais, como os contornos de grão e superfícies externas que são regiões de maior instabilidade no material; sendo que todos estes influenciam diretamente nas respostas magnéticas destes materiais reais.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese Química e Tratamentos Térmicos

As sínteses das manganitas NiMn_2O_4 , CuMn_2O_4 , CoMn_2O_4 , $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$) foram realizadas empregando-se o Método dos Precursores Poliméricos Modificados e foram utilizados os seguintes reagentes:

- Óxido de níquel (Ni_2O_3) P.A. – Vetec;
- Óxido de cobre (CuO) (99,99%) – Aldrich;
- Nitrato de manganês hexaidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (98%) – Sigma-Aldrich;
- Carbonato de manganês (MnCO_3) (99,9%) – Aldrich;
- Ácido Cítrico P.A. – Synth;
- Ácido Nítrico (HNO_3) P.A. – Synth;
- Etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) P.A. – Synth;
- Etilenodiamina ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$) P.A. – Nuclear.

Os resultados para os cálculos estequiométricos para a síntese de 1g das respectivas manganitas são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Massas dos reagentes de partida utilizados na síntese das manganitas.

Amostras	Reagentes de Partida (g) ($\pm 0,0001$)					(mL) ($\pm 0,05$)
	Ni_2O_3	CuO	Co_3O_4	MnCO_3	AC ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)	EG ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$)
NiMn_2O_4	0,3556	----	----	0,9896	7,4359	4,40
CuMn_2O_4	----	0,3351	----	0,9693	7,2834	4,40
CoMn_2O_4	----	----	0,3448	0,9885	7,4274	4,40
$\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_2\text{O}_4$	0,2832	0,0681	----	0,9854	7,4035	4,40
$\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Mn}_2\text{O}_4$	0,2116	0,1357	----	0,9812	7,3734	4,40
$\text{Ni}_{0,4}\text{Cu}_{0,6}\text{Mn}_2\text{O}_4$	0,1405	0,2027	----	0,9772	7,3428	4,40
$\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8}\text{Mn}_2\text{O}_4$	0,0699	0,2691	----	0,9733	7,3124	4,40
$\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_2\text{O}_4$	0,2832	----	0,0741	0,9854	7,4422	4,50
$\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{Mn}_2\text{O}_4$	0,2133	----	0,1380	0,9892	7,4327	4,40
$\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Mn}_2\text{O}_4$	0,1422	----	0,2069	0,9890	7,4306	4,40
$\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Mn}_2\text{O}_4$	0,0710	----	0,2758	0,9888	7,4285	4,40

Os metais foram digeridos separadamente em soluções aquosas acidificadas com 2,00 mL de HNO_3 P.A. a temperatura entre 65-70°C sob agitação constante. Optou-se por utilizar óxidos e carbonatos metálicos como reagentes de partida para obter maior precisão nas massas pesadas.

Após a dissolução juntaram-se as soluções contendo os íons metálicos e a solução de ácido cítrico em um béquer de 250 mL e prosseguiu-se com a agitação e aquecimento (65-70°C) constantes, com o béquer semi-aberto, por um período de aproximadamente duas horas. Este procedimento trata-se de um processo de quelação entre os cátions metálicos e ácido cítrico e se processou em uma relação ácido cítrico/cátions metálicos de 3:1 (TAI e LESSING, 1992).

Posteriormente, à solução acima foi adicionado etilenoglicol, um poliálcool, para a formação da resina polimérica, obtida através da poliesterificação entre o complexo metálico quelado e o ácido hidroxicarboxílico. A razão de etilenoglicol adicionada à solução em relação à massa de ácido cítrico foi de 60/40 (% em massa AC/EG) (MOTTA et al., 2008; TAI e LESSING, 1992). Esta solução foi mantida sob aquecimento, elevando-se a temperatura para um intervalo de 85-90°C, e agitação constante, com o béquer semi-aberto, por aproximadamente mais duas horas. Para a solução precursora da amostra de NiMn_2O_4 foi ajustado o pH em pH=3,0 com etilenodiamina; para as demais soluções precursoras não foi realizado o ajuste de pH, pois foi observado precipitação no meio reacional. Manteve-se a solução sob agitação e aquecimento, com intervalo de temperatura entre 85-90°C, e com o béquer destampado, para a eliminação do excesso de água e para que a amostra passasse do seu estado sol ao estado gel.

A amostra no seu estado gel foi levada a aquecimento, em uma programação de temperatura de 200°C/2horas e 300°C/2horas. A secagem das amostras nesta temperatura causou a pirólise do polímero e a expansão da resina formou uma massa escura que se denomina por carvão.

As amostras foram calcinadas em cadinho de alumina em atmosfera de ar e por um período de 6 horas, na temperatura de 500°C e posteriormente na temperatura de 700°C, com moagens intermediárias, para que toda a fase orgânica ainda presente fosse eliminada. Após calcinação a 700°C as amostras foram ainda tratadas a 800°C e 1000°C para a formação da fase cristalográfica desejada.

Abaixo encontra-se representado esquematicamente o Método dos Precursores Poliméricos Modificados para preparação das amostras, Figura 19.

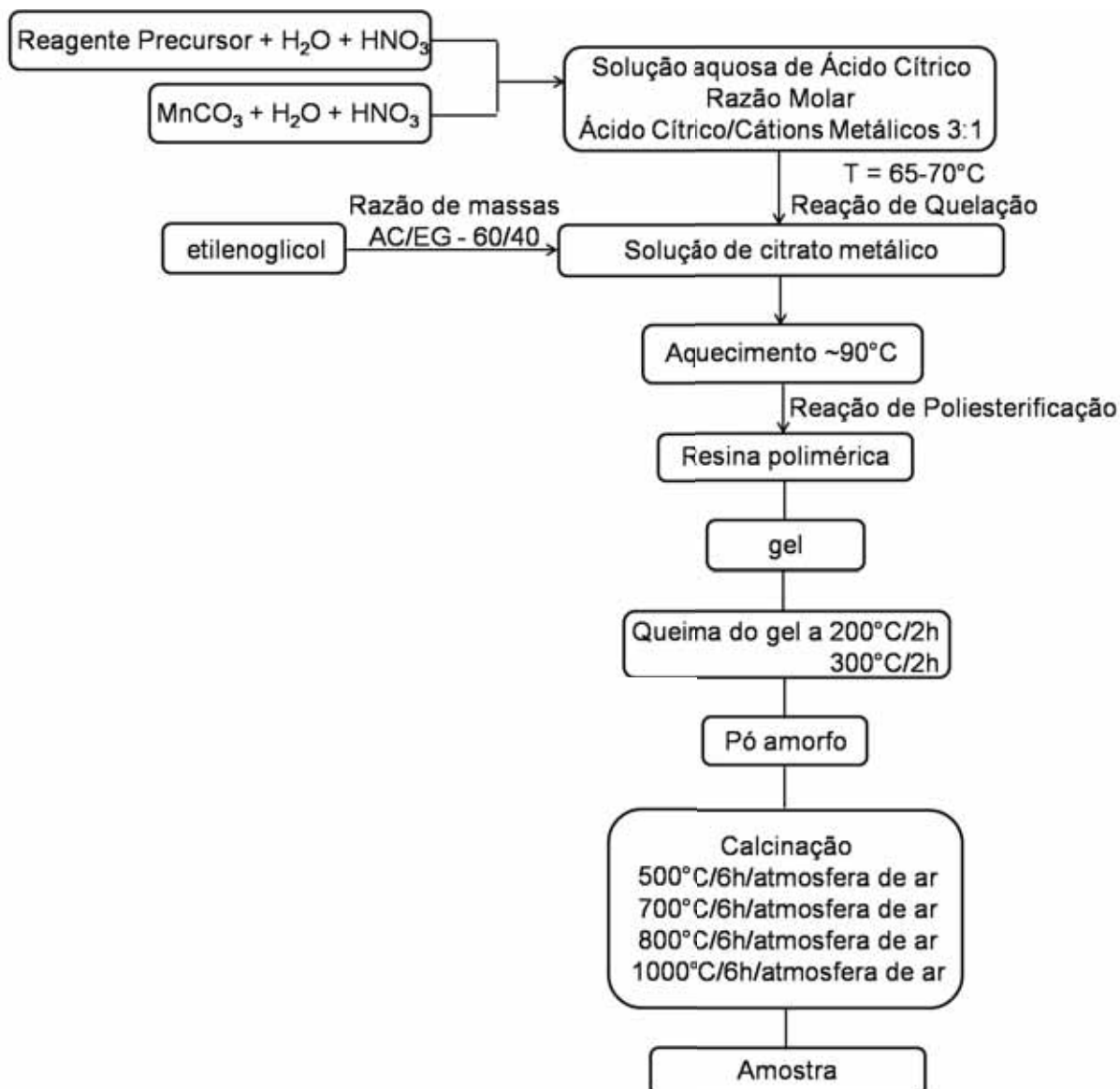


Figura 19: Fluxograma da rota de síntese utilizada para o preparo das manganitas.

3.2 Caracterização Estrutural por Difração de Raios X

Os raios X são uma forma de radiação eletromagnética que possuem elevadas energias e curtos comprimentos de onda (comprimentos de onda da ordem de magnitude dos espaçamentos atômicos nos sólidos, $\sim 10^{-10}$ m). Ondas apresentam o fenômeno exclusivo de difração; e como cristais são sólidos periodicamente espaçados em três dimensões, distanciados em 10^{-10} m entre si, é permitido tratar um cristal como uma rede de difração tridimensional.

Quando um feixe de raios X incide sobre um plano cristalino, uma fração deste feixe se dispersa em todas as direções pelos elétrons associados a cada átomo ou íon que se encontra na trajetória do feixe. Se for considerado dois planos

cristalinos paralelos A-A' e B-B', que possuem índices de Miller h , k e l , cuja distância interplanar é d_{hkl} , e que é incidido sobre estes planos um feixe de raios X monocromático e em fase, com comprimento de onda λ , e de acordo com um ângulo θ , temos que dois raios nesse feixe, denominados por 1 e 2, são espalhados pelos átomos P e Q:

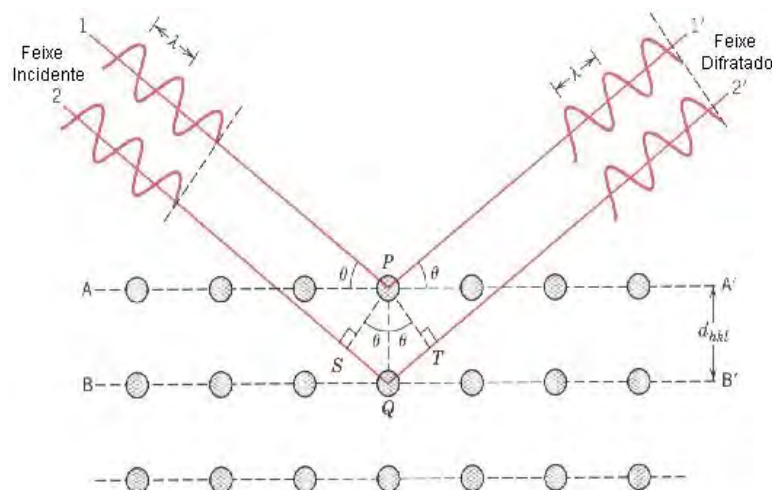
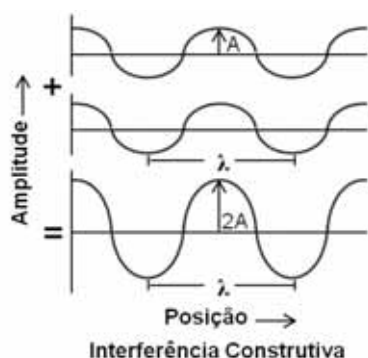
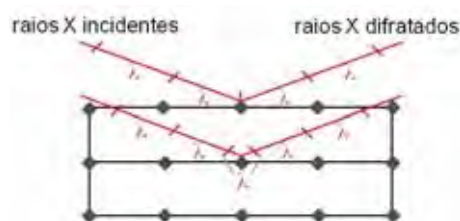


Figura 20: Difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B'). Figura retirada de (CALLISTER Jr, 2002).

Se esses feixes de raios X ao serem difratados ainda continuarem em fase diz-se que estas ondas se reforçam mutuamente gerando uma interferência de natureza construtiva, Figura 21a, e para este caso de interferência, os comprimentos das trajetórias entre os raios 1-P-1' e 2-Q-2' são um número inteiro, n , de comprimentos de onda, Figura 21b.



(a)



(b)

Figura 21: Duas ondas de mesmo comprimento de onda, λ , e que permanecem em fase após a difração. Interferem de maneira construtiva uma na outra. (b) Raios com número inteiro, n , de comprimento de onda.

A diferença total de caminho entre os dois raios é de $2d \sin\theta$, sendo descrita pela equação que obedece a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (14)$$

onde, n é um número inteiro de comprimentos de onda, λ é o comprimento de onda dos raios X, d é o espaçamento entre os planos da rede e θ é o ângulo de difração.

Quando, no entanto, a diferença entre os comprimentos das trajetórias após a difração é de algum número inteiro de meios comprimentos de onda, $n/2$, diz-se que as ondas dispersas estão fora de fase, isto é, as amplitudes correspondentes se cancelam ou se anulam umas as outras, desta forma tem-se uma interferência de natureza destrutiva destes raios difratados, Figura 22a. Os comprimentos das trajetórias entre os raios 1-P-1' e 2-Q-2' não são números inteiros de comprimentos de onda, Figura 22b.

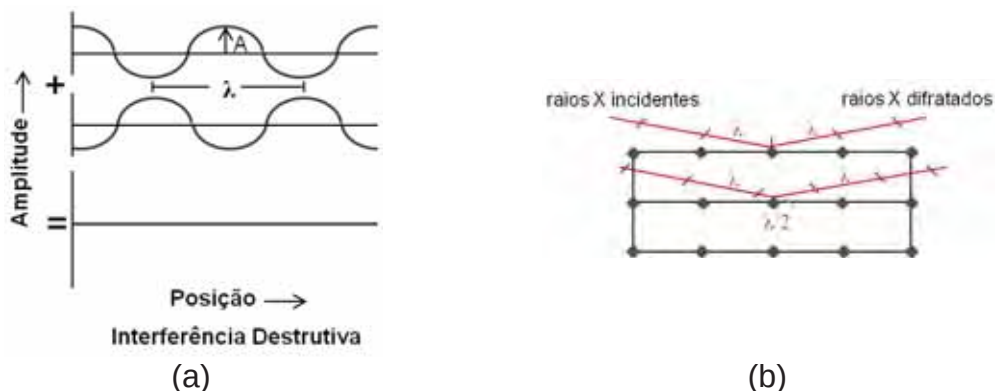


Figura 22: (a) Duas ondas de mesmo comprimento de onda, λ , e que não encontram-se em fase após a difração. Interferem de maneira destrutiva uma na outra. (b) Raios com número inteiro de meios comprimentos de onda, $n/2$.

Verifica-se, portanto, que para que ocorra o processo de difração pelo cristal é necessário que os planos do cristal reflitam de forma especular, mesmo que parcialmente e que os raios refletidos por planos sucessivos interfiram de forma construtiva para que a interferência construtiva possa ser detectada. Os sinais resultantes da somatória das interferências construtivas possibilitam por fim a caracterização estrutural do material em análise, como a determinação da(s) fase(s) cristalográfica(s), tamanho e perfeição dos cristais, orientação, ordem e empacotamento dos átomos ou moléculas.

Dentre as várias técnicas de difração, Método de Laue, Método do Cristal Giratório e Método do Pó, pode-se destacar esta última, comumente empregada para o estudo de amostras pulverizadas ou policristalinas. O Método do Pó consiste no emprego destas amostras de partículas finas e aleatoriamente orientadas, que são expostas a uma radiação X monocromática ($K\alpha$). Podendo a radiação $K\alpha$ ser do Cu ($1,54056 \text{ \AA}$), $K\alpha$ do Co ($1,790 \text{ \AA}$), $K\alpha$ do Fe ($1,937 \text{ \AA}$), $K\alpha$ do Mo ($0,709 \text{ \AA}$), dentre outros.

Cada partícula de pó é um cristal, e a existência de um grande número destes, com orientações aleatórias, assegura que pelo menos algumas partículas estejam orientadas de forma apropriada, de tal modo que todos os possíveis conjuntos de planos cristalográficos estarão disponíveis para difração resultando na obtenção dos difratogramas padrão de cada material.

Para a caracterização estrutural dos compostos sintetizados, obtidos na forma de pó, e de possíveis fases secundárias presentes foram feitos ensaios de difração de raios X (DRX). As medidas foram realizadas em um difratômetro multiusuário da marca Rigaku, modelo D/MAX-2100/PC, com fonte de radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) acelerado por um potencial de 40 kV e uma corrente de 20 mA e filtro de Ni para eliminação da radiação $K\beta$. A varredura da amostra foi feita pelo detector entre os ângulos 2θ de 10° a 100° a um passo de $0,02^\circ/1,6\text{s}$ com tempo fixo.

Para auxiliar na análise dos difratogramas obtidos utilizou-se fichas com informações cristalográficas (PDF – Powder Diffraction File) disponíveis e que são características para cada material.

Como complementação para os resultados de DRX obtidos para os materiais sintetizados foi empregado o refinamento estrutural pelo Método de Rietveld utilizando o software GSAS.

3.3 Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld

O Método de Rietveld (MR) é um método de refinamento de estruturas cristalinas a partir dos dados de difração de raios X ou nêutrons por pó e é um marco na história da cristalografia. Até a publicação de sua primeira versão em meados dos anos sessenta (RIETVELD, 1967) a determinação de estruturas cristalográficas só era feita utilizando monocristais, uma vez que os métodos de pó eram considerados de difícil análise pelo grande número de picos obtidos, não só os resultantes das reflexões de Bragg, como também aqueles resultantes das sobreposições múltiplas de reflexões.

No MR a estrutura cristalina é refinada, de forma a fazer com que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina, se aproxime o melhor possível do difratograma observado, que seria aquele obtido experimentalmente, através de cálculos que se baseiam no método dos mínimos quadrados (PAIVA-SANTOS, 2009). Durante o processo de refinamento os parâmetros variam de forma a fazer com que a soma ao quadrado da diferença entre a intensidade observada e calculada atinja um valor mínimo, assim o parâmetro a ser minimizado é dado pela função minimização M :

$$M = \sum_j w_j (y_{oi} - y_{ci})^2 = \sum_j w_j (\epsilon_i)^2 \quad (15)$$

onde, y_{oi} e y_{ci} são as intensidades observadas e calculadas, respectivamente, no i -ésimo passo e $w_i = 1/y_{oi}$.

As intensidades y_{ci} são determinadas por uma expressão que busca simular todas as contribuições de uma intensidade observada. Esta função é dada por:

$$y_{ci} = \phi_{rsi} S J_h L p_h |F_h|^2 G_{hi} a_{hi} P_h + y_{bi} \quad (16)$$

onde, ϕ_{rsi} é a correção da rugosidade superficial no ponto i , S é o fator de escala, J_h é a multiplicidade da reflexão h , $L p_h$ é o fator de Lorentz e de polarização, F_h é o fator de estrutura, G_{hi} e a_{hi} são, respectivamente, os valores da função de perfil e da função no i° ponto, P_h é a função para corrigir orientação preferencial e y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo no i° ponto.

Como a intensidade em um determinado ponto pode ser resultado da contribuição de vários picos de Bragg, e a presença de mais de uma fase é comum, podendo esta contribuir para o mesmo pico de intensidade, temos que a equação 16 pode ser dada por:

$$y_{ci} = \phi_{rsi} \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_{h\phi} J_{h\phi} L_{p_{h\phi}} |F_{h\phi}|^2 G_{h\phi} a_{h\phi} P_{h\phi} + y_{bi} \quad (17)$$

A somatória em ϕ leva em consideração todas as fases presentes na amostra e a somatória em $h\phi$ leva em consideração a superposição de picos de todas as fases.

Tal expressão mostra como é importante a construção de um bom modelo inicial. O procedimento de minimização fornece um conjunto de equações envolvendo derivadas de todas as intensidades calculadas com respeito a parâmetros ajustáveis e os desvios calculados são aplicados aos parâmetros iniciais para implementar o modelo inicial, e então o procedimento é repetido iterativamente até que a convergência dos parâmetros seja obtida.

Os parâmetros mais usados para avaliar o ajuste entre y_{oj} e y_{cj} , em cada passo são os índices numéricos R_{wp} e R_{exp} , definidos como:

$$R_{wp} = 100 \cdot \left[\frac{\sum_j w_j (y_{oj} - y_{cj})^2}{\sum_j w_j (y_{oj})^2} \right]^{1/2} \quad (18)$$

$$R_{exp} = 100 \cdot \left[\frac{(N - P)}{\sum_j w_j (y_{oj})^2} \right]^{1/2} \quad (19)$$

onde, N é o número de pontos utilizados no refinamento e P é o número de parâmetros refinados.

O índice R_{wp} é utilizado para verificar se o refinamento esta convergindo, ou seja, após cada refinamento esse índice vai variando para valores menores do que o do primeiro ciclo de refinamento, quando ele não variar mais significa que o mínimo foi atingido, para isto ele utiliza a razão entre o desvio padrão de cada parâmetro e a variação desse parâmetro que tem que ser menor ou igual a um valor ε definido pelo

usuário (por exemplo, $\epsilon = 0,2$), se o valor de R_{wp} estiver aumentando significa que algum(s) parâmetro(s) está(ão) divergindo do valor real, ou seja, estão se afastando do valor que fornece o mínimo de M . O índice R_{exp} é o valor estatisticamente esperado para o índice R_{wp} .

Dois outros índices também utilizados para as análises são o RF^2 (R -Bragg) e o χ^2 , o primeiro é utilizado para avaliar a qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina, e é descrito como uma função das intensidades integradas dos picos, enquanto que o segundo é utilizado para verificar que o refinamento chegou no limite, ele é definido como o quociente entre as equações 18 e 19 e quanto mais próximo do valor de 1 melhor o refinamento, ou seja, os resultados obtidos se aproximaram do esperado representado pelo R_{exp} , consequentemente valores abaixo de 1 não fazem sentido, pois para esses valores o índice R_{wp} estaria abaixo do esperado levando a divergência dos resultados refinados (ARRUDA, 2011).

Através dos resultados do refinamento é possível obter indexação de fases cristalinas, refinamentos de cela unitária, determinação de tamanho de cristalito e microdeformação, além de permitir fazer uma análise quantitativa de fases (PAIVA-SANTOS, 2009). Para este trabalho o refinamento Rietveld permite também determinar dentre tantos outros fatores as posições atômicas, o fator de ocupação para os átomos/íons em análise, bem como os parâmetros de rede.

Para a construção de um modelo estão disponíveis fichas de informações cristalográficas (CIF – *Crystallographic Information File*) que são usadas como padrão para o início do refinamento do difratograma. Conjuntamente com os métodos de cálculos de Rietveld, as informações contidas nestas fichas são ajustadas de forma a obter a melhor aproximação entre o padrão e o resultado obtido experimentalmente. Os CIFs contêm informações cristalográficas sobre o material de interesse, como fórmula estrutural, grupo espacial, parâmetros de rede, estrutura cristalina, volume da cela, posições dos átomos na cela, dentre outros.

Neste trabalho, os refinamentos Rietveld foram realizados utilizando-se o programa GSAS (*General Structure Analysis Sistem*) (LARSON e VON DREELE, 2004), que apresenta uma interface gráfica de fácil visualização para a otimização dos parâmetros desejados.

3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As medidas de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas em um equipamento da marca Philips, modelo XL30FEG com canhão do tipo Schottky de tungstênio, no DEMA em São Carlos e em um equipamento da marca Philips, modelo 515, no Centro de Microscopia Eletrônica do Instituto de Biociências de Botucatu.

3.5 Análises Químicas Quantitativas

3.5.1 Determinação da concentração total dos íons que compõem as manganitas NiMn_2O_4 , CuMn_2O_4 e CoMn_2O_4 (Ni+Mn, Cu+Mn e Co+Mn)

Reagentes

- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado P.A. - Impex;
- Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30% P.A. - Dinâmica;
- Indicador murexida ($\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_6$) - Vetec;
- Amônia (NH_3) concentrada P.A. - Impex;
- Solução de cloridrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$) 5% (m/V);
- Solução tampão amônia/cloreto de amônio ($\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$) 2M, pH = 10. (NH_3 P.A. - Impex. NH_4Cl sólido (99,5%) - Vetec);
- Solução padrão de Na_2EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$) 0,02 M. (Na_2EDTA (99,9%) - J. T. Baker).

Procedimento

Para a determinação da concentração total dos íons que compõem as manganitas NiMn_2O_4 , CuMn_2O_4 e CoMn_2O_4 (Ni+Mn, Cu+Mn e Co+Mn) foi utilizado a complexometria.

Nas análises desses íons, inicialmente, 100 mg da amostra (amostra tratada a 1000°C por 6 horas em atmosfera de ar) foi digerida em 20 mL de água deionizada, 1 mL de H_2SO_4 concentrado e 10 gotas de H_2O_2 30% sob agitação e aquecimento constantes até ser observado o desprendimento de uma fumaça

branca de SO_3 . Após a digestão cada amostra foi diluída em água deionizada em um balão volumétrico de 100 mL.

Utilizando uma pipeta volumétrica de 10 mL transferiu-se 3 alíquotas da solução descrita acima para béqueres de 100 mL e adicionou a cada um mais 50 mL de água deionizada.

Para as análises das amostras contendo os íons $\text{Ni}+\text{Mn}$ e $\text{Co}+\text{Mn}$ primeiramente o pH da solução foi ajustado para $\text{pH} = 7$, com o auxílio de um pHmetro calibrado e com adição gota a gota de NH_3 concentrado e 2 mL de cloridrato de hidroxilamina 5% foi adicionado como agente de complexação auxiliar, para prevenir a precipitação dos íons de manganês a ácido manganoso (H_2MnO_3). Esta etapa do procedimento não se deu para a análise da amostra que continha íons de Cu^{2+} , pois a adição de cloridrato de hidroxilamina reduz as espécies $\text{Cu}(\text{II})$ a $\text{Cu}(\text{I})$, as quais não são tituladas pelo EDTA.

Subsequentemente, o pH da solução em análise foi então elevado vagarosamente até $\text{pH} = 9$, com solução tampão amônia/cloreto de amônio 2M, $\text{pH} = 10$ e uma ponta de espátula do indicador murexida foi adicionada à solução fazendo com que esta adquirisse coloração amarelada.

Iniciou-se a titulação com solução padrão de Na_2EDTA 0,02 M. O ponto final da titulação foi visualizado com a viragem de cor da solução de amarelo para violeta, Figura 23.

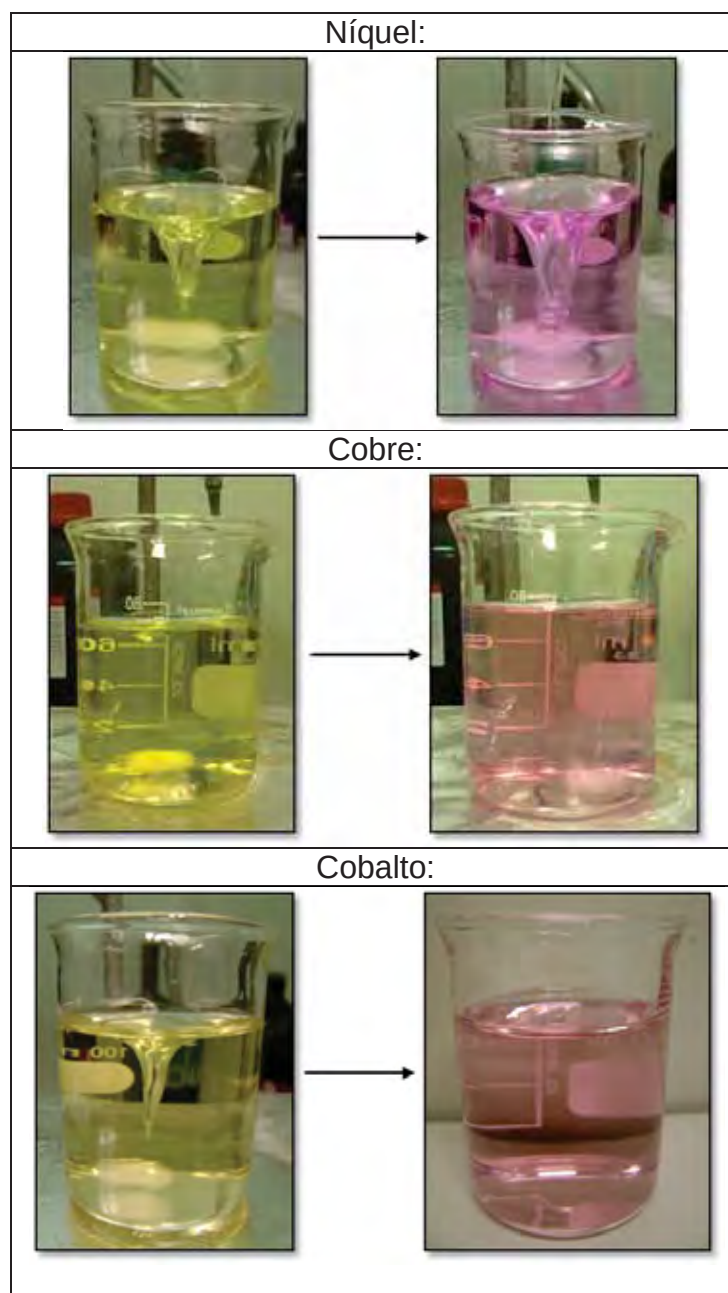


Figura 23: Ponto de viragem final para as titulações complexométricas.

3.5.2 Determinação dos íons de manganês para NiMn_2O_4

Reagentes

- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado P.A. - Impex;
- Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30% P.A. - Dinâmica;
- Solução de cloridrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) 5% (m/V);
- Solução alcoólica de dimetilglioxima (DMG - $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$) P.A. - Synth;
- Solução diluída de amônia (NH_3) P.A. - Impex;
- Solução tampão amônia/cloreto de amônio ($\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$) 2M, pH = 10. (NH_3 P.A. - Impex. NH_4Cl sólido (99,5%) - Vetec);
- Indicador negro de eriocromo T ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_7\text{SNa}$) - Vetec;
- Solução padrão de Na_2EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$) 0,02 M. (Na_2EDTA (99,9%) - J. T. Baker).

Procedimento

Para a determinação da concentração dos íons de manganês existentes na amostra de NiMn_2O_4 os íons Ni^{2+} foram separados utilizando solução de dimetilglioxima e desta forma a concentração de íons Mn remanescentes na solução puderam ser determinados através da complexometria.

Inicialmente, 100 mg da amostra foi digerida em 20 mL de água deionizada, 1 mL de H_2SO_4 concentrado e 10 gotas de H_2O_2 30% sob agitação e aquecimento constantes até ser observado o desprendimento de uma fumaça branca de SO_3 . Após a digestão a amostra foi diluída em água deionizada em um balão volumétrico de 100 mL.

Utilizando uma pipeta volumétrica de 10 mL transferiu-se 3 alíquotas da solução descrita acima para béqueres de 100 mL e adicionou a cada um mais 50 mL de água deionizada.

Em cada béquer foi adicionado 3 mL de solução de cloridrato de hidroxilamina 5% (m/V), para evitar a precipitação do manganês a H_2MnO_3 e desta forma o mantém no estado bivalente.

Ajustou-se o pH da solução entre 2 e 3 com HCl concentrado e em seguida a solução foi levada a agitação e aquecimento em chapa aquecedora na faixa de temperatura entre 80-85°C.

Ao atingir esta faixa de temperatura, 3,0 mL de solução de DMG (excesso, estimado através de cálculos estequiométricos) (MORITA e ASSUMPÇÃO, 2007) foram adicionados a cada amostra e iniciou-se então a elevação do pH da solução, com solução diluída de NH_3 , até pH acima de 7, quando é observado a formação de precipitado vermelho, Figura 24a.

Após a formação do precipitado a amostra foi mantida sob agitação e aquecimento por mais 15 minutos. Decorrido este tempo a amostra foi retirada da agitação e deixou-a resfriar-se à temperatura ambiente. Em seguida, a solução foi filtrada em papel filtro de porosidade 14 μm . Para confirmar que todos os íons Ni estivessem sido precipitados com DMG, ao filtrado foi adicionado mais 1 mL de solução de DMG, como não foi verificado formação de precipitado prosseguiu-se com a análise, Figura 24b.

O filtrado, que continha os íons de Mn^{2+} teve o pH ajustado para 9,0 com solução tampão amônia/cloreto de amônio 2M, pH = 10 e posterior adição de duas gotas do indicador negro de eriocromo T, levando a solução a adquirir coloração vermelha. Iniciou a titulação com solução padrão de Na_2EDTA 0,02 M até o ponto de viragem de vermelho para azul, Figura 24c.

Desta forma, através da quantificação da concentração total dos íons que compõem a manganita de NiMn_2O_4 (Ni+Mn) e da determinação da concentração dos íons de Mn, por diferença foi possível determinar a concentração dos íons de Ni que compõem a amostra.

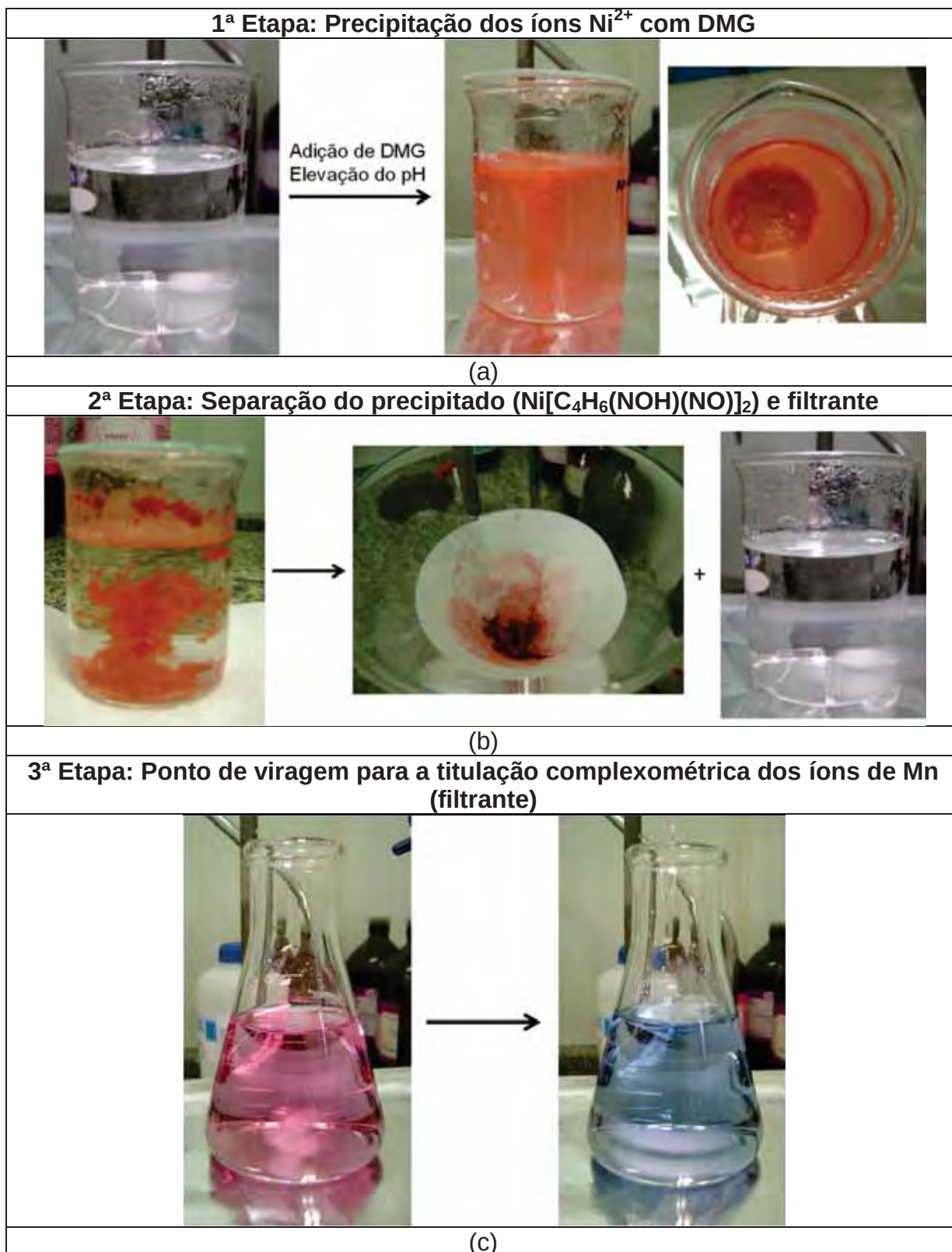


Figura 24: Etapas para a titulação dos íons de manganês na amostra de NiMn_2O_4 .

3.5.3 Determinação dos íons de cobre para CuMn_2O_4

Reagentes

- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado P.A. - Impex;
- Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30% P.A. - Dinâmica;
- Hidróxido de amônio (NH_4OH) concentrado P.A. - Impex;
- Indicador murexida ($\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_6$) - Vetec;
- Solução padrão de Na_2EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$) 0,02 M. (Na_2EDTA (99,9%) - J. T. Baker).

Procedimento

Para a determinação da concentração dos íons de cobre existentes na amostra de CuMn_2O_4 , os íons de manganês foram separados do meio reacional através de sua precipitação com NH_4OH e posterior filtração e desta forma a concentração dos íons cobre remanescentes na solução puderam ser determinados por complexometria.

Inicialmente, 100 mg da amostra foi digerida em 20 mL de água deionizada, 1 mL de H_2SO_4 concentrado e 10 gotas de H_2O_2 30% sob agitação e aquecimento constantes até ser observado o desprendimento de uma fumaça branca de SO_3 . Após a digestão a amostra foi diluída em água deionizada em um balão volumétrico de 100 mL.

Utilizando uma pipeta volumétrica de 10 mL transferiu-se 3 alíquotas da solução descrita acima para béqueres de 100 mL e adicionou a cada um mais 20 mL de água deionizada e excesso de NH_4OH concentrado para que os íons de Mn^{2+} presentes no meio reacional fossem oxidados a Mn^{4+} e desta forma precipitados a H_2MnO_3 (ácido manganoso), um precipitado marrom, Figura 25a.

Após a formação do precipitado filtrou-se a solução em um cadinho filtrante de vidro sinterizado, porosidade nº 4. Para confirmar que todos os íons de Mn tivessem sido precipitados foi adicionado mais 1 mL de NH_4OH concentrado, como não foi verificado formação de precipitado prosseguiu-se com a análise, Figura 25b.

O filtrado contendo os íons de Cu apresentava coloração azulada devido a formação do complexo de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, resultante da reação entre os íons de Cu^{2+} e NH_4OH , Figura 25c .

Como o pH da solução já apresentava-se básico, devido a adição de NH_4OH não foi necessário fazer o ajuste do pH com solução tampão, dessa forma, ao meio reacional foi adicionado uma ponta de espátula do indicador murexida.

Com a adição do indicador a solução adquiriu coloração alaranjada. Iniciou-se a titulação com solução padrão de Na_2EDTA 0,02M e o ponto final da titulação foi verificado com a mudança de cor para violeta, Figura 25c.

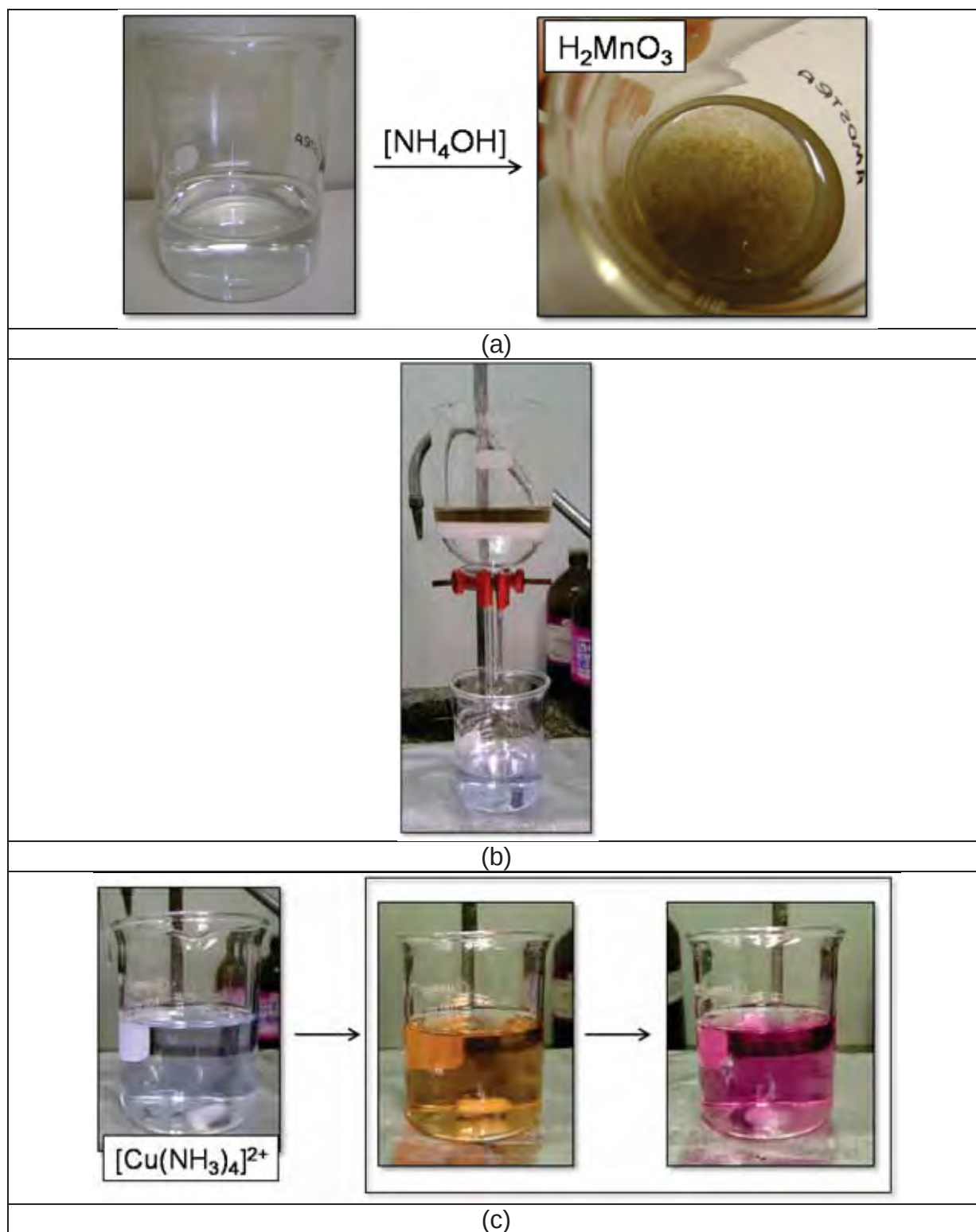


Figura 25: (a) Precipitação dos íons de manganês a H_2MnO_3 com adição de NH_4OH ; (b) Filtragem do precipitado e (c) Ponto de viragem para a titulação complexométrica dos íons de Cu.

Com a quantificação da concentração total dos íons que compõem a manganita de CuMn_2O_4 (Cu+Mn) e da determinação da concentração dos íons de

Cu, por diferença foi possível determinar a concentração dos íons de Mn que compõem a amostra.

3.5.4 Determinação dos íons de manganês para CoMn_2O_4

Reagentes

- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado P.A. - Impex;
- Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30% P.A. - Dinâmica;
- Solução de cloridrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$) 5% (m/V);
- Hidróxido de amônio (NH_4OH) concentrado P.A. - Impex;
- Solução tampão amônia/cloreto de amônio ($\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$) 2M, pH = 10. (NH_3 P.A. - Impex. NH_4Cl sólido (99,5%) - Vetec);
- Cianeto de sódio (NaCN) sólido. CUIDADO!!! (não utilizar em meio ácido);
- Indicador negro de eriocromo T ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_7\text{SNa}$) - Vetec;
- Solução padrão de Na_2EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$) 0,02 M. (Na_2EDTA (99,9%) - J. T. Baker).

Procedimento

Para a determinação da concentração dos íons de Mn que compõem a manganita de CoMn_2O_4 foi utilizado a complexometria.

Nas análises desse íon, inicialmente, 100 mg da amostra foi digerida em 20 mL de água deionizada, 1 mL de H_2SO_4 concentrado e 10 gotas de H_2O_2 30% sob agitação e aquecimento constantes até ser observado o desprendimento de uma fumaça branca de SO_3 . Após a digestão cada amostra foi diluída em água deionizada em um balão volumétrico de 100 mL.

Utilizando uma pipeta volumétrica de 10 mL transferiu-se 3 alíquotas da solução descrita acima para béqueres de 100 mL e adicionou a cada um mais 50 mL de água deionizada.

À solução contendo a amostra foi adicionado 2 mL de solução de cloridrato de hidroxilamina 5% (m/V) para manter os íons Co e Mn no estado de oxidação 2+ e em seguida ajustou o pH da solução para 7 com NH_3 concentrado.

Utilizando solução tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ 2M, $\text{pH} = 10$, o pH da solução foi ajustado para 9 e após o ajuste do pH para meio básico foi adicionado excesso de NaCN e uma gota do indicador negro de eriocromo T.

Com a adição do indicador a solução adquiriu coloração avermelhada. Iniciou-se então a titulação com solução padrão de Na_2EDTA 0,02M e o ponto final da titulação foi verificado com a mudança de cor de vermelho para azul, Figura 26.

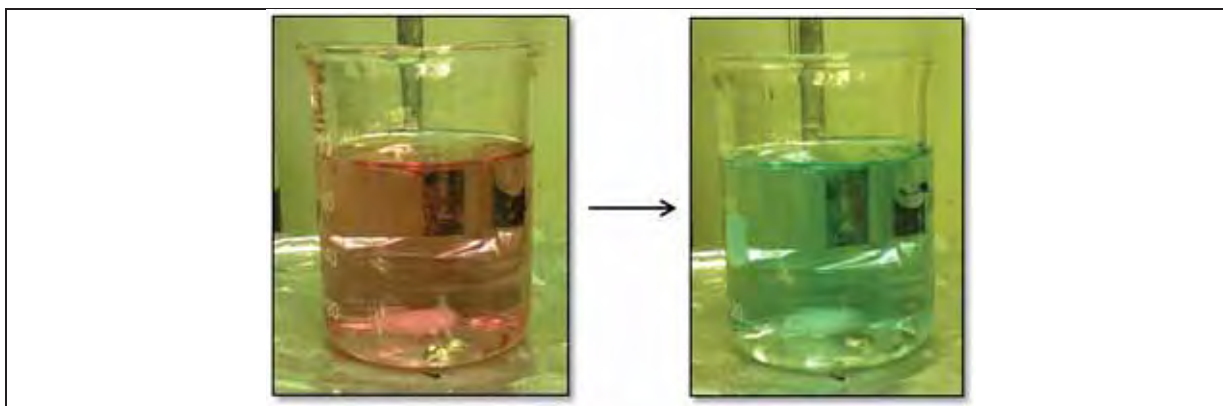


Figura 26: Ponto de viragem para a titulação complexométrica dos íons de Co.

Com a quantificação da concentração total dos íons que compõem a manganita de CoMn_2O_4 (Co+Mn) e da determinação da concentração dos íons de Mn, por diferença foi possível determinar a concentração dos íons de Co que compõem a amostra.

3.5.5 Quantificação da concentração das espécies oxidadas

Reagentes

- Ácido clorídrico (HCl) concentrado P.A - Synth;
- Iodeto de potássio (KI) sólido P.A. - Vetec;
- Solução de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) padronizada (0,10 M). ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99%) - Vetec);
- Solução de amido 1%;
- Gás nitrogênio - White Martins.

Procedimento

Inicialmente pesou 100 mg da amostra a ser analisada e adicionou-a ao balão de fundo redondo de 3 bocas do sistema de vidrarias, Figura 19a.

O balão de fundo redondo do sistema de vidrarias contém 3 bocas paralelas. Na primeira boca é por onde entra uma fraca corrente de gás N_2 , esta é passada continuamente em todo o sistema por meia hora antes da reação e é mantida até o final do procedimento. A segunda boca (boca central) é por onde é adicionado 15 mL de HCl concentrado à amostra e a terceira boca é responsável pela saída de gás Cl_2 formado na reação de redução entre HCl concentrado e as espécies oxidadas, como Mn^{3+} e Mn^{4+} , existentes na amostra. Este gás formado, juntamente com o gás de arraste N_2 , percorre um tubo de vidro e é levado até a uma solução de KI (5 g de KI sólido em 100 mL de água deionizada) presente no erlenmeyer acoplado ao aparato de vidro. O gás cloro reage com a solução de KI, levando a oxidação das espécies I^- (iodeto), presentes na solução, a I_3^- (íon triiodeto) e o gás N_2 , que por ser inerte, é eliminado por uma abertura lateral presente no erlenmeyer.

O balão de três bocas foi mantido sob aquecimento constante durante meia hora para que a reação de redução entre HCl e as espécies oxidadas se processasse.

Decorridos os 30 minutos o erlenmeyer foi desconectado do sistema e seu conteúdo foi titulado com solução padronizada de tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$) 0,10 M. Para melhor visualização do ponto de viragem desta titulação foi utilizado solução de amido 1% como indicador.

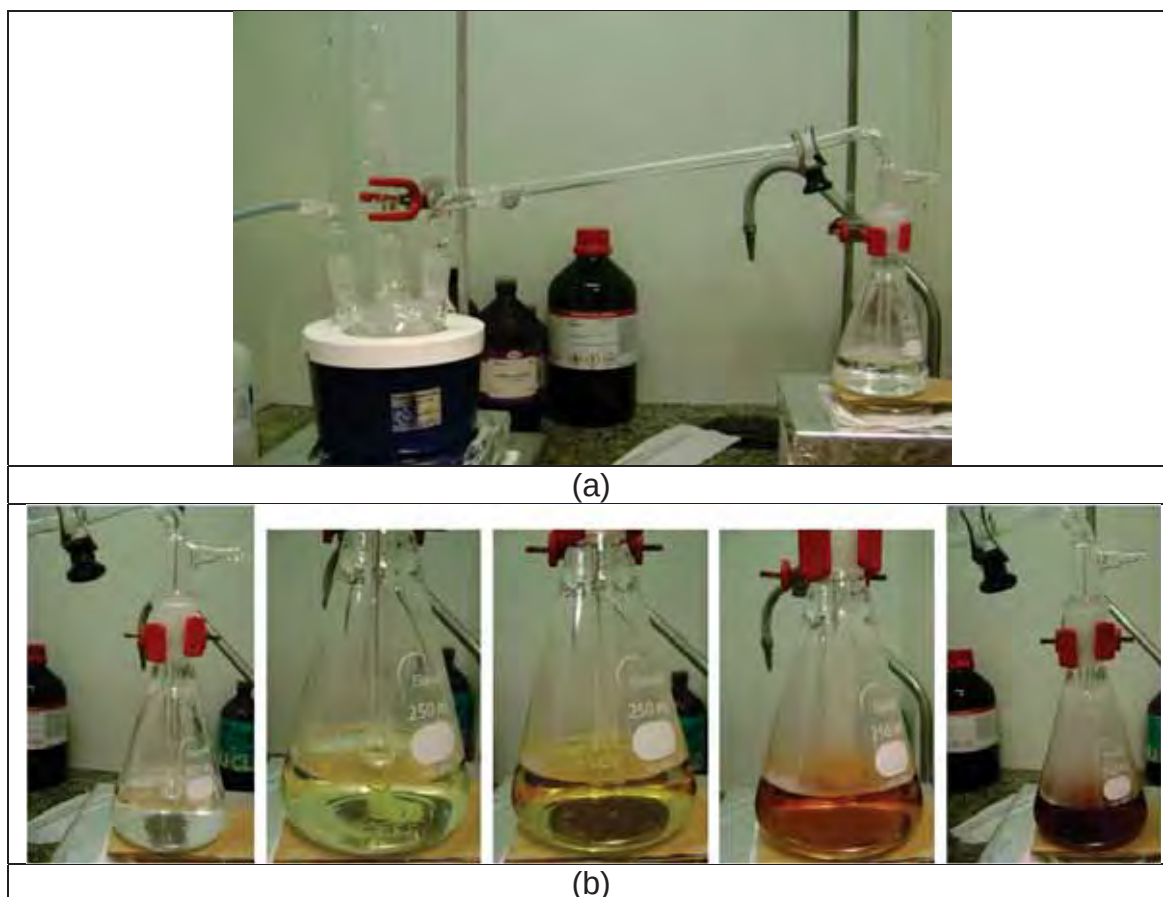


Figura 27: a) Sistema de vidrarias para determinação da concentração das espécies oxidadas que compõem a amostra, (b) Estágios do processo de oxidação-redução, $\text{Cl}_2 + \text{KI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{Cl}^-$.

3.6 Caracterização Magnética

As amostras aqui estudadas foram medidas em forma de pó utilizando cápsula não magnética como porta-amostra.

As medidas magnéticas de magnetização *versus* campo aplicado e magnetização *versus* temperatura em procedimentos ZFC (*Zero Field Cooled*) e FC (*Field Cooled*), foram realizadas em um Magnetômetro SQUID MPMS-5S da Quantum Design do Grupo de Supercondutividade e Magnetismo da Universidade Federal de São Carlos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização Estrutural

Como mencionado, a técnica de difração de raios X é frequentemente utilizada para determinação de fases cristalinas, tamanho e perfeição dos cristais, orientação, ordem e empacotamento dos átomos ou moléculas.

A Figura 28 apresenta os difratogramas obtidos para as manganitas de NiMn_2O_4 , CuMn_2O_4 e CoMn_2O_4 sintetizadas e tratadas a 1000°C por 6 horas. As amostras foram calcinadas até temperatura de 1000°C para evitar a presença de fases secundárias.

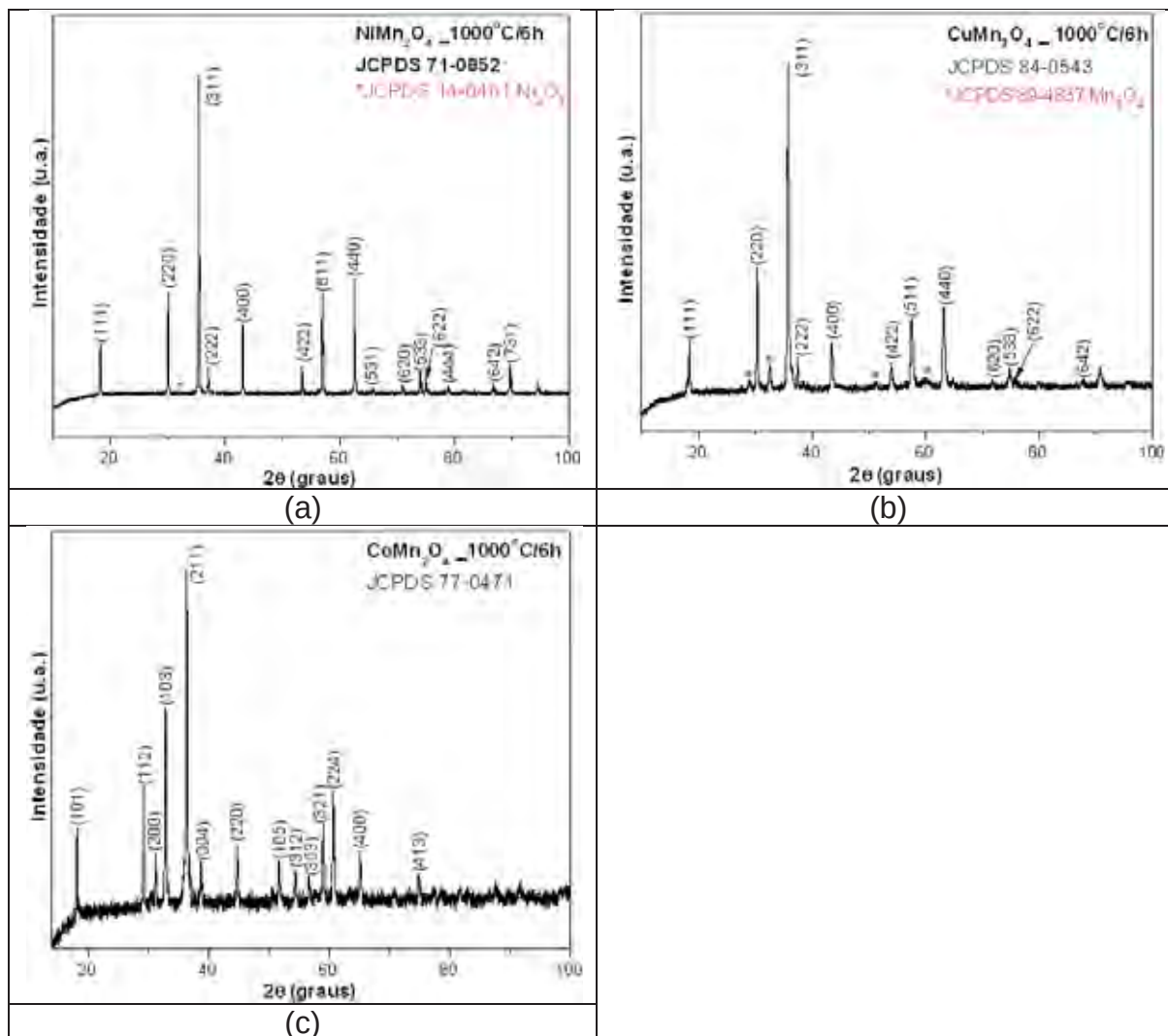


Figura 28: Difratogramas padrão de raios X para as manganitas (a) NiMn_2O_4 , (b) CuMn_2O_4 e (c) CoMn_2O_4 .

Os difratogramas apresentados na Figura 28 (a) e (b) confirmaram a estrutura do tipo espinélio de simetria cúbica, com o plano de difração (311) predominante, para as manganitas NiMn_2O_4 e CuMn_2O_4 . Para a manganita CoMn_2O_4 o difratograma apresentado na Figura 20c confirma a simetria tetragonal com estrutura também do tipo espinélio, com o plano de difração predominante (211).

Com a análise dos difratogramas, Figura 28, foi possível verificar que as manganitas NiMn_2O_4 e CuMn_2O_4 apresentavam presença de fases secundárias. Para a manganita NiMn_2O_4 a fase secundária foi identificada como sendo Ni_2O_3 . Para a manganita CuMn_2O_4 foi verificado maior concentração de fase secundária, a qual foi atribuída como sendo pertencente ao composto Mn_3O_4 . Salker e Gurav relatam que a grande dificuldade em obter este material puro se deve a sua alta sensibilidade a tratamentos térmicos (SALKER e GURAV, 2000). Pela análise do difratograma da amostra de CoMn_2O_4 não foi identificado presença de fases secundárias no material.

Foram também obtidos os difratogramas para as amostras de NiMn_2O_4 com cobre e cobalto substitucional, $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$), Figura 29.

Os difratogramas para as manganitas de NiMn_2O_4 com cobre substitucional, $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$), Figura 29a, mostram que estas seguem o mesmo padrão apresentado para as manganitas de NiMn_2O_4 e CuMn_2O_4 , confirmando a estrutura espinélio de simetria cúbica, estes resultados vão de acordo a literatura (JADHAV e PURI, 2010). Também pode-se observar que substituições de íons níquel por íons cobre acima de 60% levam a formação de fases secundárias nos compostos sintetizados, estas identificadas como sendo pertencentes ao composto Mn_3O_4 .

A Figura 29b apresenta os difratogramas para as amostras de NiMn_2O_4 com cobalto substitucional, $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$). Por meio destes difratogramas é possível observar que até uma substituição de 60% de níquel por cobalto estas manganitas se mantêm na estrutura espinélio de simetria cúbica, embora, entre a região de 60% a 80% de substituição, pode ser observada coexistência das fases de simetria cúbica e tetragonal. A transição de fase cúbica para tetragonal pode ser verificada para a manganita $\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Mn}_2\text{O}_4$. A literatura

relata que substituições acima de 50% já levam a transições de fase de cúbica para tetragonal (SALKER e GURAV, 2000).

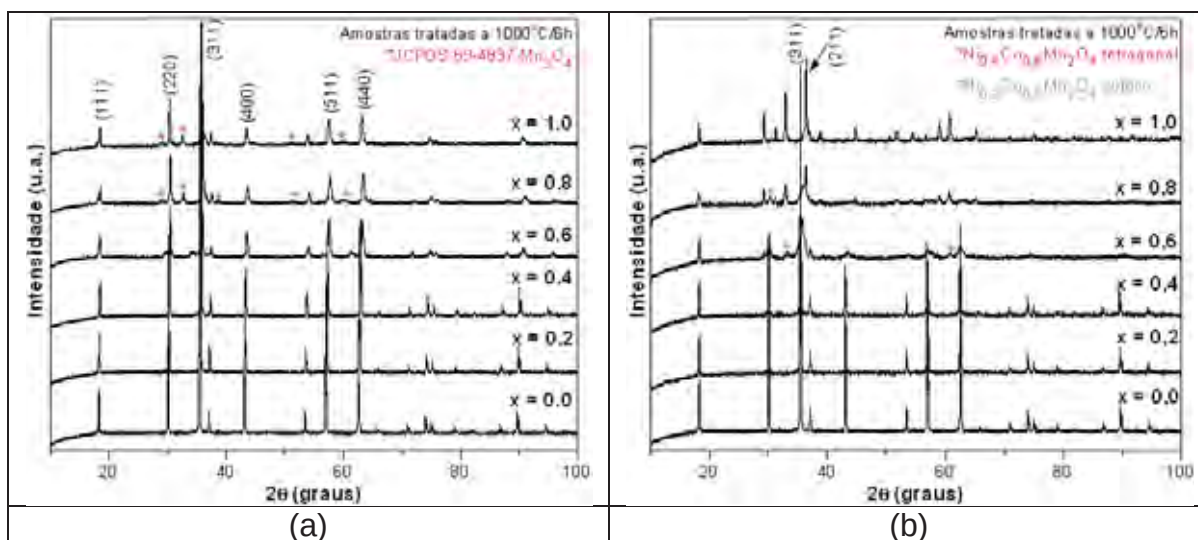
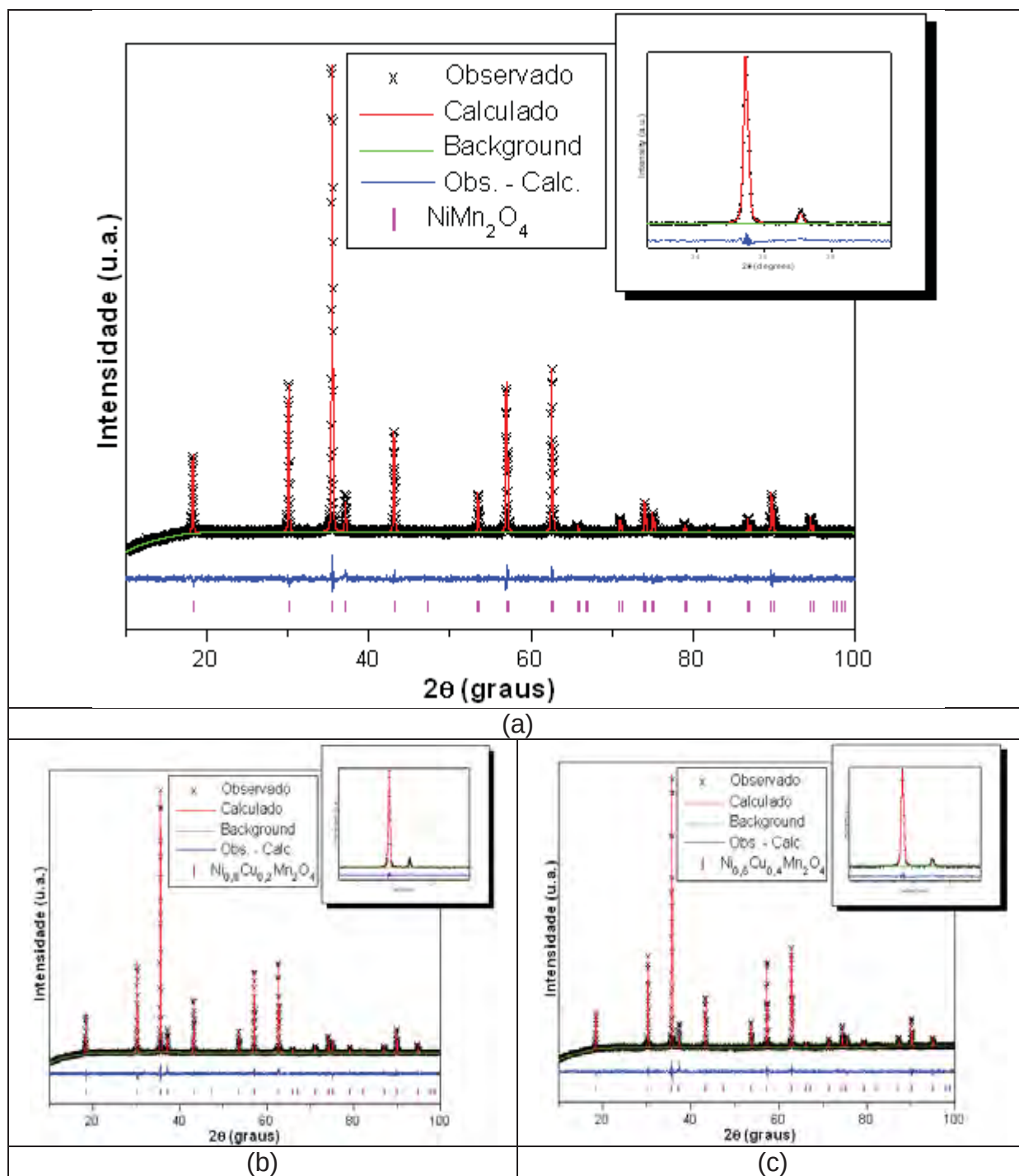


Figura 29: Difractogramas padrão de raios X para manganitas de NiMn_2O_4 com (a) cobre substitucional, $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ e (b) cobalto substitucional, $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, com $x = 0,2; 0,4; 0,6$ e $0,8$.

Estudos mais detalhados utilizando os dados obtidos pela técnica de difração de raios X associados ao método de refinamento Rietveld foram realizados para análise e quantificação de fases, bem como a verificação dos parâmetros estruturais dos compostos sintetizados.

No refinamento Rietveld os parâmetros a serem refinados e as estratégias de refinamento adotadas devem ser escolhidas de forma a levar ao melhor resultado possível. Diferentes refinamentos de um mesmo material levará a diferentes resultados dependendo apenas dos parâmetros que foram adotados e a ordem e caminhos usados nestes refinamentos, portanto, uma pequena modificação na ordem ou em algum parâmetro levará a convergência ou não do refinamento.

Para o refinamento das amostras citadas acima a função de perfil empregada foi a função *Shifted Chebyshev* com 15 termos. A estratégia de refinamento adotada foi o refinamento do fator de escala; ajuste do deslocamento entre os picos calculado e observado; o parâmetro lorentziano LX, que está relacionado ao tamanho do cristalito; a simetria entre os picos; refinamento dos parâmetros de cela; deslocamento atômico (Uiso), para um melhor ajuste das intensidades dos picos calculados e observados; também foi refinado a anisotropia do material (η) e orientação preferencial. As Figuras 30 e 31 apresentam os gráficos dos refinamentos.



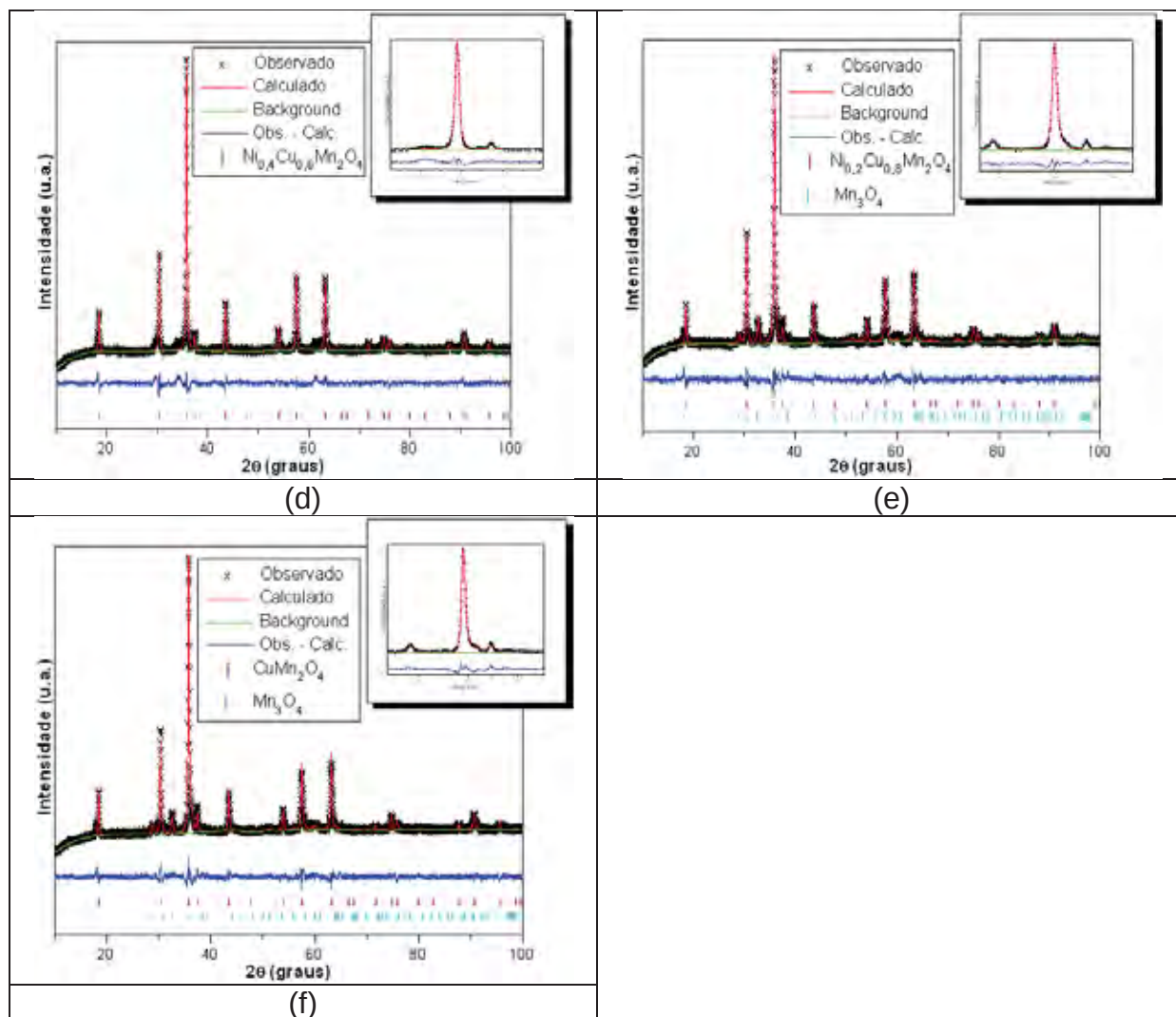
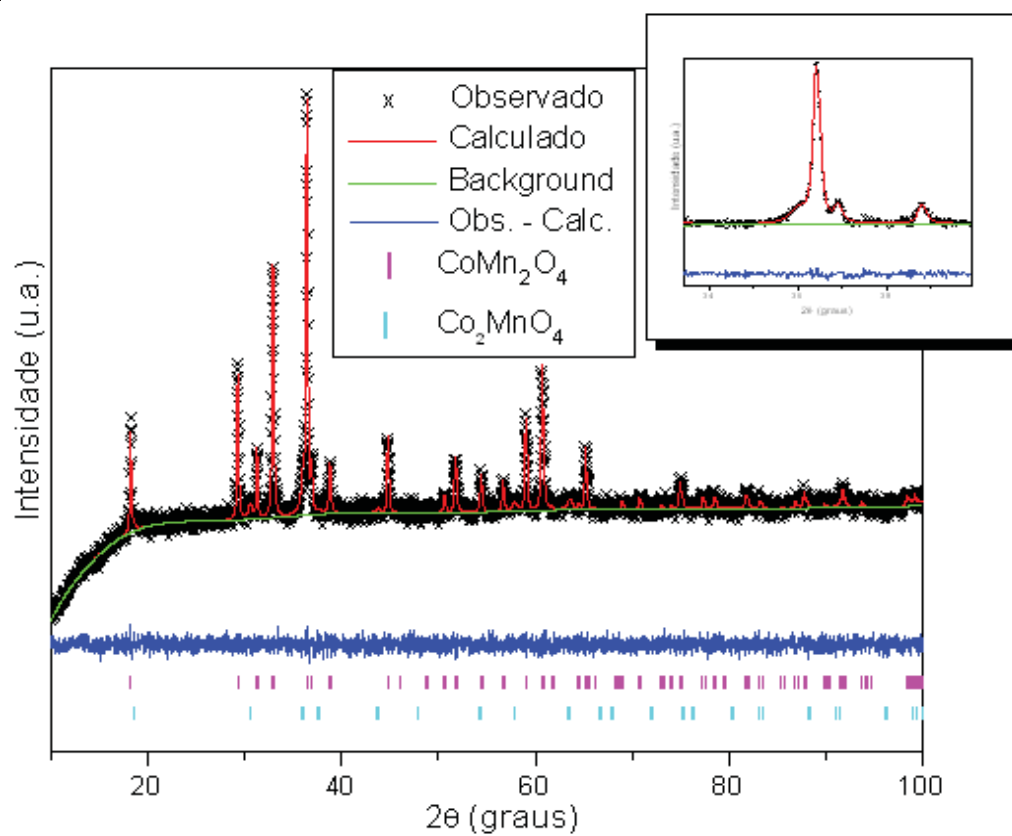
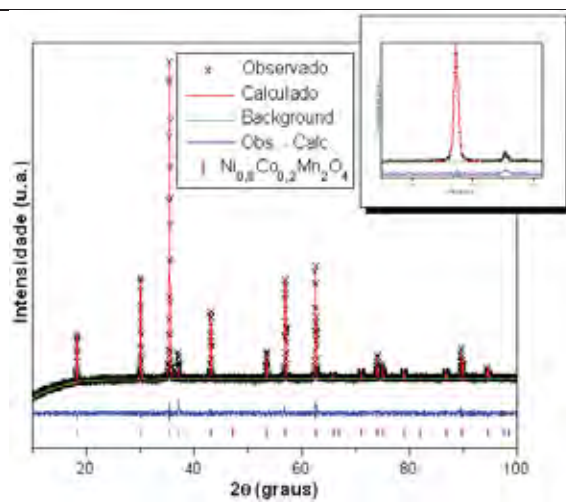


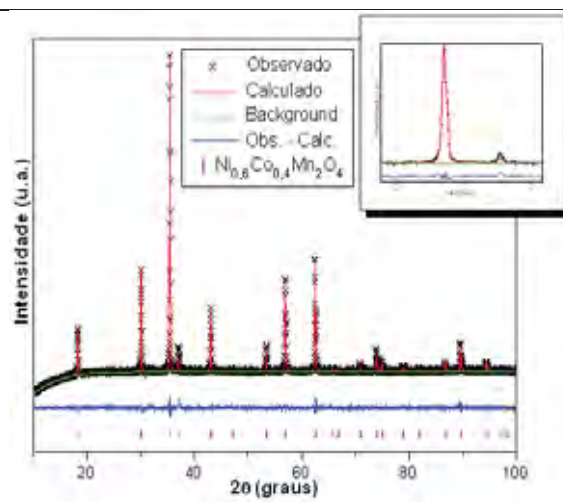
Figura 30: Difratoformas padrão de raios X e refinamento Rietveld para as amostras (a) NiMn_2O_4 , (b) $\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_2\text{O}_4$, (c) $\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Mn}_2\text{O}_4$, (d) $\text{Ni}_{0,4}\text{Cu}_{0,6}\text{Mn}_2\text{O}_4$, (e) $\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8}\text{Mn}_2\text{O}_4$ e (f) CuMn_2O_4 .



(a)



(b)



(c)

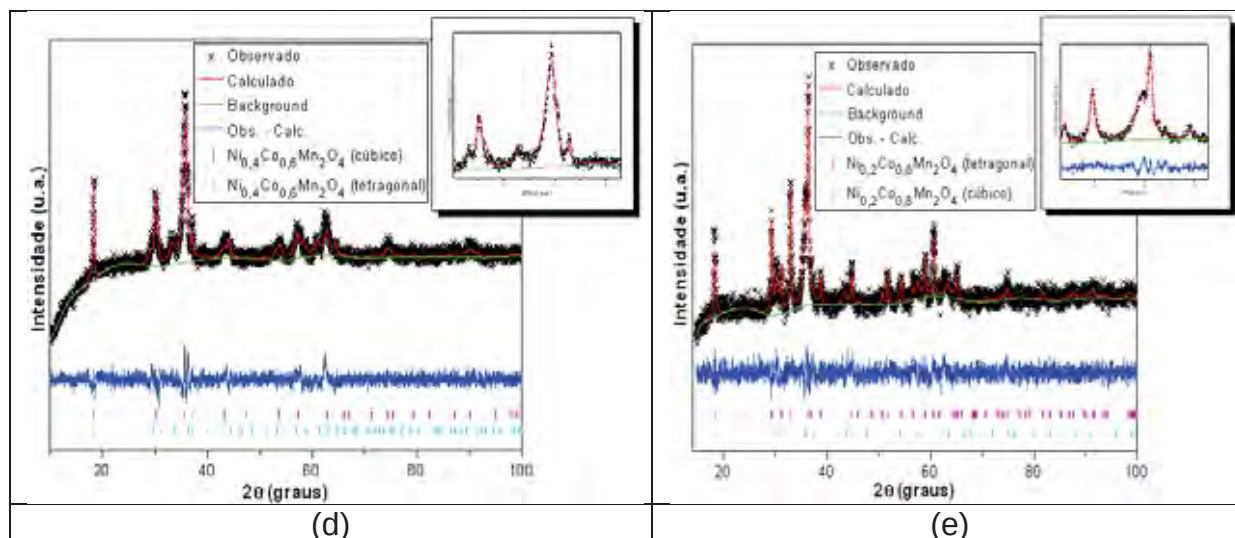


Figura 31: Difrátogramas padrão de raios X e refinamento Rietveld para as amostras (a) CoMn_2O_4 , (b) $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_2\text{O}_4$, (c) $\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{Mn}_2\text{O}_4$, (d) $\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Mn}_2\text{O}_4$ e (e) $\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Mn}_2\text{O}_4$.

Com o refinamento foi possível verificar que a amostra de CoMn_2O_4 também apresenta fase secundária, a qual foi determinada como pertencente ao composto Co_2MnO_4 .

Os resultados de χ^2 e RF^2 , referentes a confiabilidade do refinamento, e os parâmetros estruturais para as amostras refinadas são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Resultados do refinamento Rietveld ($\pm 0,02$) para as amostras $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, com $x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ e $1,0$.

Amostra	χ^2	RF^2	a (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)	Sistema	Frac. Massa (%)
NiMn_2O_4	1,38	4,97	8,39		590,80	cúbico	100,00
$\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_2\text{O}_4$	1,50	4,23	8,38		588,89	cúbico	100,00
$\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Mn}_2\text{O}_4$	1,48	4,79	8,37		586,42	cúbico	100,00
$\text{Ni}_{0,4}\text{Cu}_{0,6}\text{Mn}_2\text{O}_4$	2,12	9,75	8,32		575,44	cúbico	100,00
$\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8}\text{Mn}_2\text{O}_4$	1,90	13,74	8,30		572,62	cúbico	88,96
Mn_3O_4			5,84	9,39	320,32	tetrag.	11,04
CuMn_2O_4	1,93	13,97	8,32		576,69	cúbico	81,19
Mn_3O_4			5,80	9,37	315,66	tetrag.	18,81
CoMn_2O_4	1,07	7,22	5,72	9,28	303,99	tetrag.	74,08
Co_2MnO_4			8,29		569,62	cúbico	25,92
$\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_2\text{O}_4$	1,41	5,88	8,40		592,03	cúbico	100,00
$\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{Mn}_2\text{O}_4$	1,35	5,76	8,40		593,45	cúbico	100,00
$\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Mn}_2\text{O}_4$	1,70	11,77	8,37		586,66	cúbico	76,51
			5,76	9,02	299,82	tetrag.	23,49
$\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Mn}_2\text{O}_4$	1,28	12,14	8,31		572,87	cúbico	69,86
			5,74	9,30	305,97	tetrag.	30,14
$\text{NiMn}_2\text{O}_4^{\text{a}}$			8,400		592,70	cúbico	
$\text{NiMn}_2\text{O}_4^{\text{b}}$			8,38			cúbico	
$\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_2\text{O}_4^{\text{b}}$			8,37			cúbico	
$\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Mn}_2\text{O}_4^{\text{b}}$			8,36			cúbico	
$\text{Ni}_{0,4}\text{Cu}_{0,6}\text{Mn}_2\text{O}_4^{\text{b}}$			8,32			cúbico	
$\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8}\text{Mn}_2\text{O}_4^{\text{b}}$			8,27			cúbico	
$\text{CuMn}_2\text{O}_4^{\text{c}}$			8,310		573,86	cúbico	
$\text{CuMn}_2\text{O}_4^{\text{b}}$			8,24			cúbico	
$\text{CoMn}_2\text{O}_4^{\text{d}}$			5,784	9,091	304,14	tetrag.	

^aJCPDS 71-0852.

^b(JADHAV e PURI, 2010).

^cJCPDS 84-0543.

^dJCPDS 77-0471.

De modo geral, os valores de χ^2 e RF^2 obtidos nos refinamentos realizados encontram-se entre os valores ideais descrito na literatura, que devem ser valores de χ^2 inferior a 1,7 e maior que 1 e RF^2 menor que 5% (ARAÚJO et al., 2007). Para os refinamentos das manganitas de $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ com substituições acima de 60% os valores de χ^2 e RF^2 divergem um pouco dos valores desejados. Isto pode ser atribuído a linha de base desses materiais que apresentam-se muito ruidosas e que ocorre devido ao fenômeno de fluorescência de raios X, isto é, quando o composto em análise apresenta em sua composição elementos que possuem bordas de absorção próximas as energias da fonte de raios X utilizada, como é o caso dos elementos Cu e Co, que apresentam bordas de absorção próximas as energias da fonte de raios X do Cu, que foi a utilizada nas análises. A presença de possíveis fases secundárias não identificadas também pode ser outro fator para essa divergência nos resultados.

Os resultados dos refinamentos para os parâmetros estruturais estão próximos aos descritos na literatura (JADHAV e PURI, 2010). Para as amostras de $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ e $1,0$) verifica-se que o aumento do conteúdo de íons cobre leva a diminuição dos parâmetros de rede. Isto se deve ao menor raio iônico de Cu^{2+} (0,70 Å) comparado àquele de Ni^{2+} (0,78 Å). Uma substituição parcial de Ni^{2+} por Cu^{2+} resulta na redução dos parâmetros de rede.

Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) também foram realizadas para as amostras para a análise de suas microestruturas, Figura 32 e 33. Por estas análises foi possível observar que as amostras apresentam ângulos mais retos resultando em amostras com formas multifacetadas, além de uma distribuição homogênea.

Para as manganitas de $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, com $x = 0,0; 0,2; 0,4$ e $0,6$, através das imagens foi possível observar tendência da diminuição do tamanho de partículas com o aumento do conteúdo de íons Cu^{2+} , com valores de tamanho de partícula de 2,89 μm ; 1,43 μm ; 929 nm e 888 nm, respectivamente. Para as amostras de $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, com $x = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ e $1,0$, os tamanhos de partículas apresentaram-se semelhantes com valores de 413 nm; 400 nm; 464 nm; 444 μm e 680 nm.

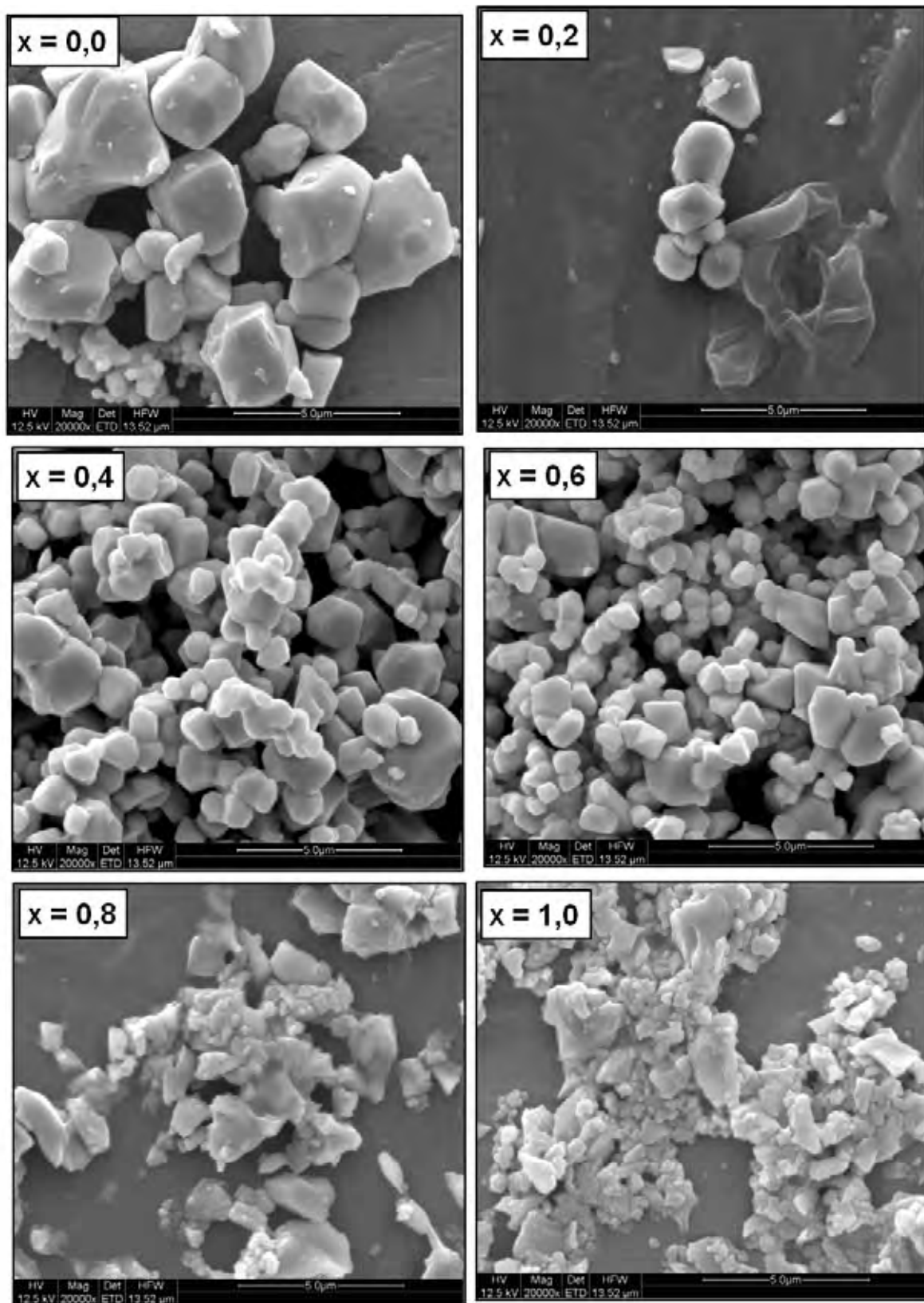


Figura 32: Imagens de MEV para $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$).

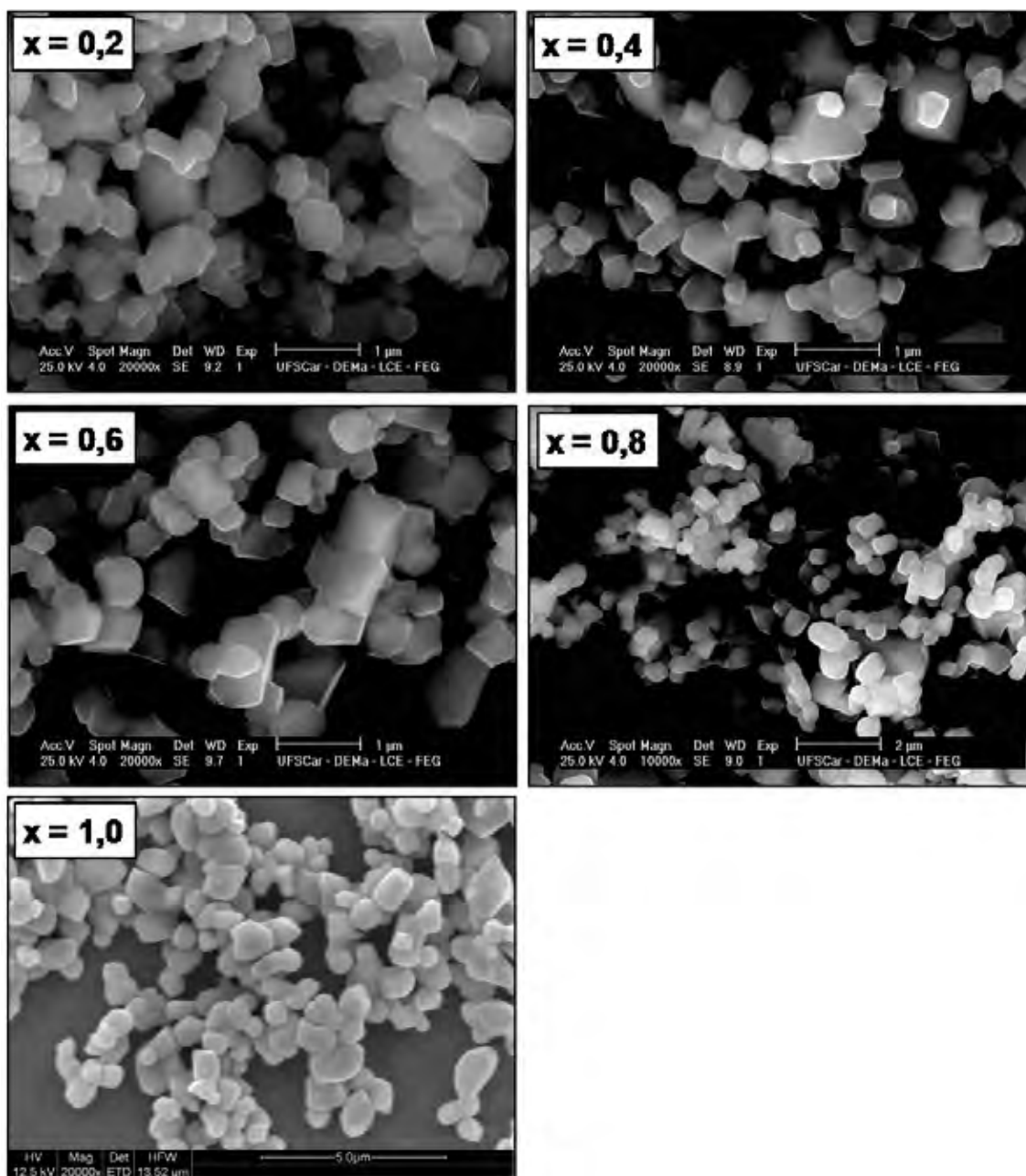


Figura 33: Imagens de MEV para $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$).

4.2 Análises Químicas Quantitativas por Via Úmida para Determinação da Estequiometria das Manganitas de NiMn_2O_4 , CuMn_2O_4 e CoMn_2O_4

Para a determinação da estequiometria exata das manganitas NiMn_2O_4 , CuMn_2O_4 e CoMn_2O_4 calcinadas a 1000°C por 6 horas em atmosfera de ar foram realizadas análises químicas quantitativas por via úmida. A escolha por estes tipos de análises deve-se à simplicidade, baixo custo e confiabilidade de resultados que estas oferecem (VOGEL, KUCHARKOWSKI e KRABBES, 1997).

Para a determinação estequiométrica dos metais Ni, Cu, Co e Mn foi utilizado a complexometria, descrita na seção Materiais e Métodos. Entretanto, embora seja um método simples e amplamente utilizado para a determinação da concentração de metais, este não faz grande distinção entre as espécies metálicas existentes no meio analisado, desta forma, para a quantificação individual de cada espécie outros métodos devem ser utilizados conjuntamente com a complexometria, como técnicas de separação de íons metálicos.

Em um primeiro momento a complexometria foi utilizada para a determinação conjunta dos íons Ni+Mn, Cu+Mn e Co+Mn. Como segunda etapa foi determinada, também por complexometria, a concentração individual de um dos dois íons que compunham os materiais, ou seja, Mn para NiMn_2O_4 ; Cu para CuMn_2O_4 e Mn para CoMn_2O_4 , e excluído a interferência no meio reacional do segundo metal. Para isto, subsídios foram utilizados, como, o método de separação e métodos de complexação de uma espécie metálica por um outro composto.

Uma vez determinado a concentração total das espécies metálicas (Me + Mn, onde Me = Ni, Cu ou Co) e a concentração de um dos dois íons existentes em cada composto, por diferença foi possível determinar a concentração da segunda espécie metálica que compõem essas manganitas.

Finalmente, para a quantificação do Mn_{oxi} , Mn^{3+} e Mn^{4+} , existentes nessas manganitas, foi utilizado um procedimento baseado no conceito de oxidação-redução conjuntamente com a análise iodométrica.

4.2.1 Determinação da concentração total dos íons que compõem as manganitas NiMn_2O_4 , CuMn_2O_4 e CoMn_2O_4 (Ni+Mn, Cu+Mn e Co+Mn)

Para a determinação da concentração total dos íons que compõem as manganitas NiMn_2O_4 , CuMn_2O_4 e CoMn_2O_4 , ou seja, Ni+Mn, Cu+Mn e Co+Mn, foi empregada a complexometria. Como mencionado, este é um método bastante simples e amplamente utilizado para quantificação de espécies metálicas.

De acordo com a literatura, a titulação dos íons Ni^{2+} , Cu^{2+} e Co^{2+} com solução de EDTA deve ocorrer em meio amoniacal, faixa de pH 9-11, utilizando-se o indicador murexida para visualização do ponto final da titulação. Entretanto, nestas condições as espécies de Mn existentes nas amostras analisadas é também titulada pelo EDTA. Desta forma, na titulação complexométrica das amostras em análise, o

volume da solução de EDTA consumido é referente à soma das concentrações dos metais Ni+Mn, Cu+Mn e Co+Mn. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Resultados das titulações complexométricas para determinação das concentrações dos cátions metálicos existentes nas amostras de NiMn_2O_4 , CuMn_2O_4 e CoMn_2O_4 .

Espécies em análise	$V_{\text{Na}_2\text{EDTA } 0,02\text{M}} (\pm 0,05) \text{ mL}$		
	Ni+Mn	Cu+Mn	Co+Mn
1ª titulação	6,40	6,10	6,30
2ª titulação	6,40	6,20	6,20
3ª titulação	6,40	6,10	6,30
Média	6,40	6,13	6,27

O EDTA forma complexos estáveis com a maioria dos metais na proporção de 1:1 (metal:EDTA). Através dos valores do volume de solução de $\text{Na}_2\text{EDTA } 0,02 \text{ M}$ consumido nas titulações foi possível determinar o número de mol (n) das espécies tituladas, estes resultados são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Determinação do número de mol (n) das espécies tituladas.

Amostra	$n \text{ (mol/100 mg de amostra)}$		(exp. - teor.) (%)
	Experimental	Teórico	
NiMn_2O_4	$1,28 \times 10^{-3}$	$1,29 \times 10^{-3}$	-0,8
CuMn_2O_4	$1,23 \times 10^{-3}$	$1,26 \times 10^{-3}$	-2,4
CoMn_2O_4	$1,25 \times 10^{-3}$	$1,29 \times 10^{-3}$	-3,1

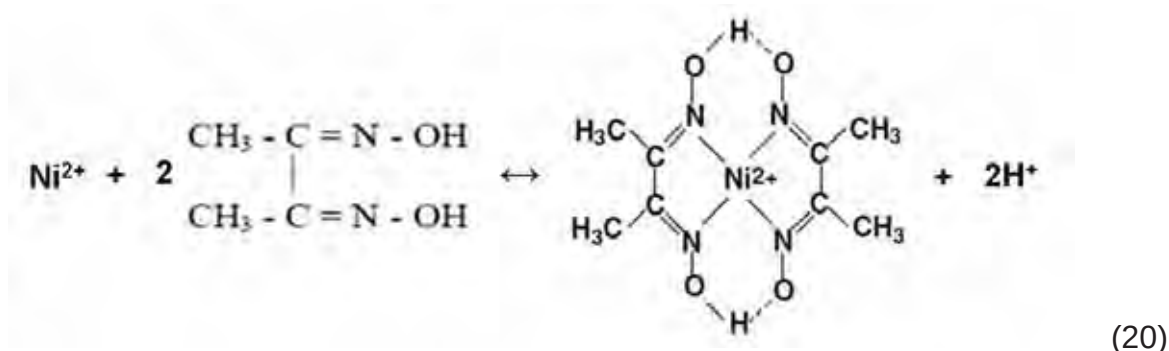
Os resultados das titulações complexométricas encontram-se muito próximos aos valores teóricos, demonstrando ser esta técnica de fácil execução, baixo custo, baixo gasto de reagentes e de grande precisão e exatidão.

4.2.2 Quantificação dos íons que compõem a manganita NiMn_2O_4

Após determinada a concentração total dos íons metálicos que compõem a manganita NiMn_2O_4 (Ni+Mn) era necessário quantificar individualmente a concentração de pelo menos uma das espécies metálicas existentes, ou Ni ou Mn, para então, por diferença, determinar a concentração do segundo íon metálico. Para estes estudos, optou-se por eliminar a interferência dos íons Ni existentes no meio reacional.

Para a determinação da concentração dos íons de manganês existentes na amostra de NiMn_2O_4 foi utilizado a complexometria, entretanto, devido a presença de íons Ni essa não pode ser realizada diretamente.

Primeiramente, eliminou-se a interferência dos íons Ni existentes no meio reacional utilizando solução alcoólica de dimetilglioxima (DMG), a qual em meio amoniacal complexa-se com íons Ni^{2+} levando a formação de um precipitado vermelho de $\text{Ni}[\text{C}_4\text{H}_6(\text{NOH})(\text{NO})]_2$ (equação 20).



Através de filtragem o precipitado Ni-DMG formado é eliminado do meio reacional e o filtrado passa a conter apenas íons Mn^{2+} , o qual pôde ser quantificado através de titulação complexométrica.

Os resultados obtidos para a titulação descrita acima são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Resultados das titulações complexométricas para determinação da concentração de manganês na amostra de NiMn_2O_4 .

	$V_{\text{Na}_2\text{EDTA } 0,02\text{M}} (\pm 0,05) \text{ mL}$
1ª titulação	4,30
2ª titulação	4,30
3ª titulação	4,30
Média	4,30

O EDTA forma complexo estável com as espécies de Mn^{2+} existentes na solução na proporção de 1:1 (metal:EDTA). Desta forma, através do volume de Na_2EDTA 0,02 M consumido na titulação foi possível determinar a concentração de manganês existente na amostra.

Desta forma, com a determinação da concentração total dos íons que compõem a manganita de NiMn_2O_4 (Ni+Mn) e da concentração dos íons de Mn, por diferença foi possível também determinar a concentração dos íons de Ni. Os resultados são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Determinação do número de mol (n) e da massa das espécies tituladas.

	n (mol/100 mg)			m (g)		
	(Ni+Mn)	Ni	Mn	(Ni+Mn)	Ni	Mn
Experimental	$1,28 \times 10^{-3}$	$4,20 \times 10^{-4}$	$8,60 \times 10^{-4}$	0,7190	0,2465	0,4725
Teórico	$1,29 \times 10^{-3}$	$4,30 \times 10^{-4}$	$8,60 \times 10^{-4}$	0,7249	0,2524	0,4725
(exp. - teor.) (%)	-0,8	-2,3	-			

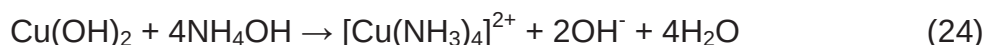
4.2.3 Quantificação dos íons que compõem a manganita CuMn_2O_4

Para a análise da manganita de CuMn_2O_4 optou-se por eliminar a interferência dos íons de manganês presentes no meio reacional e os íons de cobre foram determinados por complexometria.

Ao meio reacional, para eliminar a interferência dos íons de Mn, foi adicionado excesso de NH_4OH (hidróxido de amônio) concentrado. Quando NH_4OH reage com íons de Mn^{2+} , faz com que este seja oxidado a Mn^{4+} formando o composto $\text{Mn}(\text{OH})_2$, que por sua vez, ao reagir com o oxigênio precipita, na forma de um precipitado marrom de H_2MnO_3 (ácido manganoso) (equações 21 e 22).



O hidróxido de amônio também reage com os íons de Cu^{2+} levando a formação do complexo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ de coloração azul (equações 23 e 24), entretanto, este complexo é solúvel no meio reacional e desta forma as espécies de cobre podem ser separadas das espécies de manganês por filtração.



Com a filtração o precipitado formado de H_2MnO_3 é eliminado do meio reacional e o filtrado passa a conter apenas os íons de Cu^{2+} , complexados na forma de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, o qual foi quantificado através de titulação complexométrica.

Os resultados obtidos para a titulação descrita acima são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12: Resultados das titulações complexométricas para determinação da concentração de cobre na amostra de CuMn_2O_4 .

	$V_{\text{Na}_2\text{EDTA } 0,02\text{M}} (\pm 0,05) \text{ mL}$
1ª titulação	1,90
2ª titulação	1,95
3ª titulação	1,95
Média	1,93

O EDTA forma complexo estável com as espécies de Cu^{2+} existentes na solução na proporção de 1:1 (metal:EDTA). Desta forma, através do volume de Na_2EDTA 0,02 M consumido na titulação foi possível determinar a concentração de cobre existente na amostra.

Com a determinação da concentração total dos íons metálicos que compõem essa manganita ($\text{Cu}+\text{Mn}$) e da concentração dos íons de Cu, por diferença foi também possível determinar a concentração dos íons de Mn. Os resultados são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Determinação do número de mol (n) e da massa das espécies tituladas.

	$n \text{ (mol/100 mg)}$			$m \text{ (g)}$		
	(Cu+Mn)	Cu	Mn	(Cu+Mn)	Cu	Mn
Experimental	$1,23 \times 10^{-3}$	$3,86 \times 10^{-4}$	$8,44 \times 10^{-4}$	0,7090	0,2453	0,4637
Teórico	$1,26 \times 10^{-3}$	$4,21 \times 10^{-4}$	$8,42 \times 10^{-4}$	0,7303	0,2677	0,4628
(exp. - teor.) (%)	-2,4	-8,3	+0,2			

4.2.4 Quantificação dos íons que compõem a manganita CoMn_2O_4

Para a quantificação dos íons que compõem a manganita de CoMn_2O_4 , primeiramente, optou-se por eliminar a interferência dos íons de cobalto presentes no meio reacional e, desta forma, determinou-se a concentração dos íons de manganês por complexometria.

Nestas análises, para que os íons de cobalto não interferissem na reação foi adicionado ao meio reacional excesso do reagente NaCN (cianeto de sódio). Os íons de CN^- reagem com íons de Co^{2+} levando a formação de um complexo muito estável de $[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$ (equação 25), mas não reagem com íons de Mn^{2+} , sendo assim, através do mascaramento dos íons de Co^{2+} por CN^- , pode-se eliminar a interferência do cobalto no meio reacional e prosseguir-se normalmente com a titulação complexométrica para a determinação dos íons de manganês.



Os resultados para estas titulações são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14: Resultados das titulações complexométricas para determinação da concentração de manganês na amostra de CoMn_2O_4 .

	$V_{\text{Na}_2\text{EDTA } 0,02\text{M}} (\pm 0,05) \text{ mL}$
1ª titulação	4,30
2ª titulação	4,30
3ª titulação	4,20
Média	4,27

O EDTA forma complexo estável com as espécies de Mn^{2+} existentes na solução na proporção de 1:1 (metal:EDTA). Desta forma, através do volume de Na_2EDTA 0,02 M consumido na titulação foi possível determinar a concentração de manganês existente na amostra.

Com a determinação da concentração total dos íons metálicos que compõem essa manganita (Co+Mn) e da concentração dos íons de Mn, por diferença foi também possível determinar a concentração dos íons de Co. Os resultados são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15: Determinação do número de mol (n) e da massa das espécies tituladas.

	$n \text{ (mol/100 mg)}$			$m \text{ (g)}$		
	(Co+Mn)	Co	Mn	(Co+Mn)	Co	Mn
Experimental	$1,25 \times 10^{-3}$	$3,96 \times 10^{-4}$	$8,54 \times 10^{-4}$	0,7026	0,2334	0,4692
Teórico	$1,29 \times 10^{-3}$	$4,29 \times 10^{-4}$	$8,59 \times 10^{-4}$	0,7251	0,2531	0,4720
(exp. - teor.) (%)	-3,1	-7,7	-0,6			

O agente mascarante CN^- também pode ser utilizado para mascarar íons de Cu, Ni, Cd, Zn, Hg(II), Ag e metais do grupo da platina, mas não metais do grupo dos alcalino-terrosos, o Mg, Pb e Mn. Assim sendo, as reações anteriores para quantificação dos metais nas manganitas de NiMn_2O_4 e CuMn_2O_4 poderiam utilizar este procedimento para mascarar os íons de Ni e Cu e desta forma quantificar os íons de Mn. Entretanto, os íons CN^- em meio ácido levam a formação de HCN, um composto extremamente tóxico, por esta razão optou-se por utilizar procedimentos mais seguros para a determinação desses outros íons.

4.2.5 Determinação da estequiometria para as manganitas $\text{Me}_x\text{Mn}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ (Me = Ni, Cu ou Co)

Através dos procedimentos e resultados das análises químicas quantitativas por via úmida descritos acima foi possível determinar a estequiometria para as manganitas de NiMn_2O_4 , CuMn_2O_4 e CoMn_2O_4 . A Tabela 16 apresenta os valores dos coeficientes estequiométricos determinados por meio de cálculos estequiométricos resultantes das análises químicas quantitativas.

Tabela 16: Coeficientes estequiométricos para as manganitas $\text{Me}_x\text{Mn}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ (Me = Ni, Cu ou Co) determinados por métodos volumétricos de análises químicas.

Amostra	Me*	Mn	Fórmula
$\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_4$	0,977	2,000	$\text{Ni}_{0,977}\text{Mn}_{2,000}\text{O}_{4\pm\delta}$
$\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{O}_4$	0,916	2,004	$\text{Cu}_{0,916}\text{Mn}_{2,004}\text{O}_{4\pm\delta}$
$\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_4$	0,922	1,988	$\text{Co}_{0,922}\text{Mn}_{1,988}\text{O}_{4\pm\delta}$

*Me = Ni, Cu ou Co.

4.2.6 Determinação das espécies oxidadas para as manganitas de NiMn_2O_4 , CuMn_2O_4 e CoMn_2O_4

Para a determinação da concentração das espécies oxidadas existentes nas manganitas sintetizadas baseou-se no procedimento descrito por Krogh Andersen e colaboradores (KROGH ANDERSEN et al., 1994). Neste trabalho, os autores descrevem um método que permite obter as quantidades relativas de manganês nos estados de oxidação +III e +IV (o qual foi denominado por Mn_{oxi}) na amostra de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$, através de reações de oxidação-redução, como a titulação iodométrica.

A primeira etapa consistiu na abertura da amostra e consequente redução das espécies de Mn^{3+} e Mn^{4+} a Mn^{2+} quando a essa foi adicionado HCl concentrado. Todo este procedimento se processou em um balão de vidro de fundo redondo do sistema de vidrarias. A segunda etapa é referente a formação de gás Cl_2 , da reação de oxidação-redução entre as espécies Mn^{3+} , Mn^{4+} e Cl^- (advindo do HCl). Esse gás era então arrastado juntamente com uma fraca corrente de gás N_2 até um erlenmeyer acoplado ao sistema de vidrarias e que continha solução de KI. O gás Cl_2 reagia com as espécies I^- , da solução de KI, levando a formação das espécies I_3^- (que pode ser considerado equivalente a I_2). Como etapa final, I_3^- formado foi titulado com solução padrão de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, possibilitando assim a determinação do número de

mol de Mn_{oxi} . As equações envolvidas neste processo são apresentadas na Figura 34.

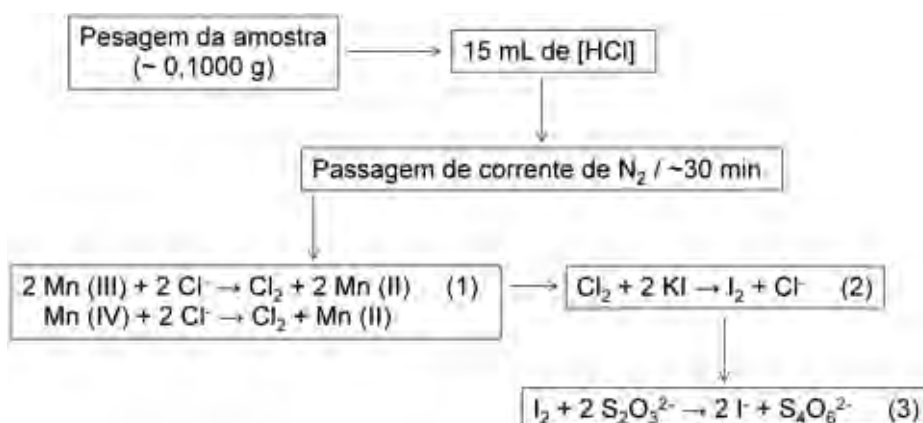
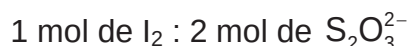


Figura 34: Reações envolvidas no processo de determinação do Mn_{oxi} nas amostra de manganitas pelo método iodométrico descrito por (KROGH ANDERSEN et al., 1994).

De acordo com as reações do processo

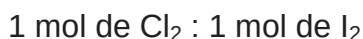
(3)



Tendo-se o volume de tiosulfato consumido na reação e sua molaridade pode-se determinar o número de mols de tiosulfato que regiram com a espécie I_2 formada da reação entre Mn^{3+} , Mn^{4+} e Cl^- . Com a relação apresentada acima, sabe-se que o número de mols de tiosulfato que reagiram é o dobro do número de mols

de iodo, portanto, $n_{\text{I}_2} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2}$.

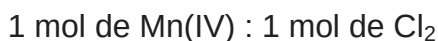
(2)



Portanto, $n_{\text{I}_2} = n_{\text{Cl}_2}$

E com isto tem-se que

(1)



Podendo-se então determinar o número de mols de manganês

$$n_{\text{Mn(III)}} = 2x n_{\text{Cl}_2} \quad (26)$$

$$n_{\text{Mn(IV)}} = n_{\text{Cl}_2}$$

No trabalho apresentado pelo autor este faz alusão às espécies oxidadas como sendo apenas Mn^{3+} e Mn^{4+} , entretanto, os demais íons metálicos que compõem as amostras também podem apresentar estados de oxidação variáveis. No artigo o autor também não descarta a possibilidade de existência do Mn no estado de oxidação 2+, entretanto, nos cálculos esse considera apenas as espécies de Mn^{3+} e Mn^{4+} .

De acordo com a literatura, as manganitas NiMn_2O_4 , CuMn_2O_4 e CoMn_2O_4 podem apresentar em sua composição os íons em diferentes estados de oxidação, como Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Ni^{2+} , Ni^{3+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} . Dessa forma não é possível distinguir a que espécie se deve a transferência de elétrons para a formação de gás Cl_2 , que é a espécie responsável pela quantificação da concentração das espécies oxidadas.

Devido ao grande número de aproximações nos cálculos realizadas por Krogh Andersen et al., neste trabalho são apresentados apenas os resultados para a concentração total das espécies oxidadas (Me_{oxi} , onde Me representa todas as espécies metálicas com estados de oxidação variáveis que compõem cada composto). Nas Tabelas 17 e 18 são apresentados os resultados obtidos para o procedimento anteriormente discutido para determinação da concentração de Me_{oxi} nas amostras de NiMn_2O_4 , CuMn_2O_4 e CoMn_2O_4 .

Tabela 17: Resultados das titulações iodométricas para determinação do Me_{oxi} nas amostras de NiMn_2O_4 , CuMn_2O_4 e CoMn_2O_4 .

	$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, 0,10\text{M}} (\pm 0,05) \text{ mL}$		
	NiMn_2O_4	CuMn_2O_4	CoMn_2O_4
1ª titulação	8,40	7,30	8,80
2ª titulação	8,50	7,25	8,70
3ª titulação	8,40	7,50	8,55
Média	8,43	7,35	8,68

De acordo com os dados obtidos experimentalmente e considerando-se as expressões acima foi possível determinar o número de mol de Me_{oxi} (número de mol de Cl_2 formado). Os resultados são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18: Determinação do número de mol (n) para Me_{oxi} nas manganitas de NiMn_2O_4 , CuMn_2O_4 e CoMn_2O_4 .

Amostra	n (mol/100mg)
NiMn_2O_4	$4,10 \times 10^{-4}$
CuMn_2O_4	$3,58 \times 10^{-4}$
CoMn_2O_4	$4,23 \times 10^{-4}$

Acredita-se que todo o gás Cl_2 formado tenha reagido com I^- . Também não foi constatado vazamento de gás pelo sistema de vidrarias, entretanto, deve-se sempre considerar que existem os erros experimentais.

As reações descritas acima ocorreram em um sistema todo de vidro, o qual foi projetado por nosso grupo de pesquisa, Figura 35.

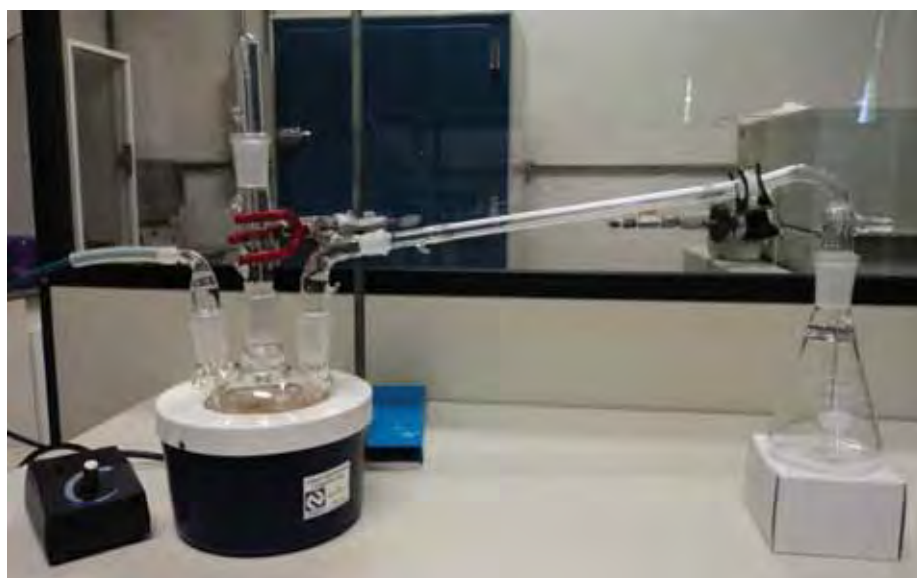
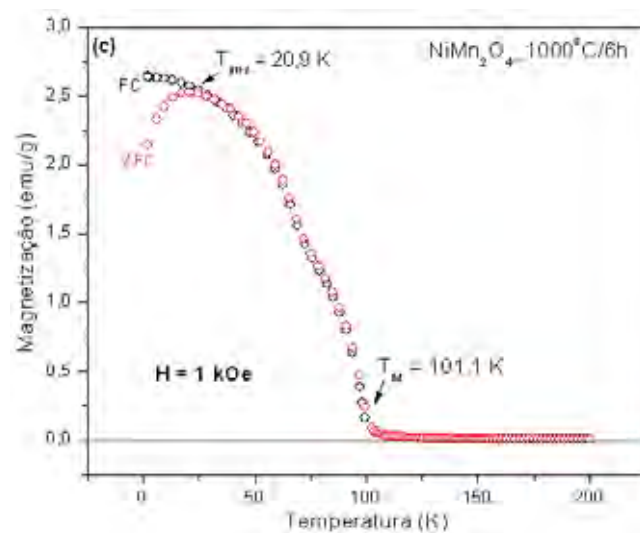
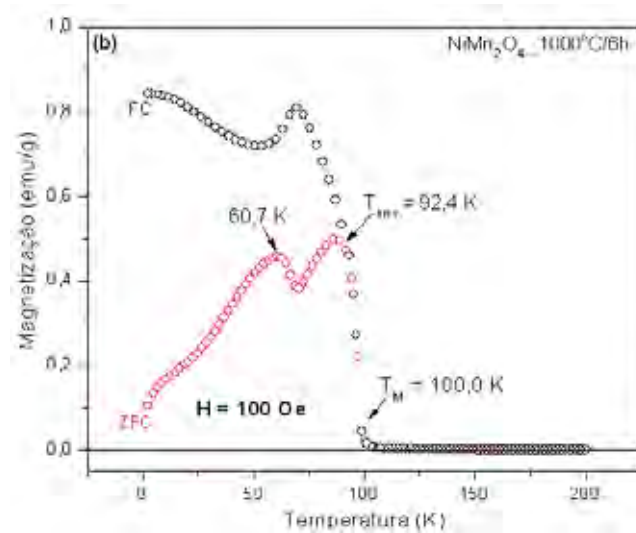
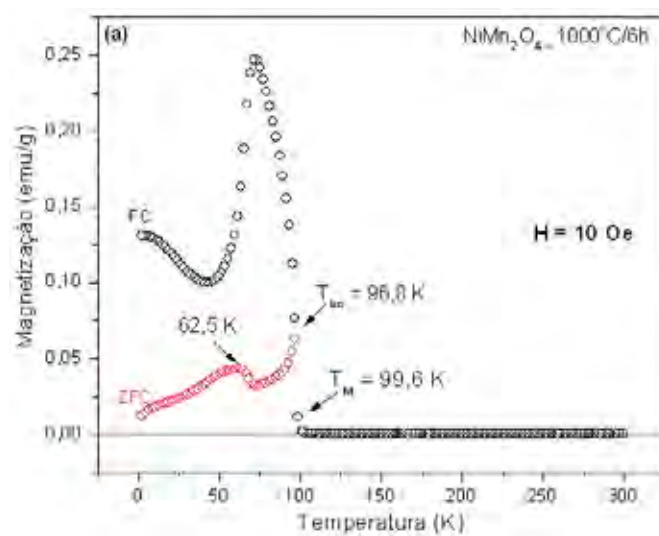


Figura 35: Sistema de vidraria desenvolvido por nosso grupo de pesquisa para determinação das espécies oxidadas.

4.3 Caracterização Magnética

Estudos do comportamento magnético para as manganitas NiMn_2O_4 , CuMn_2O_4 , CoMn_2O_4 , $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 0,2; 0,4; 0,6$ e $0,8$) foram realizados. Estes materiais foram submetidos a medidas de magnetização por temperatura (MxT) para campos magnéticos aplicados de 10 Oe, 100 Oe, 1kOe e 10 kOe na faixa de temperatura de 2k a 300K. Alguns dos resultados obtidos para essas medidas podem ser verificados nas figuras que se seguem.



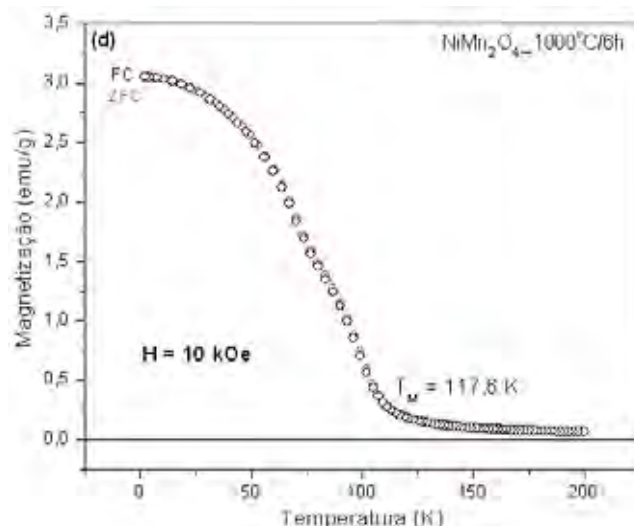


Figura 36: Curvas MxT para a amostra de NiMn_2O_4 em campos de (a) 10 Oe, (b) 100 Oe; c) 1 kOe e d) 10 kOe.

Observando-se as curvas MxT para NiMn_2O_4 na Figura 36 (a), (b), (c) e (d) verifica-se que a magnetização é proporcional ao campo aplicado e que a resposta é irreversível no ciclo ZFC-FC para campos abaixo de 1kOe. Esta irreversibilidade é característica dos materiais cerâmicos ferrimagnéticos (LISBOA-FILHO et al., 2005) e evidencia a coexistência de sub-redes ferromagnéticas (FM) e antiferromagnéticas (AF) presentes no material.

Para a Figura 36b, observa-se que a curva ZFC apresenta uma transição antiferromagnética em temperatura próxima de 60 K e uma transição ferromagnética a temperatura próxima de 90 K, o que caracteriza uma resposta típica de materiais ferrimagnéticos. Durante o procedimento FC, próximo a 100 K observa-se uma transição caracterizada como transição magnética (T_M). Uma segunda temperatura característica é evidenciada pelo comportamento de irreversibilidade ($T_{\text{irrev.}}$) entre os processos ZFC e FC, que ocorre próximo à temperatura de 92 K.

Verifica-se que para campos magnéticos maiores a temperatura de irreversibilidade do material diminui. Para um campo magnético aplicado de 1 kOe a temperatura de irreversibilidade ocorre em 20,9K e para um campo de 10 kOe não observa-se mais irreversibilidade no material, considerando que para este campo os momentos magnéticos já estão alinhados ao campo aplicado.

Para a manganita CuMn_2O_4 através da curva ZFC da Figura 37a também é possível observar que esse material apresenta característica ferrimagnética, com uma transição antiferromagnética a temperatura de 28,6 K e uma transição ferromagnética a temperatura de ~50 K. Durante o procedimento FC, à temperatura

próxima de 82 K observa-se uma transição magnética (T_M). Uma segunda temperatura característica é evidenciada pelo comportamento de irreversibilidade entre os processos ZFC e FC e que ocorre próximo à temperatura de 63 K.

Para um campo magnético aplicado de 1 kOe, Figura 37b, verifica-se que a irreversibilidade magnética do material apresenta-se na temperatura de ~47 K e para um campo magnético aplicado de 10 kOe, Figura 37c, $T_{irrev.}$ é ainda menor, próxima de 26 K.

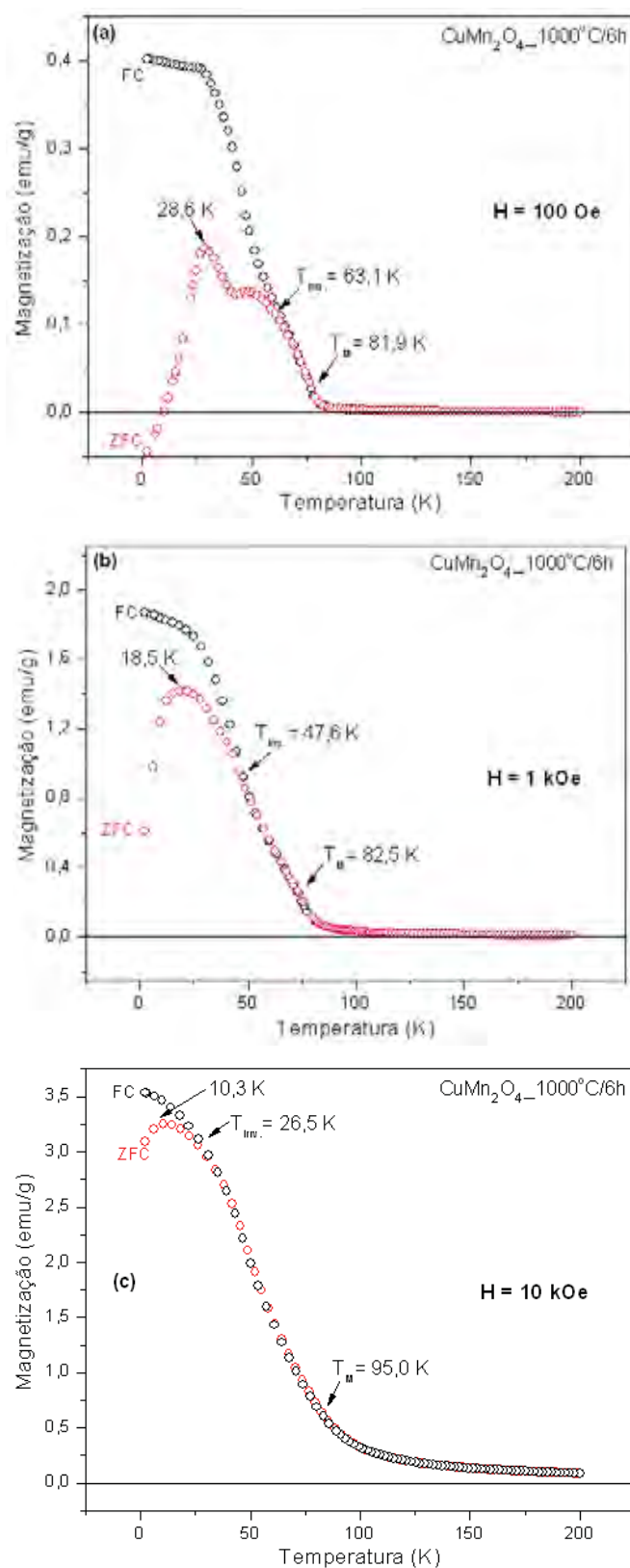
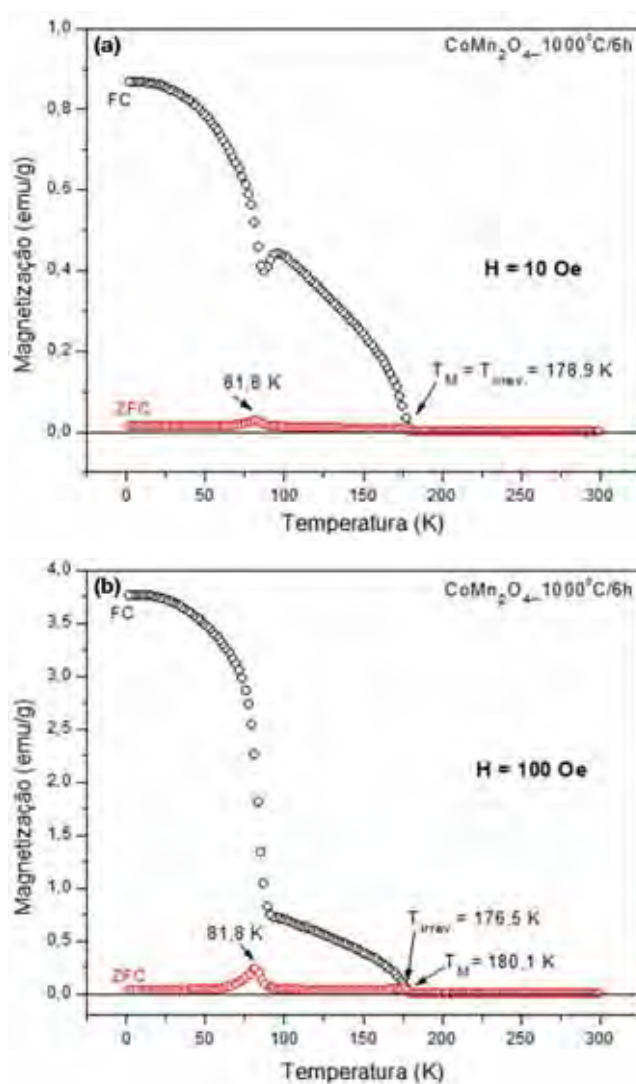


Figura 37: Curvas MxT para a amostra de CuMn_2O_4 em campos de (a) 100 Oe, (b) 1 kOe e c) 10 kOe.

Através das análises das curvas magnéticas MxT para a manganita CoMn_2O_4 , Figura 38 (a), (b), (c) e (d), verifica-se que as curvas ZFC apresentam

uma transição magnética próximo a 80 K referente a uma transição antiferromagnética. Observa-se também que esta transição antiferromagnética apresenta evidente aumento em função do campo magnético aplicado. Durante o procedimento FC, à temperatura próxima de 180 K observa-se uma transição magnética (T_M).



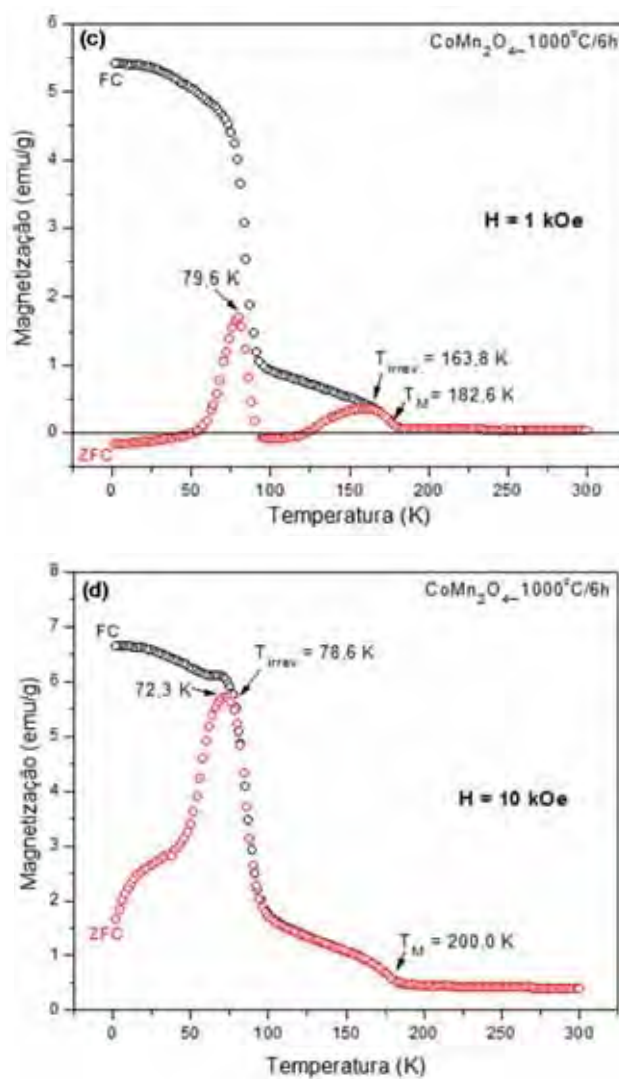


Figura 38: Curvas MxT para a amostra de CoMn_2O_4 em campos de (a) 10 Oe, (b) 100 Oe, c) 1 kOe e d) 10 kOe.

As Figuras 39, 40 e 41 apresentam as curvas MxT para as manganitas de $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$.

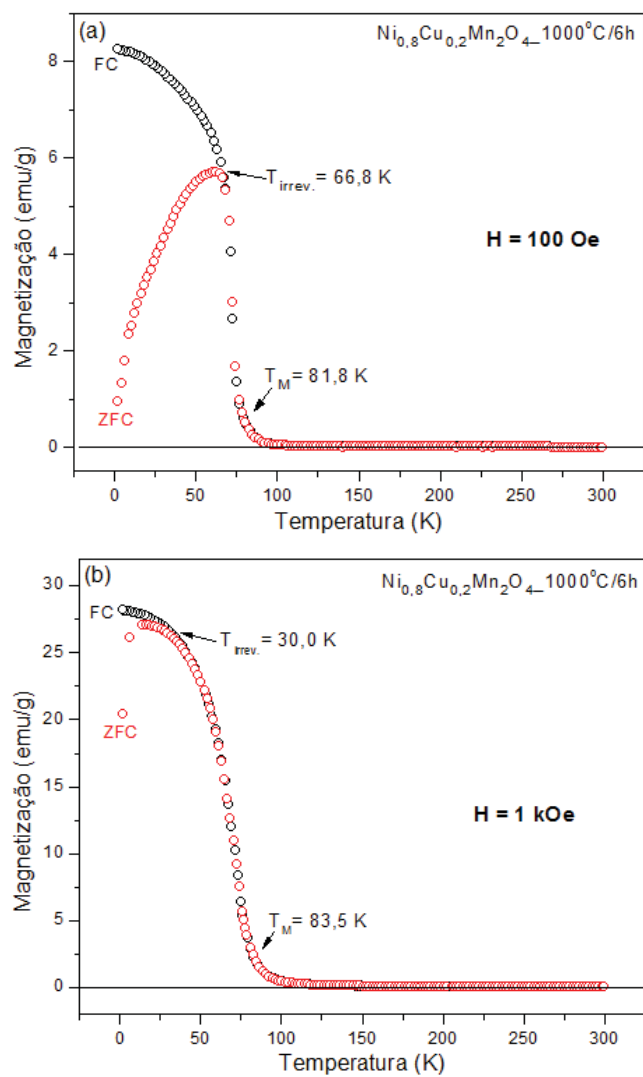


Figura 39: Curvas MxT para a amostra de $\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ em campos de (a) 100 Oe e (b) 1 kOe.

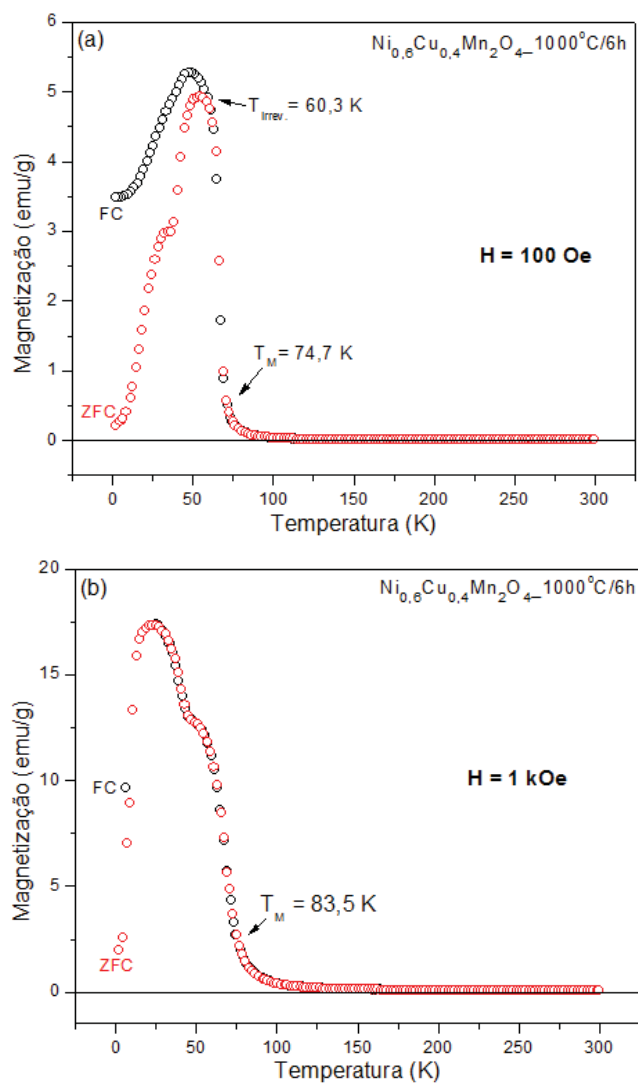


Figura 40: Curvas $M \times T$ para a amostra de $\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Mn}_2\text{O}_4$ em campos de (a) 100 Oe e (b) 1 kOe.

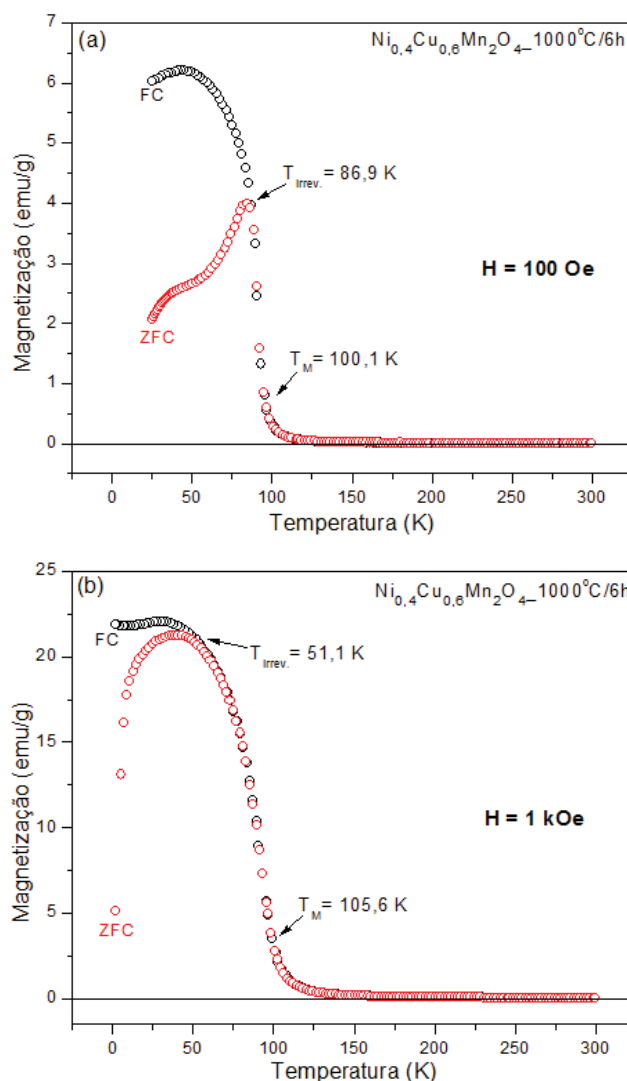


Figura 41: Curvas MxT para a amostra de $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{Mn}_2\text{O}_4$ em campos de (a) 100 Oe e (b) 1 kOe.

Analisando-se as Figuras 39, 40 e 41 através das curvas ZFC observa-se que as manganitas de $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 0,2; 0,4$ e $0,6$) apresentam comportamento antiferromagnético.

Para as curvas MxT das Figuras 39b e 41b observa-se que para o campo magnético aplicado de 1kOe a irreversibilidade magnética é muito pequena e ocorrem a $T_{\text{irrev.}}$ de $\sim 30 \text{ K}$ e $\sim 51 \text{ K}$, respectivamente. Para a manganita $\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Mn}_2\text{O}_4$, Figura 40b, quando o campo externo aplicado é de magnitude de 1 kOe não é mais observado irreversibilidade magnética no material.

As manganitas de $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 0,2; 0,4; 0,6$ e $0,8$) também apresentam essa característica antiferromagnética, que pode ser verificada através das curvas ZFC dos materiais, Figuras 42 a 45. Observa-se também um significativo aumento dessa resposta em função do campo magnético aplicado. É possível

observar para essas manganitas que o aumento do conteúdo de Co leva a um aumento de T_M , conforme pode ser observado na Tabela 19.

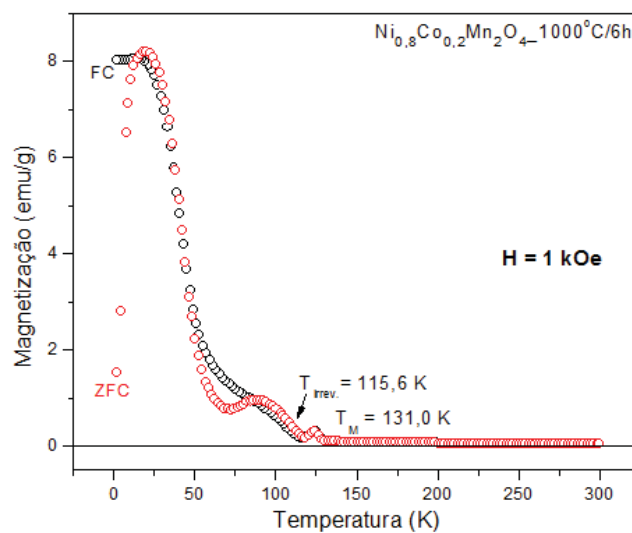


Figura 42: Curvas MxT para a amostra de $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ em campo de 1kOe.

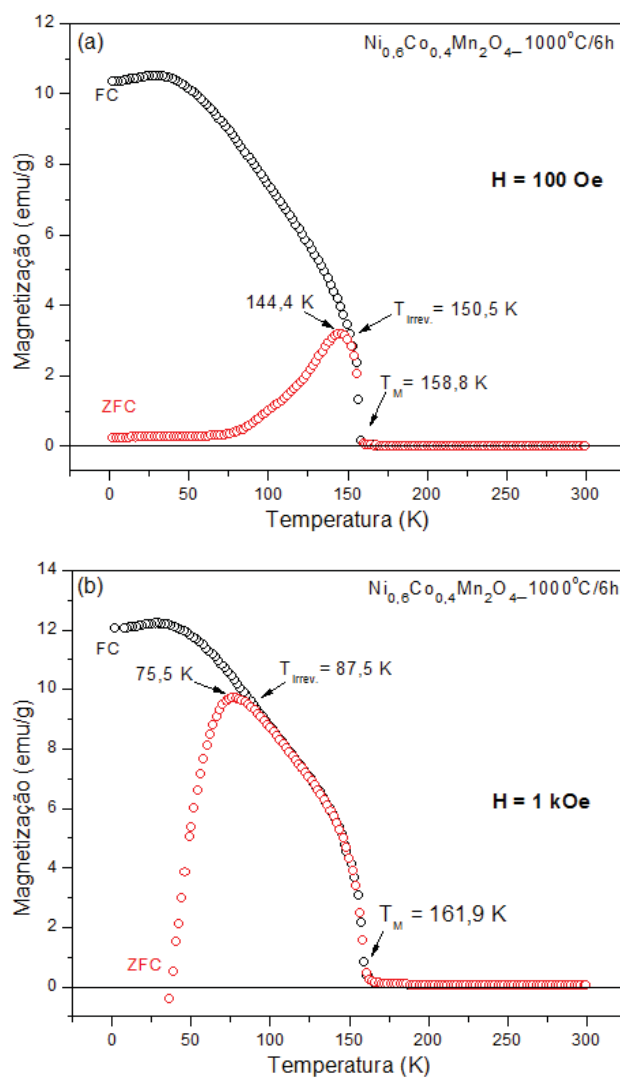


Figura 43: Curvas MxT para a amostra de $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_2\text{O}_4$ em campos de (a) 100 Oe e (b) 1 kOe.

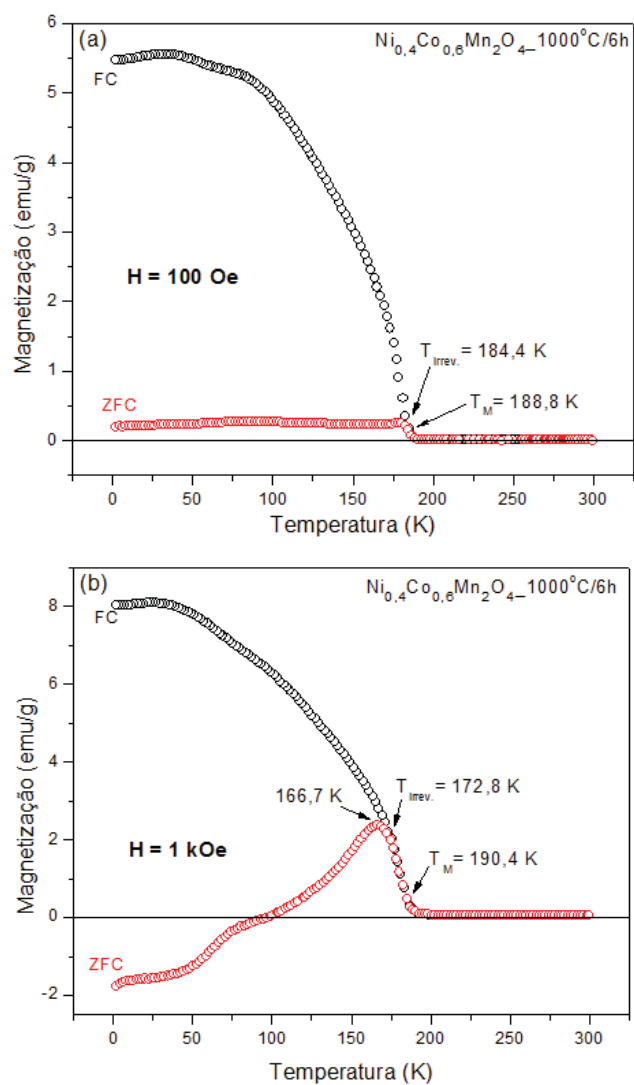


Figura 44: Curvas MxT para a amostra de $\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_2\text{O}_4$ em campos de (a) 100 Oe e (b) 1 kOe.

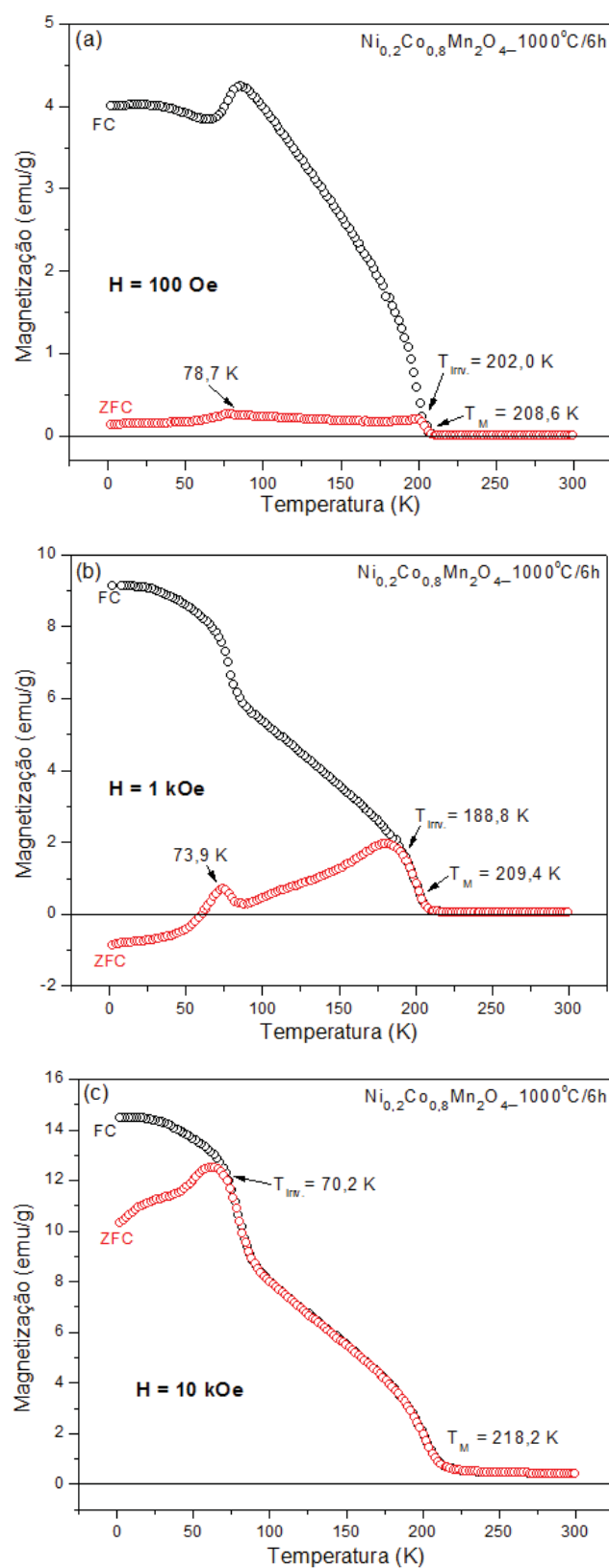


Figura 45: Curvas MxT para a amostra de $\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_2\text{O}_4$ em campos de (a) 100 Oe, (b) 1 kOe e (c) 10 kOe.

Tabela 19: Valores de Temperatura de Transição Magnética (T_M) e Temperatura de Irreversibilidade ($T_{Irrev.}$) para as manganitas estudadas através de medidas ZFC e FC para campo de 100 Oe.

Amostra	T_M	$T_{Irrev.}$
$NiMn_2O_4$	100,0	92,4
$Ni_{0,8}Cu_{0,2}Mn_2O_4$	81,8	66,8
$Ni_{0,6}Cu_{0,4}Mn_2O_4$	74,7	60,3
$CuMn_2O_4$	81,9	63,1
$NiMn_2O_4$	100,0	92,4
$Ni_{0,8}Co_{0,2}Mn_2O_4$	128,9	124,7
$Ni_{0,6}Co_{0,4}Mn_2O_4$	158,8	150,5
$Ni_{0,4}Co_{0,6}Mn_2O_4$	188,8	184,4
$Ni_{0,2}Co_{0,8}Mn_2O_4$	208,6	202,0
$CoMn_2O_4$	180,1	176,5

Para os materiais aqui estudados também foram realizadas medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado ($M \times H$) medido na temperatura de 5 K.

A Figura 46 apresenta a histerese para a amostra de $NiMn_2O_4$, a qual apresenta um campo coercivo em torno de 230 Oe e magnetização remanente de 2 emu/g. Já para a manganita $CuMn_2O_4$, Figura 47, os valores de H_C e M_r são, respectivamente, 544 Oe e 0,81 emu/g. Para a amostra $CoMn_2O_4$, Figura 48, é possível observar que esta apresenta maior campo coercivo, de 3153 Oe, e magnetização remanescente de 0,93 emu/g, apresentando assim um comportamento ferrimagnético, como também pode ser confirmado pela curva ZFC da Figura 38.

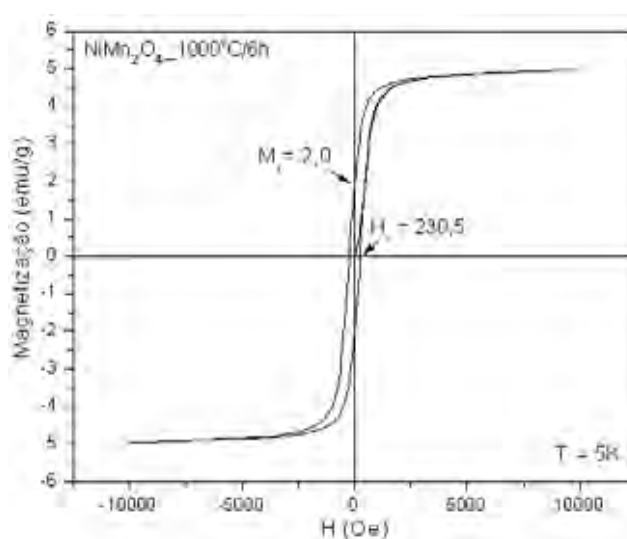


Figura 46: Curva de magnetização vs. campo aplicado para a manganita de $NiMn_2O_4$, medidas à temperatura de 5K.

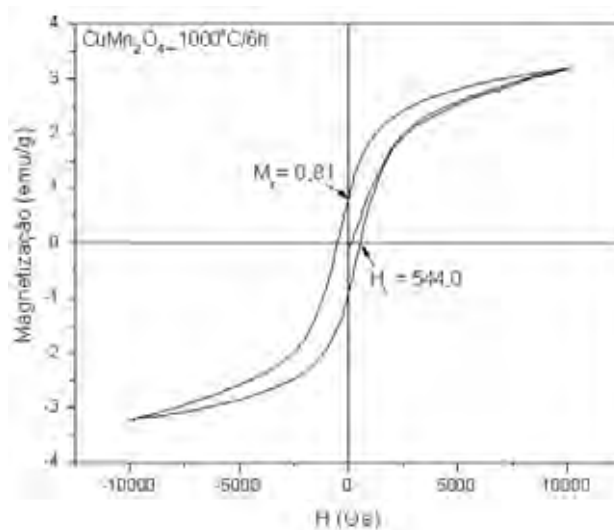


Figura 47: Curva de magnetização vs. campo aplicado para a manganita de CuMn_2O_4 , medidas à temperatura de 5K.

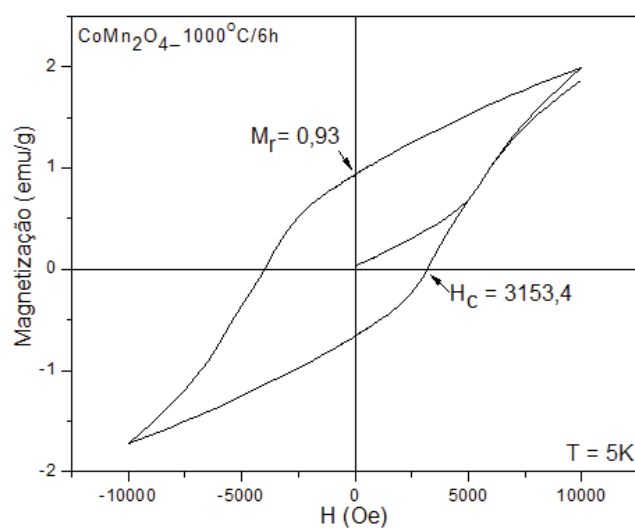


Figura 48: Curva de magnetização vs. campo aplicado para a manganita de CoMn_2O_4 , medidas à temperatura de 5K.

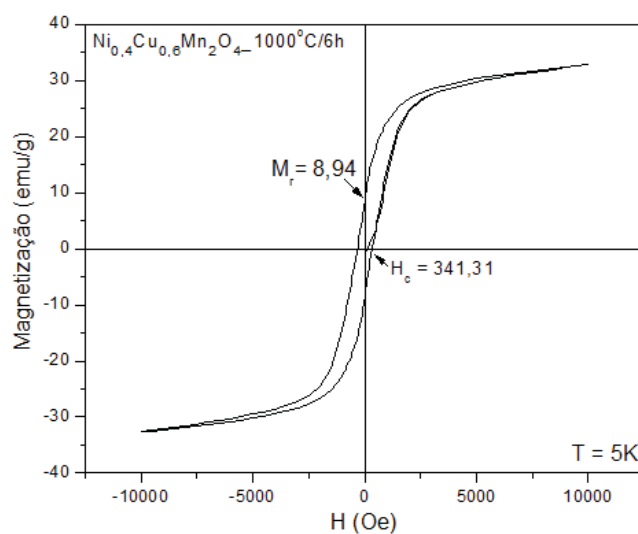


Figura 49: Curva de magnetização vs. campo aplicado para a manganita de $\text{Ni}_{0,4}\text{Cu}_{0,6}\text{Mn}_2\text{O}_4$, medidas à temperatura de 5K.

Analisando as Figuras 36 e 37 e as comparando com a resposta da manganita $\text{Ni}_{0,4}\text{Cu}_{0,6}\text{Mn}_2\text{O}_4$, verifica-se que a substituição do cobre leva a um aumento da contribuição antiferromagnética.

Para as manganitas de NiMn_2O_4 com Co substitucional, Figura 50, o aumento da porcentagem de cobalto faz com que o campo coercivo aumente, sendo de 796 Oe para a amostra contendo 20% de Co e de 1759 Oe para 80% de substituição de Co. Já para a magnetização remanescente não foi observado um comportamento linear.

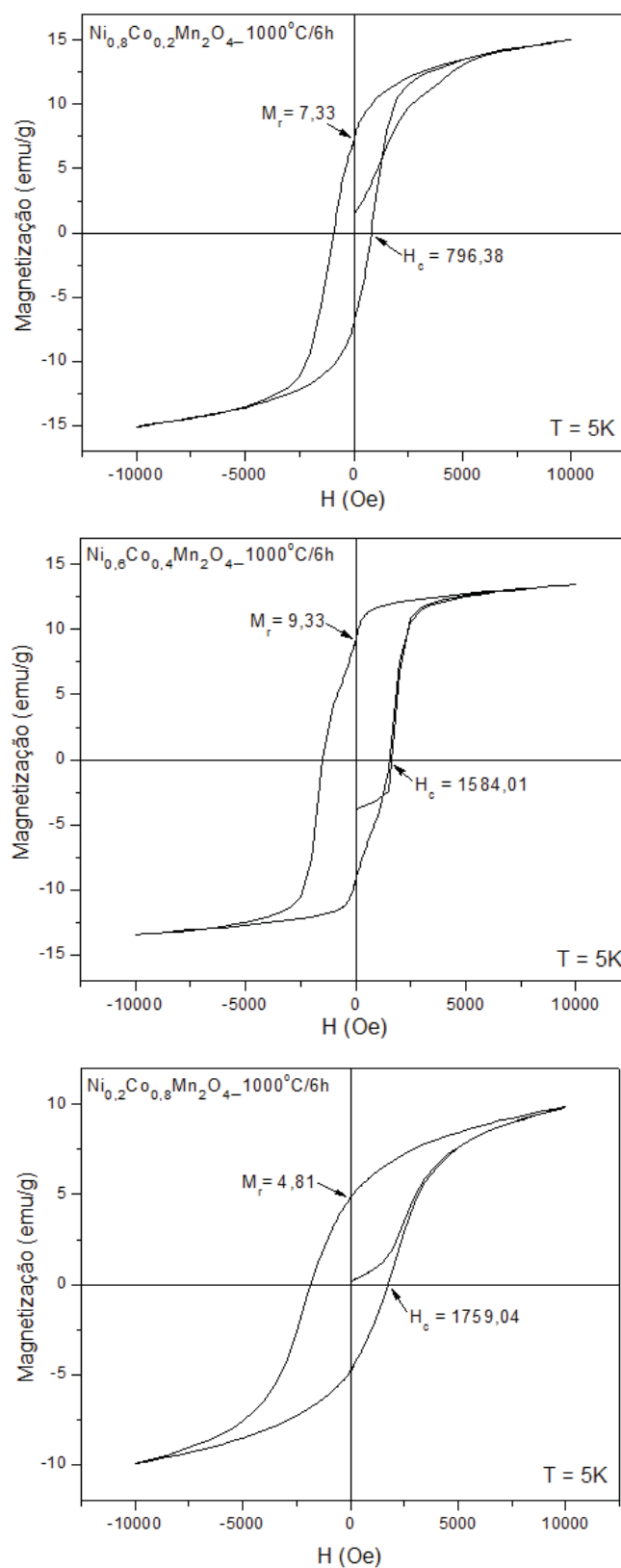


Figura 50: Curva de magnetização vs. campo aplicado para as manganitas de (a) $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_2\text{O}_4$, (b) $\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{Mn}_2\text{O}_4$ e (c) $\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Mn}_2\text{O}_4$, medidas à temperatura de 5K.

CONCLUSÕES

As manganitas NiMn_2O_4 , CuMn_2O_4 , CoMn_2O_4 , $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 0,2; 0,4; 0,6$ e $0,8$) aqui estudadas foram sintetizadas pelo MPPM, o qual trata-se de uma rota de síntese química bem consolidada na literatura e demonstra-se de especial interesse por possibilitar a produção de amostras mais homogêneas, com maior controle no tamanho de partículas e por requerer condições de preparo mais brandas.

Através das análises por DRX foi possível confirmar que este método foi capaz de produzir amostras com boa qualidade, sendo confirmada as fases cristalográficas respectivas para cada material sintetizado. Foi, entretanto, observado para as manganitas NiMn_2O_4 e CoMn_2O_4 presença de fases secundárias, identificadas como sendo Ni_2O_3 e Co_2MnO_4 , respectivamente. Para as manganitas de $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, com teor de Cu superior a 60% também foi observado o desenvolvimento de fases secundárias de Mn_3O_4 . A literatura relata que a grande dificuldade em se obter estes compostos com alto teor de pureza tem sido atribuído a alta sensibilidade a tratamentos térmicos (SALKER e GURAV, 2000). Como complementação a esse método de caracterização estrutural refinamentos estruturais pelo Método de Rietveld foram realizados para as amostras, os quais possibilitaram quantificação de fases e também a determinação dos parâmetros de rede para cada material, sendo obtidos valores muito próximos aos apresentados na literatura.

Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizadas para análise microestrutural desses compostos. Nestas análises foi possível observar uma tendência da diminuição do tamanho de partícula com o aumento do conteúdo de Cu para as amostras de $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, com valores de tamanho de partícula de $2,89 \mu\text{m}$; $1,43 \mu\text{m}$; 929 nm e 888 nm , respectivamente. Para as amostras de $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, com $x = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ e $1,0$, os tamanhos de partículas apresentaram-se semelhantes com valores de 413 nm ; 400 nm ; 464 nm ; $444 \mu\text{m}$ e 680 nm , respectivamente.

As análises químicas por via úmida empregadas para a determinação da estequiometria das manganitas de NiMn_2O_4 , CuMn_2O_4 e CoMn_2O_4 , apresentaram valores muito próximos aos valores teóricos, possibilitando afirmar que, além de se tratarem de métodos de fácil execução e baixo custo também fornecem resultados

satisfatórios. Outra vantagem é que estas análises tratam-se de análises volumétricas, ou seja, o material é quantificando na forma de material maciço.

Através do procedimento utilizado para a determinação da concentração dos íons que compõem essas manganitas em diferentes estados de valência, o qual foi baseado no procedimento descrito por Krogh Andersen, foi possível determinar a concentração total das espécies oxidadas, entretanto, através desse procedimento não é possível quantificar individualmente cada íon metálico em seu respectivo estado de oxidação, ao contrário do que foi apresentado por Krogh Andersen, que para a determinação da concentração das espécies Mn^{3+} e Mn^{4+} envolveu inúmeras aproximações nos cálculos realizados, desconsiderando nestes a existência de outros estados de valência para os íons metálicos que compunham o material em análise.

Medidas de magnetização demonstraram, através da análise das curvas ZFC, que as manganitas $NiMn_2O_4$ e $CuMn_2O_4$ apresentam coexistência das sub-redes ferromagnéticas e antiferromagnéticas, o que caracteriza uma resposta típica de materiais ferrimagnéticos. Já as manganitas de $CoMn_2O_4$, $Ni_{1-x}Cu_xMn_2O_4$ e $Ni_{1-x}Co_xMn_2O_4$ apresentaram comportamento antiferromagnético mais pronunciado. Pelas análises das curvas ZFC também foi possível observar que para as manganitas $Ni_{1-x}Co_xMn_2O_4$ o aumento do conteúdo de cobalto leva a um aumento de T_M e $T_{Irrev.}$; em contrapartida, para as manganitas de $Ni_{1-x}Cu_xMn_2O_4$ o aumento da concentração de cobre leva a diminuição desses valores.

REFERÊNCIAS

- AMARAL, D. *Otimização das condições de síntese do método Pechini para preparação de amostras cerâmicas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$* . 2007. 85 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru.
- ARAÚJO, J. C. et al. Síntese da hidroxiapatita e refinamento estrutural por difração de raios-X. *Química Nova*, v. 30, n. 8, p. 1853-1859. 2007.
- ARRUDA, L. B. *Materiais óxidos magnéticos nanoestruturados*. 2011. 102 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru.
- ÁSBRINK, S. et al. High-pressure phase of the cubic spinel NiMn_2O_4 . *Physical Review B*, v. 57, n. 9, p. 4972-4974. 1998.
- ATKINS, P. W. *Físico-química*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1994.
- BACCAN, N. et al. *Química analítica quantitativa elementar*. 3. ed. São Paulo: Blucher, 2001.
- CALLISTER Jr, W. D. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- COEY, J. M. D.; VIRET, M.; VON MOLNAR, S. Mixed-valence manganites. *Advances in Physics*, v. 58, n. 6, p. 571-697. 2009.
- COSTA, A. C. F. M. et al. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 2.3, p. 14-19. 2007.
- COSTA, A. C. F. M. et al. Avaliação de diferentes rotas de síntese para preparação de nanopós de ferritas de níquel dopadas com cromo. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 3.3, p. 40-46. 2008.
- DE VIDALES, J. L. M. et al. Low temperature synthesis of tetragonal nickel manganite spinels: thermal behavior and reactivity. *Materials Research Bulletin*, v. 29, n. 11, p. 1163-1173. 1994.
- DÍEZ, A. et al. Structure and physical properties of nickel manganite NiMn_2O_4 obtained from nickel permanganate precursor. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 30, p. 2617-2624. 2010.

FERREIRA, R. A. *Estudo de síntese e caracterização em sistemas magnéticos de estrutura do tipo espinélio: NiMn_2O_4 e CoMn_2O_4* . 2010. 89 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru.

GAMA, L. et al. Characterization of nickel doped $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ spinel phase using Rietveld refinement. *Powder Diffraction*, v. 18, n. 13, p. 219-223. 2003.

GUIMARÃES, A. P. *Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos*. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo. 2009.

HARRIS, D. C. *Análise química quantitativa*. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

JADHAV, R. N. e PURI, V. Influence of copper substitution on structural, electrical and dielectric properties of $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 507, p. 151-156. 2010.

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

KANADE, S. A. e PURI, V. Composition dependent resistivity of thick film $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$: ($0 \leq x \leq 1$) NTC thermistors. *Materials Letters*, v. 60, p. 1428-1431. 2006.

KROGH ANDERSEN, I. G. et al. Determination of stoichiometry in lanthanum strontium manganates (III)(IV) by wet chemical methods. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 113, p. 320-326. 1994.

LARSON, A. C.; VON DREELER, R. B. *General structure analyses system GSAS*, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, 2004.

LEE, J. D. *Química inorgânica não tão concisa*. 5. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2003.

LIVAGE, J.; HENRY, M.; SANCHEZ, C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides., v. 18, p. 259-341. 1988.

LICCI, F.; TURILLI, G.; FERRO, P. Determination of manganese valence in complex La-Mn perovskites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 164, p. L268-L272. 1996.

LISBOA-FILHO, P. N. et al. Oxygen stoichiometry effects in spinel-type $\text{NiMn}_2\text{O}_{4-\delta}$ samples. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 66, n. 7, p. 1206-1212. 2005.

MORITA, T. e ASSUMPÇÃO, R. M. V. *Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização, preparação, purificação com indicadores de segurança e de descarte de produtos químicos*. 2. ed. São Paulo: Blucher, 2007.

MOTTA, M. et al. Chelating agent effects in the synthesis of mesoscopic-size superconducting particles. *Journal Sol-Gel Science and Technology*, v. 46, p. 201-207. 2008.

MOTTA, M. *Inhomogeneidades estruturais em amostras nanoscópicas de supercondutores de alta temperatura crítica*. 2009. 123 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru.

OGALE, S. B. *Thin films and heterostructures for oxide electronics*. New York: Springer, 2005.

OHLWEILER, O. A. *Teoria e prática da análise quantitativa inorgânica*. Brasília: Universidade de Brasília, 1968. v. 2.

OHUCHI, F.S. et al. Relationship between electronic and crystal structure in Cu–Ni–Co–Mn–O spinels Part A: Temperature-induced structural transformation. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v.150, p. 275–281. 2006.

PAIVA-SANTOS, C. O. *Aplicações do Método de Rietveld e Potencialidades do Método de Scarlett-Madsen*. 2009.

PATHAK, L. C.; MISHRA, S. K. A. A review on the synthesis of Y-Ba-Cu-oxide powder. *Superconductor Science Technology*, v. 18, p. R67-R89. 2005.

PEÑA, O. et al. Spin reversal and magnetization jumps in $\text{ErMe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ perovskites (Me = Ni, Co). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 312, p. 78-90. 2007.

PEÑA, O. et al. Magnetic properties of $\text{Cu}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ and $\text{Ni}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ solid solutions. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 27, n. 13-15, p. 3911-3914. 2007.

RAVEAU, B. Transition metal oxides: promising functional materials. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 25, p. 1965-1969. 2005.

RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, v. 22, p. 151-&. 1967.

ROJAS, R.M. et al. Composition and structure of acid leached $\text{LiMn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$ ($0.2 \leq y \leq 1.5$) spinels. *Journal of Solid State Chemistry*, v.182, p. 3226–3231. 2009.

SALKER, A. V. e GURAV, S. M. Electronic and catalytic studies on $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ for CO oxidation. *Journal of Materials Science*, v. 35, p. 4713-4719. 2000.

SAVIĆ, S. M. et al. Electrical and transport properties of nickel manganite obtained by Hall effect measurements. *Journal of Material Science: Materials in Electronics*, v. 20, p. 242-247. 2009.

SICKAFUS, K. E.; WILLS, J. M.; GRIMES, N. W. Structure of spinel. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 82, n. 12, p. 3279-3292. 1999.

TAI, L. W. e LESSING, P. A. Modified resin-intermediate processing of perovskite powders: part I. Optimization of polymeric precursors. *Materials Research Society*, v. 7, n. 2, p. 502-510. 1992.

VENKATESHVARAN, D. et al. Epitaxial $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ thin films: a spintronic material with tunable electrical and magnetic properties. *Physical Review B*, v. 79, n. 13, 134405. 2009.

VOGEL. *Análise química quantitativa*. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

VOGEL, I.; KUCHARKOWSKI, R. e KRABBES, G. Titrimetric determination of the stoichiometric composition of ceramic high-temperature superconducting materials. *Journal of Analytical Chemistry*, v. 357, n. 1, p. 69-73. 1997.

WAŚKOWSKA, A. et al. CuMn_2O_4 : properties and the high-pressure induced Jahn-Teller phase transition. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 13, p. 2549-2562. 2001.

YANG, Y. M. et al. Characterization of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ bulk samples prepared by citrate synthesis and solid-state reaction. *Journal of Applied Physics*, v. 66, n. 1, p. 312-315. 1989.

ZANG, H. T.; CHEN, X. H. Size-dependent x-ray photoelectron spectroscopy and complex magnetic properties of CoMn_2O_4 spinel nanocrystals. *Nanotechnology*, v. 17, p. 1384-1390. 2006.