

SELMA GUTIERREZ ANTONIO

Aplicação do Método de Rietveld em caracterização estrutural e
nanoestrutural do espinélio $\text{Ni}_{1-\delta}\text{Co}_\delta\text{Fe}_2\text{O}_4$ preparado por Reação de
Combustão

Araraquara
2006

Selma Gutierrez Antonio

Aplicação do Método de Rietveld na caracterização estrutural e nanoestrutural do espinélio $\text{Ni}_{1-\delta}\text{Co}_{\delta}\text{Fe}_2\text{O}_4$ preparado por Reação de Combustão

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação Institucional em Ciência e Tecnologia de Materiais sob a orientação do Prof. Dr. Carlos de Oliveira Paiva Santos e co-orientação da Profa. Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa.

ARARAQUARA
2006

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE SELMA GUTIERREZ ANTONIO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 08 dias do mês de março do ano de 2006, às 14:00 horas, no(a) Instituto de Química da UNESP de Araraquara, sob a presidência do Prof. Dr. CARLOS DE OLIVEIRA P SANTOS, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Dr. CARLOS DE OLIVEIRA P SANTOS do Departamento de Físico-Química / Instituto de Química de Araraquara, Dr. ALBERTO ADRIANO CAVALHEIRO do Instituto de Biociências, UNESP, Botucatu, Dra. SONIA REGINA HOMEM DE MELLO CASTANHO do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais - São Paulo, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de SELMA GUTIERREZ ANTONIO, intitulada "CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E NANOESTRUTURAL, USANDO O MÉTODO DE RIETVELD, DO ESPINÉLIO $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ PREPARADOS POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO". Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros competentes 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. CARLOS DE OLIVEIRA P SANTOS

Prof. Dr. ALBERTO ADRIANO CAVALHEIRO

Prof^a. Dra. SONIA REGINA HOMEM DE MELLO CAS

À

Meus pais e irmãos pelo apoio mesmo que distante.

Agradecimentos

A Deus.

Ao orientador Prof. Dr. Carlos O. Paiva-Santos, pela imensa paciência, apoio e orientação.

A todos que com sua valiosa ajuda nos permitiram realizar este trabalho: Irene, Rorivaldo, Éderson, Fernando, Ademir, Dr. Eduardo José Miola, Prof. Hercílio R. Rechenberg.

Aos amigos do laboratório pela convivência agradável: Márcio, Éder, Daniela, Gisele, Manoel, Mírzia, Neide.

Aos amigos dos outros departamentos: Jefferson, Agnaldo, Juliana e Pancada, Luciana, Marli, Renata e a todos que por ventura tenha esquecido.

A Andréa, Giovanna pelo companheirismo.

Aos amigos Fernando e Adriana, Alexandre e Inna pelo grande apoio e amizade.

A amigos Luis Gustavo, Roberto, Pipoca e a todos da república Atecubanos.

A família Góes.

Mudam-se os tempos, mudam-se as vontades,
Muda-se o ser, muda-se a confiança;
Todo o mundo é composto de mudança,
Tomando sempre novas qualidades.
Continuamente vemos novidades,
Diferentes em tudo da esperança;
Do mal ficam as mágoas na lembrança,
E do bem, se algum houve, as saudades.
O tempo cobre o chão de verde manto,
Que já coberto foi de neve fria,
E em mim converte em choro o doce canto.
E, afora este mudar-se cada dia,
Outra mudança faz de mor espanto:
Que não se muda já como soía.

Luís Vaz de Camões

Resumo

Os espinélios têm como sua fórmula unitária geral $(A_{1-i}B_i)[A_iB_{2-i}]O_4$ ($0 \leq i \leq 1$), em que os parênteses são os sítios tetraédricos, os colchetes representam os sítios octaédricos e i é o grau de inversão que representa a distribuição dos cátions na rede cristalográfica. Para i igual a 1 o espinélio é chamado de “inverso” e tem os cátions distribuídos nos sítios tetraédrico e octaédrico de acordo com a fórmula $(B)[AB]O_4$ e igual a 0 o espinélio é chamado de “normal” com a fórmula $(A)[B_2]O_4$, e para $0 < i < 1$ os cátions A e B estão distribuídos entre os dois sítios randomicamente e são chamados de “parcialmente invertidos” ou “mistos”. As propriedades desses materiais dependem dos tipos de cátions e do grau de inversão. Neste trabalho utilizamos o processo de combustão, o qual tem sido apresentado como um método eficiente para a produção de partículas nanométricas, para a obtenção do sistema $Ni_{1-\delta}Co_{\delta}Fe_2O_4$ ($\delta = 0; 1/4; 1/2; 3/4; 1$). Os materiais resultantes foram caracterizados usando o método de Rietveld para determinar a distribuição dos cátions nos sítios tetraédrico e octaédrico. Análises de espectroscopia Mössbauer foram utilizadas para corroborar os resultados obtidos pelo Método de Rietveld. A principal variável para promover a síntese de óxidos por reação de combustão e otimizá-la é a razão combustível/oxidante, que foram variadas de 1X (estequiométrica), 1,5X e 2X (dobro) e estabelecida o dobro para o desenvolvimento do trabalho. Observamos também, indicações que a razão combustível/oxidante deve variar para cada estequiometria (δ), e que o Co e Ni ocupam apenas os sítios octaédricos. O método de Rietveld e a luz síncrotron permitiram a determinação da estequiometria em cada composição, e os cálculos de microdeformação mostram a existência de flutuação composicional.

Abstract

The spinels have the general unit formulae $(A_{1-i}B_i)[A_iB_{2-i}]O_4$ ($0 \leq i \leq 1$), where $()$ represents the tetrahedral sites, $[\]$ represents the octahedral sites and i is the degree of inversion that represents the distribution of cations in the crystal lattice. For i equal to 1 it is the inverted spinel $(B)[AB]O_4$ and $i = 0$ it is the normal spinel $(A)[B_2]O_4$, and for $0 < i < 1$ the cations A and B are randomly distributed between the two sites. The properties of these materials depend on the types of cations and the degree of inversion. In this work we use the combustion process, which has been presented as an efficient method for the production of nanometric particles, for the attainment of the system $Ni_{1-\delta}Co_{\delta}Fe_2O_4$ ($\delta = 0; \frac{1}{4}; \frac{1}{2}; \frac{3}{4}; 1$). The resulting materials were characterized using the Rietveld Method (RM) to determine the cations distribution in the tetrahedral and octahedral sites. Analyses of Mössbauer spectroscopy carried through by E. Miola and H. Rechenberg had been also used to corroborate the results obtained using Rietveld Method. The main variable to promote the oxide synthesis through combustion reaction is the fuel/oxidant ratio that, in this work, varied from stoichiometric (ratio = 1) up to two times (ratio = 2). We observe that the ratio varies from one stoichiometry to another (δ), and that Co and Ni occupy only the octahedral sites. We observe, also, that the procedure is not yet adjusted to get itself homogeneous material, since the materials present particles with very varied sizes and degree of agglomeration. The Rietveld method and the synchrotron light allowed the determination of the stoichiometry for each composition.

Lista de símbolos

δ = fração de cobalto na composição;

ι = grau de inversão

u = posição do oxigênio

λ = comprimento de onda do raio X

d = distância interplanar entre os planos (hkl)

(hkl) = índices de Miller;

θ = ângulo de incidência do feixe de raios X, na amostra.

y_{oi} ou $y_{oi(obs)}$ = intensidade dos pontos observados no i^o ponto do difratograma;

y_i ou $y_{i(calc)}$ = intensidade dos pontos calculados no i^o ponto do difratograma;

h = picos no difratograma;

i = posição do pico

ϕ_{RSi} = a correção da rugosidade superficial no i^o ponto;

S = fator de escala;

J_h = multiplicidade da reflexão h ;

Lp_h = fator de Lorentz e de polarização;

F_h = fator de estrutura;

G_h = função de perfil;

a_h = função de assimetria;

P_h = função para corrigir a orientação preferencial;

y_{bi} = intensidade da radiação de fundo no i^o ponto do difratograma;

P = conjunto de parâmetros;

ϕ = subíndice usado para indicar o número da fase presente em uma amostra;

M = função de minimização;

w_i = peso;

B_j = deslocamento do átomo;

f_{jo} = fator de espalhamento;

a_{js} , b_{js} , c_j = coeficientes de correção do fator de espalhamento;

df' (f') = parte real do fator de espalhamento;

df'' (f'') = parte imaginária do fator de espalhamento;

p-V = Pseudo Voigt;

pV- TCH = Pseudo Voigt Thompson – Cox – Hastings;

η = fração lorentziana;

G = função Gaussiana;

L = Função Lorentziana;

H = (fwhm) largura total a meia altura;

A, B, C, D = constantes de normalização;

σ^2 = variância gaussiana do pico;

γ_s = coeficiente de anisotropia;

x_{jr}, y_{jr}, z_{jr} = coordenadas fracionárias;

$R_{wp}, R_{exp}, R_F, R_{Bragg}, S (= \sqrt{\chi^2})$ = índices qualidade do refinamento;

N_{obs} = número de pontos observados;

N_{var} = número de parâmetros sendo refinados;

I_{hkl} = intensidade da reflexão (hkl) corrigida pelo fator de Lorentz e polarização;

m = multiplicidade de um sítio cristalográfico a reflexão (hkl);

p = sub-índice usado para designar a fase sendo analisada;

N_f = fases cristalinas consideradas no refinamento

V = o volume da cela unitária;

M = a massa da cela unitária em unidade atômica de massa;

Z = o número de fórmulas unitárias por cela unitária;

$S_s(hkl)$ = coeficiente da anisotropia causada pela microdeformação

$p_{||}$ = tamanho de cristalito na direção paralela;

$p_{\perp}$ = tamanho de cristalito na direção perpendicular;

K = constante de Scherrer;

$X (LX)$ = coeficiente de Lorentz para tamanho de cristalito;

X_e = coeficiente da contribuição anisotrópica para o alargamento Lorentziano da função de perfil;

n = número de mols uréia;

n_j = multiplicidade do j^o átomo da unidade assimétrica.

Φ_e = coeficiente elementar estequiométrico;

d_x = densidade calculada com base na massa e volume da cela unitária;

V_i = Valência atômica;

v_{ij} = valência de ligação entre o átomo i ao átomo j ;

d_{ij} = distância interatômica;

B = constante universal usado no cálculo da valência de ligação;

r_o = distâncias interatômicas.

Lista de Figuras

Figura 1: Estrutura Geral do Espinélio (AB_2O_4).....	16
Figura 2: Produção de raios X a nível atômico.....	21
Figura 3: Difração a nível planar.	23
Figura 4: (a) fator de espalhamento do Sr com $B = 0$ (átomo em repouso), $B = 1\text{\AA}^2$ e $B = 2\text{\AA}^2$, (b) fator de espalhamento do Fe para as duas radiações (supondo $B = 0$). A radiação $\lambda = 1.74762\text{\AA}$ está dentro da borda de absorção do Fe.	28
Figura 5: (a) f do cobre e do cobalto, com a radiação de cobre. (b) Os mesmos átomos, desta vez com radiação gerada por síncrotron com λ na borda de absorção do Fe. O fator de espalhamento do cobre é maior do que o do Fe. (c) Fe e Co para uma radiação na borda de absorção do Co. O Ferro tem maior poder de espalhamento do que o Co.....	29
Figura 6: Espalhamento dos átomos Co, Ni e Fe com a radiação do Cu. (Ni = vermelho; Co = verde; Fe = bege)*.	33
Figura 7: Espalhamento dos átomos Co, Ni e Fe com a radiação do Cr. (Ni = vermelho; Co = verde; Fe = bege).....	33
Figura 8: Espalhamento dos átomos Co, Ni e Fe na borda de absorção do Fe. (Ni = vermelho; Co = verde; Fe = bege).	34
Figura 9: Espalhamento dos átomos Co, Ni e Fe na borda de absorção do Co. (Ni = vermelho; Co = verde; Fe = bege).	34
Figura 10: Cálculo de quantidade de combustível para o sistema $Ni_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$	42
Figura 11 : (a) Esquema da linha XPD do LNLS tendo, no interior da esfera tracejada, o difratômetro Huber e (b) foto do difratômetro Huber do LNLS tendo, ao lado, a co-orientadora Profa. Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa, da UFCG-PB.	46
Figura 12: $Ni_{1-\delta}Co_{\delta}Fe_2O_4$ ($\delta = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1$) com o combustível estequiométrico (1x).....	50
Figura 13: Variação de combustível (1X, 1,5X, 2X) para $NiFe_2O_4$	50
Figura 14: $Ni_{1-\delta}Co_{\delta}Fe_2O_4$ ($\delta=0; 0,25; 0,50; 0,75; 1$) com 2X de combustível.	51
Figura 15: (a) Espectro na região do IV para $Ni_{1-\delta}Co_{\delta}Fe_2O_4$ ($\delta = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1$). (b) Ampliação da região onde se observam as bandas do $CoFe_2O_4$, referentes às ligações Cátion-oxigênio nos sítios tetraédrico e octaédrico.	54
Figura 16: Espectro Mössbauer à temperatura de 4K para $\delta = 1$ ($CoFe_2O_4$).....	56
Figura 17: Espectro Mössbauer à temperatura de 4K para $\delta = 0,50$ ($Co_{0,50}Ni_{0,50}Fe_2O_4$).	57
Figura 18: Espectro Mössbauer à temperatura de 4K para $\delta = 0$ ($NiFe_2O_4$).....	57
Figura 19: Espectro Mössbauer à temperatura ambiente. (a) $\delta = 1$ ($CoFe_2O_4$), (b) $\delta = 0,50$ ($Co_{0,50}Ni_{0,50}Fe_2O_4$), (c) $\delta = 0$ ($NiFe_2O_4$).....	58
Figura 20. Micrografias de alta resolução para os materiais resultantes da combustão com razão de combustível igual a 2X. (a) $\delta = 0$, (b) $\delta = 0,5$ e (c) $\delta = 1,0$	59
Figura 21: Componentes do Gráfico de Rietveld.....	62
Figura 22: Início do Refinamento de Rietveld para $NiFe_2O_4$. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331).....	63

Figura 23: Refinamento do fator de escala e do background para NiFe_2O_4 . (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331).	63
Figura 24: Refinamento da cela unitária e do deslocamento da amostra para NiFe_2O_4 . (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331).	64
Figura 25: Refinamento do LX da função de perfil para NiFe_2O_4 . (a) Gráfico de Rietveld;	64
Figura 26: Refinamento dos demais parâmetros do perfil para NiFe_2O_4 . (a) Gráfico de Rietveld;	65
Figura 27: Refinamento da rugosidade superficial para NiFe_2O_4 . (a) Gráfico de Rietveld;	66
Figura 28: Refinamento da posição do Oxigênio para NiFe_2O_4 . (a) Gráfico de Rietveld;	66
Figura 29: Gráficos finais de Rietveld para o NiFe_2O_4 . (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331).	67
Figura 30: Início do Refinamento de Rietveld para $\text{Ni}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331).	67
Figura 31: Refinamento do background e fator de escala para $\text{Ni}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331).	68
Figura 32: Refinamento da cela unitária e do deslocamento da amostra para $\text{Ni}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331). Fase 1: Espinélio, Fase 2: CoO, Fase 3: Ni_3Fe	68
Figura 33: Refinamento do LX da função de perfil para $\text{Ni}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331). Fase 1: Espinélio, Fase 2: CoO, Fase 3: Ni_3Fe	69
Figura 34: Refinamento dos demais parâmetros da função de perfil para $\text{Ni}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331). Fase 1: Espinélio, Fase 2: CoO, Fase 3: Ni_3Fe	69
Figura 35: Refinamento da Rugosidade do material para $\text{Ni}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331). Fase 1: Espinélio, Fase 2: CoO, Fase 3: Ni_3Fe	70
Figura 36: Refinamento da posição do oxigênio para $\text{Ni}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$. (a) Gráfico de Rietveld;	70
Figura 37: Refinamento final para $\text{Ni}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331). Fase 1: Espinélio, Fase 2: CoO, Fase 3: Ni_3Fe	71
Figura 38: Cela unitária vs. Composição, obtido com radiação de cobre.	73
Figura 39: Início do refinamento para CoFe_2O_4 . (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331). Fase 1: Espinélio, Fase 2: CoO.	75
Figura 40: Refinamento do fator de escala e do background. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331). Fase 1: Espinélio, Fase 2: CoO.	75
Figura 41: Refinamento da cela unitária e deslocamento da amostra. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331). Fase 1: Espinélio, Fase 2: CoO.	76
Figura 42: Refinado o LX da função de perfil. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331). Fase 1: Espinélio, Fase 2: CoO.	76
Figura 43: Refinamento dos parâmetros de perfil. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331). Fase 1: Espinélio, Fase 2: CoO.	77
Figura 44: Refinamento após adicionarmos f' f'' . (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331). Fase 1: Espinélio, Fase 2: CoO.	77

Figura 45: Refinamento da rugosidade superficial. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331). Fase 1: Espinélio, Fase 2: CoO.....	78
Figura 46: Gráfico de Rietveld Final. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331). Fase 1: Espinélio, Fase 2: CoO.....	78
Figura 47: Gráfico de Rietveld inicial para $\text{Ni}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$ na aresta de absorção do Fe. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331). Fase 1: Espinélio, Fase 2: CoO, Fase 3: Ni3Fe.	79
Figura 48: Refinado o fator de escala e o background. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331). Fase 1: Espinélio, Fase 2: CoO, Fase 3: Ni3Fe.....	79
Figura 49: Refinamento após a adição dos espalhamentos anômalos. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331). Fase 1: Espinélio, Fase 2: CoO, Fase 3: Ni3Fe.....	80
Figura 50: Refinamento da cela unitária e do deslocamento da amostra. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331). Fase 1: Espinélio, Fase 2: CoO, Fase 3: Ni3Fe.....	80
Figura 51: Refinamento do parâmetro LX da função de perfil. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331). Fase 1: Espinélio, Fase 2: CoO, Fase 3: Ni3Fe.....	81
Figura 52: Refinamento dos parâmetros do perfil. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331). Fase 1: Espinélio, Fase 2: CoO, Fase 3: Ni3Fe.....	81
Figura 53: Refinamento da Rugosidade. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331). Fase 1: Espinélio, Fase 2: CoO, Fase 3: Ni3Fe.	81
Figura 54: Gráfico de Rietveld final. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331). Fase 1: Espinélio, Fase 2: CoO, Fase 3: Ni3Fe.	83
Figura 55: Início (a), meio (b) e fim (c) da combustão. No caso $\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$, é o que ocorre com todos os outros casos.	86
Figura 56: Cela Unitária vs. Composição.	87
Figura 57: (a) Composição vs. comprimento de ligação. (b) Posição do Oxigênio.	89
Figura 58. Cela unitária parcial do espinélio, com um tetraedro e três octaedros.	89
Figura 59: Composição (δ) pela Cela Unitária com todas as radiações.	90
Figura 60: Micrografias para $\delta = 0$ (CoFe_2O_4) de 200nm.	92
Figura 61: Micrografias para $\delta=0,25$ ($\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$) de 1 μ	92
Figura 64. Micrografia para $\delta = 0,50$ ($\text{Co}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$) de 10 μ	94
Figura 66. Micrografia para $\delta = 0,50$ ($\text{Co}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$) de 200nm.....	95

Lista de Tabelas

Tabela 1: Variação do grau de inversão i na estrutura do espinélio.....	17
Tabela 2: Valores de f' e f'' utilizados nos refinamentos, e o coeficiente de absorção linear de cada elemento para as energias especificadas.	32
Tabela 3: Coeficientes de absorção linear de cada material. Supondo densidade = 6,40 g.cm ⁻¹	32
Tabela 4: Reagentes utilizados.	48
Tabela 5: Tempo de chama para as amostras das composições 1X e 2X, e Ni ₁₋₈ Co ₈ Fe ₂ O ₄	52
Tabela 6: Posição da banda do IV.	53
Tabela 7: Resultado da análise por espectroscopia Mössbauer, para todas as amostras preparadas com o dobro de combustível.....	60
Tabela 8: Condições instrumentais das coletas de dados.	60
Tabela 9: Valores dos parâmetros instrumental de perfil.	61
Tabela 10: Resultados obtidos por método de Rietveld com radiação de Cu.	72
Tabela 11: Raios iônicos para os cátions coordenados tetraedricamente e octaedricamente. (Shannon, 1976)	72
Tabela 12: AQF de todas as composições, obtidas com radiação de Cu.	73
Tabela 13: Vínculos usados nos refinamentos das ocupações dos átomos compartilhando os sítios tetraédrico e octaédrico. V1 a V5 são os tipos de vínculos. A interpretação está no texto.....	83
Tabela 14: Índices obtidos nos Refinamentos pelo método de Rietveld, usando os dados obtidos com luz síncrotron, na borda de absorção do Fe.	84
Tabela 15: AQF na borda de absorção do Fe.	84
Tabela 16: Estequiometria obtida nos refinamentos com dados de síncrotron.	87
Tabela 17: Fórmula unitária final para a ferrita em cada composição	87
Tabela 18: Comprimento das ligações Metal-Oxigênio nos poliedros octaédricos e tetraédricos.....	89
Tabela 19: Análise nanoestrutural com dados de difração do LNLS.....	91
Tabela 20: BET e D _{BET} (Área Superficial e Tamanho médio das partículas).....	92

Sumário

1.	Introdução	16
2.	Objetivos	21
3.	Descrição para o Método	21
3.1.1	Produção de Raios X	21
3.2	Método de Rietveld	23
3.2.1	Descrição do método	23
3.2.2	Fator de estrutura	26
3.2.2.1	Espalhamento dos átomos Ni, Co, Fe. Melhor energia.	31
3.2.3	Função de Perfil	34
	Pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings modificada (pV-TCHZ)	34
3.3	Calculo do tamanho de cristalito e Microdeformação de rede.	36
3.3.1	Índices de Refinamento	37
3.4	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)	39
4.	Metodologia.....	40
4.1	Síntese de combustão	40
4.2	Valência de Ligação.....	43
4.3	Espectroscopia de Mössbauer.....	43
4.4	Espectroscopia na região do Infravermelho.....	45
4.5	Difração de raios X.....	45
4.6	Microscopia Eletrônica de Varredura	47
4.7	Área superficial específica	47
5.	Síntese	48
6.	Resultados e discussão	49
6.1	Definindo a razão comburentes/combustível	49
6.2	Infravermelho	52
6.3	Espectro Mössbauer	55
6.4	Refinamentos com Método de Rietveld (MR)	60
6.4.1	Radiação de Cu	62
6.4.1.1	NiFe ₂ O ₄	62
6.4.1.2	Ni _{0,50} Co _{0,50} Fe ₂ O ₄	67
6.4.1.3	Resultados dos refinamentos de radiação de Cu.	71
6.4.2	Borda de absorção do Fe- LNLS	74
6.4.2.1	CoFe ₂ O ₄	75
6.4.2.2	Ni _{0,50} Co _{0,50} Fe ₂ O ₄	79
6.4.2.3	Resultados dos refinamentos com Luz Síncrotron	83
6.4.2.4	Resultados finais	90
7.	Conclusões	95
8.	Considerações sobre esse trabalho e sugestões para trabalhos futuros	96
9.	Referências Bibliográficas.....	97

1. Introdução

O espinélio tem como sua fórmula geral AB_2O_4 (Figura 1) e a característica principal de sua estrutura é a de permitir variações através do grau de inversão do espinélio i (i depende do histórico térmico da amostra) (Tabela 1), tornando a fórmula geral $(A_{1-i}B_i)[A_iB_{2-i}]O_4$, onde “()” representam sítios tetraédricos e “[]” sítios octaédricos. A estrutura é cúbica com sua cela unitária contendo 8 cátions A, 16 cátions B, e 32 átomos de oxigênio. As posições dos átomos de oxigênio são fixadas por simetria sobre o eixo C_3 , enquanto que a distribuição dos cátions nos sítios pode variar dentro de certos limites estabelecidos pelo equilíbrio de cargas. A variação da distribuição de cátions nas posições A e B marcam alguma mudança nas propriedades físicas, uma delas é a condutividade elétrica². Pontos equivalentes da rede podem ser ocupados por diferentes cátions distribuídos estatisticamente ao longo do cristal. As permutações são frequentemente as mais complicadas entre as que a encontradas nas soluções sólidas¹. Óxidos Metálicos é uma classe de compostos importante e entre eles, as ferritas são promissoras em virtude da sua estrutura espinélio com alta estabilidade termodinâmica, condutividade elétrica, atividade eletrocatalítica e resistência a corrosão². Os espinélios (ferritas) têm sido intensamente estudados para seu entendimento, como também sua aplicabilidade em varias áreas, como: sistema de armazenamento de informações de alta densidade, tecnologia de fluido magnético³, diagnósticos médicos³, processamento de imagens de ressonância magnética³ e sensores de gás^{4,3}, catalisadores^{5,4}. A importância para suas varias aplicações, é o estudado delas a fim de se melhorar suas propriedades estruturais e obter boas propriedades magnéticas⁶.

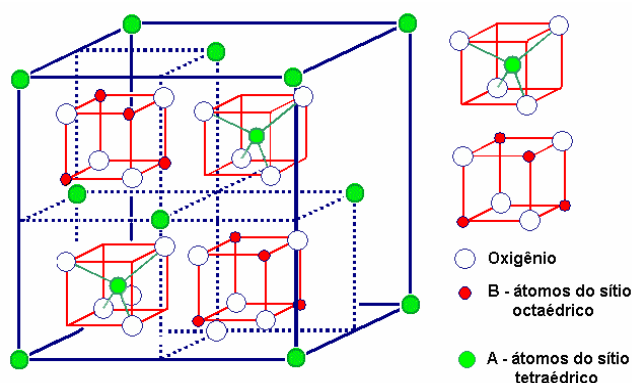


Figura 1: Estrutura Geral do Espinélio (AB_2O_4).

Tabela 1: Variação do grau de inversão i na estrutura do espinélio.

i	Estrutura	
0	(A)[B ₂]O ₄	Normal
1	(B)[AB]O ₄	Inverso
$0 \leq i \leq 1$	(A _{1-i} B _i)[A _i B _{2-i}]O ₄	Mista

Muitas características como distribuição de cátion e simetria local em ferritas, desempenham um papel importante na determinação da aplicabilidade destes materiais. Suas propriedades são muito sensíveis à presença de dopantes ou impurezas. A adição de dopantes muda suas propriedades eletromagnéticas e o tipo e a quantidade deles são de importância para aplicações particulares⁶, como dispositivos magnéticos e eletrônicos, como também catalisadores nos processos hidrogenação, oxidação e metilação⁷, em transformadores, bobina, armazenamento de dados, filtros de ruído e de gravação, devido a sua alta permeabilidade magnética e baixas perdas magnéticas⁸. Recentemente como contraste para exames médicos, como mídia de gravação magnética de alta densidade^{9,10}, e fluidos magnéticos^{29,9,11}.

Ferritas são um sistema de cristal muito informativo, que permite a projetar as propriedades magnéticas de nanopartículas através de manipulações químicas¹².

As partículas magnéticas têm sido crescentemente usadas no campo da biociência e medicina desde a década de 70. Devido às características magnéticas presentes nestes materiais, partículas magnéticas podem ser utilizadas quase exclusivamente em algumas técnicas médicas especiais, mais notavelmente, separação para purificação e ensaios imunológicos, no processamento de imagens de ressonância magnética e hipertermia¹⁵.

Hipertermia é um procedimento terapêutico, que é usado para criar um aumento de temperatura de uma região do corpo afetado pelo câncer para 42–46°C. O desafio deste método está em restringir o local de aquecimento do tumor sem prejudicar os tecidos saudáveis ao seu redor. Isto pode ser parcialmente realizado pelo fenômeno físico de perda de calor de histerese quando materiais ferromagnéticos colocados dentro do tecido de câncer e então aquecidos em uma baixa-freqüência com campo eletromagnético alternado. A temperatura adequada para hipertermia pode ser alcançada por vários métodos, existe uma variedade de aplicações que usa radiofreqüência, microondas, ultra-som ou infravermelho. Cada uma delas tem suas limitações e muitas podem ser usadas de maneira complementar. Um sistema eficaz para utilização deste tratamento são as partículas

de ferritas, como a de Níquel¹⁷, para aquecimento não agressivo. As partículas de ferritas são promissoras para o tratamento de câncer e se espera que elas possam limitar o local do câncer sem prejudicar célula normal^{13,14,15,16,17}.

Ferrita de níquel (NiFe_2O_4) é uma estrutura de espinélio inverso que mostra o ferrimagnetismo, que é originado do momento magnético de giros anti-paralelos entre íons Fe^{3+} em posição tetraédrica e íons de Ni^{2+} em posição octaédrica. O NiFe_2O_4 além de ter aplicabilidade como ferrita, e hipertermia, já citadas, é utilizado como anodo de baterias recarregáveis de lítio, tendo este material uma patente na China²⁰, assim também como CoFe_2O_4 são examinadas como material de eletrodo ativo para bateria de lítio^{18,19,20}.

CoFe_2O_4 é um material bem conhecido, que tem como característica sua propriedade magnética, que é considerada dura, e um espinélio inverso²¹ na literatura, mas também é colocado como espinélio parcialmente inverso¹⁸. Ferrita de Cobalto (CoFe_2O_4) também é um candidato à mídia de gravação, por seu moderado valor de saturação de magnetização, alta coercitividade, dureza mecânica e estabilidade química²². Ferrita de Cobalto é basicamente um espinélio inverso, com o cátion Fe^{3+} nos sítios tetraédricos e octaédricos. O grau de inversão depende da síntese e do tratamento térmico²³.

Há varias técnicas para a preparação das ferritas, entre elas: síntese complexiométrica²⁴, percussor polimérico^{25,26}, sol-gel²⁷, processo hidrotérmico²⁸, mecano-síntese^{29,30}. Estas técnicas são as mesmas utilizadas para a obtenção de cerâmicas e usa quantidades estequiométricas dos correspondentes óxidos ou precursores (hidróxidos, oxalatos ou carbonatos) para gerar óxidos por decomposição térmica. Estes métodos sólidos são custosos porque empregam temperaturas altas e as amostras obtidas nem sempre são homogêneas⁷. Métodos como síntese hidrotermal, sol-gel, etc. podem ser usados para obter materiais de elevada pureza, porem estas técnicas não recebem muita importância comercial por causa do alto valor agregado e varias etapas de produção. A síntese por combustão vem também produzir materiais de elevada pureza, mas com viabilidade comercial³¹.

O método de combustão tem sido utilizado, de acordo com a literatura, para síntese de vários materiais. O método de combustão é mais simples, rápido e econômico que os métodos tradicionais e resulta em tamanhos diminutos de partícula. Econômico por não necessitar de reagentes caros, e rápidos por ser uma reação de combustão em que apenas se necessita dos comburentes (reagentes), do

combustível (uréia, glicina, etc.) e da ignição (placa aquecedora), não precisando de qualquer tipo de preparação anterior ou posterior. Em pouco tempo pode-se obter o produto final de interesse. Tem sido aplicado com sucesso para obtenção de supercondutores de altas temperaturas críticas e alguns semicondutores tipo perovskita³².

A síntese de combustão consiste numa mistura contendo sais de metal apropriados (nitratos são geralmente preferidos por causa de sua boa solubilidade) e um combustível orgânico adequado, para combustão em temperaturas na faixa de 400–600°C. O resultado é um aglomerado seco, normalmente cristalino. Uma característica da técnica é que a reação é exotérmica, em que ocorre uma auto-ignição dos reagentes após atingir a temperatura crítica, fazendo com que o calor exigido para a síntese seja por ela mesma provida, deste modo reduzindo a quantidade de calor necessária que se tenha para fornecer por uma fonte externa. Os nitratos de metais também podem se decompor, por calcinação simples, em óxidos de metal quando atingem sua temperatura de decomposição, depois a reação destes óxidos pode levar a novas substâncias indesejadas. Para que não ocorra isso, uma provisão de calor externo constante é necessária para manter o sistema na temperatura alta exigida para realizar a reação apropriada.

Este método possibilita uma boa homogeneidade química do sistema, assim como a reação instantânea. Deste modo, a síntese de combustão provê uma interessante alternativa entre as técnicas porque oferece várias vantagens atraentes como a simplicidade de instalações experimentais, o surpreendente curto tempo entre a preparação de reagentes e do produto final custo reduzido⁵².

Existem vários combustíveis, para serem utilizados na reação, como TFTA ($C_4H_{16}N_6O_2$), hidrazina maleica ($C_4H_4N_2O_2$), carbohidrazina ($CO(N_2H_3)_2$), glicina (NH_2CH_2COOH), entre outros. Todos estes combustíveis contêm nitrogênio, mas diferem no poder de reduzir e nas quantias de gases que geram, que obviamente afeta a característica do produto da reação. As vantagens da uréia são: tem menor poder redutor (valências total +6), barato, comercialmente disponível e produz o volume menor de gases. Os nitratos são utilizados como precursores porque eles servem como fonte de nitrogênio e são solúveis em água, facilitando a síntese².

Se por um lado, a síntese de combustão é um método eficiente, rápida e direta para a preparação de materiais, por outro lado o mecanismo do processo em termos de reações envolvidas é bastante complexo. Além disso, foi mostrado que as

propriedades dos pós de óxido resultante (cristalinidade, tamanho, pureza, área superficial, etc.) dependem dos parâmetros de processo adotado. A maior parte das investigações prévias, divulgadas na literatura, a respeito das propriedades de produtos obtidos era apontado para avaliar a influência mostrada pela composição do reagente sobre a composição e microestrutura dos óxidos obtidos. Apesar destas investigações, o mecanismo da síntese de combustão ainda não está bem entendido, provavelmente devido ao pouco tempo de aplicação do método e ao grande número de parâmetros que influenciam no processo. De qualquer modo o pouco conhecimento adquirido tem permitido controlar as características dos produtos finais.

Três mecanismos principais possíveis diferenciam a sucessão de reações químicas envolvidas neste processo:

(a) Kingsley³³ sugeriu que durante o primeiro passo, da síntese de combustão, a decomposição térmica da uréia e do nitrato acontece simultaneamente. Uréia se decompõe inicialmente em biureto e amônia e, em temperaturas mais altas, para ácido ciânico (HCNO), enquanto nitrato decompõe para óxido de nitrogênio e seu par em uma estrutura amorfa. Depois, as reações da fase de gás entre espécie do combustível (como amônia e ácido ciânicos) e os óxidos de nitrogênio acontecem, causando o aparecimento da chama.

(b) Pelo contrário, Segadaes³⁴ sugere que a reação de combustão global pode ser desmembrada em reações parciais termodinâmicas, significando que uma reação de combustão entre o combustível e o oxigênio produzido na decomposição dos nitratos fornece o calor necessário para a reação de síntese.

(c) Suresh³⁵ sugere que uma reação direta entre um nitrato de metal e um combustível acontece durante a síntese de combustão, onde há o consumo total do combustível e, sendo a reação exotérmica uma vez iniciada, vai à conclusão sem qualquer fonte de calor externa³⁶.

2. Objetivos

- Síntese, por reação de combustão, de espinélios com composição Ni_{1-δ}Co_δFe₂O₄ com $\delta = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00$.
- Determinar a distribuição dos cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos, usando o método de Rietveld com dados de difração de raios X. Serão usadas fontes de raios X de tubo selado (Cu) e de síncrotron.
- Correlacionar estequiometria e estrutura cristalina dos espinélios, valência de ligação dos sítios tetraédricos e octaédricos.

3. Descrição para o Método

3.1.1 Produção de Raios X

Os raios X são gerados quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada. O método mais utilizado para produzir raios X é fazendo com que um elétron de alta energia (gerado no cátodo do tubo catódico) colida com um alvo metálico (ânodo). Na Figura 2, analisamos o fenômeno a nível atômico. Quando esse elétron atinge o alvo (I), um elétron da camada K de um átomo do material é liberado na forma de fotoelétron (II), fazendo com que haja uma vacância nessa camada. Para ocupar o espaço deixado por esse elétron, um outro elétron de uma camada mais externa passa à camada K (III), liberando energia na forma de um fóton de Raio-X (IV). A energia desse fóton corresponde à diferença de energia entre as duas camadas, e é característico de cada elemento químico.

Assim, um tubo selado com alvo (ânodo) de cobre, possui uma radiação característica desse elemento, e corresponde à energia de 8,0477 keV.

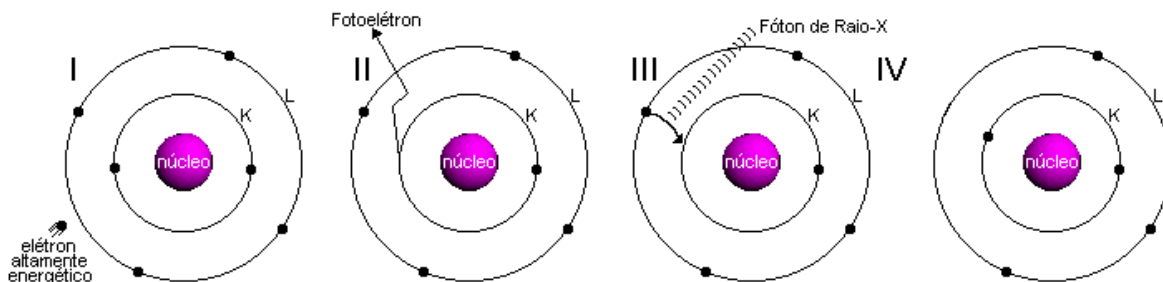


Figura 2: Produção de raios X a nível atômico.

Outra maneira de produzir os raios X é em um Laboratório Síncrotron. Nesse caso, o elétron é colocado em movimento a altíssimas velocidades e, ao passar por um eletroímã, surge sobre ele (elétron) uma força que o faz mudar de direção. O elétron sob a ação de uma força emite radiação eletromagnética em uma faixa de energia que envolve a dos raios X. Um monocromador permite selecionar a energia desejada para seu uso em experimentos de difração de raios X.

O comprimento de onda dos raios X é da ordem de grandeza das distâncias interatômicas em uma molécula (ou da dimensão de um átomo) e quando ele incide sobre um material, interage com os elétrons nos orbitais atômicos espalhando raios X em todas as direções. Isso dá origem à difração de raios X, a qual irá conter informações sobre as posições relativas entre os átomos e, portanto, da estrutura cristalina do material que causou a figura de difração. A difração de raios X acontece quando a equação abaixo (Equação 1 - Lei de Bragg) é satisfeita.

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad 1$$

em que d é a distância entre planos da estrutura cristalinas, definido pelos índices de Bragg (hkl), θ é o ângulo entre o feixe de raios X difratado e o incidente, e λ é o comprimento de onda do raio X. A

Figura 3 representa o fenômeno da difração de raios X. As linhas horizontais representam os planos cristalinos (hkl), e as setas representam os raios X incidentes e refletidos no cristal. O segmento ABC é a diferença de caminho seguido pelo raio 1 e 2. ABC é o que o raio 2 vai percorrer a mais que o raio 1. Se esse segmento mede exatamente 1 comprimento de onda, tem-se um pico correspondente à primeira ordem da difração. Da figura temos que $AB = BC = d \sin \theta$. Portanto, $ABC = 2 d \sin \theta$. Quando a Lei de Bragg é obedecida, aparece um pico de difração. Daí a Lei de Bragg definida pela equação 1.

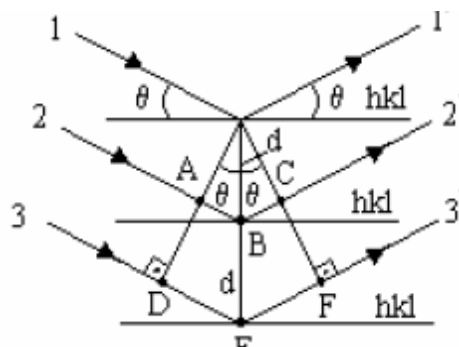


Figura 3: Difração a nível planar.

Dessa forma, a difração de raios X é uma excelente ferramenta de caracterização, pois, além de detalhamento da estrutura cristalina, também permite a análise quantitativa de fases, determinação de tamanho de cristalito e microdeformação, determinação do grau de orientação preferencial (textura), determinação da cristalinidade, etc. Pode ser usada no estudo de materiais de interesse tecnológico que se apresentam, normalmente, na forma policristalina, como o espinélio desse trabalho, e têm as suas propriedades fortemente relacionadas com a sua estrutura cristalina, estequiometria, número e proporção das fases, nanoestrutura (tamanho de cristalito e micro-deformação).

Da mesma forma que a difração de raios X, a difração de nêutrons também pode ser utilizada para os mesmos fins, com uma vantagem quando os materiais estudados apresentam átomos com grande diferença de elétrons, como por exemplo, o Pb e oxigênio.

3.2 Método de Rietveld

3.2.1 Descrição

Os métodos de caracterização fazendo uso da difração de raios X ou de nêutrons são usados para indexação de fases cristalinas³⁷, refinamentos de cela unitária, determinação de tamanho de cristalito e microdeformação de rede³⁸, análise quantitativa de fases⁴⁷, etc. Existe pelo menos um método para cada um dos objetivos acima.

Em 1969, Rietveld³⁹ apresentou um método de refinamento de estrutura cristalina (método de Rietveld – MR) que hoje é usado para resolver todos os problemas citados acima, ou seja, permite realizar, simultaneamente, refinamento de cela unitária, refinamento de estrutura cristalina, análise de microestrutura, análise quantitativa de fases, e determinação de orientação preferencial. A análise de microestrutura ainda não fornece resultados tão bons quanto o método de Double-Voigt (Balzar, 1992, 1995,) ^{40,41,42} ou de Warren-Averbach (1950) ⁴³, mas recentes desenvolvimentos indicam o potencial do MR nessas análises (P. Stephens, 1999,⁴⁴ Popa&Balzar, 2001⁴⁵, Luterotti et al,⁴⁶). Para a aplicação do método os dados de difração são usados da maneira que saíram do difratômetro, sem necessidade de qualquer tratamento como alisamento, correções de intensidade, etc. Ou seja, os dados observados não sofrem qualquer tipo de alteração, o que segue o critério científico de que as observações não devem ser modificadas para serem analisados.

Os parâmetros que descrevem a estrutura cristalina são:

Parâmetros de rede (**a, b, c, α , β , γ**): 6 parâmetros ou menos, dependendo do tipo de cela.

Máximo total de parâmetros para cada átomo: 10

Posições atômicas (x,y,z): 3 parâmetros

Fator de ocupação s: 1 parâmetro

Deslocamentos atômicos ([O termo “deslocamento atômico” é recomendado pela União Internacional de Cristalografia, no lugar de “vibrações atômicas” ou vibrações térmicas”, tendo em vista que ele é também influenciado por desordens estáticas e/ou dinâmicas].esse é o nome recomendado pela União Internacional de Cristalografia para o até então chamado parâmetro de vibração térmica) Uiso, ou Bisot, ou os correspondentes anisotrópicos (U11, U22, U33, I12, U13, U23). De 1 a 6 parâmetros.

Um parâmetro particularmente interessante é o fator de ocupação, quando dois átomos compartilham o mesmo sítio cristalográfico. Refinando-os, para os dois átomos, com os cuidados necessários, é possível determinar a estequiometria da fórmula unitária do composto. Isso é de grande utilidade no estudo de espinélio, pois fornece a distribuição dos cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos, a qual não pode ser explicada somente pelo raio do cátion e sua eletronegatividade. A determinação da proporção das fases presentes em uma amostra também são exemplarmente realizadas com o MR⁴⁷.

No MR, parâmetros da estrutura cristalina, assim como outros parâmetros relacionados com as características físicas da amostra e com o alargamento instrumental, são refinados de forma a fazer com que o difratograma calculado, com base nesses parâmetros, se aproxime o melhor possível do difratograma observado.

O padrão observado é definido pela intensidade dos pontos medidos (y_{oi}) num processo de varredura passo-a-passo com incremento $\Delta 2\theta$ constante. O difratograma calculado é definido pelos n pontos calculados (y_i), nas mesmas posições dos pontos observados.

A intensidade calculada é dada pela Equação 2.

$$y_i = \phi_{rsi} \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_{h\phi} J_{h\phi} Lp_{h\phi} |F_{(hkl)\phi}|^2 G_{h\phi} a_{h\phi} P_{h\phi} + y_{bi} \quad 2$$

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 , Lp_h é o fator de Lorentz e de polarização, F_h é o fator de estrutura (descrito em detalhes na seção 3.2.2), G_{hi} e a_{hi} são, respectivamente, os valores da função de perfil e da função assimetria no i^o ponto, P_h é a função para corrigir a orientação preferencial, e y_{bi} a intensidade da radiação de fundo no i^o ponto. Nessa equação estamos considerando que apenas um pico de Bragg está contribuindo para a intensidade nesse ponto. 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.

O conjunto de parâmetros, **P**, envolve todos os parâmetros para se calcular a equação 2. Assim, para cada um dos n pontos do difratograma é calculada uma intensidade y_i , a qual é comparada com a intensidade observada y_{oi} . Variações nos parâmetros podem causar variações tanto na forma quanto na intensidade dos picos. O que o método de Rietveld irá fazer é variar os parâmetros de forma a fazer com que a soma do quadrado da diferença entre a intensidade observada e a calculada ($\varepsilon_i = y_i - y_{oi}$) atinja um valor mínimo. Ou seja, os parâmetros serão refinados através do método de mínimos quadrados, onde a quantidade a ser minimizada é dada pela equação M abaixo (equação 3), chamada função minimização.

$$M = \sum_j w_j (y_{oi} - y_i)^2 = \sum_j w_j (\varepsilon_i)^2 \quad 3$$

com o peso $w_i = 1/y_{oi}$.

A teoria do método de mínimos quadrados requer que as equações sejam lineares e que os pontos sejam linearmente independentes. Como se pode notar pela equação 2, os parâmetros e funções relacionados a esta equação não são lineares e portanto as intensidades variam de forma não linear.

Assim, é necessário “linearizá-la” desenvolvendo em série de Taylor e eliminando os termos acima da primeira ordem. O desenvolvimento na série de Taylor é feito em torno de um modelo de parâmetros para **P**, os quais devem ser próximos ao real. Com a função minimização linearizada, obtém-se o mínimo de *M* derivando-a com relação a cada parâmetro e igualando a zero. Ou seja.

$$\frac{\partial M}{\partial p_j} = 0 \quad 4$$

Uma equação será criada para cada parâmetro refinado e então será montado um sistema de *m* equações e *m* parâmetros. Resolve-se o sistema e novos valores para os parâmetros do conjunto **P** será gerado. Esse novo conjunto de parâmetros é usado como conjunto inicial para um novo ciclo de refinamentos. Assim, de ciclo em ciclo, os parâmetros são refinados até que a convergência dos parâmetros seja obtida.

3.2.2 Fator de estrutura

É a função de onda do raio X “refletido” pelo plano (hkl) de uma cela unitária do cristal. O seu módulo dá a razão da amplitude da radiação espalhada pelo plano (hkl) de uma cela unitária, pela radiação espalhada por um único elétron nas mesmas condições. É definido pela equação:

$$F_{(hkl)} = \sum_{j=1}^N n_j f_j \sum_r \exp[2\pi i(hx_{jr} + ky_{jr} + lz_{jr})] \quad 5$$

onde

$$f_j = f_{j0} \exp[-B_j (\sin \theta / \lambda)^2] \quad 6a$$

é o fator de espalhamento e B_j é o deslocamento do átomo j e f_{j0} é o fator de espalhamento para o átomo em repouso. No caso de deslocamentos anisotrópicos,

$$f_j = f_{j0} \exp[-\frac{1}{4}(B_{11j} h^2 a^{*2} + \dots + 2B_{23j} k l b^* c^*)] \quad 6b$$

onde os asteriscos designam a cela no espaço recíproco. A relação entre B e U (que também descreve os deslocamentos atômicos) é $B = 8\pi^2 U$.

O fator de espalhamento f_{j0} varia com $\sin\theta/\lambda$ como mostrado na Figura 4 abaixo e definido pela equação 7.

$$f_{j0} = \sum_s a_{js} \exp(-b_{js} S^2) + c_j + df' + idf'' \quad 7$$

onde a_{js} , b_{js} , e c_j são os coeficientes para a correção do fator de espalhamento do átomo “ j ”, e df' e df'' são as partes real e imaginária para a correção devida à dispersão ou espalhamento anômalo, e $S = \sin\theta/\lambda$. Os coeficientes para a dispersão anômala dependem da energia da radiação e particularmente causam uma grande diferença quando a radiação está na região da borda de absorção do átomo. Essa característica faz com que a radiação síncrotron possa ser usada para análises estruturais, onde átomos vizinhos da tabela periódica participam da estrutura.

Na Figura 4(a) está mostrado como o fator de espalhamento varia com $\sin\theta/\lambda$ e com o deslocamento atômico B . Note que mesmo para o átomo em repouso há uma queda na capacidade de espalhamento do átomo conforme aumenta o ângulo 2θ . Quando se considera o deslocamento atômico, a queda fica mais acentuada. Na Figura 4(b) está mostrado como o fator de espalhamento de um átomo varia significativamente quando a radiação está na borda de absorção do átomo de ferro.

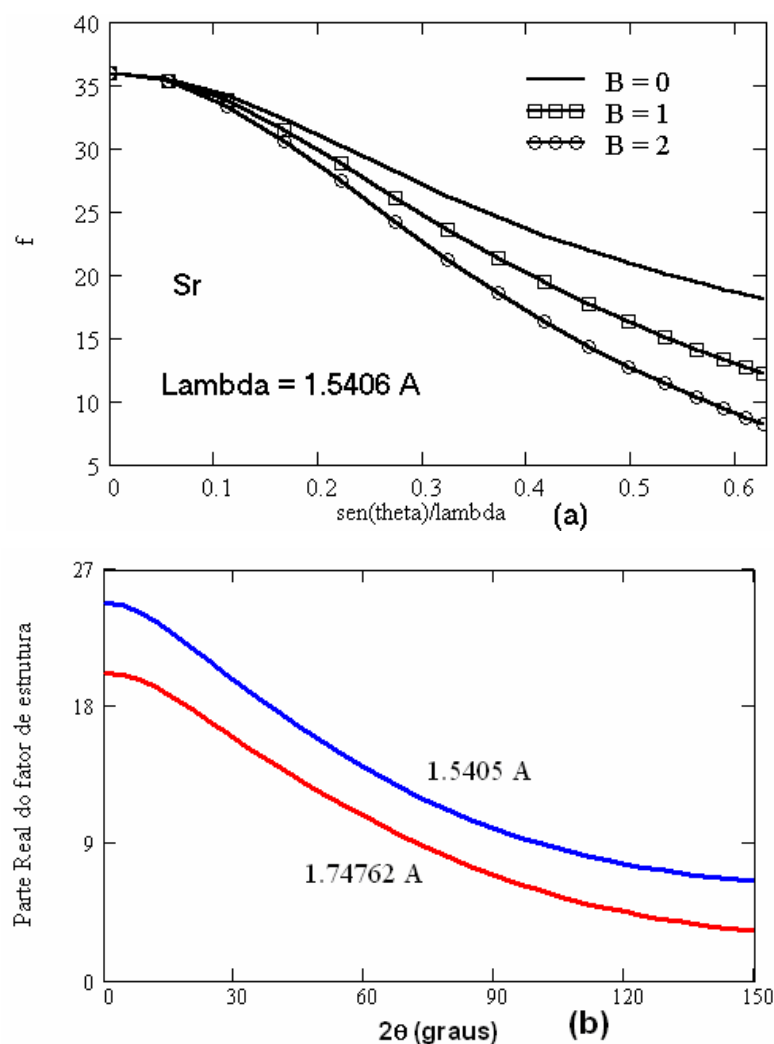


Figura 4: (a) fator de espalhamento do Sr com $B = 0$ (átomo em repouso), $B = 1 \text{ \AA}^2$ e $B = 2 \text{ \AA}^2$, (b) fator de espalhamento do Fe para as duas radiações (supondo $B = 0$). A radiação $\lambda = 1.74762 \text{ \AA}$ está dentro da borda de absorção do Fe.

As figuras 6(a), 6(b) e 6(c) mostram como o espalhamento anômalo pode ser usado para distinguir entre átomos praticamente idênticos aos raios X gerados por um tubo com alvo de cobre. Na Figura 5 (a) estão os fatores de espalhamento do Fe e do Co. A radiação foi gerada por um tubo de cobre de um equipamento convencional. Praticamente não há diferença entre os dois. Na Figura 5 (b) a energia da radiação está na borda de absorção do ferro e na Figura 5 (b) a energia da radiação está na borda de absorção do Co. Veja que em 6(b) o Co possui maior poder de espalhamento do que o Fe, e a situação se inverte em 6 (c). Essa característica faz com que a radiação síncrotron seja desejada para determinação e refinamento de estruturas quando átomos vizinhos na tabela periódica estão presentes. Essa não é a única vantagem da radiação síncrotron. A alta resolução é

outra característica favorável quando o objetivo é a determinação de estruturas. Mas esse assunto está fora do escopo desse trabalho e não será discutido aqui. Para isso, recomenda-se a leitura do livro “The Rietveld Method”, editado por R. A. Young (1993)⁴⁹.

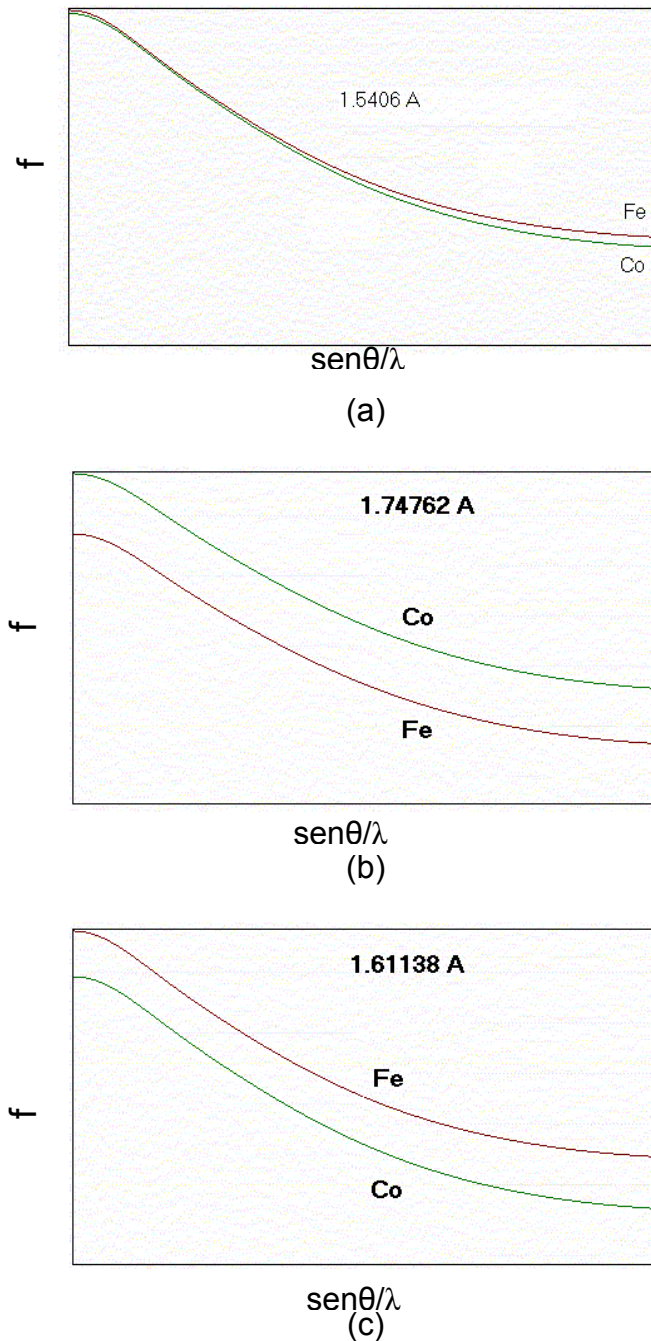


Figura 5: (a) f do cobre e do cobalto, com a radiação de cobre. (b) Os mesmos átomos, desta vez com radiação gerada por síncrotron com λ na borda de absorção do Fe. O fator de espalhamento do cobre é maior do que o do Fe. (c) Fe e Co para uma radiação na borda de absorção do Co. O Ferro tem maior poder de espalhamento do que o Co.

O fator de estrutura pode ser escrito da forma abaixo:

$$F_{hkl} = A_h + iB_h \quad 8$$

e

$$|F_{hkl}|^2 = A_h^2 + B_h^2 \quad 9$$

Onde

$$A_h = \sum_{j=1}^N n_j f_j \sum_r \cos[2\pi(hx_{jr} + ky_{jr} + lz_{jr})] \quad 10$$

e

$$B_h = \sum_{j=1}^N n_j f_j \sum_r \sin[2\pi(hx_{jr} + ky_{jr} + lz_{jr})] \quad 11$$

sendo $\sum_j$ a somatória sobre todos os átomos da unidade assimétrica e $\sum_r$ a somatória sobre todas as M posições equivalentes gerais. Se um átomo está sobre uma posição especial cuja multiplicidade é m , o fator de ocupação fará a correção nos cálculos do fator de estrutura para incluir a contribuição apenas das m posições equivalentes para aquele sítio. Nesse caso, o fator de ocupação é dado por $n_j = m_j/M$.

Nos programas da série DBWS até a versão 9411, e no programa FullProf, essa é a forma que o fator de ocupação é definido. Entretanto, quando se trabalha com óxidos não estequiométricos, o fator de ocupação calculado dessa maneira implica em mais uma fonte de erros para o usuário. Assim, a partir da versão DBWS-9807, o fator de ocupação foi mudado para “ocupação do sítio”, que é igual a 1 se todos os sítios daquela posição estiverem preenchidos. Assim, por exemplo, se a multiplicidade do sítio é 4 e todos estiverem preenchidos, então a ocupação do sítio é igual a 1,0. Se apenas 2 deles forem preenchidos, então a ocupação do sítio deve ser 0,5. Se dois átomos (A1, A2) compartilham um sítio cristalográfico, sendo que A1 ocupa 70% dos sítios e A2 ocupa os 30% restantes, então o fator de ocupação de A1 é 0,7 e de A2 é 0,3. A interpretação de formulas unitárias fica mais fácil dessa maneira. No GSAS, desde a primeira versão que a ocupação é tratada dessa forma. De qualquer forma, tanto n quanto a ocupação do sítio devem ter valores entre 0 e 1.

Nas equações 12 e 13 (x_{jr} , y_{jr} , z_{jr}) são as coordenadas fracionárias do átomo “j” na r^a posição equivalente, e (h k l) são os índices de Miller da reflexão h . Mais

detalhes sobre o fator de ocupação pode ser obtido na referência de C. O. paiva-santos, disponível na Internet⁴⁸.

3.2.2.1 Espalhamento dos átomos Ni, Co, Fe. Melhor energia.

O espalhamento de raios X ocorre por interação com os elétrons do átomo, então o fator de espalhamento é proporcional ao número atômico. Átomos com número atômicos próximos são idênticos ao raio X. O espalhamento cai com o aumento do ângulo, por isso vemos a baixa intensidade nos difratogramas de raios X⁴⁹.

No caso do $\text{Ni}_{1-\delta}\text{Co}_\delta\text{Fe}_2\text{O}_4$, os átomos Ni, Co e Fe são vizinhos na tabela periódica, e portanto o espalhamento deles é praticamente o mesmo para a radiação de cobre ($\lambda_{\text{Cu}} = 1,5402 \text{ \AA}$), disponível na grande maioria dos difratômetros de pó, tornando, assim, um obstáculo para o refinamento. A Figura 6, mostra a semelhança entre os fatores de espalhamento para esses 3 elementos, para experimentos com radiação característica de cobre. O que podemos fazer é encontrar quais as radiações que apresentam contraste entre os espalhamentos dos 3 elementos. Uma delas pode ser a radiação de Cromo ($\lambda_{\text{Cr}} = 2,2896 \text{ \AA}$), Figura 7. Ou na borda de absorção do Ferro ($\lambda_{\text{Fe}} = 1,7446 \text{ \AA}$, Figura 8) e do Cobalto ($\lambda_{\text{Co}} = 1,4905 \text{ \AA}$, Figura 9), ambas possíveis com a radiação síncrotron. Estes dois últimos deveriam ter sido utilizados nos refinamentos das estruturas nesse trabalho. Por problemas instrumentais do LNLS foi possível apenas medir as amostras $\delta = 0,25; 0,50, 0,75; 1,0$ na borda de absorção do Fe. Tentamos fazer o melhor uso dessas informações para determinar a distribuição dos cátions. Detalhes estão na parte experimental. Medidas com ando de cromo foram descartadas, tendo em vista que nada iriam acrescentar ao trabalho, que não fosse melhor realizado com a radiação da borda de absorção do ferro. A Tabela 2 apresenta os coeficiente real (f') e imaginário (f'') do espalhamento anômalo, assim como os coeficiente de absorção linear de cada elemento. Veja que com a energia característica do cobre a absorção é muito maior, o que deve aumentar ao tempo de coleta para que se tenha altas intensidades.

Tabela 2: Valores de f' e f'' utilizados nos refinamentos, e o coeficiente de absorção linear de cada elemento para as energias especificadas.

	Tubo selado (Cu)			Borda abs (Fe)		
	$E = 8,047 \text{ keV}, \lambda = 1,5406 \text{ \AA}$			$E = 7,1063 \text{ keV}, \lambda = 1,7446 \text{ \AA}$		
	f'	f''	$\mu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	f'	f''	$\mu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
<u>Fe</u>	-1,134	3,197	27759,9	-7,009	0,468	4605,57
<u>Co</u>	-2,365	3,614	31379,7	-2,252	0,548	5386,51
<u>Ni</u>	-3,004	0,509	4420,02	-1,683	0,637	6261,81
O	0,049	0,032	279,82	0,061	0,042	410,98

Na Tabela 3 estão os coeficiente de absorção linear de cada composição, mostrando que, com a energia do síncrotron, o tempo necessário de medida será menor, devido ao menor coeficiente de absorção é menor. Também nesse caso, os efeitos de rugosidade superficial serão menores, o que dá maior credibilidade nos resultados do refinamento. Coeficientes de absorção linear de cada material. Supondo densidade = $6,40 \text{ g.cm}^{-1}$.

Tabela 3: Coeficientes de absorção linear de cada material. Supondo densidade = $6,40 \text{ g.cm}^{-1}$

		$k_{\alpha}(\text{Cu})$	borda abs (Fe)
$\delta = 0$	NiFe_2O_4	554,21	281,71
$\delta = 0,25$	$\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$	547,65	278,05
$\delta = 0,50$	$\text{Co}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$	541,10	274,38
$\delta = 0,75$	$\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$	534,55	270,72
$\delta = 1,0$	CoFe_2O_4	528,00	267,06

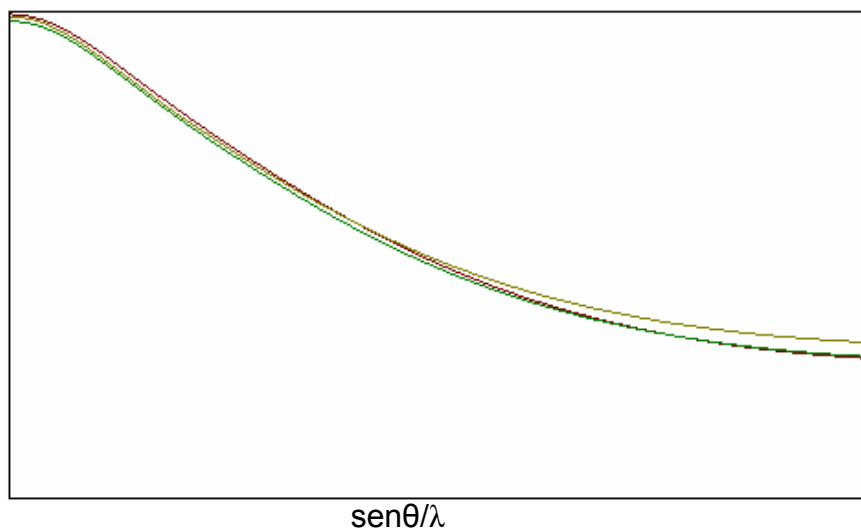


Figura 6: Espalhamento dos átomos Co, Ni e Fe com a radiação do Cu, onde fica evidente a semelhança entre os átomos para a radiação de cobre.

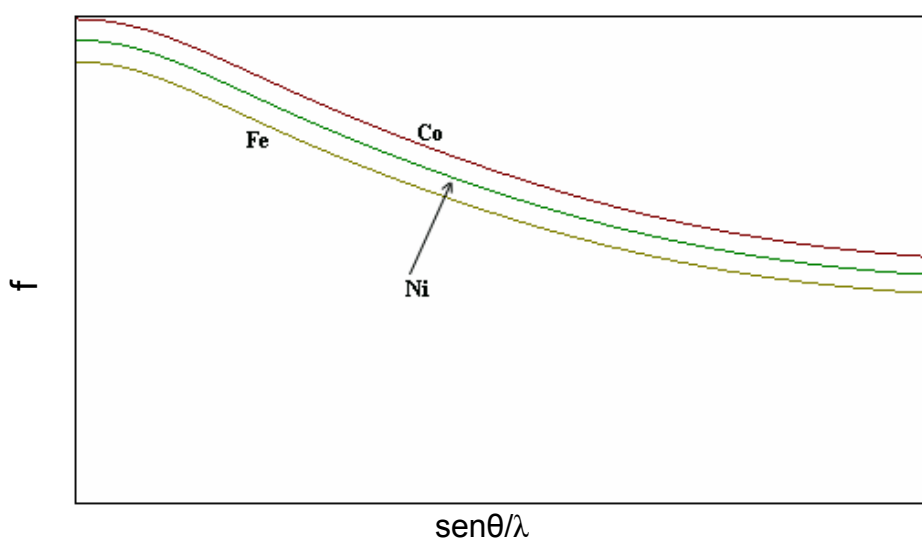


Figura 7: Espalhamento dos átomos Co, Ni e Fe com a radiação do Cr.

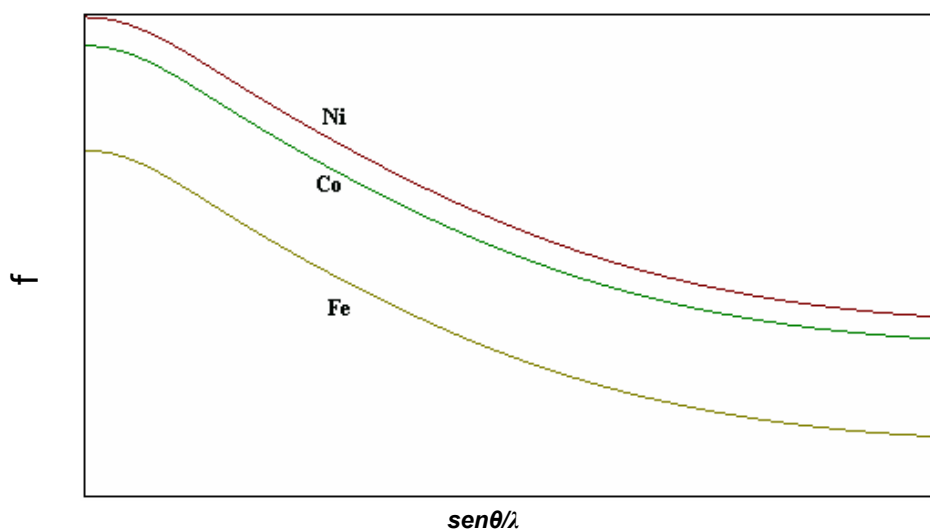


Figura 8: Espalhamento dos átomos Co, Ni e Fe na borda de absorção do Fe.

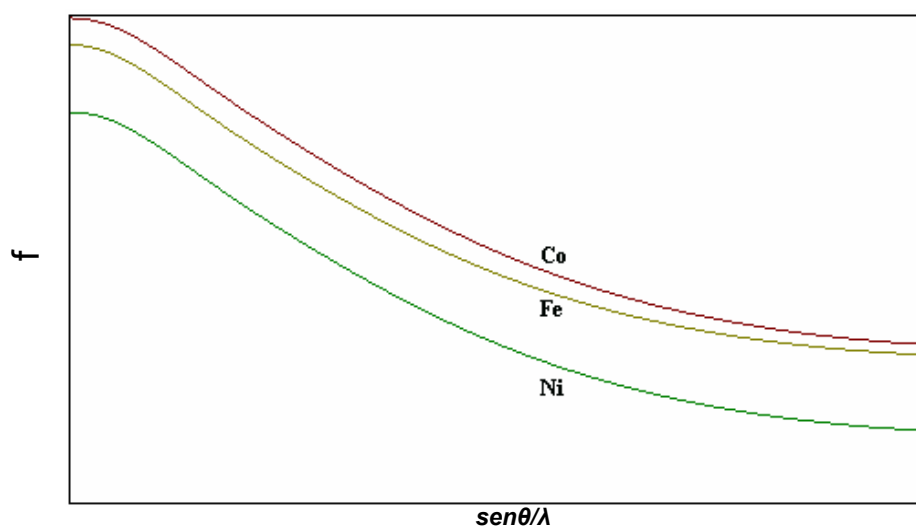


Figura 9: Espalhamento dos átomos Co, Ni e Fe na borda de absorção do Co.

3.2.3 Função de Perfil

Pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings modificada (pV-TCHZ)

É simplesmente a função pseudo-Voigt, mas os parametros da largura em Gauss e Lorentz permitem relacionar os alargamentos com as características físicas de cada fase sendo refinada.

$$pV-TCHZ = \eta L + (1-\eta)G \quad 12$$

onde

$$L = \sqrt{\frac{C_1^{1/2}}{\pi H_h}} \left(\frac{1 + C_1 (\Delta 2\theta_{ih})^2}{H_h^2} \right)^{-1} \quad 13$$

onde H_h é a largura total a meia altura do pico $h = (h \ k \ l)$, C_1 é a constante de normalização (= 4), $\Delta 2\theta_{ih}$ é a distância em graus (2θ) da posição do pico de Bragg até o i o ponto onde a intensidade está sendo calculada, e pode ser negativa ou positiva se o ponto i está do lado de mais baixo ou mais alto ângulo respectivamente.

$$G = \sqrt{\frac{C_0}{\pi \cdot H_h^2}} \exp \left(\frac{-C_0 (\Delta 2\theta_{ih})^2}{H_h^2} \right) \quad 14$$

onde C_0 é a constante de normalização (=4 ln 2).

$$\eta = 1.36603q - 0.47719q^2 + 0.1116q^3 \quad 15$$

e

$$q = H_L/H \quad 16$$

$$H = \left(H_G^5 + A H_G^4 H_L + B H_G^3 H_L^2 + C H_G^2 H_L^3 + D H_G H_L^4 + H_L^5 \right)^{1/5} \quad 17$$

$A = 2,69269$, $B = 2,42843$, $C = 4,47163$, $D = 0,07842$ são constantes de normalização, e as componentes de Gauss H_G , modificada por Young & Desai⁵⁰ e de Lorentz (H_L) da largura total a meia altura são:

$$\Gamma_G = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + Z/\cos^2 \theta)^{1/2} \quad 18$$

$$\Gamma_L = X \tan \theta + Y/\cos \theta \quad 19$$

3.3 Cálculo do tamanho de cristalito e Microdeformação de rede.

A função de perfil usada no MR para a análise anisotrópica adota o modelo de P. Stephens (1999)⁴⁴, em que a variância gaussiana do pico, σ^2 , varia com 2θ segundo a equação:

$$\sigma^2 = (GU + \sigma_s^2 d^4) \tan^2 \theta + GV \tan \theta + GW + \frac{GP}{\cos^2 \theta} \quad 20$$

Para o perfil lorentziano, o alargamento γ é dado por

$$\gamma = \frac{LX + X_e \cos \phi}{\cos \theta} + (\gamma_s d^2) \tan \theta \quad 21$$

O primeiro termo é o alargamento lorentziano de Scherrer e inclui um termo de anisotropia X_e . Isso significa que um conjunto de reflexões apresenta alargamento anisotrópico causado pela anisotropia do tamanho do cristalito. O segundo termo descreve o alargamento de microdeformação e também inclui um coeficiente de anisotropia γ_s .

As duas contribuições para o alargamento de Gauss e Lorentz, σ_s^2 e γ_s são encontradas através do termo misturador η (em algumas publicações η é chamado de fator de forma) aplicado em Γ_s^2 :

$$\gamma_s = \eta \Gamma_s \quad \text{e} \quad \sigma_s = (1-\eta) \Gamma_s \quad 22$$

Nesse caso, a anisotropia no alargamento do pico devido à anisotropia da microdeformação é descrita por uma superfície no espaço recíproco, na qual a distância radial, a partir da origem [$S_s(hkl)$], definida por P. Stephens (1999)⁴⁴, é:

$$S_s(hkl) = \frac{\pi d^2}{180} \sqrt{\Gamma_s^2} \cdot 100\% \quad 23$$

no qual d é a distância interplanar da reflexão hkl e Γ_s^2 , para a simetria cúbica, que é o caso do espinélio ($Fd\bar{3}m$), é dado pela equação abaixo:

$$\Gamma_s^2 = S_{400}(h^4 + k^4 + l^4) + 3S_{220}(h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2) \quad 24$$

onde h , k e l são os índices de Miller e S_{400} e S_{220} são valores refináveis.

Para determinar o tamanho de cristalito anisotrópico, deve-se analisar o gráfico de Rietveld e verificar qual a família de planos (hkl) que apresenta anisotropia. Por exemplo, se os planos (00k) são mais estreitos que os outros. Isso significa que o cristalito deve ter uma forma cilíndrica, com o comprimento na direção do eixo maior que o diâmetro da base. A direção de anisotropia é (001).

Assim, o comprimento do cristalito na direção paralela e perpendicular ao eixo anisotrópico é dado, respectivamente, por:

$$p_{//} = \frac{18000K\lambda}{\pi(X + X_e)} \quad 25$$

e

$$p_{\perp} = \frac{18000K\lambda}{\pi X} \quad 26$$

no qual K é a constante de Scherrer, λ é comprimento de onda (1,5405Å), X_e é a contribuição anisotrópica de Lorentz para o alargamento e X ('LX') coeficiente de Lorentz isotrópico para o alargamento dos picos.

Os parâmetros S_{400} , S_{220} , X_e e LX são obtidos no final dos refinamentos pelo MR.

3.3.1 Índices de Refinamento

A qualidade do refinamento é verificada através dos índices:

$$Rwp = 100 \cdot \left(\frac{\sum_j w_j (y_{oj} - y_j)^2}{\sum_j w_j y_{oj}^2} \right) \quad 27$$

O denominador dessa equação é a função minimização (Equação 3). Esse é o índice que deve ser analisado para verificar se o refinamento está convergindo. Se

R_{wp} está diminuindo, então o refinamento está sendo bem sucedido. No final do refinamento ele não deve estar mais variando, significando que o mínimo já foi atingido.

$$S = R_{wp}/R_{exp} \quad 17$$

Onde R_{exp} é o valor estatisticamente esperado para o R_{wp} . S é chamado de “goodness of fit” e deve estar próximo de 1,0 ao final do refinamento, significando que nada mais pode ser melhorado, pois o R_{wp} já atingiu o limite que se pode esperar para aqueles dados de difração medidos. O R_{exp} é dado por

$$R_{exp} = 100[(N-P)/\sum w_j(y_{oj})^2]^{1/2} \quad 18$$

sendo N o número de pontos efetivamente sendo utilizados no refinamento, e P o número de parâmetros refinados.

Embora todos esses índices forneçam subsídios para julgar a qualidade do refinamento, nenhum deles está relacionado com a estrutura cristalina e sim apenas com o perfil do difratograma. Para avaliar a qualidade do modelo estrutural refinado, deve-se calcular o R_{Bragg} , que é descrito como uma função das intensidades integradas dos picos.

$$R_{Bragg} = 100[(\sum |I_o - I_c|)/(\sum I_o)] \quad 19$$

Ou para o GSAS

$$R_F = \frac{\sum_{hkl} |F_{hkl}(\text{obs}) - F_{hkl}(\text{calc})|}{\sum_{hkl} |F_{hkl}(\text{obs})|} \quad 20$$

Como a intensidade integrada está relacionada com a estrutura cristalina (tipos de átomos, posições e deslocamentos atômicos), esse é o índice de interesse para se avaliar a qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina.

3.4 Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)

A luz síncrotron é emitida por elétrons altamente energéticos que circulam em um acelerador circular ou anel de armazenamento. Quando partículas carregadas, como os elétrons, mudam de direção - ou são aceleradas - elas emitem ondas eletromagnéticas, ou luz. Esta emissão é particularmente intensa e focalizada quando os elétrons têm energias muito altas, tais que suas velocidades são muito próximas da velocidade da luz. No caso do LNLS, os elétrons possuem uma energia de 1,37 GeV. Para produzir estes elétrons, utiliza-se um canhão eletrostático, onde os elétrons são gerados e pré-acelerados à energia de 80 KeV, e um acelerador linear (LINAC), onde eles são acelerados até atingir a energia de 120 MeV. Eles são transportados para um acelerador circular intermediário, o síncrotron injetor, onde adquirem a energia de 500 MeV. Finalmente, eles são transportados para o anel de armazenamento onde, primeiro, são acelerados até atingir a energia final de 1,37 GeV e ficam então armazenados por várias horas (tempo de vida típico de 14 horas). Este anel é, na verdade, um poliedro, formado por 12 seções retas e 12 pontos de inflexão da trajetória, permitindo completar a circunferência. Estes pontos de inflexão são produzidos por doze eletroímãs que curvam a trajetória dos elétrons. É neste processo que a emissão de luz síncrotron ocorre, com a luz sendo emitida tangencialmente à curvatura dos elétrons. O síncrotron emite desde a luz infravermelha (baixa energia, caracterizada por um grande comprimento de onda) até os raios x duros (alta energia, caracterizados por um pequeno comprimento de onda; por raios x duros identificamos os raios x altamente energéticos e com grande capacidade de penetração na matéria) passando pela luz visível, ultra-violeta e raios x moles. Este espectro contínuo, juntamente com o alto fluxo e focalização (brilho) são as principais características que tornam um síncrotron uma fonte de luz valiosa

no estudo de materiais. Para realizar os experimentos, constroem-se as linhas que tem como função coletar a luz síncrotron, selecionar o comprimento de onda de interesse e a focalizar. No seu final são acopladas estações experimentais, que permitem então a análise do material desejado⁵¹.

4. Metodologia

4.1 Síntese de combustão

Com o método de síntese a combustão tem-se como a principal variável, controlável no sistema, a razão nitratos/combustível. Essa razão afeta a temperatura da chama e a velocidade da combustão interferindo, assim, na composição e morfologia do produto. Para a razão estequiométrica ideal tem-se a combustão completa, que resulta na liberação de H₂O, CO₂ e N₂, e a formação de uma única fase, espinélio. Nesse trabalho, Ni_{1-δ}Co_δFe₂O₄ (δ = 0; 0,25; 0,50; 0,75;1) foi preparado por síntese à combustão, variando a proporção de combustível de estequiométrico até com 2X o valor estequiométrico.

Para o cálculo da massa do precursor de cada elemento, para a síntese de combustão temos que levar em conta a valência dos elementos envolvidos na reação. A valência do nitrogênio não é considerada durante a reação de combustão, porque converte em nitrogênio molecular (N₂)⁵².

Um método simples, que utilizamos no nosso trabalho, foi o de cálculo termoquímico de misturas oxidante/combustível proposto por Jain *et al* (1981)⁵³ o qual tem sido usado com bastante eficácia. A representação da razão oxidante/combustível é dada por ϕ_e e definida como (equações 1 e 2):

$$\phi_e = \frac{\text{composição total dos elementos oxidantes}}{\text{composição total dos elementos redutores}} \quad 1$$

Como a composição total dos elementos é dada pela somatória do produto dos coeficientes dos elementos e sua valência a partir da formula química específica, tem-se:

$$\phi_e = \frac{\sum \text{coeficiente dos elementos oxidantes na fórmula específica} \times \text{valência}}{(-1) \sum \text{coeficiente dos elementos redutores na fórmula específica} \times \text{valência}} \quad 2$$

Pelo cálculo da estequiometria da reação de combustão, é possível determinar se a mistura reacional apresenta excesso ou deficiência em combustível. Para $\phi_e < 1$ a, mistura é considerada em excesso e para $\phi_e > 1$ a, mistura é considerada deficiente em combustível.

Foi desenvolvida uma planilha, no Excel[®], para calcular a massa de cada precursor e do combustível, para uma determinada estequiometria e quantidade de material. Ela está na Figura 10, para a preparação de 3g de $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Planilha de Cálculos para Ni _{1-x} Co _x Fe ₂ O ₄									
				x =	0,5				
	Ni	0,5	Co	0,5	Fe	2	O	4	
Elementos	Massa								
Ni	58,6934	*	0,5	=	29,3467				
Co	58,9332	*	0,5	=	29,4666				
Fe	55,845	*	2	=	111,69				
O	15,9994	*	4	=	63,9976				
				MOL (g) =	234,5009	g/mol			
234,5009	g CoNiFe ₂ O ₄	-----	29,3467	g Ni		Para	3	g CoNiO	
3	g CoNiFe ₂ O ₅	-----	0,37544	g Ni					
234,5009	g CoNiFe ₂ O ₄	-----	29,4666	g Co					
3	g CoNiFe ₂ O ₅	-----	0,37697	g Co					
234,5009	g CoNiFe ₂ O ₄	-----	111,69	g Fe					
3	g CoNiFe ₂ O ₅	-----	1,42886	g Fe					
Massa necessária de cada composto									
290,81	g Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	-----	58,6934	g Ni					
1,8602	g Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	-----	0,3754	g Ni					
291,03	g Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	-----	58,9332	g Co					
1,8616	g Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	-----	0,37697	g Co					
403,9973	g Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	-----	55,845	g Fe					
10,3368	g Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	-----	1,42886	g Fe					
Cálculo para combustão (saís e combustível)									
Cátions	Valências								
Ni	2								
Co	2								
Fe	3								
N	0								
O	-2								
Para Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O		Para Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O		Para Fe(NO ₃) ₃ .6H ₂ O					
Ni	2	Co	2	Fe	3				
N	0	N	0	N	0				
O	-12	O	-12	O	-18				
VT	-10	VT	-10	VT	-15				
Mol	0,5	Mol	0,5	Mol	2				
total	-5	total	-5	total	-30				
VÂLENCIA GERAL =			-40						
VÂLENCIA GERAL + 6n = ZERO									
no qual n é o número de mols de combustível (URÉIA)									
n =			6,6667						
razão cátion:combustível (Exemplo Ni:Uréia)									
Massa de Uréia =			400,3709	g/mol					
400,37093	g/mol de uréia	-----	145,405	g de Ni					
5,1220	g/mol de uréia	-----	1,8602	g de Ni					
400,37093	g/mol de uréia	-----	145,515	g de Co					
5,1220	g/mol de uréia	-----	1,8616	g de Co					

Figura 10: Cálculo de quantidade de combustível para o sistema Ni_{0,5}Co_{0,5}Fe₂O₄.

4.2 Valência de Ligação

A Valência atômica V_i de um átomo i é definido como a soma das valências de ligação v_{ij} de todas as ligações entre o átomo i aos átomos j ,

$$\sum_j v_{ij} = V_i \quad 3$$

A função empírica mais comumente usada para a valência de ligação v_{ij} em função da distância interatômica d_{ij} é:

$$v_{ij} = \exp[(r_0 - d_{ij})/B] \quad 4$$

O parâmetro B é geralmente considerado como sendo uma "constante universal" com valor igual a $0.37 \text{ \AA}^{54}$. Os valores da distância de referência r_0 são tabeladas para vários pares de átomos e estão no artigo de Brown e de Altermatt ⁵⁴.

4.3 Espectroscopia de Mössbauer

A Espectroscopia Mössbauer é uma técnica ressonante que nos possibilita analisar propriedades intrínsecas dos materiais, através da emissão e absorção de fótons γ por um núcleo. Esse processo nuclear, conhecido como efeito Mössbauer, consiste na emissão de radiação γ (14,4 keV no caso do ^{57}Fe) por um núcleo excitado e na absorção dessa radiação por um outro núcleo idêntico, sem perdas de energia pelo recuo dos núcleos, se o emissor, ou absorvedor, estiver incorporado a uma matriz sólida. Para compensar eventuais diferenças de energias ou desdobramento das linhas, devido às interações quadrupolares ou magnéticas, o emissor é colocado em movimento oscilatório longitudinal, para que a radiação seja emitida com um intervalo de energia modulado através do efeito Doppler. A partir de um espectro Mössbauer, pode-se obter os seguintes parâmetros:

- *Fator-f e o Deslocamento Doppler de 2ª ordem*: parâmetros relacionados com a dinâmica de vibração do reticulado cristalino;

- *Deslocamento Isomérico (Isomer-Shift)*: parâmetro relacionado com o estado de oxidação ou valência dos átomos que compõe a amostra;
- *Desdobramento Quadrupolar*: parâmetro relacionado com o potencial eletrostático local dos átomos;
- *Campo Hiperfino*: parâmetro relacionado com os momentos magnéticos ou quadrupolos elétricos dos átomos envolvidos na ressonância.

O efeito Mössbauer é um método útil na determinação do estado de valência do átomo ressonante Mössbauer. Particularmente, os estados de Fe^{2+} e Fe^{3+} podem ser facilmente distinguidos pelo efeito Mössbauer no ^{57}Fe desde que uma grande diferença no deslocamento isomérico exista entre os estados de carga. Além deste parâmetro, a magnitude do desdobramento quadrupolar elétrico (para sítios não cúbicos) ou da magnitude do campo hiperfino magnético (para cristais magneticamente ordenados) são também indicações do estado de valência do átomo ressonante. Os parâmetros deslocamento isomérico, o desdobramento quadrupolar e o campo hiperfino magnético são também sensíveis ao ambiente atômico local do átomo ressonante Mössbauer, defeitos da rede na vizinhança da impureza Mössbauer pode surgir, por exemplo, como resultado do processo de compensação de cargas, pode ser investigado.

Para o estudo do comportamento magnético e elétrico referentes às transições de fases ferroelétricas e as distorções decorridas durante o processo de preparação, a espectroscopia Mössbauer é uma ferramenta bastante poderosa. Isso se deve ao fato de que essa técnica nos permite decompor um espectro Mössbauer em diferentes sub-espectros, cada um representando um sítio de Fe presente no ferroelétrico, bem como a população relativa de cada um dos sítios Fe (Keune *et al*, 1975)⁵⁵.

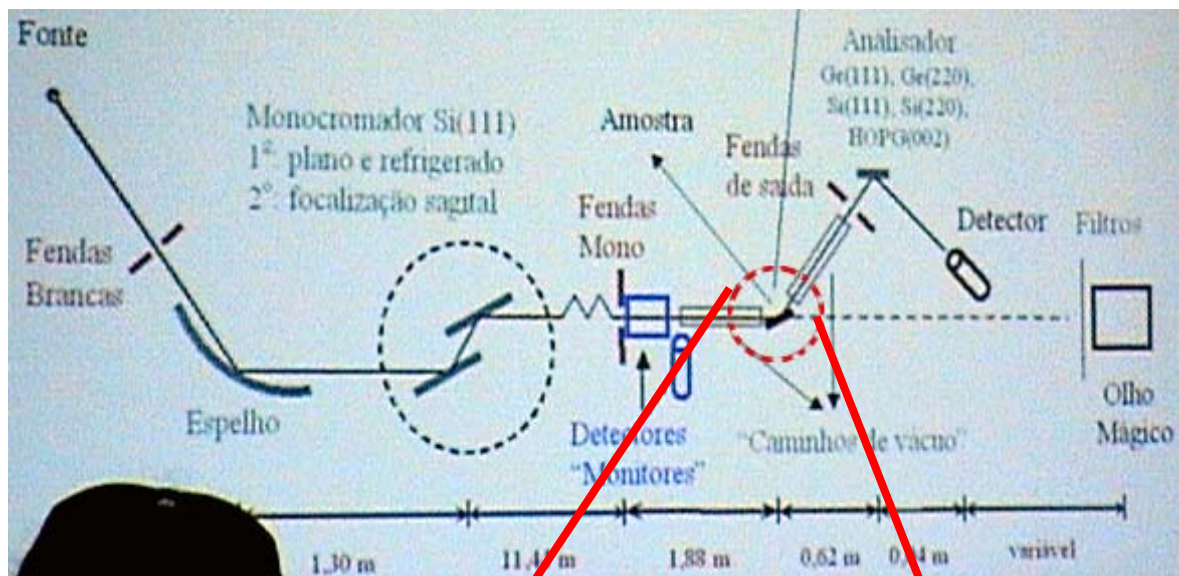
As medidas de espectroscopia Mössbauer e os ajustes foram realizados pela equipe do Prof. Dr. Hercílio Rodolfo Rechenberg no Laboratório de Materiais Magnéticos, Instituto de Física – USP. A interpretação foi realizada pelo Dr. Eduardo José Miola, do Depto de Física, Laboratório de Correlações Hiperfinas - Espectroscopia Mössbauer – UFSCAR.

4.4 Espectroscopia na região do Infravermelho

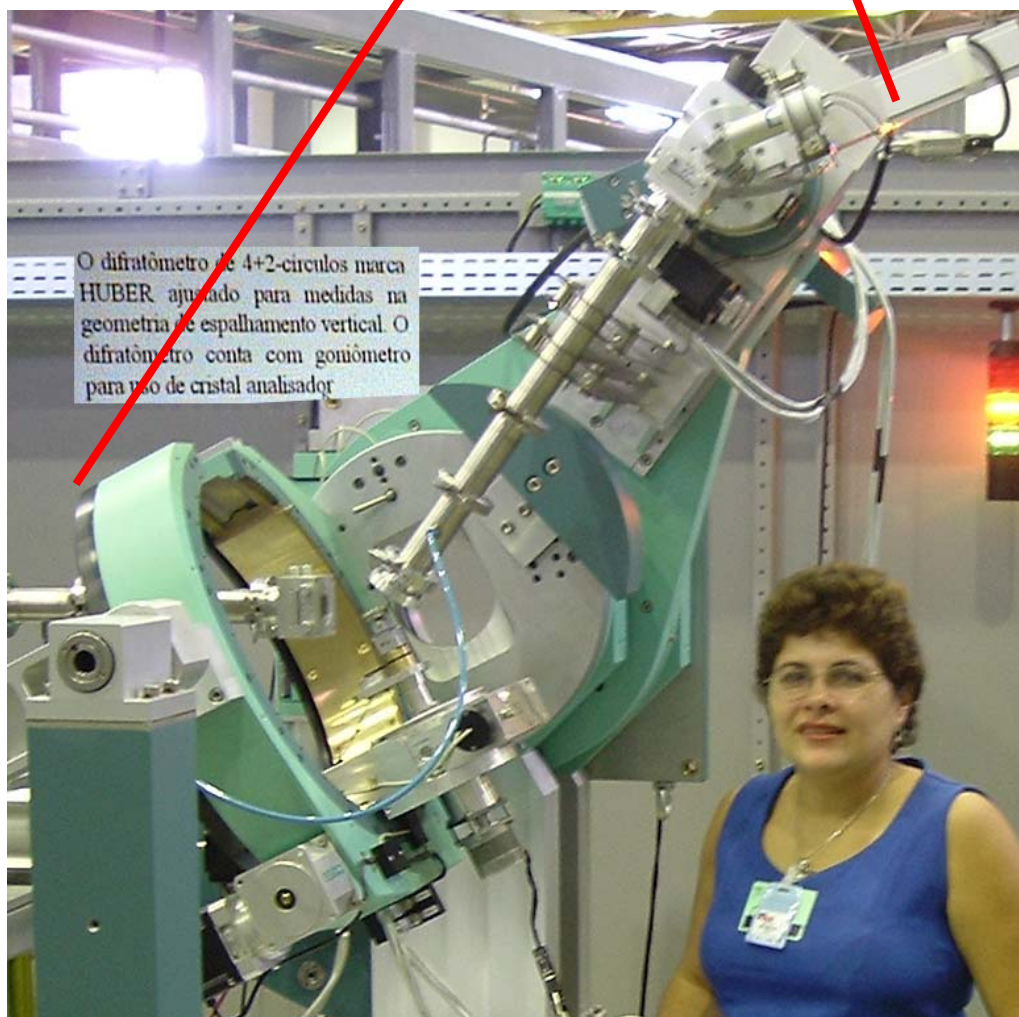
A radiação do Infravermelho (IV) corresponde à parte do espectro situado entre as regiões do visível e do microondas. A porção de maior utilidade está situada entre 4.000 e 400 cm^{-1} , que quando absorvida, converte-se em energia de vibração molecular. O processo é quantizado, porém o espectro vibracional costuma parecer como uma série de bandas ao invés de linhas, porque a cada mudança de nível de energia vibracional corresponde a uma série de mudanças de níveis de energia rotacional. As linhas se sobrepõem dando lugar às bandas observadas, e são estas bandas vibração-rotação que utilizamos. Embora o espectro de IV seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independentemente da estrutura da molécula. É justamente a presença destas bandas características de grupos que permite a obtenção, através de simples exame do espectro e consulta a tabelas e a literatura e de informações estruturais úteis, assim baseados nestes fatos para fazer a identificação de estruturas⁵⁶. Os espectros de IR das amostras foram obtidos com o espectrômetro Nicolet FT-IR Impact 400 (Depto Química Inorgânica – IQ), com resolução de 4 cm^{-1} , empregando-se a técnica de pastilhas de KBr.

4.5 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos com os difratômetros Rigaku de anodo rotatório RINT 2000 do Instituto de Química de Araraquara (anodo de cobre), e Huber (Figura 11) de 4+2 círculos do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS, com energia na borda de absorção do ferro.



(a)



(b)

Figura 11 : (a) Esquema da linha XPD do LNLS tendo, no interior da esfera tracejada, o difratômetro Huber e (b) foto do difratômetro Huber do LNLS tendo, ao lado, a co-orientadora Profa. Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa, da UFCG-PB.

Para o refinamento foi utilizado o programa GSAS⁵⁷, com a função de perfil pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings, com assimetria dos picos ajustada pela função de Finger, Cox e Jephcoat⁵⁸ e microdeformação definida pelo formalismo de Peter Stephens⁴⁴. A radiação de fundo foi ajustada pelo polinômio de Chebyshev. Foram refinados o fator de escala, cela unitária, radiação de fundo, rugosidade superficial usando o formalismo de Suortti⁵⁹, assimetria do perfil, parâmetros da largura total a meia altura ($fwhm^I$) a partir dos parâmetros de alargamento instrumental obtidos com um padrão, posição atômica u , deslocamentos atômicos isotrópicos U e fatores de ocupação dos cátions.

4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (SEM-FEG^{II}, sigla em inglês) foi realizado no Microscópio FEG-VP Zeiss Supra 35 no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica – LIEC/CMDMC na Universidade Federal de São Carlos. Os pós foram desaglomerados em acetona com uso de ultra-som e colocados, em seguida, no suporte adequado para as medidas. Foram analisadas todas as amostras ($0 \leq \delta \leq 1$) para a composição 2X.

4.7 Área superficial específica

A área superficial específica, S_{BET} , dos sistemas preparados foi determinada a partir de experimentos de adsorção-desorção de N_2 usando o método BET (BRUNAUER, EMMETT, TELLER, 1938)⁶⁰. As medidas foram realizadas com um aparelho Medidor de Superfície Específica CG 2000 Instrumentos Científicos CG Ltda. O equipamento faz três medidas e determina o S_{BET} por uma regressão linear. O tamanho médio de partículas (D_{BET}) foi calculado a partir dos dados de área superficial, utilizando-se a equação:

^I Será usado, nesse trabalho, a notação “fwhm” para designar a largura total a meia altura. Essas são as iniciais do termo em inglês para “full width at half maximum” e preferimos manter as iniciais em inglês por fazer parte do jargão internacional para essa característica do alargamento dos picos.

^{II} Scanning Electron Microscopy - Field Emission Gun

$$D_{BET} = \frac{6}{d_{teórica} \cdot S_{BET}} \quad 27$$

em que $d_{teórica}$ é a densidade teórica ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$). Nesta equação, S_{BET} e D_{BET} estão em $\text{g}^{-1} \cdot \text{m}^2$ e nm, respectivamente.

5. Síntese

A síntese de combustão é uma reação de oxi-redução entre os nitratos (agente oxidante) e o combustível (agente redutor)⁶¹. Os reagentes ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ foram pesados e transferidos para o cadinho de sílica vítrea. Na Tabela 4 estão listados os reagentes utilizados neste trabalho. O cadinho foi colocado na chapa aquecedora previamente aquecida a uma temperatura em torno de 500°C pó primeiramente se liquefaz, depois começa a “ferver”. A solução vai se tornando mais viscoso à medida que a uréia e os nitratos se decompõe e liberam gases (NH_3 , HNCO , O_2 e NO). A evolução dos gases e o aumento de temperatura, fruto do calor liberado na reação exotérmica, leva a um processo de combustão, produzindo uma chama que dura, em média, 15 segundos. Após o termino do processo, o pó obtido é homogeneizado em almofariz de ágata⁶².

Tabela 4: Reagentes utilizados.

	Marca	Teor (%)
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Vetec	98,0 - 101
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Vetec	97
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Synth	98,0 - 102,0
$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ (uréia)	Synth	99,0 – 100,5

Para os leitores que estão com o CD, clique nas fórmulas unitárias abaixo para ver os filmes das sínteses com razão combustível oxidante = 2X, ou vá direto para o CD e escolha o que quer observar.

CoFe_2O_4 , $\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$, NiFe_2O_4 .

6. Resultados e discussão

6.1 Definindo a razão comburente/combustível

Como já foi dito, são muitas as variáveis na síntese de combustão, como razão de combustível, diluição do combustível em água, forma e tamanho do recipiente de combustão, umidade do ar, precursores, etc. Nesse trabalho, buscamos variar apenas a razão estequiométrica do espinélio, para uma determinada razão de combustível, identificar e determinar a proporção das fases presentes, além de determinar a distribuição de cátions na estrutura cristalina da ferrita.

Inicialmente, a síntese foi realizada para determinar a proporção de combustível que iríamos fixar, realizamos uma síntese na razão estequiométrica de reagente/combustível (1X) (Figura 12). Notamos que os resultados na maioria das composições mostrou o perfil alargado e escolhemos a estequiometria que mostrou o pior resultado (NiFe_2O_4 , ou seja, a que apresentou picos largos e o background muito irregular indicando grande quantidade de amorfo) para sintetizar com 1,5X e o dobro de combustível. Foi escolhida a razão que apresentou melhor resultado. Nota-se, na Figura 13, que a razão 2X foi a que permitiu a melhor cristalização da ferrita, pois os picos são mais estreitos e a radiação de fundo é linear. Por isso, a proporção com o dobro de combustível foi a escolhida para estudar a distribuição dos cátions com a variação da estequiometria.

Nota-se que, com o aumento da quantidade de combustível de 1X (Figura 12) para 2X (Figura 14), o alargamento dos picos diminui e a radiação de fundo fica linear. Isso indica, respectivamente, que os cristalitos ficaram maiores e a quantidade de amorfo diminui.

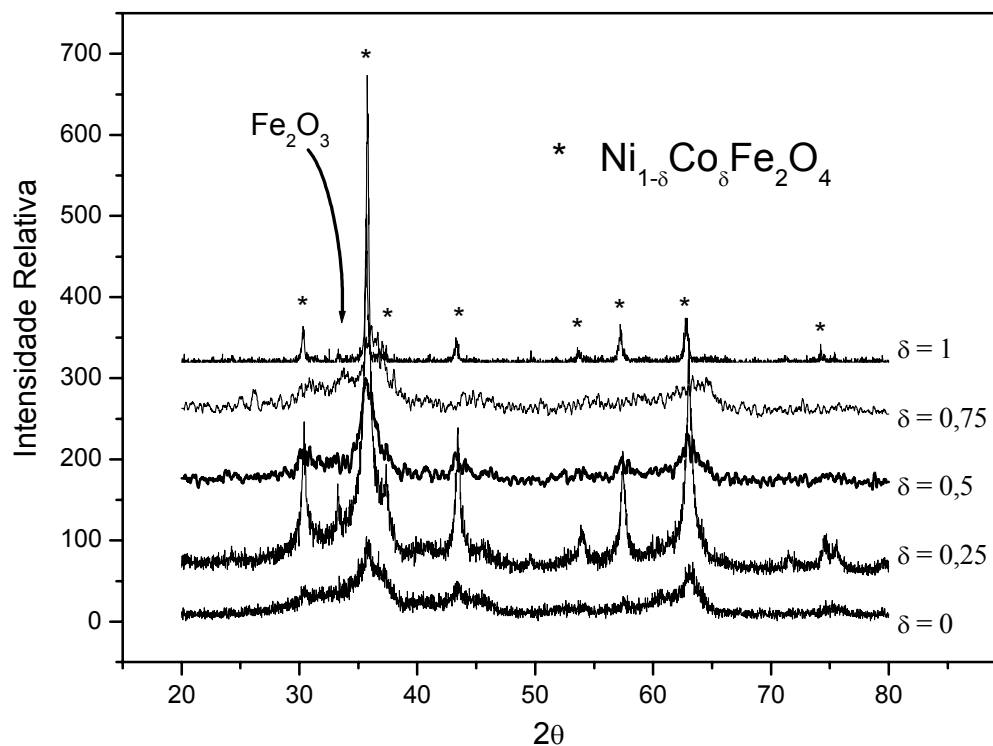


Figura 12: $\text{Ni}_{1-\delta}\text{Co}_\delta\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($\delta = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1$) com o combustível estequiométrico (1x).

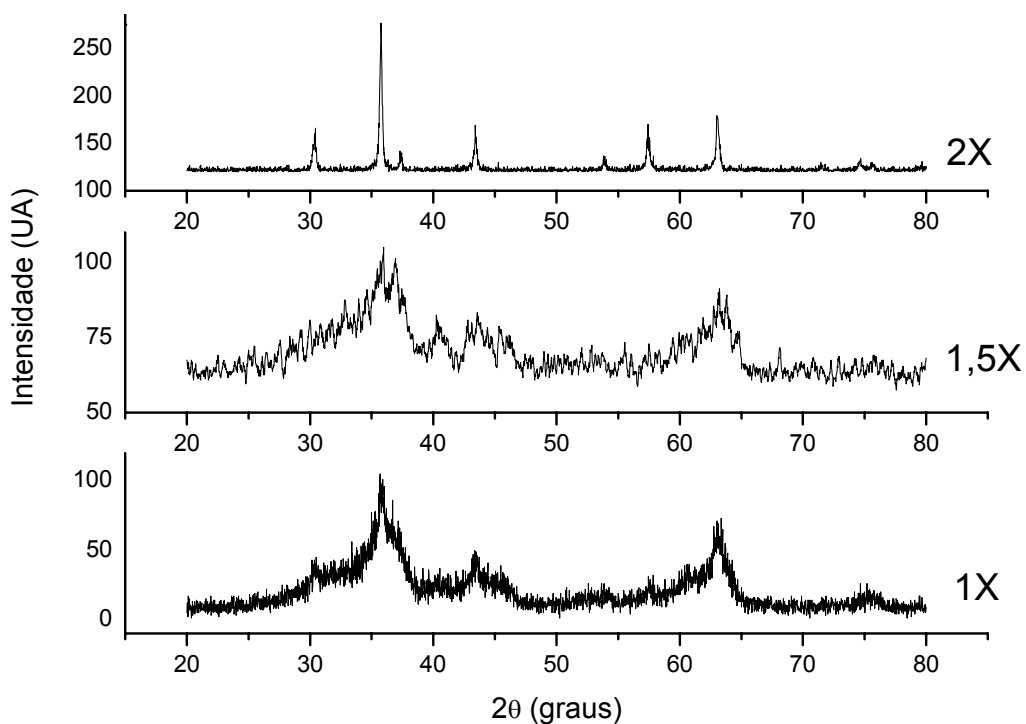


Figura 13: Variação de combustível (1X, 1,5X, 2X) para NiFe_2O_4 .

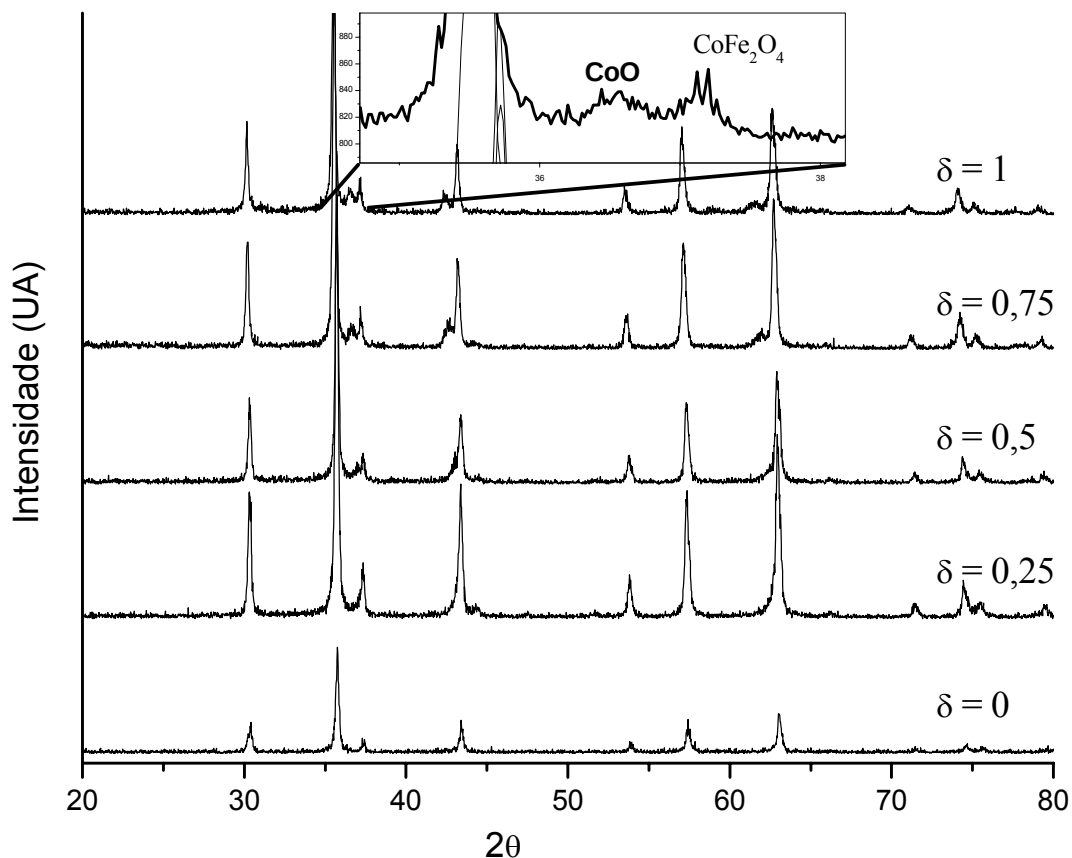


Figura 14: $\text{Ni}_{1-\delta}\text{Co}_\delta\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($\delta=0; 0,25; 0,50; 0,75; 1$) com 2X de combustível.

Para o caso 1X e $\delta=1$ (CoFe_2O_4) os picos da fase espinélio já estão apreciavelmente definidos, enquanto que para δ de 0 até 0,75 os picos estão largos (portanto, cristalitos muito pequenos) e a radiação de fundo é irregular (indicando a presença de material amorfo). Isso nos leva a concluir que a proporção ideal de combustível é diferente para cada estequiometria.

Na Tabela 5 estão os tempos de chama observados na síntese de todas as ferritas ($0 \leq \delta < 1$), nas composições 1X e 2X. Os valores nessa tabela foram obtidos de duas formas. Para 1X, usamos apenas um cronômetro e tivemos atenção ao início e fim da chama. Entretanto, encontramos uma dificuldade para definir esses instantes, os quais são descritos nos próximos parágrafos. Para 2X, as reações foram filmadas, desde o instante que foram colocadas na placa, e depois levados ao computador. Para identificar o início da chama, foi usado o Windows Movie Maker®, o qual permite avançar o filme passo a passo. Com isso, foi possível identificar o início da chama com melhor precisão. Entretanto, uma nova dificuldade foi identificada para determinar o início e fim da chama.

Problemas com a medição da chama:

Para o caso com filme digital. Notamos que, em alguns casos, a primeira presença da chama ocorre com uma pequena labareda e depois desaparece. Após um tempo variável, entre frações de segundos até alguns segundos, a labareda volta com maior intensidade. Definimos o tempo de início a partir primeira aparição, ou seja, da pequena labareda. O final é a mesma coisa. A chama desaparece e volta alguns instantes após e permanece por mais alguns instantes, até que desaparece. Definimos o fim da reação como o final da última aparição da chama.

Para o caso 1X, com cronômetro, os problemas citados acima são maiores pois temos maior dificuldade de identificar com precisão o início e o fim da chama. E, no caso de interrupção da chama, não é possível nem mesmo notar se acontece, pois as labaredas inicial e final são fracas e podem passar despercebidas. Nesse caso, o tempo medido, se não foi possível observar essas pequenas labaredas, pode ter sido menor do que o que seria obtido com o filme digitalizado.

Observamos que para 1X o tempo é praticamente constante para todas as ferritas, enquanto que para 2X, há uma variação significativa no tempo. Considerando os problemas citados no parágrafo anterior, podemos afirmar que para $\delta = 0,25$ e $0,50$, a reação é mais rápida para o caso 2X que para 1X. Nota-se, também, que para as maiores adições de cobalto em 2X, a reação é mais lenta.

Tabela 5: Tempo de chama para as amostras das composições 1X e 2X, e $\text{Ni}_{1-\delta}\text{Co}_\delta\text{Fe}_2\text{O}_4$.

$\delta =$	0	0,25	0,50	0,75	1
Tempo de chama para 1X (s)	7	8	7	8	8
Tempo de chama para 2X (s)	7,80	5,40	6,40	11,00	9,34

6.2 Infravermelho

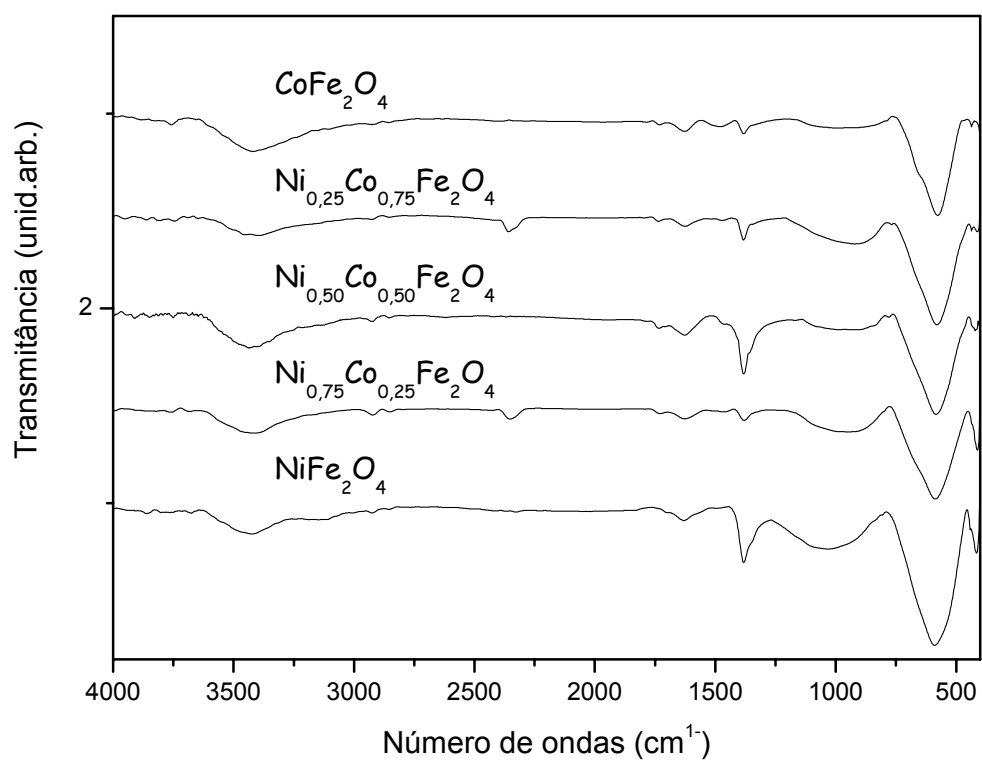
Espectros na região do infravermelho (IV), para o caso de óxidos, é informativo a baixo número de onda (1000cm^{-1} a 200cm^{-1}). Entretanto, o equipamento que utilizamos permite medir apenas acima de 400cm^{-1} até 4000cm^{-1} . As principais bandas características dos sítios do espinélio, na faixa medida, correspondentes aos estiramentos Metal-Oxigênio dos sítios octaédrico e tetraédrico, estão na Tabela 6. Deste modo, as análises por IV corroboram as

análises de difração de raios X, que mostraram a formação da fase espinélio. Os espectros estão na Figura 15.

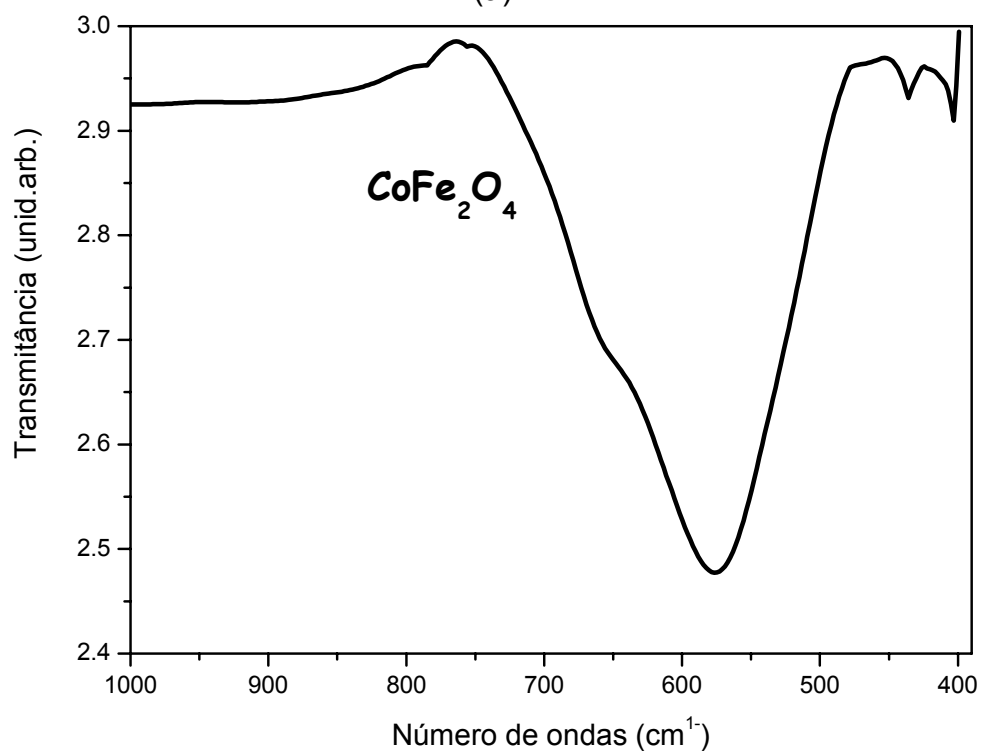
Tabela 6: Posição da banda do IV.

	Sítio Tetraédrico (cm ⁻¹)	Sítio Octaédrico (cm ⁻¹)
	Fe ³⁺ -O	Fe ³⁺ -O
NiFe ₂ O ₄	590	415
Ni _{0,75} Co _{0,25} Fe ₂ O ₄	587	409
Ni _{0,50} Co _{0,50} Fe ₂ O ₄	580	418
Ni _{0,25} Co _{0,75} Fe ₂ O ₄	577	436
CoFe ₂ O ₄	580	436

Com relação às outras bandas observadas. Em torno de 3400 cm⁻¹ é devido ao estiramento vibracional O – H. Em torno de 1400 cm⁻¹ está o estiramento vibracional ν (C = O) para o grupo carboxilado (CO₂⁻), e em torno de 1000 cm⁻¹ está uma banda correspondendo ao estiramento vibracional N-O, indicando a presença de nitratos, quase amorfo e em maior quantidade para $\delta = 0$ (NiFe₂O₄). Com a maior quantidade de Co, a banda diminui, indicando que os nitratos foram usados para formar a ferrita cristalina. Isso corrobora, o que foi concluído por difração de raios X, de que a maior quantidade de amorfo deve estar presente nos materiais sem Co ou com baixa concentração dele.



(a)



(b)

Figura 15: (a) Espectro na região do IV para $\text{Ni}_{1-\delta}\text{Co}_{\delta}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($\delta = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1$). (b) Ampliação da região onde se observam as bandas do CoFe_2O_4 , referentes às ligações Cátion-oxigênio nos sítios tetraédrico e octaédrico.

6.3 Espectro Mössbauer

As análises de Mössbauer não foram realizadas por nós, entretanto, decidimos incluir nesse trabalho, com a autorização dos Dr. Eduardo J. Miola, tendo em vista a valiosa informação que ela trouxe a esse trabalho para iniciarmos os refinamentos pelo Método de Rietveld.

Para estimar a distribuição do ferro na estrutura cristalina da ferrita, foram feitas medidas de espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe às temperaturas 296K e 4K. A Figura 16, 17, 18 mostram os espectros nas temperatura de 4K e a Figura 19 mostra os espectros à temperatura ambiente. Os pontos representam os dados experimentais e a linha contínua correspondente ao ajuste pelo método de mínimos quadrados. Os espectros calculados de cada componente individual tetraédrico (no sítio A) e octaédrico (no sítio B) nos diferentes meios são representados pelas linhas contínuas. Os parâmetros dos ajustes dos espectros são dados na Tabela 7. A Figura 19 (a) e (b) mostra um espectro Mössbauer a 296K, para $\delta = 0,50$ e $1,0$, constituído de um dubleto central superposto a um sexteto padrão. Isto sugere a presença de uma distribuição bimodal de tamanho de partículas onde os maiores (magnéticos) são predominantes. A Figura 20, microscopia de alta resolução – FEG, mostra essa distribuição bimodal.

O espectro Mössbauer a 4K (Figura 16,17,18), como na temperatura ambiente (Figura 19), também exhibe somente o espalhamento magnético (sexteto). Observa-se que o espectro foi ajustado com dois sextetos correspondentes aos sítios tetraédricos A e octaédricos B.

Os espectros das amostras com Cobalto, à temperatura ambiente, apresentam o dubleto. Mesmo quando da substituição do Co pelo Ni na composição da ferrita $(\text{Co}_{0,50}\text{Ni}_{0,50})\text{Fe}_2\text{O}_4$, não observamos alterações consideráveis nos espectros Mössbauer (Figura 19b), sendo que a intensidade do dubleto permanece praticamente a mesma. O que pode significar que, apesar da presença do Ni, a distribuição aleatória dos íons de Fe^{+3} na estrutura da ferrita permaneceu inalterada, mesmo que o tamanho de partículas tenha se alterado; como pode ser visto na Figura 20, em que as partículas para $\delta = 0,50$ são menores (Figura 20b) que para $\delta = 1,0$ (Figura 20(c)).

Na Tabela 7 vemos que a proporção de Fe no sítio A é maior que 50%, a 4K, o que não pode acontecer. No caso de inversão total a proporção deve ser de 50%. Isso nos leva a uma supor que está havendo uma deficiência de ferro no sito octaédrico. Os refinamentos pelo MR não mostraram essa deficiência (seção 6.4.2). Assim, novas medidas de Mössbauer devem ser realizadas, com aplicação de campo elétrico, para tentar uma análise conclusiva.

Os sextetos completam o ajuste dos espectros, com grandes valores de campo hiperfino (Bhf, ~ 500 kOe) associados aos íons Fe^{+3} ocupando os sítios tetraédricos A e octaédricos B. Bhf também não sofreram variações com substituição do Co pelo Ni, tanto para os sítios tetraédricos quanto para os octaédricos. porém, observamos que Bhf no sítio octaédrico é ligeiramente maior que no sítio tetraédrico, indicando maior concentração de Fe^{3+} no sítio octaédrico. Isso sim está de acordo com os resultados obtidos com o MR (seção 6.4.2).

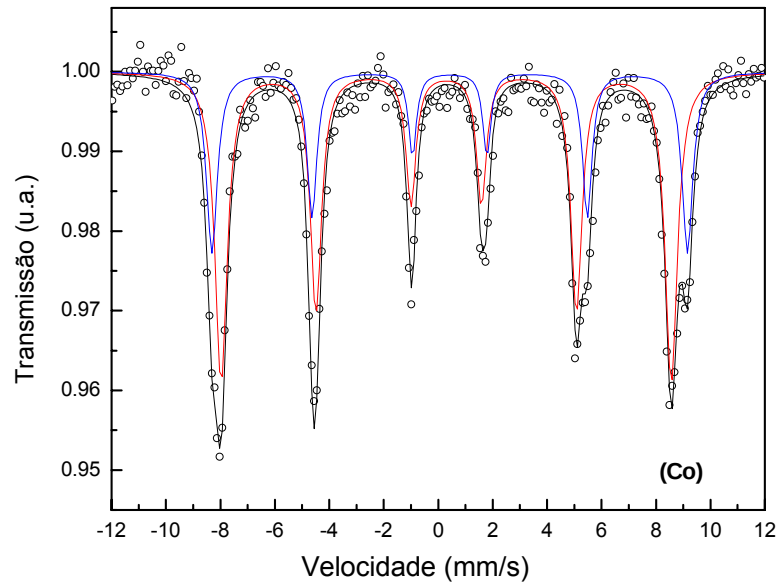


Figura 16: Espectro Mössbauer à temperatura de 4K para $\delta = 1$ (CoFe_2O_4).

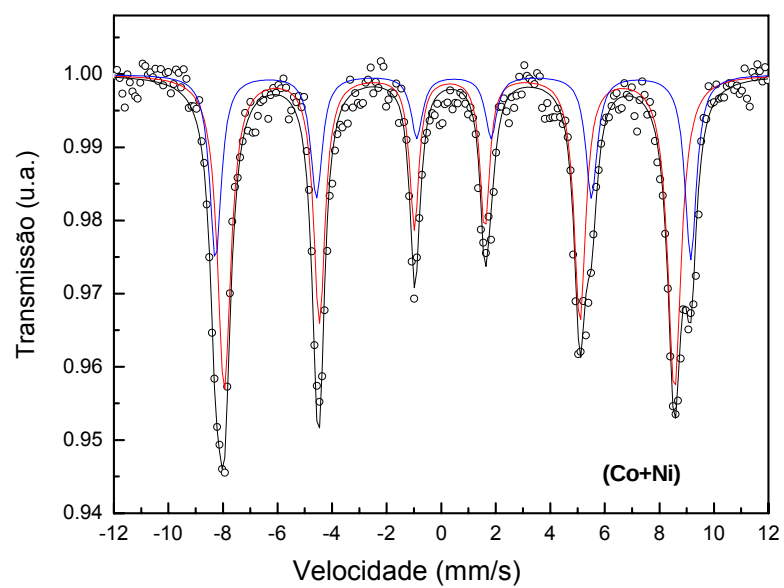


Figura 17: Espectro Mössbauer à temperatura de 4K para $\delta = 0,50$ ($\text{Co}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$).

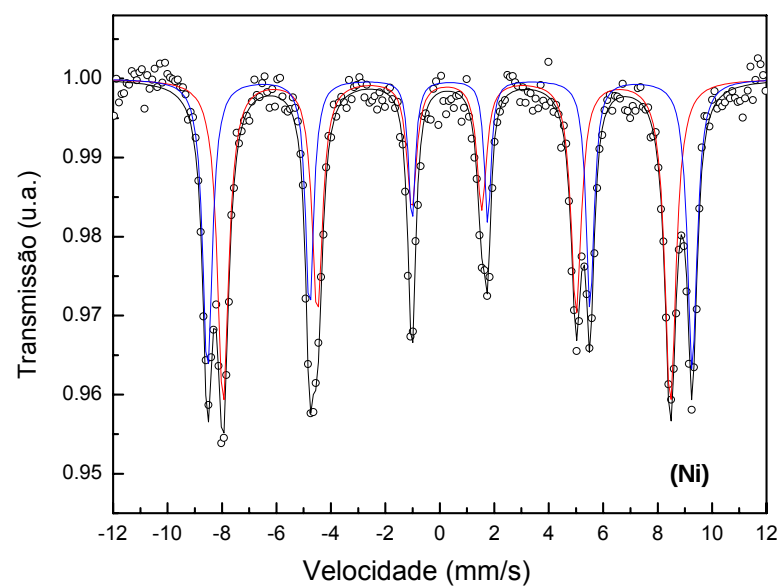
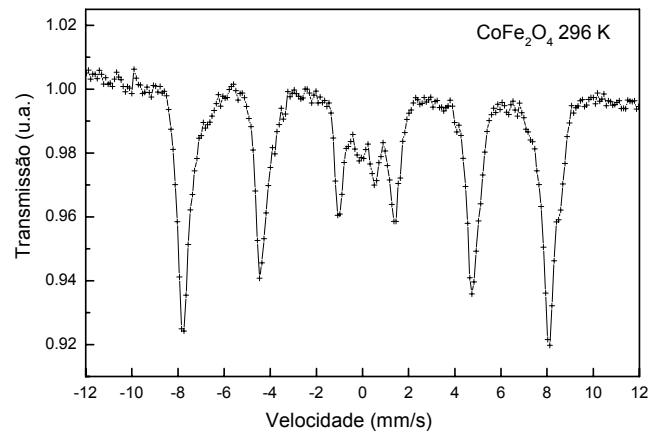
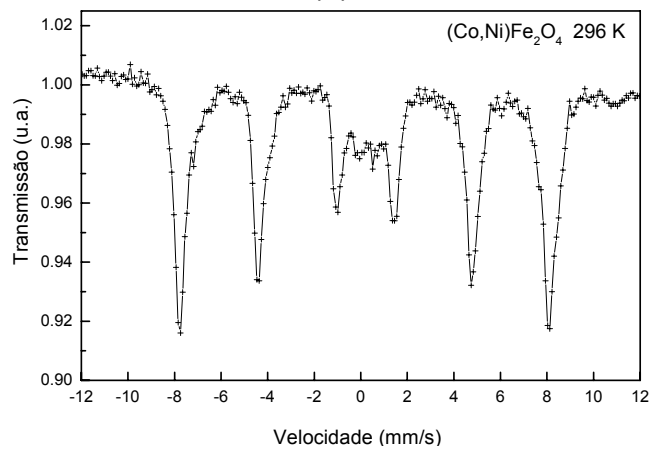


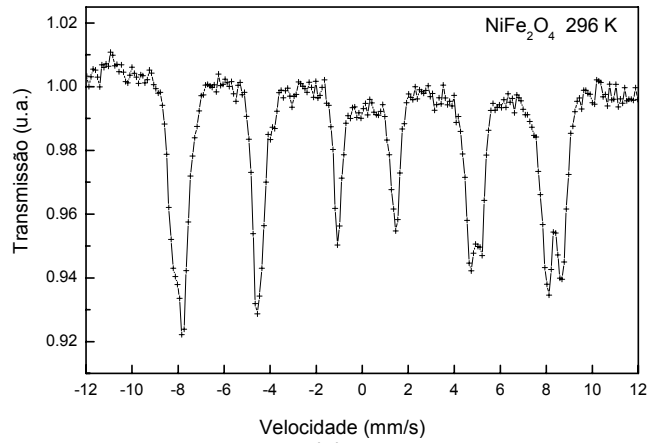
Figura 18: Espectro Mössbauer à temperatura de 4K para $\delta = 0$ (NiFe_2O_4).



(a)



(b)



(c)

Figura 19: Espectro Mössbauer à temperatura ambiente. (a) $\delta = 1$ (CoFe_2O_4), (b) $\delta = 0,50$ ($\text{Co}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$), (c) $\delta = 0$ (NiFe_2O_4).

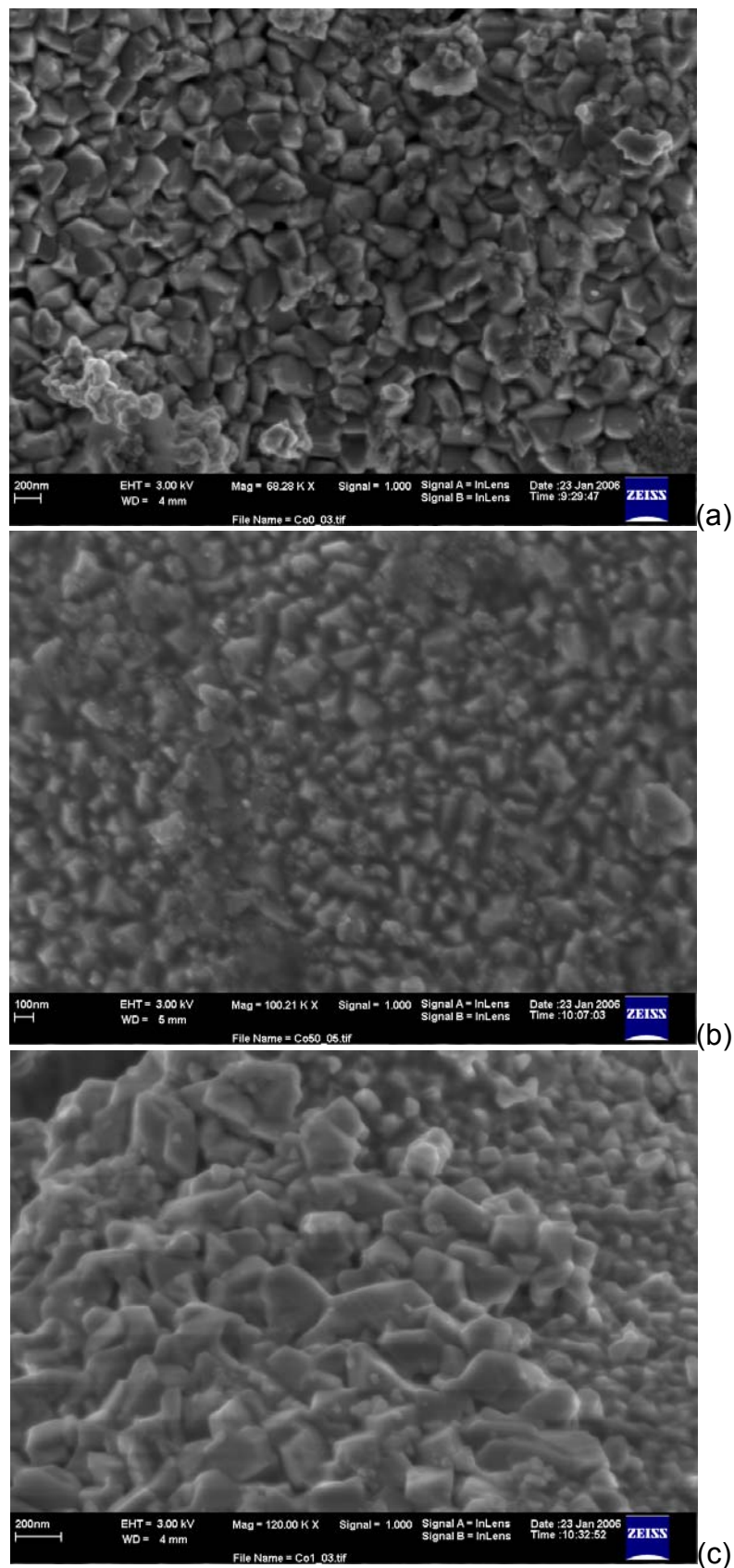


Figura 20. Micrografias de alta resolução para os materiais resultantes da combustão com razão de combustível igual a 2X. (a) $\delta = 0$, (b) $\delta = 0,5$ e (c) $\delta = 1,0$.

Tabela 7: Resultado da análise por espectroscopia Mössbauer, para todas as amostras preparadas com o dobro de combustível.

δ	Bhf(1)	Dbhf(1)	IS(1)	%	Bhf(2)	Dbhf(2)	IS(2)	%
1	51.20	0.8	0.401	66(6)	54.09	1.0	0.529	34(2)
0.5	51.10	1.3	0.411	67(6)	53.94	0.0	0.560	33(4)
0	50.87	0.5	0.361	56.5(4)	55.12	1.0	0.475	43.5(3)

(1) sítio tetraédrico
(2) sítio octaédrico

6.4 Refinamentos com Método de Rietveld (MR)

As condições instrumentais para a coleta de dados estão na Tabela 8.

Tabela 8: Condições instrumentais das coletas de dados.

	Cu	Lnls
Fendas divergência/recepção	$\frac{1}{2}$ /0,3	Monocromador: dois cristais de Si (111). O primeiro cristal é refrigerado e o segundo é sagital
Passo	0,02	0,02
Tempo(s)	10	Controlado pelo monitor de feixe direto
Voltagem e corrente no filamento	42kV 120mA	

Os refinamentos foram realizados com os dados obtidos com o anôdo rotatório e com radiação síncrotron.

A radiação de Cobre ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$ e $\lambda_{K\alpha 2} = 1,5444 \text{ \AA}$, $I_{K\alpha 1}/I_{K\alpha 2} \sim 0,50$) não permite um contraste adequado entre o Fe e os outros cátions, e foi utilizada apenas para identificação das fases e refinamento da cela unitária. Foi, também, realizada a

análise quantitativa de fases (AQF), para comparação com a obtida com Síncrotron. Essa comparação foi considerada interessante para verificar como a imprecisão na determinação da distribuição dos cátions na estrutura da ferrita altera os resultados da análise quantitativa.

A estrutura cristalina da ferrita é bem conhecida. Possui grupo espacial $Fd\bar{3}m$ e os cátions se situam nos sítios tetragonais 8a ($\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$) e octaédricos 16c ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$). “8a” quer dizer que o sítio tem multiplicidade 8, ou seja, 8 posições são geradas pela aplicação dos elementos de simetria do grupo espacial, e a letra “a” significa que esse é a primeira das posições especiais da Tabela Internacional de Cristalografia ⁶³. Assim, 16c significa que esse sítio tem multiplicidade 16 e é a terceira posição especial. Os oxigênios ocupam os sítios 32e (u,u,u), onde u é próximo de 0,25 e é o único parâmetro posicional refinável.

É possível estipular a distribuição dos átomos, uma vez que já se sabe que átomos podem se deslocar de um sítio para outro (tetragonal $\leftrightarrow$ octaédrico). Assim, colocamos vínculos nos fatores de ocupação, de tal forma que se um átomo de Fe saí do sítio tetraédrico, ele só pode ir para o sítio octaédrico e, com isso, um átomo de Ni deve sair do sítio octaédrico e ir para o tetraédrico. Tomando o cuidado para que o equilíbrio de cargas se mantenha.

O padrão utilizado para a radiação de Cu foi o Óxido de Cério (CeO) e para a amostra na borda de absorção do Fe foi o Silício (padrão do NIST). Os valores fixados pelo padrão estão relacionados na Tabela 9.

Tabela 9: Valores dos parâmetros instrumental de perfil.

	Cu	Fe
GU	15,83	14,31
GW	2,86481	19,36
GV	0	0

6.4.1 Radiação de Cu

Estão mostradas as etapas de refinamento para NiFe_2O_4 e $\text{Ni}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Para os outros casos foram adotados procedimentos similares.

6.4.1.1 NiFe_2O_4

A maior fonte de divergência em um experimento está em refinar os parâmetros de perfil antes do ajuste da radiação de fundo, do fator de escala, e de posicionar o pico calculado exatamente sobre o observado. Assim, é preciso seguir uma ordem adequada para um bom refinamento. Na Figura 22, está o difratograma inicial (a) com seu pico de maior intensidade (311) em detalhe (b), o “x” representa o difratograma observado (y_{obs}) e a linha contínua representa o difratograma calculado (y_{calc}). A linha contínua mais abaixo representa a diferença entre estes os difratogramas observado e calculado (residual, $y_{\text{obs}} - y_{\text{calc}}$), e a contínua sobrepondo a radiação de fundo é a radiação de fundo, como mostra a Figura 21. A Figura 22 mostra o início do refinamento sem nenhum parâmetro sendo refinado. Podemos observar que $y_{\text{obs}} - y_{\text{calc}}$ está praticamente igual ao observado, quer dizer a intensidade calculada esta muito baixa e está requerendo o refinamento do fator de escala. Os índices de refinamento foram $R_{\text{wp}} = 98,35\%$, $\chi^2 = 325,1$ e $\text{RF}^2 = 99,94\%$.

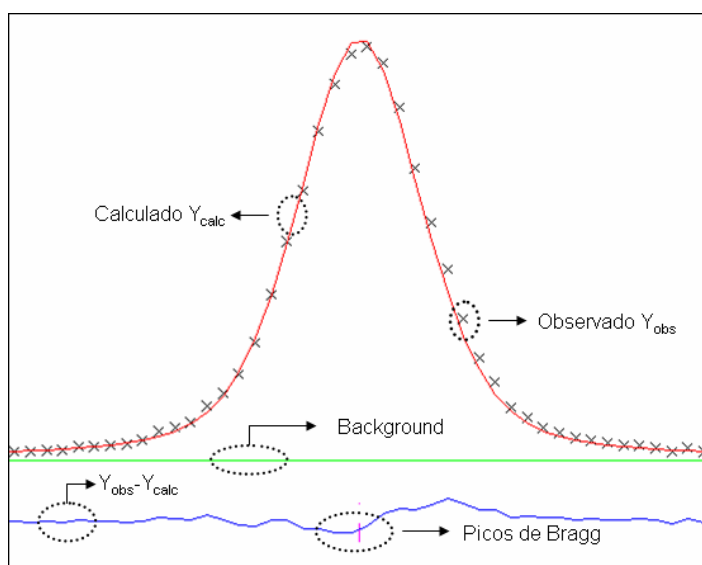


Figura 21: Componentes do Gráfico de Rietveld.

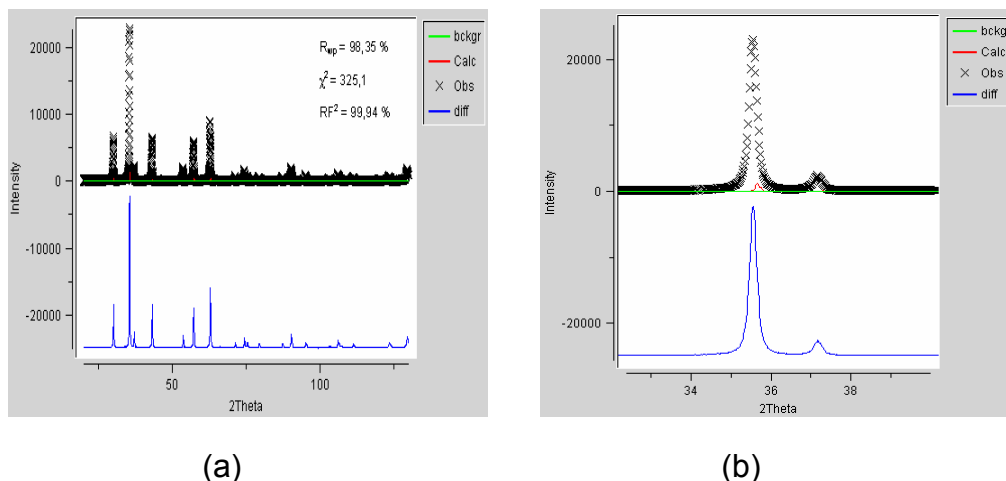


Figura 22: Início do Refinamento de Rietveld para NiFe_2O_4 . (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331)

O próximo foi o refinamento do fator de escala e da radiação de fundo, mostrado na Figura 23. Os dois devem ser refinados simultaneamente, pois se a radiação de fundo estiver fora, o fator de escala pode convergir para valores absurdos, até mesmo negativos, o que não tem sentido físico.

Observa-se que o ajuste melhorou. Os índices obtidos nesta etapa foram $R_{wp} = 61,25\%$, $\chi^2 = 126,3$ e $RF^2 = 92,30\%$. Ainda estão altos, mas ainda assim estão muito melhores do que antes.

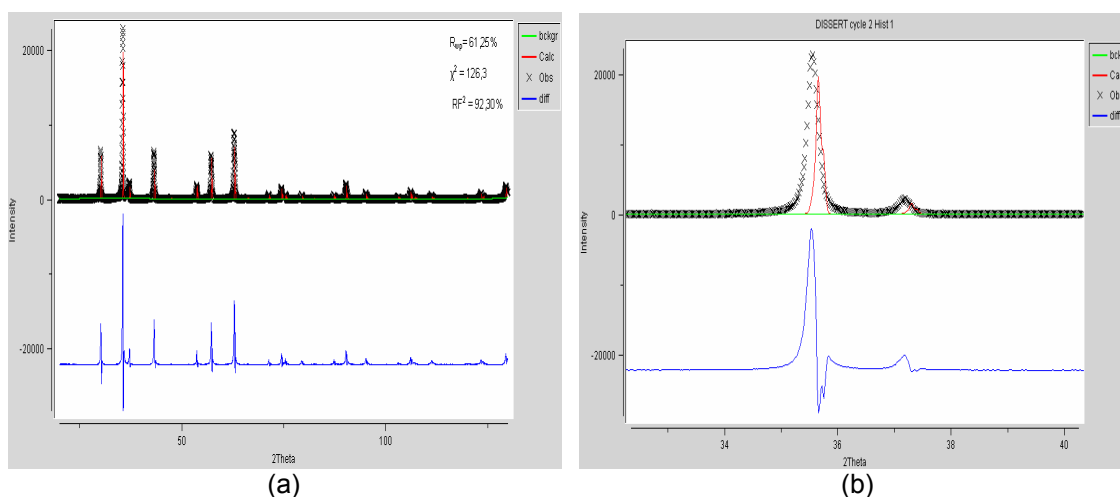


Figura 23: Refinamento do fator de escala e do background para NiFe_2O_4 . (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331).

Ainda observando o Figura 23 é nítido o deslocamento do pico calculado em relação ao pico observado do difratograma. Para a correção deste deslocamento

precisamos refinar os parâmetros relacionados a ele que são a cela unitária e o deslocamento da amostra.

Os índices obtidos com a correção da posição do pico foram $R_{wp} = 48,20\%$, $\chi^2 = 78,27$ e $RF^2 = 71,72\%$, como mostra a Figura 24. Podemos agora partir para o refinamento dos parâmetros relacionados ao perfil do pico. Note que o y_{calc} está mais parecido com o y_{obs} , e os índices do refinamento também estão bem menores.

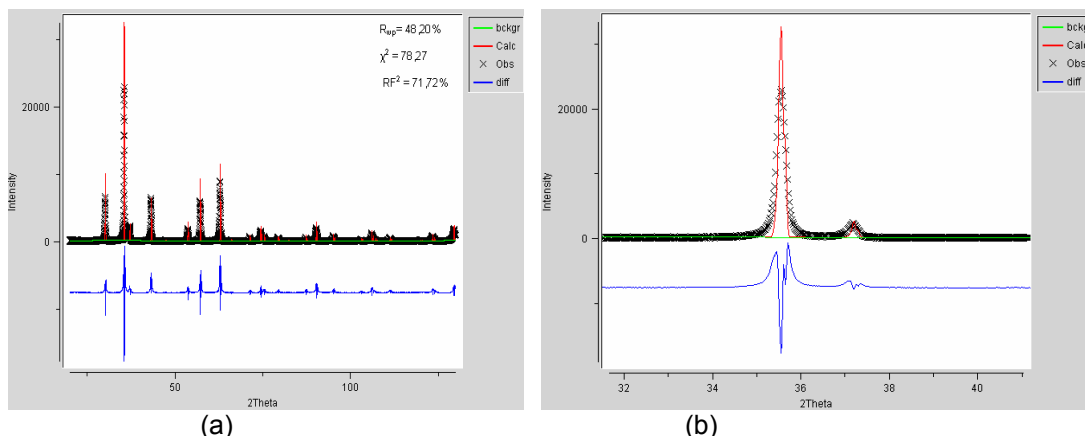


Figura 24: Refinamento da cela unitária e do deslocamento da amostra para $NiFe_2O_4$. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331).

Observando a Figura 24 notamos que o perfil do pico está demasiadamente “gaussiano” (com uma queda brusca). Para torná-lo mais suave foi refinado o parâmetro lorentziano LX (ver seção 2.6), que está relacionado ao tamanho de cristalito.

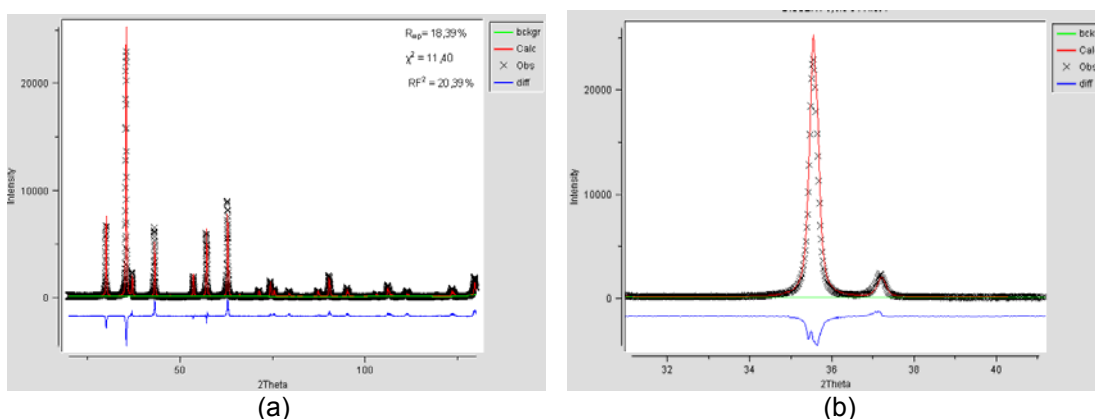


Figura 25: Refinamento do LX da função de perfil para $NiFe_2O_4$. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331).

A Figura 25 mostra que os perfis estão melhor ajustados se compararmos com a primeira etapa (Figura 22), e é isso também o que nos mostra os índices do refinamento: $R_{wp} = 18,39\%$, $\chi^2 = 11,40$ e $RF^2 = 20,39\%$.

Neste ponto já podemos refinar os demais parâmetros do perfil, assimetria do pico, anisotropia, η . O resultado está na Figura 26. Os índices obtidos nesta etapa de refinamento foram $R_{wp} = 18,26\%$, $\chi^2 = 11,25$ e $RF^2 = 19,77\%$.

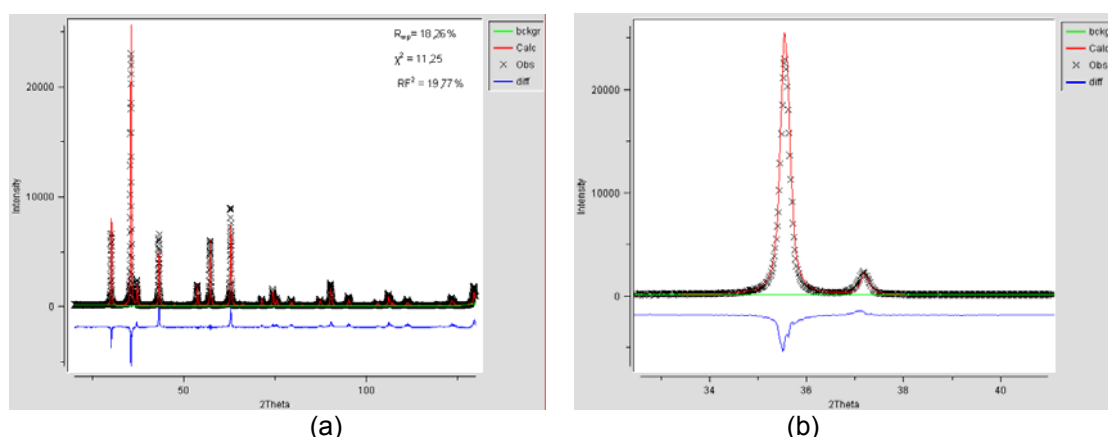


Figura 26: Refinamento dos demais parâmetros do perfil para $NiFe_2O_4$. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331).

Observando a Figura 26, nota-se que os picos calculados a baixo ângulo estão mais intensos que os observados. O inverso ocorre a alto ângulo. Isso indica que, ou a amostra apresenta alta rugosidade superficial, ou os parâmetros de deslocamento atômicos estão muito altos⁶⁴. Existe uma correlação muito forte entre esses parâmetros. Por exemplo, se a amostra apresenta alta rugosidade superficial, o refinamento dos parâmetros de deslocamento atômicos tendem a ficar negativos, se a rugosidade não for corrigida. Assim, a próxima etapa foi a de refinamento da rugosidade superficial (Figura 27). Os índices obtidos foram: $R_{wp} = 14,09\%$, $\chi^2 = 6,701$ e $RF^2 = 11,75\%$,

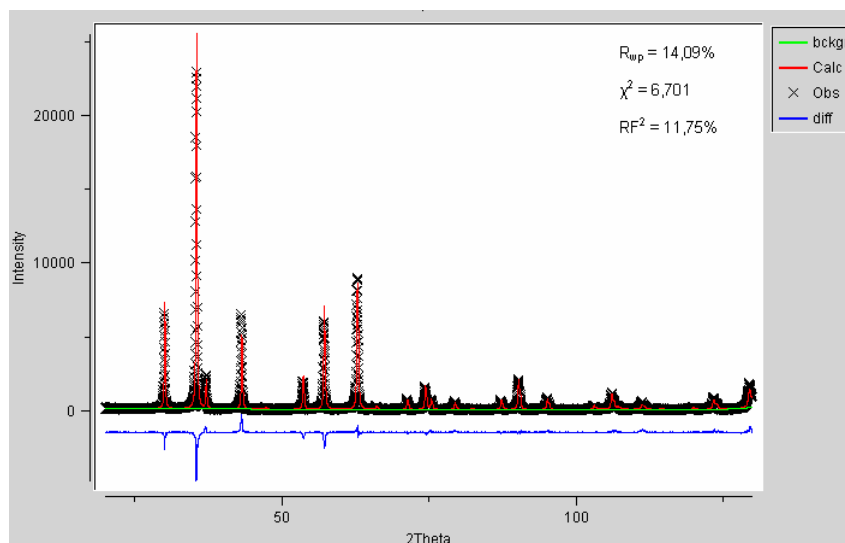


Figura 27: Refinamento da rugosidade superficial para NiFe_2O_4 . (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331).

Na Figura 27 podemos observar que as intensidade não estão concordando, embora agora se vê picos em $y_{\text{obs}} - y_{\text{calc}}$ acima e abaixo de zero. Esse não é mais um problema de rugosidade superficial, e pode ser tanto a deslocamentos atômicos individuais, quanto posição atômica e/ou átomos em posições inadequadas.

Passamos a refinar a posição atômica dos átomos de oxigênio (u). Na Figura 28 está o resultado do refinamento e podemos observar que, como era esperado, o ajuste da intensidade melhorou e os índices de refinamento ficaram mais baixos: $R_{\text{wp}} = 12,16\%$, $\chi^2 = 4,990$ e $\text{RF}^2 = 10,45\%$,

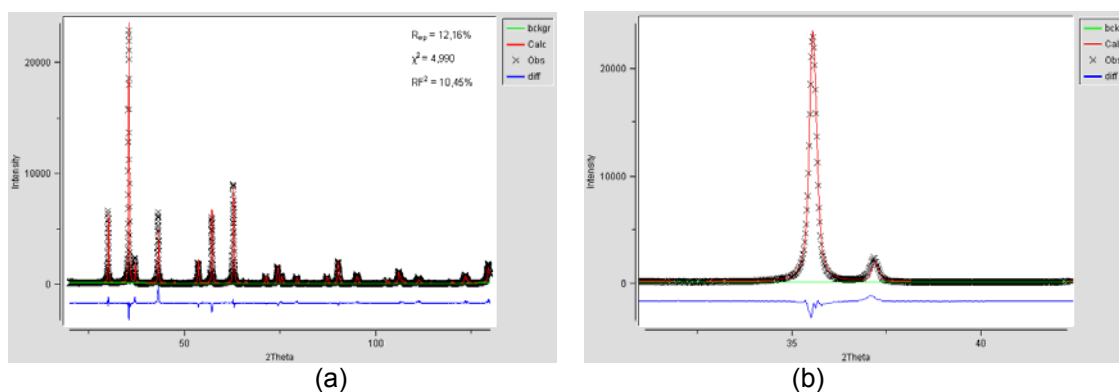


Figura 28: Refinamento da posição do Oxigênio para NiFe_2O_4 . (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331).

Podemos observar que o refinamento, agora, está quase convergindo e caminhando para o seu final. Mais um parâmetro a ser refinado o deslocamento atômico (Uiso). E assim, podemos encerrar o refinamento com os índices de $R_{wp}=9,21\%$, $\chi^2=2,810$ e $RF^2=5,75\%$ (Figura 29). Não tentamos refinar os fatores de ocupação porque o $NiFe_2O_4$ é bem conhecido como um espinélio inverso, e mantivemos essa distribuição de cátions aqui, ou seja, metade dos átomos de ferro estão no sítio 8a e metade no sítio 16c, e os átomos de Ni estão no sítio 16c.

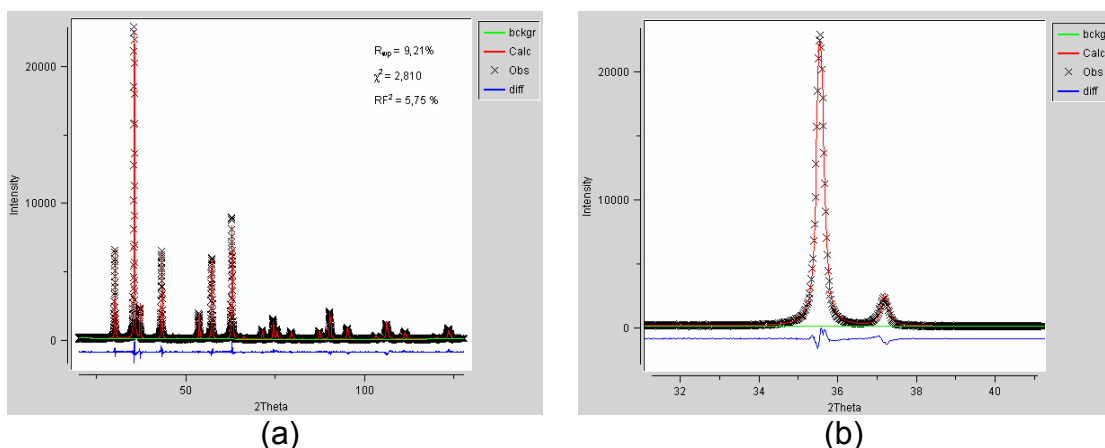


Figura 29: Gráficos finais de Rietveld para o $NiFe_2O_4$. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331).

6.4.1.2 $Ni_{0,50}Co_{0,50}Fe_2O_4$

Nesse caso, são 3 fases (espinélio, CoO, Ni_3Fe). Como antes, a primeira figura (Figura 30) é a de antes do início do refinamento com os índices obtidos de $R_{wp}=97,06\%$, $\chi^2=250,1$ e $RF^2=96,74\%$.

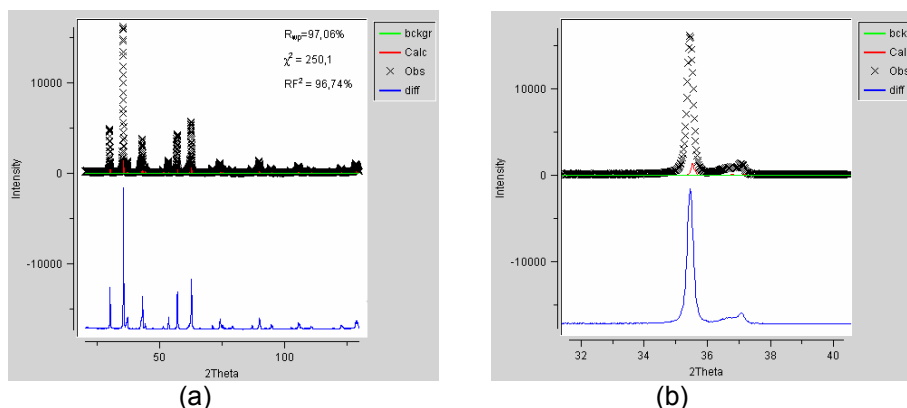


Figura 30: Início do Refinamento de Rietveld para $Ni_{0,50}Co_{0,50}Fe_2O_4$. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331).

Iniciamos, refinando a radiação de fundo e o fator de escala (Figura 31) e obtivemos os índices $R_{wp} = 54,38\%$, $\chi^2 = 78,72$ e $RF^2 = 52,39\%$.

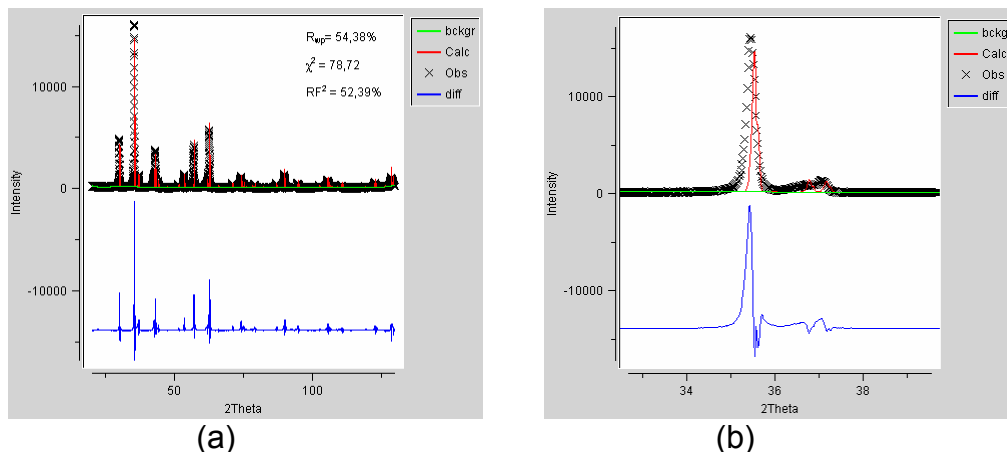


Figura 31: Refinamento do background e fator de escala para $Ni_{0,50}Co_{0,50}Fe_2O_4$. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331).

A segunda etapa, posicionar os picos e para isso foram refinados, a cela unitária e o deslocamento da amostra. Resultando nos índices $R_{wp}=48,74\%$, $\chi^2=63,32$ e $RF^2= 45,43\%$, como mostra a Figura 32. Também podemos observar os picos de Bragg referente a cada fase, onde as pequenas barrinhas verticais se referem, de baixo para cima, ao $Ni_{0,50}Co_{0,50}Fe_2O_4$, depois à segunda fase CoO e, as barrinhas mais acima, correspondem aos picos da terceira fase, ou seja, Ni_3Fe . Podemos observar que os picos das três fases estão bem posicionados.

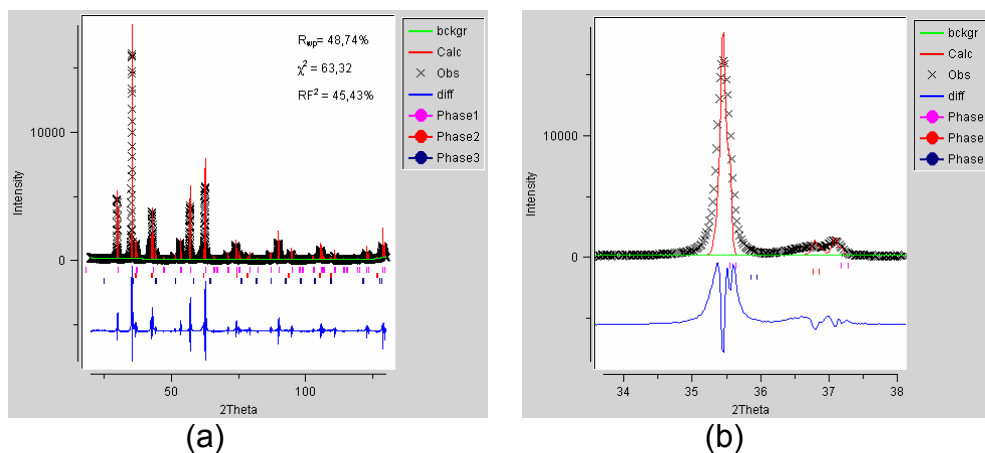


Figura 32: Refinamento da cela unitária e do deslocamento da amostra para $Ni_{0,50}Co_{0,50}Fe_2O_4$. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331). Fase 1: Espinélio, Fase 2: CoO, Fase 3: Ni_3Fe .

Com os picos ajustados refinamos os parâmetros do perfil da função, começando pelo LX (lorentziano). O resultado é mostrado na Figura 33, e os índices obtidos são $R_{wp}=17,42$, $\chi^2=8,093$ e $RF^2=10,13\%$.

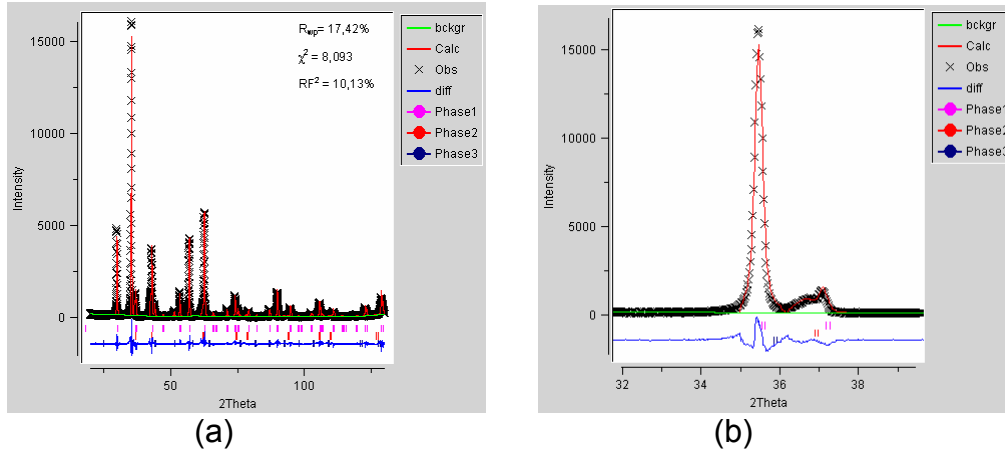


Figura 33: Refinamento do LX da função de perfil para $Ni_{0,50}Co_{0,50}Fe_2O_4$. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331). Fase 1: Espinélio, Fase 2: CoO, Fase 3: Ni3Fe.

Refinando agora os demais (S_{HKL} (eq. 22), X_e (eq. 19) e η (eqs. 20)) parâmetros do perfil, obtivemos os índices $R_{wp}=11,87\%$, $\chi^2=3,765$ e $RF^2=7,74\%$, mostrados na Figura 34.

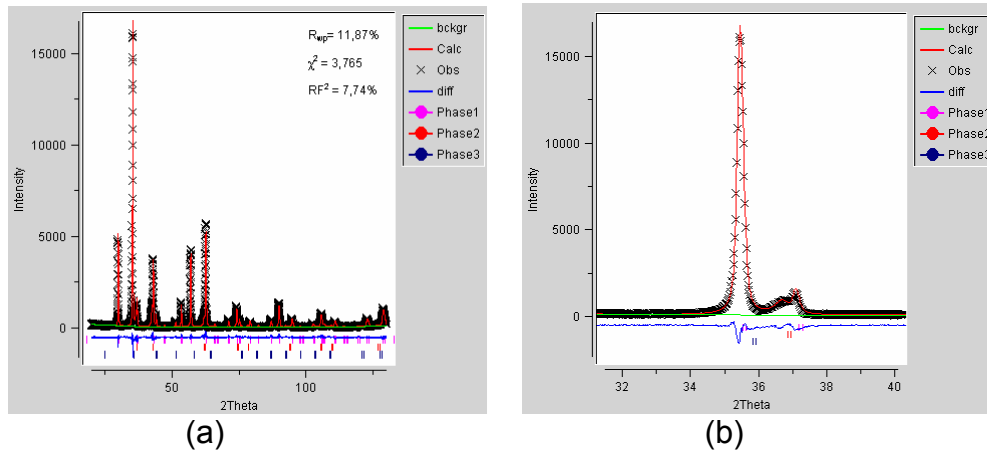
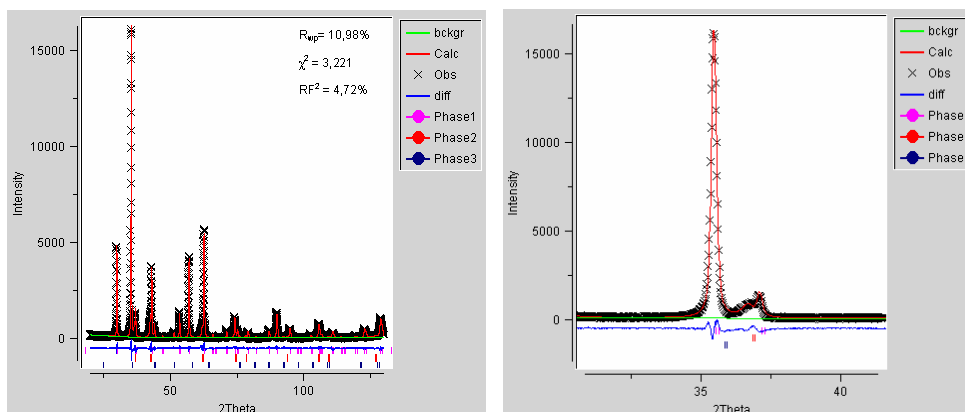


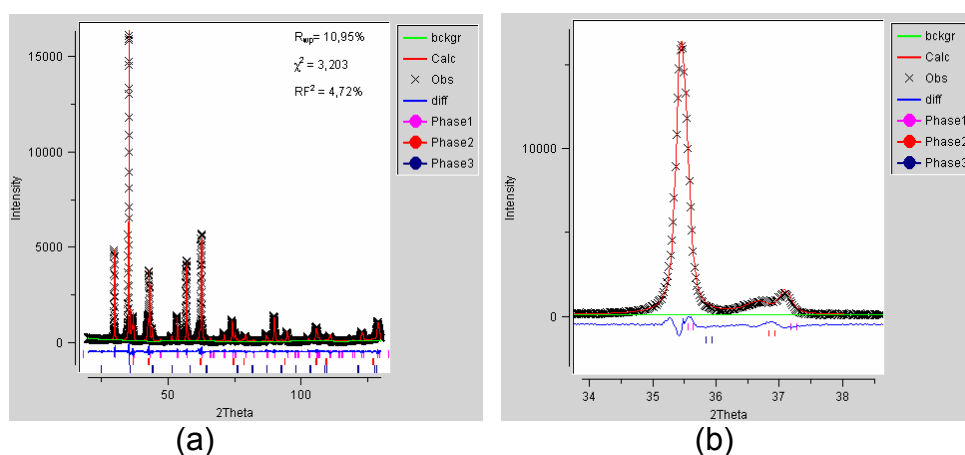
Figura 34: Refinamento dos demais parâmetros da função de perfil para $Ni_{0,50}Co_{0,50}Fe_2O_4$. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331). Fase 1: Espinélio, Fase 2: CoO, Fase 3: Ni3Fe.

Com o refinamento da rugosidade refinada obtivemos os índices $R_{wp}=10,98\%$, $\chi^2=3,221$ e $RF^2=4,72\%$, mostrado na Figura 35.



(a) (b)
Figura 35: Refinamento da Rugosidade do material para $Ni_{0.50}Co_{0.50}Fe_2O_4$. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331). Fase 1: Espinélio, Fase 2: CoO, Fase 3: Ni3Fe.

Com o refinamento da posição do oxigênio os índices foram $R_{wp}=10,95\%$, $\chi^2=3,203$ e $RF^2=4,72\%$, mostrados na Figura 36.



(a) (b)
Figura 36: Refinamento da posição do oxigênio para $Ni_{0.50}Co_{0.50}Fe_2O_4$. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331). Fase 1: Espinélio, Fase 2: CoO, Fase 3: Ni3Fe.

Refinando os parâmetros de deslocamento atômico isotrópico (Uiso) os índices foram $R_{wp}=10,08\%$, $\chi^2=2,727$ e $RF^2=4,7\%$. Refinando os fatores de ocupação, não foi possível uma convergência com sentido físico, embora não tenha havido variação nos valores dos índices do refinamento. Os fatores de ocupação variaram desde menor que zero para o Co até menor que zero para o Fe. Como para estes dados não é possível o refinamento dos fatores de ocupação, consideramos o refinamento finalizado após Uiso. Note que $y_{obs} - y_{calc}$ é quase uma linha reta. Do ponto de vista visual, é um refinamento perfeito, porém sabemos que

não foi possível determinar a distribuição dos cátions. Mesmo assim, o parâmetro da cela unitária é obtido com alta precisão (Tabela 10).

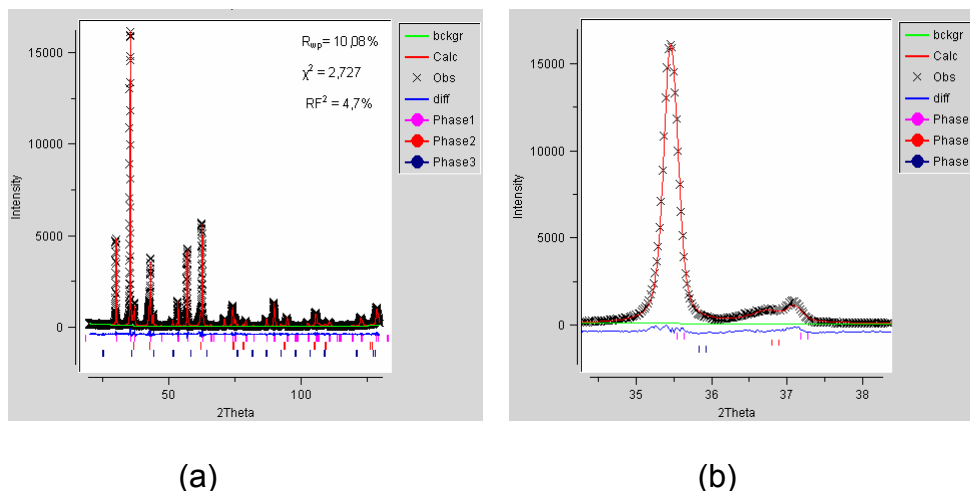


Figura 37: Refinamento final para $\text{Ni}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{Fe}_2\text{O}_4$. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331). Fase 1: Espinélio, Fase 2: CoO, Fase 3: Ni_3Fe .

6.4.1.3 Resultados dos refinamentos de radiação de Cu.

O resultado dos refinamentos, com a radiação de Cu, para as composições está na Tabela 10. Todos os índices estão suficientemente baixos para que os refinamentos possam ser considerados bons. Isso mostra que não apenas os índices devem ser considerados para verificar a qualidade dos refinamentos. A avaliação final deve ser o significado físico. Com radiação de cobre não é possível obter a distribuição dos cátions porque não existe um contraste entre Ni, Fe e Co. Ou seja, não podemos acreditar no resultado do refinamento, no que diz respeito à quantidade de cada cátion nos sítios tetraédrico e octaédrico. Veremos esta distribuição nos refinamentos realizados na borda de absorção do Fe.

Tabela 10: Resultados obtidos por método de Rietveld com radiação de Cu.

$\delta =$	0	0,25	0,50	0,75	1
χ^2	2,810	3,082	2,727	2,109	2,107
RF^2 (%)	5,75	5,88	4,73	4,52	7,77
R_{wp} (%)	9,21	10,11	10,08	10,46	11,19
a (Å)	8,34120(5)	8,35768(9)	8,37024(8)	8,37744(9)	8,39107(8)

Nota-se que quanto maior é a adição de Co, maior é a cela unitária da ferrita. Vamos interpretar isso em função dos raios iônicos do cobalto, ferro e níquel, para coordenação 4 (no tetraedro) e 6 (no octaedro). O raio iônico do Co^{2+} é maior que o do Fe^{3+} e do Ni^{2+} , nos dois sítios (veja Tabela 11). Assim, quando o cobalto é adicionado, passa a substituir o níquel no sítio octaédrico deslocando o ferro do sítio octaédrico para o tetraédrico. Com isso, a cela unitária aumenta. Notamos que a variação das dimensões da cela unitária segue a Lei de Vegard (Figura 38), mostrando que a substituição dos cátions está ocorrendo de maneira regular. Ou seja, não há uma alteração brusca de troca de cátions conforme o cobalto é introduzido no material.

Tabela 11. Raios iônicos para os cátions coordenados tetraedricamente e octaedricamente. (Shannon, 1976)⁶⁵

	NC=4	NC=6
Fe^{3+}	0,49	0,645
Ni^{2+}	0,55	0,690
Co^{2+}	0,58	0,745
Fe^{2+}	0,63	0,78

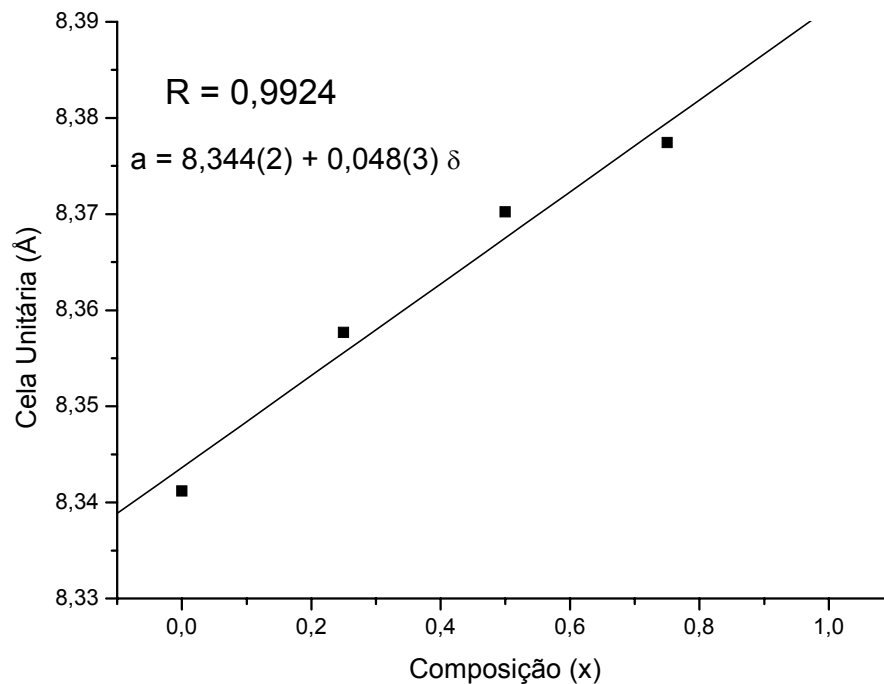


Figura 38: Cella unitária vs. Composição, obtido com radiação de cobre.

A análise quantitativa de fases realizada com radiação de Cu mostrou que foi possível obter uma composição na forma pura (só espinélio) apenas para $\delta = 0$ (NiFe_2O_4). Para $\delta \neq 0$, a quantidade de CoO varia, e foi detectada a fase Ni_3Fe nos materiais de $\delta = 0,25, 0,50$ e $0,75$.

Por enquanto não vamos discutir esses resultados devido à ineficiência da radiação de cobre para estruturas contendo Fe, Co e Ni compartilhando sítios. Vamos apenas comparar esses resultados, mais adiante, com os obtidos com radiação síncrotron, mais adequada conforme mostrado anteriormente.

Tabela 12: AQF de todas as composições, obtidas com radiação de Cu.

$\delta =$	0	0,25	0,50	0,75	1,0
$\text{Ni}_{1-\delta}\text{Co}_\delta\text{Fe}_2\text{O}_4$	100	83,3(1)	76,5(1)	84,7(1)	88,07(7)
CoO	---	13,1(4)	20,4(4)	14,1(3)	11,9(2)
Ni_3Fe	---	3,6(2)	3,1(2)	1,1(1)	---

O CoO está presente em todas as composições onde ele é adicionado, mostrando assim que nestas condições de reação, Co leva a uma segunda fase. O

Ni_3Fe não está presente na composição de NiFe_2O_4 , podemos inferir então que a formação dele é devido também ao Co e a energia favorável.

6.4.2 Borda de absorção do Fe- LNLS

As etapas de refinamento para CoFe_2O_4 e $\text{Ni}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$ serão mostradas a seguir. Para as demais composições o refinamento foi similar. A diferença neste caso, com relação ao do anodo do cobre, é a necessidade de incluir os espalhamentos anômalos (f' e f'') (seção 3.2.2)) de cada átomo, já que eles não fazem parte da tabela interna do programa GSAS. Esse programa mantém apenas os valores para comprimentos de onda de todos os tubos selados comerciais. Coeficientes para energias obtidas para radiação síncrotron não são tabeladas, porque em cada experimento se usa uma diferente, tornando impossível uma construir uma tabela. Seria desejado que o GSAS pudesse calcular esses valores, assim como o faz o programa FPrime[®] (“freeware”)⁶⁶, do mesmo autor do GSAS, e os incluísse diretamente nos refinamentos, sem a necessidade da intervenção do usuário. Como isso não pode ser realizado automaticamente, usamos aqui os valores dos coeficientes f' e f'' determinados pelo Fprime⁶⁶ (Tabela 2).

O ideal, quando se usa energia onde se quer fazer uso do espalhamento anômalo, é, antes de iniciar os refinamentos, incluir os coeficiente f' e f'' para todos os elementos presentes no material. Entretanto, iremos mostrar aqui um outro procedimento, no qual iremos incluir os coeficientes após já termos executados alguns passos de refinamento. O objetivo é deixar claro a importância dos coeficientes corretos (e do espalhamento anômalo) no refinamento da estrutura cristalina. Esse procedimento só foi adotado aqui nos dois exemplos a seguir (CoFe_2O_4 e $\text{Co}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$). Nos outros apenas mostramos os resultados, f' e f'' foram incluídos antes do início.

6.4.2.1 CoFe₂O₄

Para esta composição ($\delta=1$) detectamos as fases espinélio e CoO. A Figura 39 mostra o início do refinamento. Observamos, como anteriormente, que $y_{\text{obs}} - y_{\text{calc}}$ é o próprio difratograma observado. Portanto o difratograma calculado está muito abaixo do observado. Os índices iniciais foram $R_{\text{wp}}=98,15\%$, $\chi^2=289,8$ e $RF^2=98,33\%$.

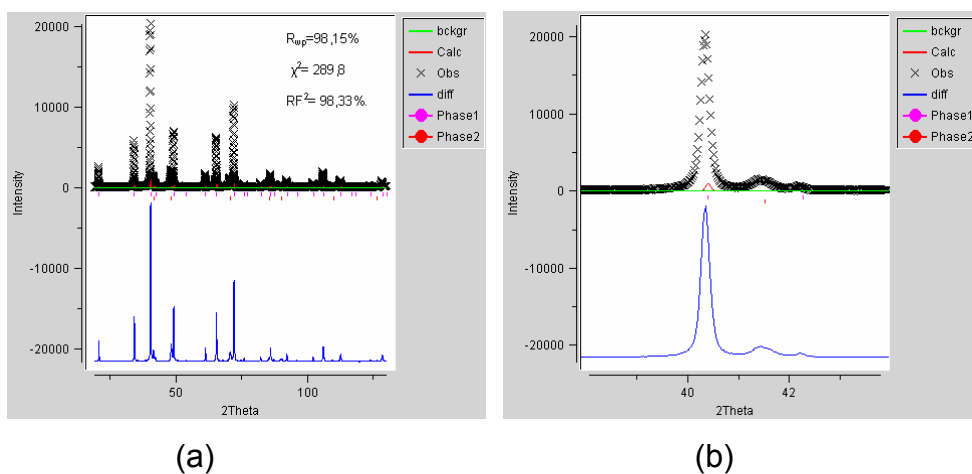


Figura 39: Início do refinamento para CoFe₂O₄. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331). Fase 1: Espinélio, Fase 2: CoO.

Como primeiro passo foram refinados o background e o fator de escala, que levaram a uma pequena melhora na intensidade do difratograma calculado (Figura 40). Os índices foram $R_{\text{wp}}=63,99\%$, $\chi^2=123,4$ e $RF^2=69,61\%$.

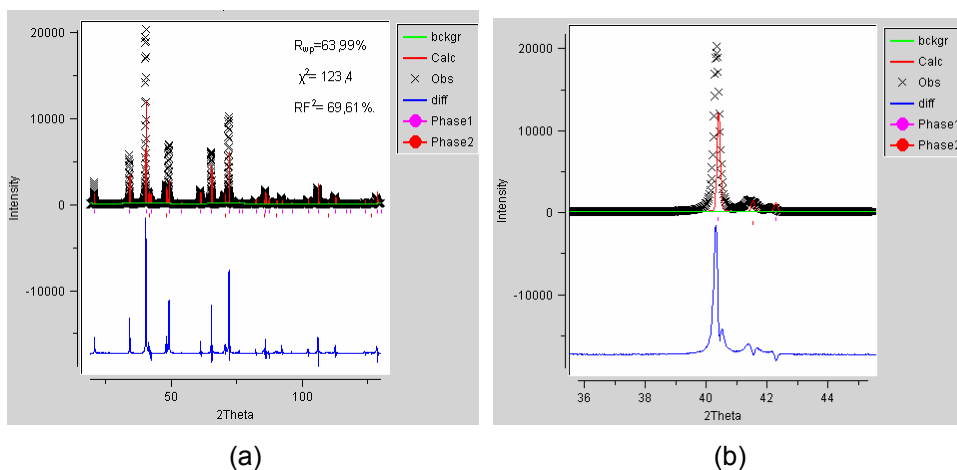


Figura 40: Refinamento do fator de escala e do background. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331). Fase 1: Espinélio, Fase 2: CoO.

Notamos que o pico calculado está ligeiramente deslocado. Assim, o próximo passo foi do refinamento da cela unitária e do deslocamento da amostra para o ajuste da posição do pico. O resultado está na Figura 41, onde observamos que o ajuste foi adequado para as duas fases, e os índices do refinamento foram $R_{wp}=56,01\%$, $\chi^2=94,65$ e $RF^2=56,40\%$.

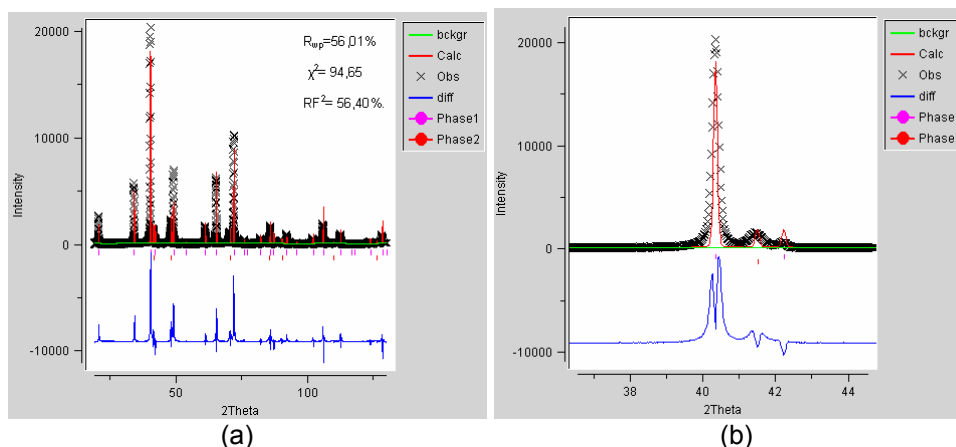


Figura 41: Refinamento da cela unitária e deslocamento da amostra. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331). Fase 1: Espinélio, Fase 2: CoO.

Com os picos posicionados passamos a refinar parâmetros relacionados com o perfil do difratograma, com o primeiro deles sendo o LX. Os resultados são observados na Figura 42 e os índices atingidos foram $R_{wp}=27,67\%$, $\chi^2=23,12$ e $RF^2=25,46\%$.

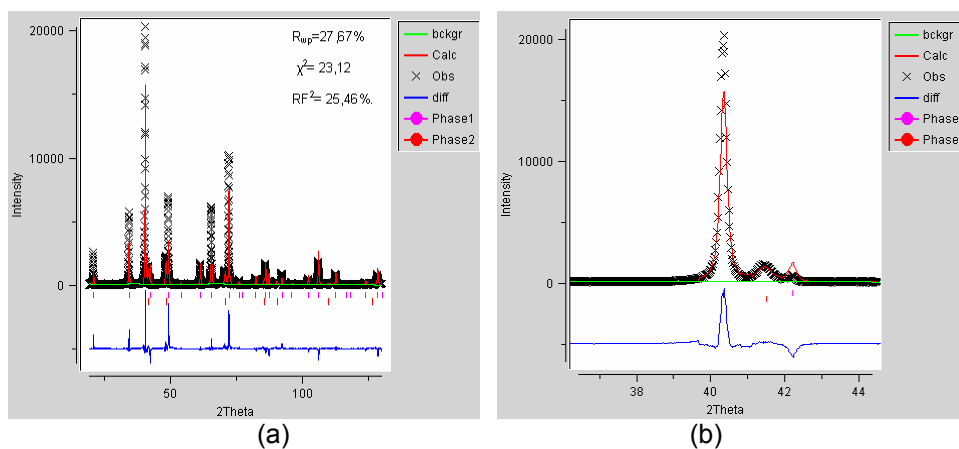


Figura 42: Refinado o LX da função de perfil. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331). Fase 1: Espinélio, Fase 2: CoO.

Os próximos parâmetros a serem refinados são os demais relacionados com a função de perfil: S_{HKL} (eq. 22), X_e (eq. 19) e η (eqs. 20). Na Figura 43 está o resultado, e os índices obtidos foram $R_{wp}=23,33\%$, $\chi^2=16,45$ e $RF^2=19,76\%$.

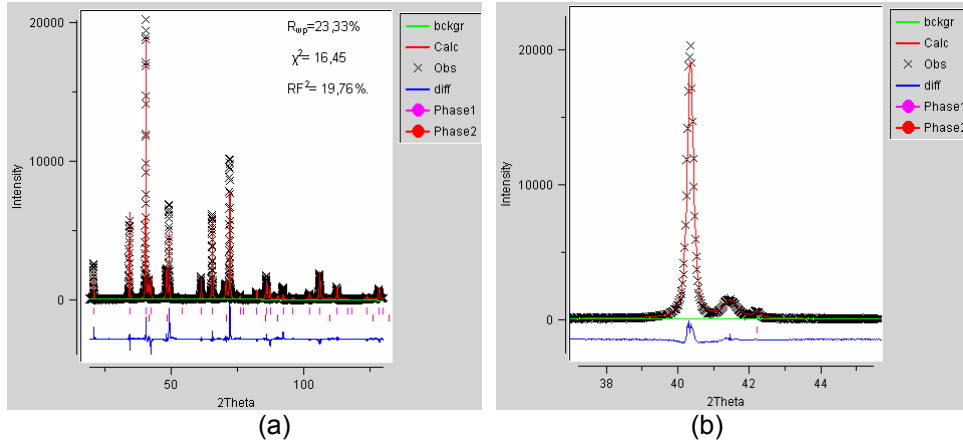


Figura 43: Refinamento dos parâmetros de perfil. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331). Fase 1: Espinélio, Fase 2: CoO.

Observamos, na Figura 43, que a intensidade relativa dos picos no difratograma calculado está bem diferente do que se vê no difratograma observado. Isso poderia ser causado por grupo espacial errado, ou posição atômica errada, ou múltiplas orientações preferenciais, etc. Nesse caso, já sabemos que é porque ainda não incluímos os coeficientes f' e f'' para a correção do espalhamento anômalo. Feito isso, temos o resultado mostrado na Figura 44. Agora as intensidades relativas calculadas e observadas são muito parecidas. Os índices foram $R_{wp}=15,30\%$, $\chi^2=7,079$ e $RF^2=7,89\%$; bem mais baixos que no passo anterior.

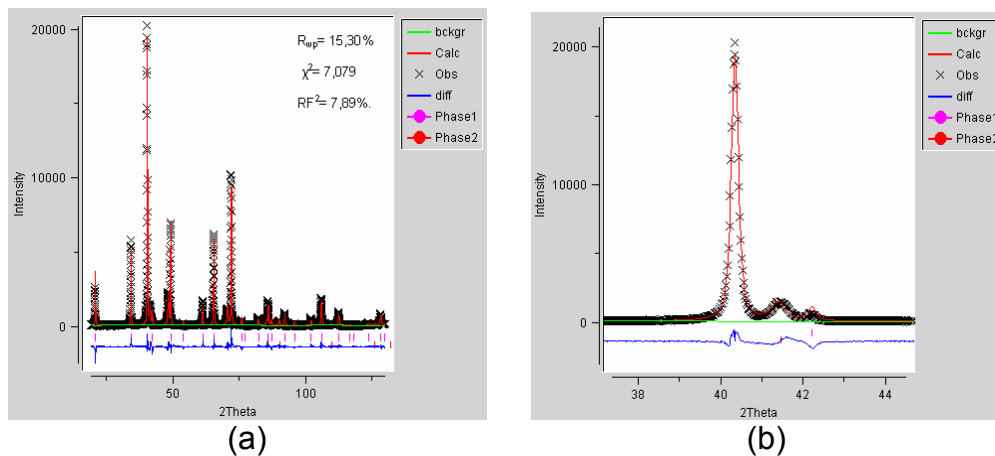


Figura 44: Refinamento após adicionarmos f' f'' . (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331). Fase 1: Espinélio, Fase 2: CoO.

Em seguida refinamos a rugosidade superficial da amostra, e o resultado está na Figura 45. Os índices ficaram em $R_{wp}=11,78\%$, $\chi^2=4,199$ e $RF^2=2,51\%$. Note que a partir desse ponto, a análise visual do gráfico de Rietveld não nos permite mais verificar se o refinamento está melhorando. Vamos continuar mostrando, mas apenas os índices χ^2 e R_{wp} é que devem ser usados na análise.

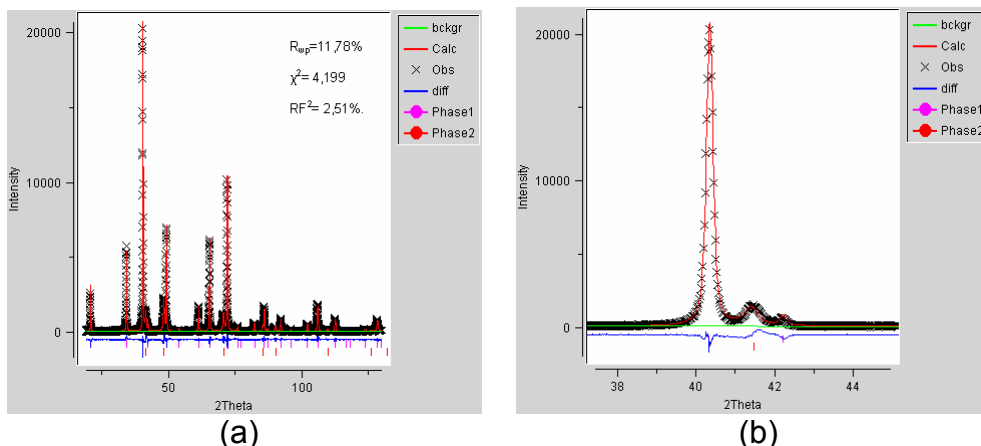


Figura 45: Refinamento da rugosidade superficial. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331). Fase 1: Espinélio, Fase 2: CoO.

Com o perfil ajustado passamos então a refinar a posição do oxigênio, deslocamento atômico (UISO) e o fator de ocupação do Fe e Co. Através do refinamento do fator de ocupação verificamos que o Fe está presente no sítio tetraédrico e octaédrico e que o Co fica apenas no octaédrico. O resultados finais podem ser vistos na Figura 46 e os índices obtidos foram $R_{wp}=9,89\%$, $\chi^2=2,996$ e $RF^2=2,17\%$.

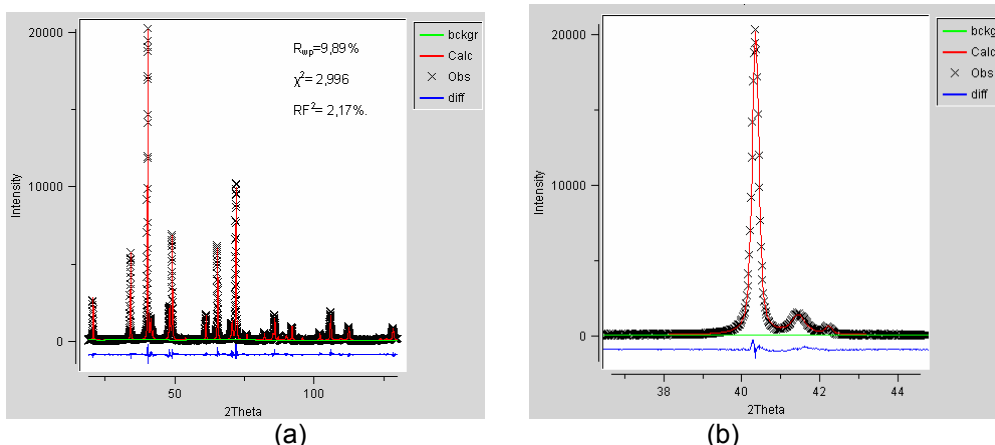


Figura 46: Gráfico de Rietveld Final. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331). Fase 1: Espinélio, Fase 2: CoO.

6.4.2.2 $\text{Ni}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$

O gráfico de Rietveld antes do início do refinamento, para $\delta = 0,5$, está na Figura 47. Os índices atingidos foram $R_{wp}=75,84\%$, $\chi^2=141,3$ e $RF^2=96,64\%$.

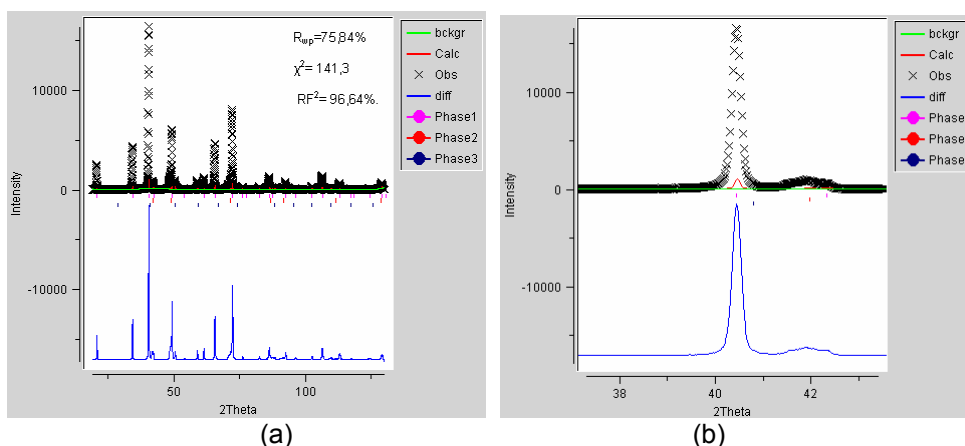


Figura 47: Gráfico de Rietveld inicial para $\text{Ni}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$ na aresta de absorção do Fe. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331). Fase 1: Espinélio, Fase 2: CoO, Fase 3: Ni3Fe.

Na Figura 48 está o gráfico de Rietveld após o refinamento do background e do fator de escala. Os índices obtidos foram $R_{wp}=60,11\%$, $\chi^2=88,85$ e $RF^2=64,41\%$.

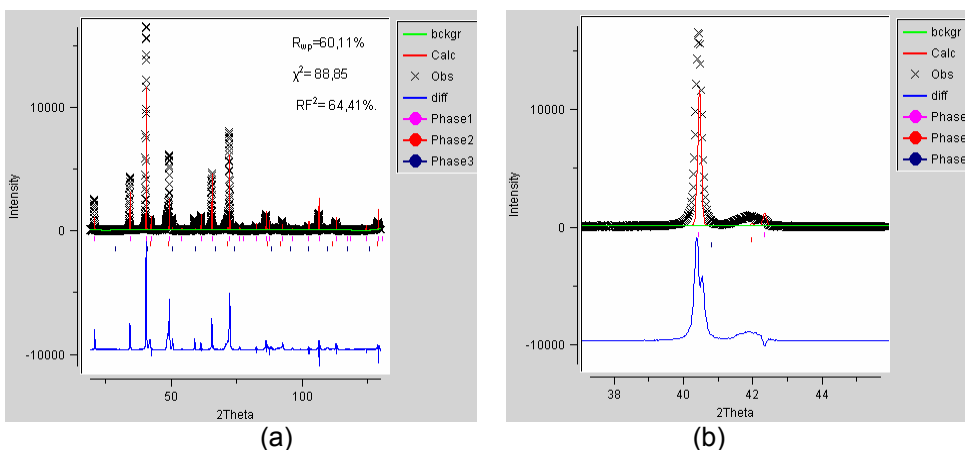


Figura 48: Refinado o fator de escala e o background. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331). Fase 1: Espinélio, Fase 2: CoO, Fase 3: Ni3Fe.

Observe nessa figura a diferença nas intensidades relativas entre os difratogramas observado e calculado. Adicionando os coeficientes real e imaginário

dos espalhamentos anômalos dos átomos resulta no gráfico de Rietveld da Figura 49. Os índices atingidos $R_{wp}=51,31\%$, $\chi^2= 64,75$ e $RF^2= 41,16\%$ ainda estão altos.

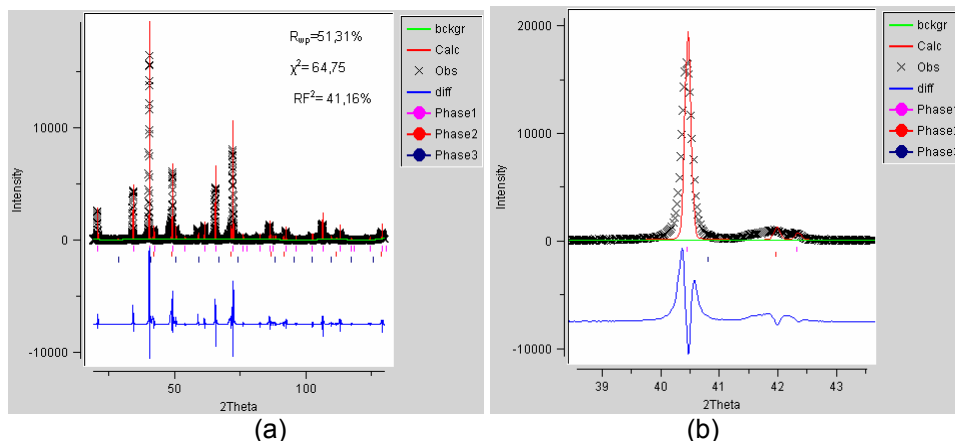


Figura 49: Refinamento após a adição dos espalhamentos anômalos. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331). Fase 1: Espinélio, Fase 2: CoO, Fase 3: Ni3Fe.

Na Figura 49 observamos que os picos não estão muito deslocados, isso porque a cela unitária adicionada ao experimento deve estar próxima do valor correto. Mas ainda assim é necessário o refinamento da cela unitária e do deslocamento da amostra. Refinando-os, temos os resultados na Figura 50, onde os índices resultaram em $R_{wp}=50,89\%$, $\chi^2= 63,74$ e $RF^2= 40,70\%$, ainda elevados. Nas ampliações das Figuras 47 e 48 notamos que os picos calculados estão mais estreitos que os observados.

Colocamos para refinar os parâmetros de perfil LX, S_{HKL} , η , Xe. Resultados nas Figuras 49 e 50.

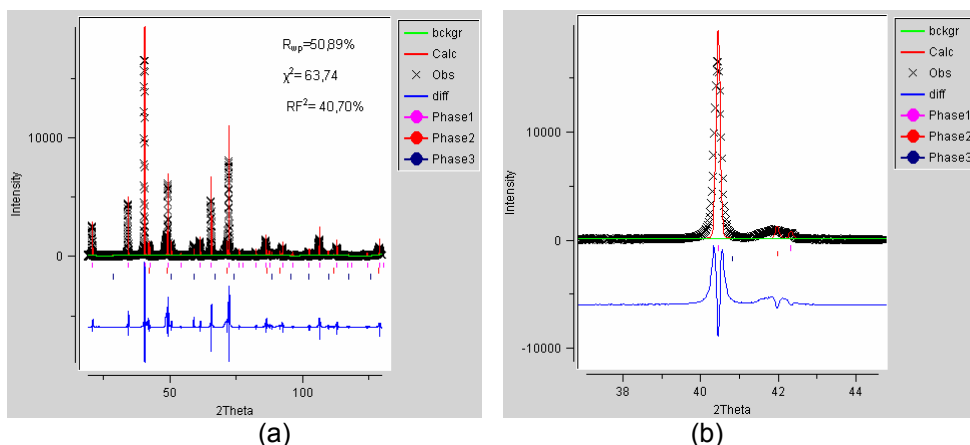


Figura 50: Refinamento da cela unitária e do deslocamento da amostra. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331). Fase 1: Espinélio, Fase 2: CoO, Fase 3: Ni3Fe.

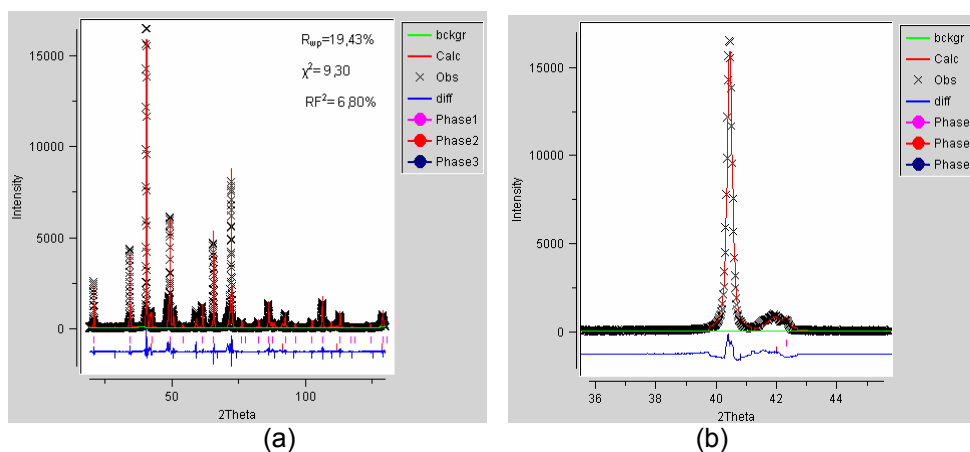


Figura 51: Refinamento do parâmetro LX da função de perfil. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331). Fase 1: Espinélio, Fase 2: CoO, Fase 3: Ni₃Fe.

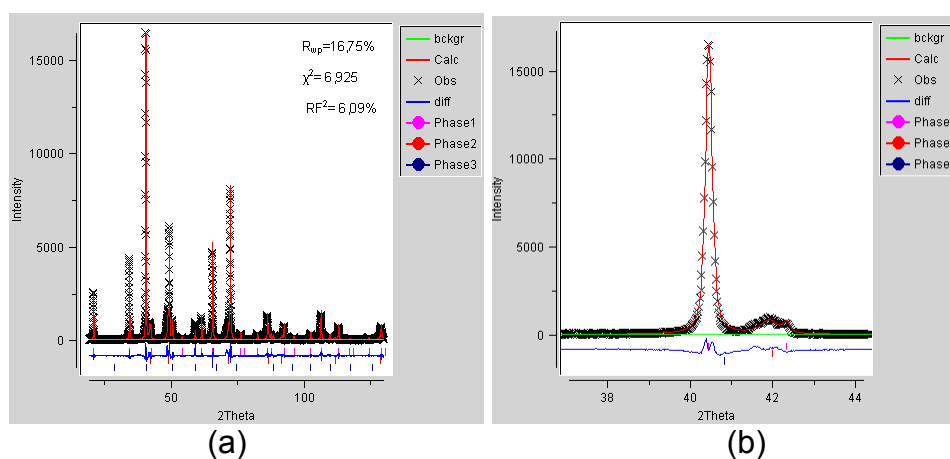


Figura 52: Refinamento dos parâmetros do perfil. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331). Fase 1: Espinélio, Fase 2: CoO, Fase 3: Ni₃Fe.

A Figura 53 mostra os resultados do refinamento da rugosidade superficial. $R_{wp}=13.99\%$, $\chi^2=4.834$ e $RF^2=3.99\%$.

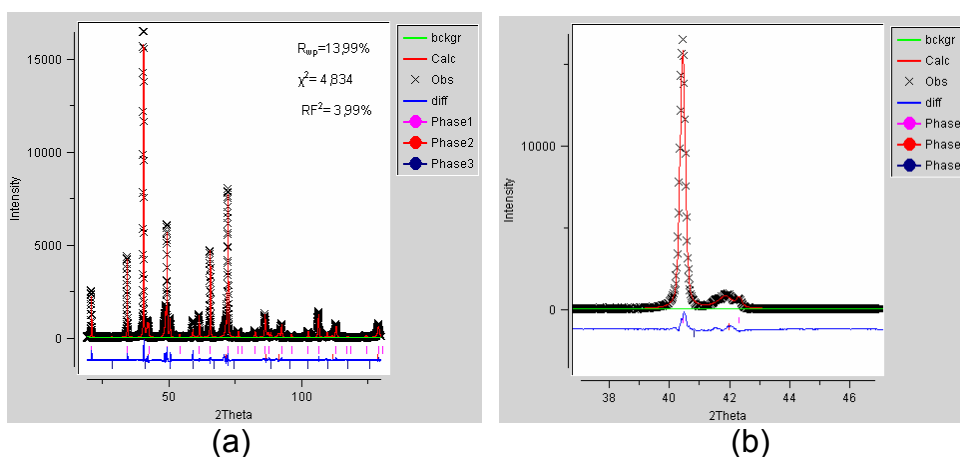


Figura 53: Refinamento da Rugosidade. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331). Fase 1: Espinélio, Fase 2: CoO, Fase 3: Ni₃Fe.

Refinamos a posição do oxigênio (u), o deslocamento atômico (UISO) e a ocupação dos átomos de Fe, Co e Ni. Neste caso como em todos os outros, pelo refinamento constatamos que somente o Fe fica no sítio tetraédrico, enquanto que, no sítio octaédrico, ficam o Ni Co e o Fe.

Para esses refinamentos das ocupações, criamos um vínculo (V) para manter o mesmo Uiso para todos os átomos no sítio tetraédrico e outro vínculo para os átomos no sítio octaédrico. Também criamos vínculos, descritos na Tabela 13 para os fatores de ocupação, que foram alternados durante o refinamento.

Como interpretar os vínculos descritos na Tabela 13 Tomamos o número 4 (V4). “-1” para o átomo de Fe e “+0,5” para os átomos de Co e Ni significa que a variação que o fator de ocupação (oc) do ferro, de um ciclo de refinamento para o seguinte, será o inverso do dobro que terão o cobalto e o níquel. Por exemplo, se no primeiro ciclo a $oc(Fe) = 0,5$, $oc(Co) = 0,25$ e $oc(Ni) = 0,25$, e se a $\Delta oc(Fe)$ for -0,05 de um ciclo para o outro, então o $\Delta oc(Co)$ e $\Delta oc(Ni)$ serão de +0,025.

Os vínculos V1, V2 e V3, mostrados na Tabela 13, resultaram em $oc(Fe) > 1$, $Oc(Ni) < 0$ e $oc(Co) < 0$. Como não se pode ter ocupação maior que 1 ou menor que 0, concluímos que nem Ni e nem Co devem estar nos sítios tetraédricos. Os vínculos V4 e V5 foram alternados. Sempre que a convergência foi atingida com um vínculo (V4 ou V5), o trocamos pelo outro (V5 ou V4). Quando a troca não estava mais produzindo resultado, o refinamento foi encerrado.

Todas as tentativas de refinar os fatores de ocupação do Co e Ni, mantendo fixos as ocupações do Fe nos dois sítios (igual 1 no tetraédrico e igual a 0,5 no octaédrico), não foram bem sucedidas.

A estrutura dessa ferrita, assim como de todas as outras desse trabalho, são do tipo espinélio inverso.

Tabela 13: Vínculos usados nos refinamentos das ocupações dos átomos compartilhando os sítios tetraédrico e octaédrico. V1 a V5 são os tipos de vínculos. A interpretação está no texto.

		oc. inicial	V1	V2	V3	oc. result.	V4	V5
tetra	Fe	1	-1	-1	-1	>1		
	Co	0	+0,5	+1		<0		
	Ni	0	+0,5		+1	<0		
octa	Fe	0,5	-1				-1	
	Co	0,25	+0,5				+0,5	-1
	Ni	0,25	+0,5				+0,5	+1

Na Figura 54 está o gráfico de Rietveld final. Os índices foram $R_{wp}=10,62\%$, $\chi^2=2,788$ e $RF^2= 3,37\%$.

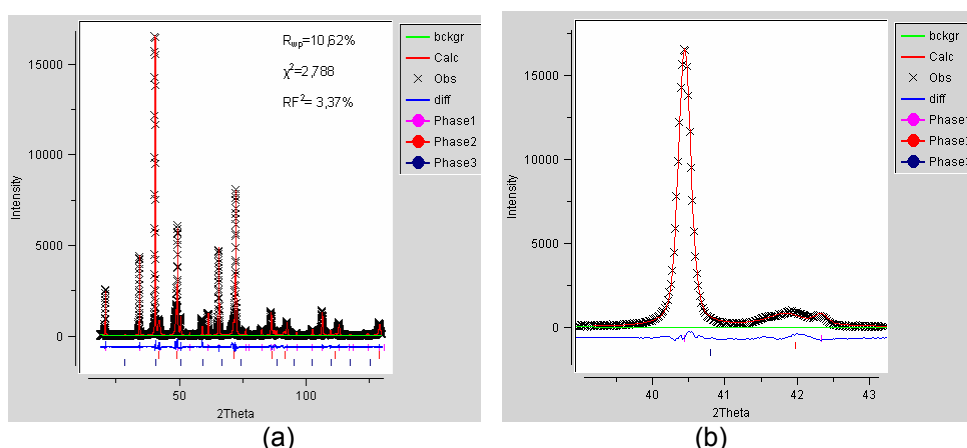


Figura 54: Gráfico de Rietveld final. (a) Gráfico de Rietveld; (b) ampliação do pico (331). Fase 1: Espinélio, Fase 2: CoO, Fase 3: Ni3Fe.

6.4.2.3 Resultados dos refinamentos com Luz Síncrotron

Na Tabela 14 estão sumarizados os índices dos refinamentos obtidos com dados de síncrotron, assim como o parâmetro da cela unitária e o da posição do oxigênio. A composição $\delta = 0$ ($NiFe_2O_4$) não está presente porque os dados não puderam ser medidos no LNLS. Os valores obtidos para R_{wp} são da mesma ordem dos normalmente verificados em referencias bibliográficas. Os RF^2 , que estão relacionados com a estrutura cristalina, estão baixos, exceto para o caso de $\delta = 0,25$. O mesmo ocorre para o χ^2 , que também está ligeiramente alto para $\delta = 0,25$. O resultado da análise quantitativa de fase (AQF) esta na Tabela 15, Observamos que

o CoO está presente sempre acima de 10% em massa. A proporção de Ni_3Fe é baixa. Comparando esses resultados com os obtidos com anôdo de cobre, notamos que os resultados são diferentes. Para o caso de síncrotron a proporção da fase ferrita é maior para $\delta = 0,25$ e $0,50$, e menor para $\delta = 0,75$ e $1,0$. Essa diferença é explicada em função da diferença de massa da fórmula unitária em cada caso. Com anôdo de cobre todos os cátions se comportam da mesma maneira perante aos raios X, porém, a massa da fórmula unitária da ferrita não pode ser determinada adequadamente, enquanto que com síncrotron, a proporção de cátions foi refinada, fazendo com que a massa da ferrita variasse para cada estequiometria. Também a microabsorção pode ser a responsável pela diferença.

Tabela 14: Índices obtidos nos Refinamentos pelo método de Rietveld, usando os dados obtidos com luz síncrotron, na borda de absorção do Fe.

$\delta =$	0,25	0,50	0,75	1
χ^2	4,556	2,788	3,487	2,996
RF^2 (%)	5,77	3,37	2,60	2,17
R_{wp} (%)	11,76	10,62	9,82	9,89
a (Å)	8,35890(6)	8,36939(6)	8,37865(6)	8,39177(6)
(x)O	0,2561(1)	0,2565(1)	0,2560(1)	0,2565(13)

Tabela 15: AQF na borda de absorção do Fe.

$\delta =$	0,25	0,50	0,75	1,0
$\text{Ni}_{1-\delta}\text{Co}_\delta\text{Fe}_2\text{O}_4$	87,64 (5)	84,93(6)	83,87(8)	87,64 (6)
CoO	10,62(8)	12,47(8)	14,4(1)	12,36(1)
Ni_3Fe	1,74(2)	2,60(3)	1,8(5)	---

No caso da cela unitária, os valores são praticamente os mesmos para as duas radiações, com diferenças apenas na terceira casa decimal.

Para todas as composições observamos que a fase CoO está presente, com porcentagem em massa em torno de 12%. Para $\delta = 0,25$; $0,50$; $0,75$ também observamos a fase Ni_3Fe .

A fase CoO é, provavelmente, formada a uma temperatura mais baixa e, uma vez formada, será necessário muito mais energia para permitir a difusão desse óxido na matriz da ferrita; o que não é possível no tempo de alguns segundos da combustão. Uma calcinação posterior é necessária nesses materiais para a obtenção da fase espinélio pura. Para mostrar que a calcinação é capaz de permitir a difusão do Co para a matriz da ferrita, realizamos os cálculos de valência de ligação (VL) para o sítio do Co no CoO e no sítio octaédrico do (Fe)[FeCo]O₄. Encontramos VL = 1,86 para o CoO e 2,535 para o sítio octaédrico da ferrita. O valor nominal deveria ser 2 para o CoO e 2,5 para a ferrita. Veja que no CoO a valência de ligação é menor que o valor nominal, indicando que ele está fracamente ligado, enquanto que na ferrita a VL é maior que a nominal, indicando que os cátions estão fortemente presos no octaedro de coordenação. Assim, concluímos que com a calcinação à uma temperatura adequada, a energia fornecida poderá possibilitar a difusão do Co para o sítio octaédrico da ferrita.

Outro problema que pode estar ocorrendo é a provável não homogeneidade durante a combustão. Isso causa uma maior concentração de nitrato de cobalto em determinadas regiões, que, durante a combustão, resultarão em CoO. Isso também deve estar causando flutuação composicional nas fases e, os refinamentos que realizamos, tentam apenas obter um valor médio do que existe no material.

Veja as fotos na Figura 55. Note que a combustão, se inicia com uma chama intensa no centro do cadinho (Figura 55 (a)). Na vizinhança da chama, o material também está muito quente, porém à temperatura mais baixa. Essa temperatura mais baixa pode ser suficiente para causar a formação do óxido de cobalto. A chama continua se propagando para as laterais (Figura 55(b)), porém, algumas partículas de CoO já estarão formadas. A energia liberada será suficiente para formar a ferrita entre os nitratos em combustão, porém não será suficiente pra permitir a difusão do CoO para o espinélio formado. Veja na Figura 55 (c), que quanto mais próximo da lateral, maior a quantidade de material que aparentemente não reagiu. Seria interessante que uma análise química dos material resultante, fosse realizada, com amostragem a partir do centro do cadinho. Seria interessante, também, que o cadinho fosse igualmente aquecido, de forma a permitir o início da combustão em todas as partes, simultaneamente.



Figura 55: Início (a), meio (b) e fim (c) da combustão. No caso $\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$, é o que ocorre com todos os outros casos.

Na Figura 56 plotamos a cela unitária obtida pelo refinamento do MR, Observamos que ela aumenta linearmente. Esse aumento indica de que a quantidade de cobalto está aumentando na ferrita.

A presença do Ni_3Fe e Fe^{2+} indica que o processo se deu em atmosfera redutora. Pelo menos em parte do sistema. Entretanto, a estequiometria obtidas nos refinamentos, mostram que a proporção de Co para $\delta = 0,75$ é menor que para $\delta = 0,50$ e $1,0$. Verificamos, também, que a proporção de ferro está aumentando. Isso nos leva a outra análise, com base no equilíbrio de cargas. De acordo com esses

resultados, o Fe^{2+} também deve estar presente nas ferritas, para que o equilíbrio de cargas seja respeitado. O raio iônico dele é maior que do Fe^{3+} , causando, assim, o aumento da cela unitária.

Com isso, tanto o Fe^{2+} quanto o Co^{2+} são os responsáveis pelo aumento da cela unitária. A quantidade de ferro acima de 2 mols na fórmula, deve ser de Fe^{2+} . A fórmula unitária final, levando em conta o Fe^{2+} no sito octaédrico está na Tabela 17, para cada composição, exceto para $\delta = 0$ que não foi medida com luz síncrotron.

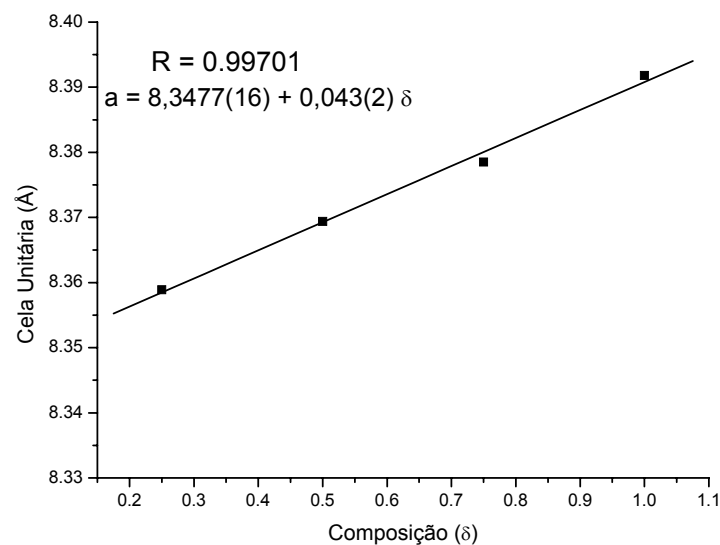


Figura 56: Cella Unitária vs. Composição.

Tabela 16: Estequiometria obtida nos refinamentos com dados de síncrotron.			
δ	distribuição dos cátions	Fórmula unitária	Fe^{2+} presente
0,25	(Fe)[Fe _{1,41(4)} Ni _{0,560(22)} Co _{0,029(22)}]O ₄	Ni _{0,56} Co _{0,029} Fe _{2,41} O ₄	0,41
0,50	(Fe)[Fe _{1,440(16)} Ni _{0,20(6)} Co _{0,36(6)}]O ₄	Ni _{0,20} Co _{0,36} Fe _{2,44} O ₄	0,44
0,75	(Fe)[Fe _{1,70(1)} Ni _{0,06(2)} Co _{0,24(2)}]O ₄	Ni _{0,06} Co _{0,24} Fe _{2,70} O ₄	0,70
1,0	(Fe)[Fe _{1,65(1)} Co _{0,35(1)}]O ₄	Co _{0,35} Fe _{2,65} O ₄	0,65

Tabela 17: Fórmula unitária final para a ferrita em cada composição	
δ	distribuição dos cátions

0,25	$(Fe^{3+})[Fe^{3+}Fe_{0,41}^{2+}Ni_{0,56}^{2+}Co_{0,29}^{2+}]O_4$
0,50	$(Fe^{3+})[Fe^{3+}Fe_{0,44}^{2+}Ni_{0,20}^{2+}Co_{0,36}^{2+}]O_4$
0,75	$(Fe^{3+})[Fe^{3+}Fe_{0,70}^{2+}Ni_{0,06}^{2+}Co_{0,24}^{2+}]O_4$
1,0	$(Fe^{3+})[Fe^{3+}Fe_{0,65}^{2+}Co_{0,35}^{2+}]O_4$

A quantidade de cobalto na ferrita diminui para o caso de $\delta = 0,75$. Vemos, também que tanto a proporção de óxido de cobalto quanto o tempo de chama são os maiores para esse caso. O maior tempo de chama favorece a formação de CoO, pois o gradiente de temperatura aumenta mais para as laterais, conforme a combustão vai ocorrendo. Com o avanço para as laterais, vai ocorrendo a formação de CoO. A ferrita, por sua vez, é formada com maior quantidade de Fe^{2+} .

Outra possibilidade é que, com o maior tempo de chama, o oxigênio é rapidamente consumido na combustão, impedindo a formação da ferrita que o requer em maior quantidade. Com isso, poderia estar ocorrendo vacâncias de oxigênio. O método de Rietveld não permite essa análise. Nos refinamentos tivemos de manter a fixa a ocupação do oxigênio. A vacância de oxigênio poderia causar a redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} .

A variação da posição do oxigênio está na Figura 57 (b) O comprimento da ligação M-O dos sítios tetraédricos e octaédricos também foram calculados. Na Tabela 18 e na Figura 57 (a) estão os resultados. Correlacionando com a posição de oxigênio (Figura 57 (b)), podemos observar que o comprimento de ligação do sítio tetraédrico tem a mesma variação que as posições do oxigênio enquanto que no sítio octaédrico a variação é oposta. A variação não linear das posições do oxigênio se deve ao fato da não regularidade na estequiometria das composições. A Figura 58 mostra a direção do deslocamento do oxigênio, com o aumento de u . Vemos que quando o parâmetro posicional aumenta, o átomo de oxigênio sofre um deslocamento na direção da diagonal da cela unitária, se afastando do ferro no sítio tetraédrico e causando uma distorção no octaedro

Tabela 18: Comprimento das ligações Metal-Oxigênio nos poliedros octaédricos e tetraédricos.

	M-O (tetraédrico)	M-O (octaédrico)
$\delta = 0,25$	1,897(2)	2,040(1)
$\delta = 0,50$	1,906(2)	2,040(1)
$\delta = 0,75$	1,901(2)	2,0458(9)
$\delta = 1,00$	1,912(2)	2,044(1)

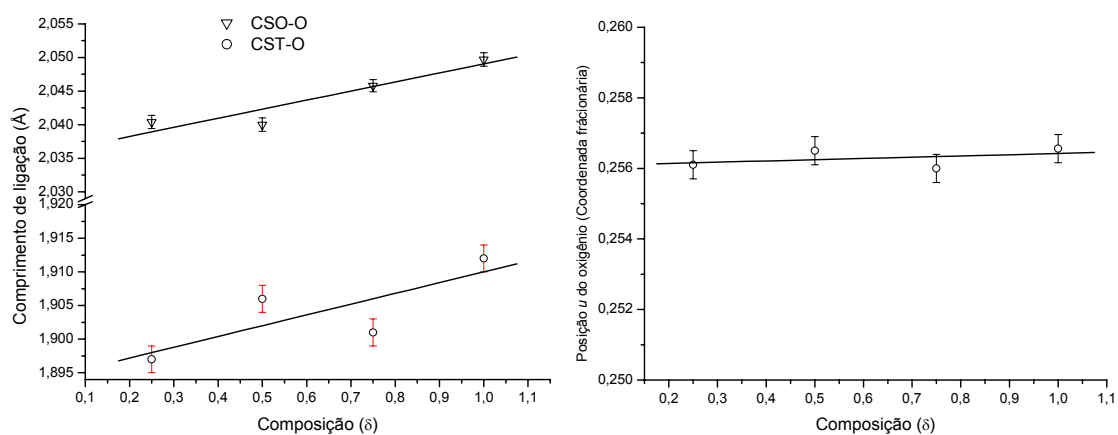


Figura 57: (a) Composição vs. comprimento de ligação. (b) Posição do Oxigênio.

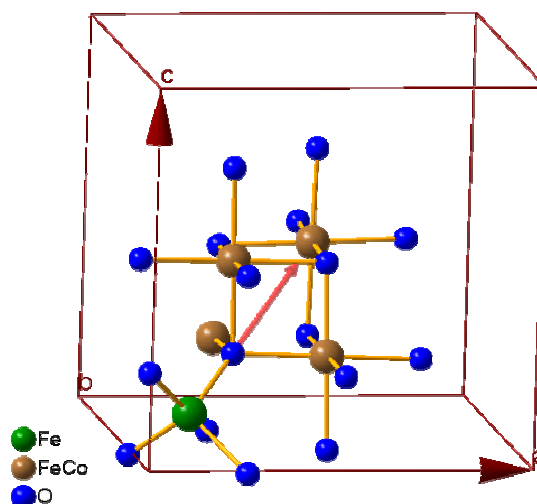


Figura 58. Cella unitária parcial do espinélio, com um tetraedro e três octaedros.

6.4.2.4 Resultados finais

Na Figura 59 observamos um gráfico onde plotamos as celas unitárias obtidas pelo MR, podemos notar que as celas ficaram muito parecidas, como era de esperar. Isso significa que o comprimento de onda da luz síncrotron usado nos refinamentos está correto.

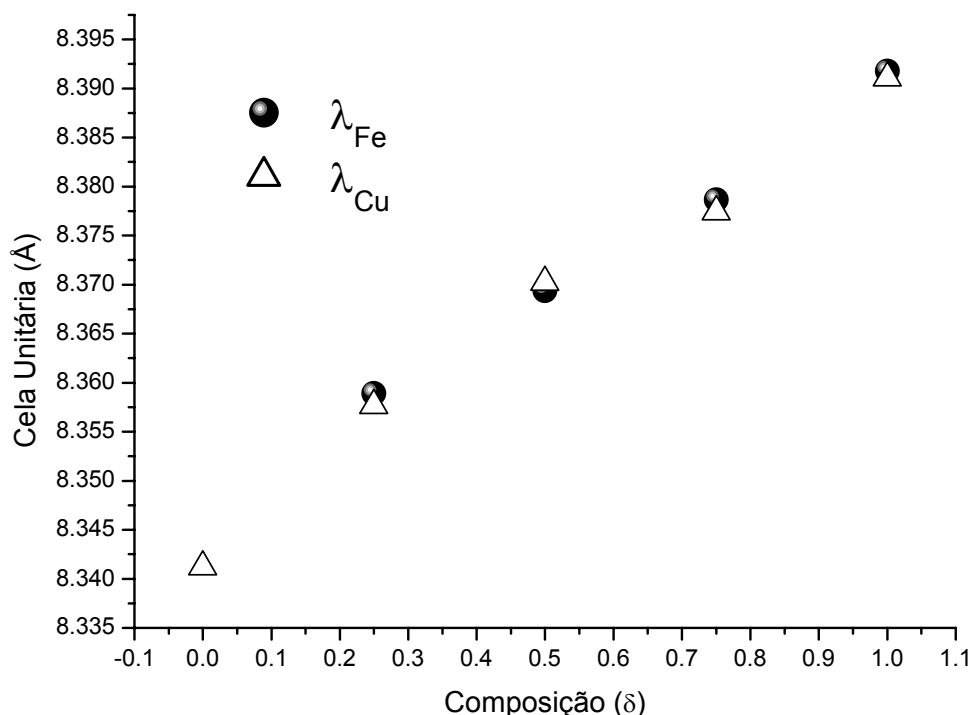


Figura 59: Composição (δ) pela Cella Unitária com todas as radiações.

Os resultados aparentemente aleatórios obtidos com o refinamento da estrutura, indicam que existe uma grande heterogeneidade nos materiais obtidos da combustão sumarizadas abaixo que vimos até agora. Proporção de Co nas ferritas varia desordenadamente; Proporção de CoO varia desordenadamente; O tempo de chama varia desordenadamente.

Podemos até mesmo, relacionar os 3 itens anteriores com maior tempo de chama com maior quantidade de CoO com maior quantidade de Co na ferrita. Mas isso justifica essas variações. As ferritas obtidas não são as desejadas. A calcinação deve ser realizada para induzir a estequiometria desejada. Mas o que parece mais evidente, em tudo isso, é que a síntese por combustão da maneira proposta, não é indicada para a formação das ferritas desejadas. E, também nos parece claro, que a inadequação da mistura a inadequação entre a forma do cadinho com a forma da

placa aquecedora foram as principais responsáveis pela formação de até 3 fases nos materiais estudados.

Podemos observar nas micrografias de FEG que o tamanho das partículas variam bastante dentro de um mesmo material. Em todas as composições existem regiões com partículas grandes e regiões com partículas pequenas, com graus diferentes de aglomeração. Verificamos, através de BET, que o tamanho médio de partícula é menor para $\delta = 0$ e 1,0. Entretanto, nas micrografias, vemos que o tamanho de partícula não varia da modo tão acentuado entre uma composição e outra. Isso nos levar a concluir que o BET está indicando o grau de aglomeração média em cada composição. Com isso, a maior aglomeração ocorre para $\delta = 0,50$.

Os resultados das análises de nanoestrutura (tamanho de cristalito e microdeformação) mostram que a microdeformação é isotrópica, alta e praticamente constante em todas as composições. A microdeformação é definida como $\Delta d/d$. O valor de 0,3%, para uma cela unitária em torno de 8,37Å, equivale a um Δd de 0,025Å. Isso pode estar relacionado com a flutuação composicional, causada pela heterogeneidade do sistema, resultante da combustão heterogênea.

O tamanho e a forma de cristalito varia de forma sistemática. A anisotropia aumenta com o aumento de δ . Para $\delta = 0,25$ o cristalito tem a forma de plaqueta. Entretanto, não é o que se observa com o FEG (Figura 61). Notamos a presença de plaquetas (realçadas) e agulhas. O cálculo do tamanho de cristalito representa uma média do que está no material. Assim, concluímos que as plaquetas estão em muito maior número.

Tabela 19: Análise nanoestrutural com dados de difração do LNLS.

		$\delta = 0,25$	$\delta = 0,50$	$\delta = 0,75$	$\delta = 1,0$
100< ϵ > (%)	S(100)	0,3	0,3	0,4	0,3
	S(110)	0,3	0,3	0,3	0,3
	S(111)	0,2	0,3	0,3	0,2
< ϵ >	//	139	172	158	135
(nm)	$\perp$	∞	206	185	150

Tabela 20: BET e D_{BET} (Área Superficial e Tamanho médio das partículas).

	BET (m^2/g)	D_{BET} (nm)
$\delta=0$	9,9117	114
$\delta=0,25$	1,1231	1007
$\delta=0,50$	0,8888	1277
$\delta=0,75$	2,8682	398
$\delta=1$	3,7388	307

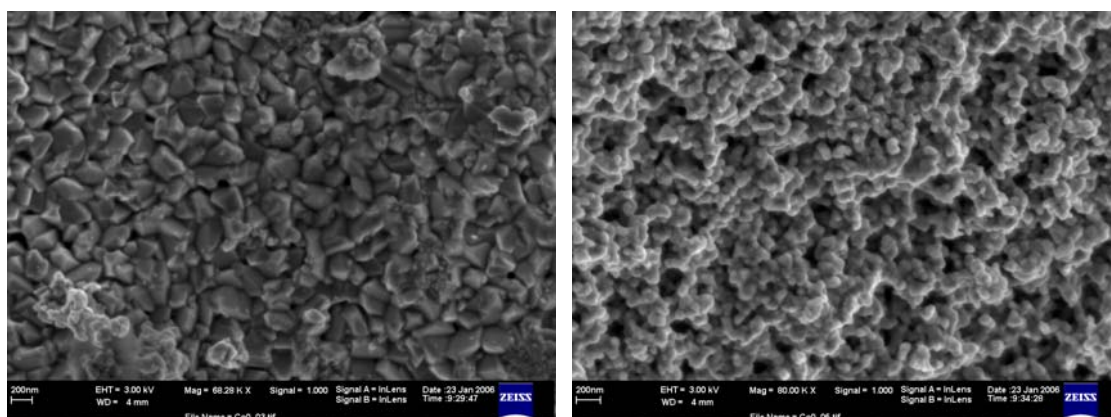


Figura 60: Micrografias para $\delta = 0$ ($CoFe_2O_4$) de 200nm.

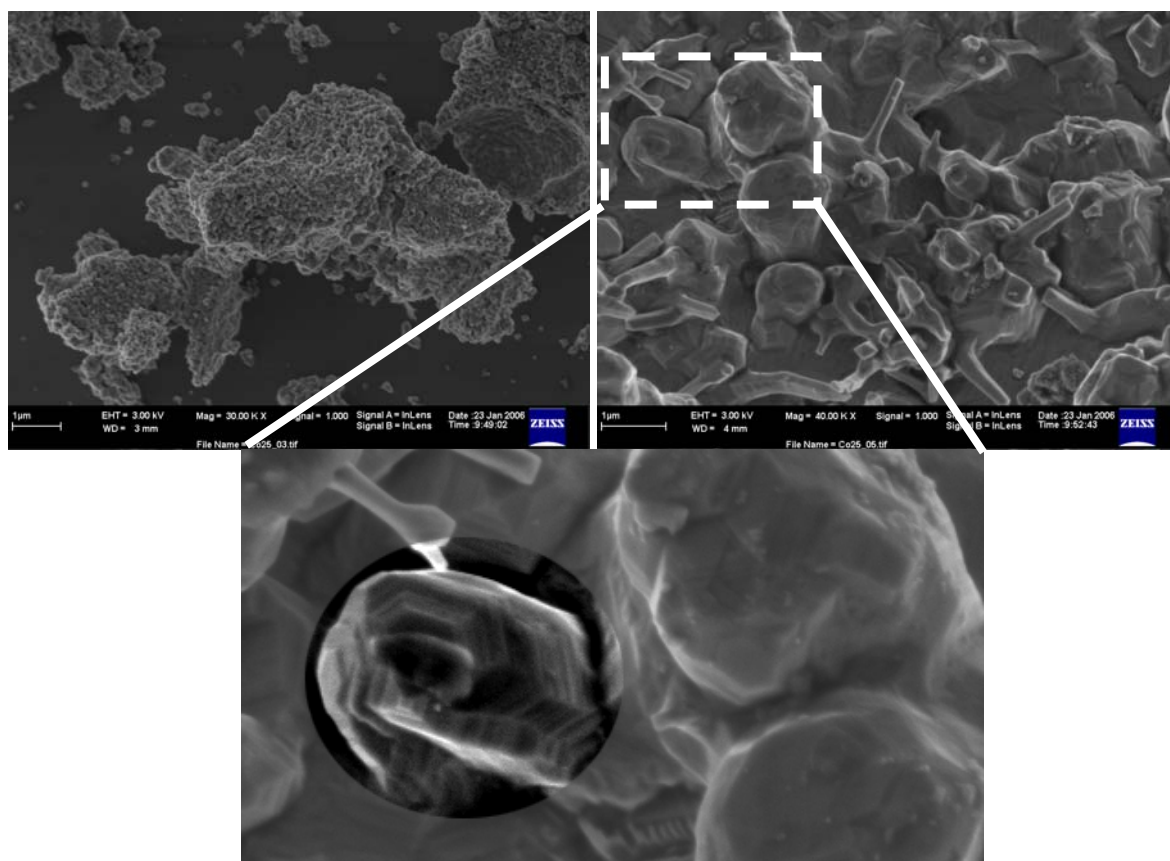


Figura 61: Micrografias para $\delta=0,25$ ($Co_{0,25}Ni_{0,75}Fe_2O_4$) de 1 μ .

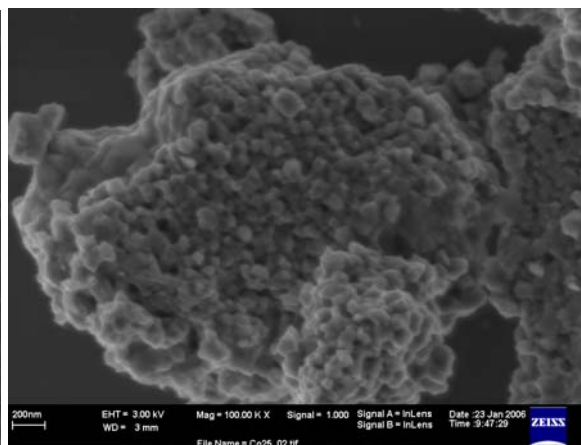
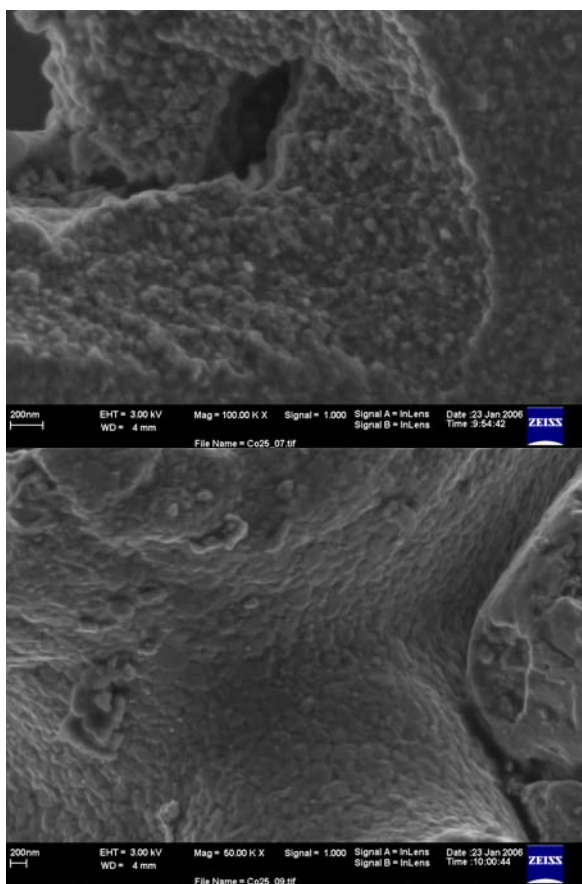


Figura 62: Micrografias para $\delta=0,25(\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4)$ de 200nm.

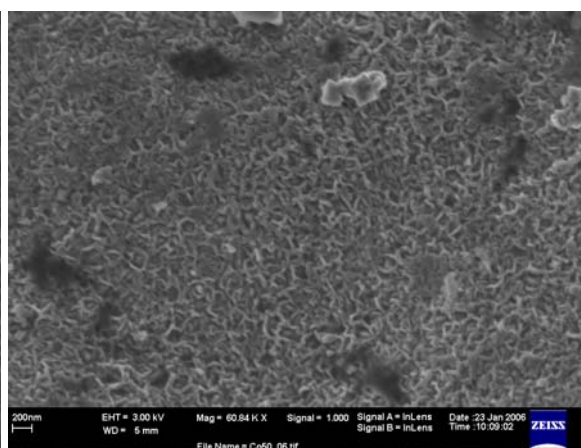
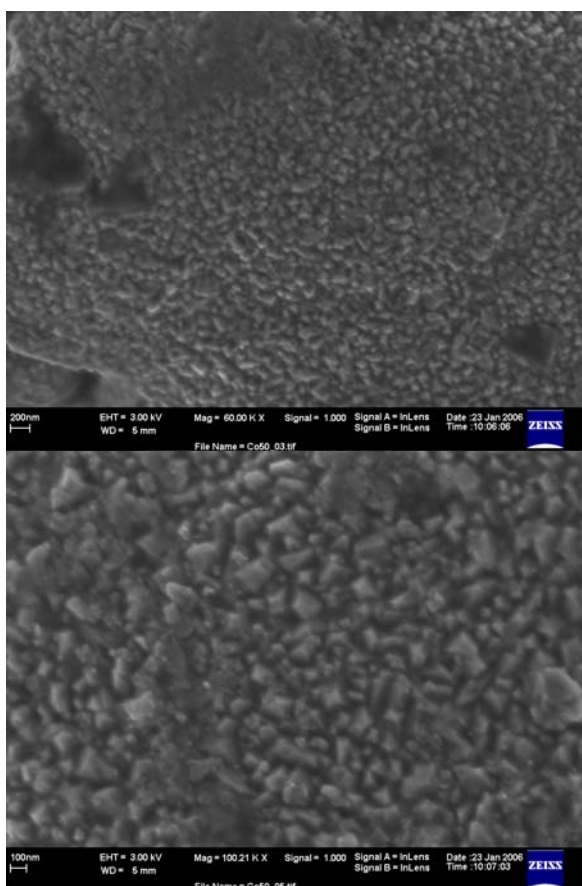


Figura 63. Micrografias para $\delta = 0,50$ ($\text{Co}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$), de 200nm.

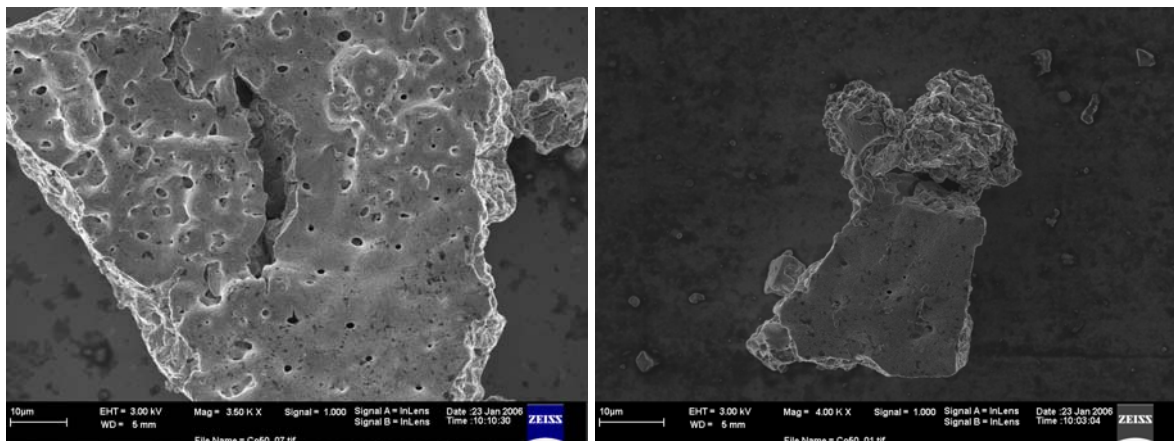


Figura 64. Micrografia para $\delta = 0,50$ ($\text{Co}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$) de 10 μ .

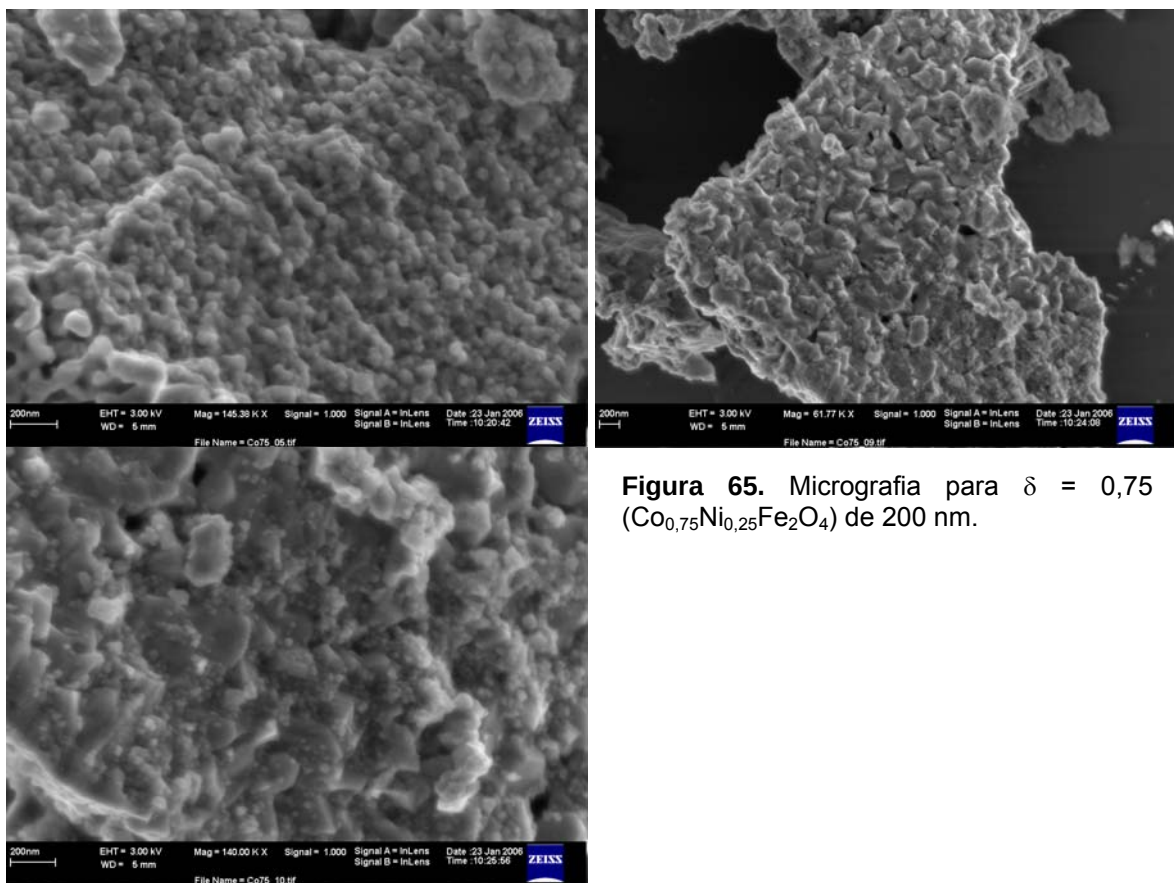


Figura 65. Micrografia para $\delta = 0,75$ ($\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$) de 200 nm.

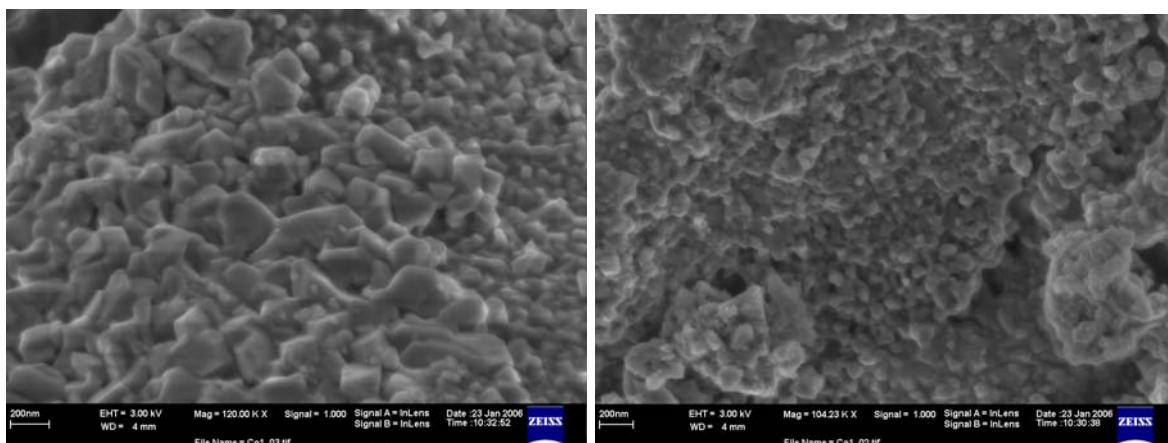


Figura 66. Micrografia para $\delta = 0,50$ ($\text{Co}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$) de 200nm.

7. Conclusões

- ✓ A combustão é efetiva apenas para a formação do NiFe_2O_4 monofásico;
- ✓ O CoO se forma à temperatura mais baixa.
- ✓ O gradiente de temperatura no cadinho é responsável pela formação do CoO .
- ✓ Os pós resultantes da combustão apresentam flutuação composicional.
- ✓ O cobalto e o níquel estão localizados no sítio octaédrico, como uma ferrita inversa.
- ✓ Tanto Fe^{3+} quanto Fe^{2+} estão presentes na estrutura da ferrita, no sítio octaédrico.
- ✓ O material resultante da combustão é altamente heterogêneo.

8. Considerações sobre esse trabalho e sugestões para trabalhos futuros

Para melhorar a síntese, recomendamos uma manta semi-esférica para um cadinho do tipo que utilizamos. Dessa forma a combustão poderá se iniciar simultaneamente em toda a região do material.

Também não foi recomendado incluir a água. Tentamos isso sem sucesso. O resultado mais visível foi a maior perda de material. Isso talvez seria interessante com um recipiente de borda mais altas para evitar a perda de material. Mas paredes mais altas implicam em menos quantidade de oxigênio e, portanto menor eficiência na combustão e um produto menor eficiência na combustão. Assim seria necessário controlar a concentração de oxigênio durante a combustão que requer um sistema experimental mais complexo, para a síntese.

Talvez, a vantagem do método usado seja a da simplicidade na primeira etapa de preparação por calcinação ou seja a primeira etapa será a combustão seguida da moagem em almofariz e depois a calcinação em condições de tempo e temperaturas adequadas.

Isso é recomendado para o trabalho de doutorado, pois a análise do material requer radiação Síncrotron pois não é uma ferramenta disponível a qualquer momento. Mas as análises preliminares podem ser realizadas com tubo raio X em laboratório convencional, para verificação qualitativa (observação de fases presentes). Porém, para investigar se a distribuição de cátions nas ferritas segue influência do tratamento térmico será necessário a luz Síncrotron.

Neste trabalho como na continuação dele, seria necessária a utilização de análise termogravimétrica, para observarmos a perda de massa das composições e para estudarmos a melhor tempo de calcinação. Infelizmente não realizamos esta análise por falta de equipamento.

Assim, recomendamos a continuação desse trabalho com parte experimental de uma tese, onde o tempo regular para se atingir os objetivos é maior.

Nesse trabalho atingimos o objetivo que foi de determinar a distribuição de cátions na ferrita formada na combustão de nitratos e uréia.

Deixamos, como sugestão para trabalhos futuros, o estudo para se encontrar a concentração ideal de combustível para cada valor de δ no sistema $\text{Ni}_{1-\delta}\text{Co}_\delta\text{Fe}_2\text{O}_4$, de forma a amenizar o efeito do cobalto. E também o estudo da estrutura com suas

propriedades, já que são altamente ligadas a sua estrutura, como caracterização magnética, propriedade catalítica.

9. Referências

- 1 VERWEY, E. J. W.; HEILMANN, E. L. Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures i. cation arrangement in spinels. **Journal of Chemical Physics**, v. 15, n. 4, p. 174-180, 1947.
- 2 KALAI-SELVAN, R. et al. Combustion synthesis of CuFe_2O_4 . **Material Research Bulletin**, v. 38, p. 41-54, 2003.
- 3 GUIN, D.; BARUWATI, B.; MANORAMA, S. V. A simple chemical synthesis of nanocrystalline AFe_2O_4 (A = Fe, Ni, Zn): an efficient catalyst for selective oxidation of styrene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 242, p. 26-31, 2005.
- 4 WANG, J.; DENG, T.; DAI, Y. Comparative study on the preparation procedures of cobalt ferrites by aqueous processing at ambient temperatures. **Journal of Alloys and Compounds**, 2005. In press.
- 5 AREÁN, C. O. et al. High surface area nickel aluminate spinels prepared by a sol-gel method. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 180, p. 253-258, 2001.
- 6 OKASHA, N. et al. Structural characterization and magnetic properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_{0.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_4$; $0.1 \leq x \leq 0.9$. **Materials Chemistry and Physics**, v. 84, p. 63-70, 2004.
- 7 OLAR, R. et al. Soft chemical synthesis and characterization of some substituted ferrites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 363, n. 257/262, 2004.
- 8 DONG-SIK, B. et al. Synthesis and characterization of nanosize $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ powders by glycothermal process. **Material Letters**, v. 57, p. 1997-2000, 2003.
- 9 YOSHIKI, K. et al. Magnetic properties of nanosize NiFeO particles synthesized by pulsed 2 4 wire discharge. **Thin Solid Films**, v. 407, p. 109-113, 2002.
- 10 AYALA-VALENZUELA, O. et al Magnetite-cobalt ferrite nanoparticles for kerosene-based magnetic fluids. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 294, n. 2, p. 37-41, 2005.
- 11 RAJ, K.; MOSKOWITZ, B.; CASCIARI, R. Advances in ferrofluid technology. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 149, p. 174-180, 1995.
- 12 XIAN-MING, L.; SHAO-YUN, F.; CHUAN-JUN, H. Magnetic properties of Ni ferrite nanocrystals dispersed in the silica matrix by sol-gel technique. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 281, p. 234-239, 2004.

-
- 13 DONG-HYUN, K. Cytotoxicity of ferrite particles by MTT and agar diffusion methods for hyperthermic application. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 293, p. 287–292, 2005.
- 14 PARKA, J.-H. Preparation and characterization of magnetic chitosan particles for hyperthermia application. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 293, p. 328-333, 2005.
- 15 NIKOLAI, A. B. et al. Evaluation of ferromagnetic fluids and suspensions for the site-specific radiofrequency-induced hyperthermia of MX11 sarcoma cells in vitro. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 225, p. 113-117, 2001.
- 16 KIMA, D.-H. et al. Temperature change of various ferrite particles with alternating magnetic field for hyperthermic application. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 293, p. 320-327, 2005.
- 17 NOBUYUKI, K. et al. Synthesis and magnetic properties of nanostructured spinel ferrites using a glycine–nitrate process. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 284, p. 206-214, 2004.
- 18 XIAOHONG, Y.; XIONG, W.; ZUDE, Z. Electrochemical properties of submicron cobalt ferrite spinel through a co-precipitation method. **Journal of Crystal Growth**, v. 277, p. 467-470, 2005.
- 19 THANG, P. D.; RIJNDERS, G.; BLANK, D. H. A. Spinel cobalt ferrite by complexometric synthesis. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 295, n. 3, p. 251-256, 2005.
- 20 CHU, Y.-Q. et al. Cobalt ferrite thin films as anode material for lithium ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 4915–4921, 2004.
- 21 CORRIAS, M. et al. CVD from ethylene on cobalt ferrite catalysts: the effect of the support. **Carbon**, v. 43, p. 2820-2823, 2005.
- 22 JAE-GWANG, L. Magnetic properties of CoFe_2O_4 thin films prepared by a sol-gel method. **Journal of Applied Physics**, v. 84, n. 5, p. 2801-2804, 1998.
- 23 KWANG, P. C. et al. The crystallographic, magnetic properties of Al, Ti doped CoFe_2O_4 powders grown by sol–gel method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 283, p. 103-108, 2004.
- 24 THANG, D.; RIJNDERS, G.; BLANK, D. H. A. Spinel cobalt ferrite by complexometric synthesis. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 295, n. 3, p. 251-256, 2005.
- 25 MOUALLEM-BAHOUT, M.; BERTRAND, S.; PENA, O. Synthesis and characterization of $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ Spinel prepared by a citrate precursor. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, n. 4, p. 1080-1086, 2005.

-
- 26 LIU, X.-M. Synthesis of nanocrystalline spinel CoFe_2O_4 via a polymer-pyrolysis route. **Physica B: Condensed Matter**, v. 370, n. 1/4, p. 14-21, 2005.
- 27 AN, S. Y.; SHIM, I.-B.; KIM, C. S. Synthesis and magnetic properties of LiFe_5O_8 powders by a sol-gel process. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 290-291, Part 2, p. 1551-1554, 2005.
- 28 WANG, H.-W.; KUNG, S.-C. Crystallization of nanosized Ni-Zn ferrite powders prepared by hydrothermal method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 270, n. 1/2, p. 230-236, 2004.
- 29 MANOVA, E. et al. Mechano-synthesis, characterization, and magnetic properties of nanoparticles of cobalt ferrite, CoFe_2O_4 . **Chemistry of Materials**, v. 16, p. 5689-5696, 2004.
- 30 PRADHAN, S. K.; BID, S.; GATESHKI, M.; PETKOV, V. Microstructure characterization and cation distribution of nanocrystalline magnesium ferrite prepared by ball milling. **Materials Chemistry and Physics**, v. 93, n. 1, p. 224-230, 2005.
- 31 GANESH, I. et al. Microwave-assisted combustion synthesis of nanocrystalline MgAl_2O_4 spinel powder. **Ceramics International**, v. 31, p. 67-74, 2005.
- 32 YAN, C.-H. et al. Nanophased CoFe_2O_4 prepared by combustion method. **Solid State Communications**, v. 111, p. 287-291, 1999.
- 33 KINGSLEY, J. J.; PATIL, K. C. A novel combustion process for the synthesis of fine particle α -alumina and related oxide materials. **Materials Letters**, n. 6, v. 11, p. 427-432, 1988.
- 34 SEGADAES, A. M.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. G. A. Combustion synthesis of aluminum titanate. **Journal of the European Ceramic Society**, n. 18, p. 771-781, 1998.
- 35 SURESH, K.; PATIL, K. C. A combustion process for the instant synthesis of γ -iron oxide. **Journal Materials Science Letters**, v. 12, p. 572-574, 1993.
- 36 BIAMINO, S.; BADINI, C. Combustion synthesis of lanthanum chromite starting from water solutions: investigation of process mechanism by DTA-TGA-MS. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 3021-3034, 2004.
- 37 LE BAIL, A. Monte Carlo indexing with McMaille. **Powder Diffraction**, v. 19, n. 3, p. 249-254, 2004.
- 38 LANGFORD, J.; LOUER, D.; SCARDI, P. Effect of a crystallite size distribution on X-ray diffraction line profiles and whole-powder-pattern fitting. **Journal of Applied Crystallography**, v. 33, n. 2, p. 964-974, 2000.

-
- 39 RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65 -71, 1969.
- 40 BALZAR, D. Profile fitting of X-ray-diffraction lines and Fourier-analysis of broadening. **Journal of Applied Crystallography**, v. 25, p. 559-570, 1992.
- 41 BALZAR, D.; LEDBETTER, H. Accurate modeling of size and strain broadening in the Rietveld refinement: the "Double-Voigt" approach. **Advances in X-ray Analysis**, v. 38, p. 397-404, 1995.
- 42 ANDRADE, A. V. C. **Desenvolvimento de métodos de caracterização microestrutural e aplicações a materiais cerâmicos**. 2003. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.
- 43 WARREN, B. E.; AVERBACH, B. L. The effect of cold-work distortion on X-ray patterns. **Journal of Applied Physics**, v. 21, n. 6, p. 595-599, 1950.
- 44 STEPHENS, P. W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, p. 281-289, 1999.
- 45 POPA, N. C.; BALZAR, D. Elastic strain and stress determination by Rietveld refinement: generalized treatment for textured polycrystals for all Laue classes. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, p. 187-195, 2001.
- 46 LUTTEROTTI, L.; MATTHIES, S.; WENK, H.-R. MAUD: a friendly Java program for material analysis using diffraction. **IUCr: Newsletter of the CPD**, v. 21, p. 14-15, 1999.
- 47 HILL, R. J.; HOWARD, C. J. Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld Method. **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, p. 467-474, 1987.
- 48 PAIVA-SANTOS, C. O. **Estudo de cerâmicas piezoelétrica pelo Método de Rietveld com dados de difração de raios X**. 1990. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física e Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos, 1990. Disponível em: <<http://labcacc.iq.unesp.br/publi/publip.htm>>. Acesso em: 18 jan. 2006.
- 49 DREELE, R. B. V. Combined X – ray and neutron Rietveld refinement. In YOUNG, R. A. (Ed.). **The Rietveld Method**. Oxford: International Union of Crystallography, 1995. cap 12. (IUCr Monographs on Crystallography, 5).
- 50 YOUNG, R. A.; DESAI, P. Crystallite size and microstrain indicators in Rietveld refinement. **Archiwum Nauki o Materialach**, v. 10, p. 71-90, 1989.
- 51 BRUM, J. A. A pesquisa em nanociência e nanotecnologia no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. **Nanociência & Nanotecnologia**, v. 37, nov. 2002.

Disponível em: <<http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano18.htm>>. Acesso em: 18 jan. 2006.

52 MANGALARAJA, R. V. et al. Characterization of $\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthesized by flash combustion technique. **Materials Science and Engineering A**, v. 367, p. 301–305, 2004.

53 JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; PAI-VERNEKER, V. R. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. **Combustion and Flame**, v. 40, p. 71-79, 1981.

54 BROWN, I. D.; ALTERMATT, D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database. **Acta Crystallographica**, v. B4, p. 244–247, 1985.

55 KEUNE, W.; DATE, S. K.; DÉZAI, I.; GONSER, U. Mössbauer-effect study of CO^{57} and Fe^{57} impurities in ferroelectric LiNbO_3 . **Journal of Applied Physics**, v. 46, n. 9, p. 3914-3924, 1975.

56 SILVERSTEIN, R. M. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994. Cap. 3.

57 LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. **General structure analysis system (GSAS)**. Los Alamos: National Laboratory, 2001.

58 FINGER, L. W.; COX, D. E.; JEPHCOAT, A. P. A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence. **Journal of Applied Crystallography**, v. 27, p. 892-900, 1994.

59 SUORTTI, P. Effects of porosity and surface-roughness on x-ray intensity reflected from a powder specimen. **Journal of Applied Crystallography**, v. 50, p. 325-331, 1972.

60 BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309-19, 1938.

61 SANTIAGO, E. I. Structural and electrochemical properties of LiCoO_2 prepared by combustion synthesis. **Solid State Ionics**, v. 158, p. 91-102, 2003.

62 FU, Y.-P.; LIN, C.-H. Microwave-induced combustion synthesis of Ni–Zn ferrite powder and its characterization. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 251, p. 74–79, 2002.

63 THE INTERNATIONAL UNION OF CRYSTALLOGRAPHY. Symmetry Groups. Birmingham: The Kynoch, 1969. p. 518 (International Tables for X- Ray Crystallography, v. 1).

64 PAIVA-SANTOS, C. O. et al. **Surface roughness effect on the b's values in the rietveld refinement. the crystal structure of $\text{La}_{1-\phi}\text{Sr}_{\phi}\text{MnO}_3$ ($\phi \approx 0.35$).**

Disponível em: <<http://labcacc.iq.unesp.br/publicacoes/sr/sreffect.htm>>. Acesso em: 18 jan. 2006.

65 SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in Halides and Chalcogenides. **Acta Crystallographica**, v. A32, p. 751-767, 1976.

66 DREELE, V. R. B. **Program FPrime for windows 1.0 for calculating real and anomalous x-ray dispersion coefficients**, 1994. Disponível em:

<<http://ccp14.minerals.csiro.au/ccp/ccp14/ftp-mirror/gsas/public/gsas/>>. Acesso em: 18 jan. 2006.