

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Faculdade de Ciências/Campus de Bauru
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de
Materiais

Estudo de síntese e caracterização em
sistemas magnéticos de estrutura do tipo
espinélio: NiMn_2O_4 e CoMn_2O_4

Rafael Aparecido Ferreira

Bauru

2010

RAFAEL APARECIDO FERREIRA

Estudo de síntese e caracterização em sistemas magnéticos de estrutura do tipo espinélio: NiMn_2O_4 e CoMn_2O_4

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do Título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, da Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho.

Bauru
2010

Ferreira, Rafael Aparecido.

Estudo de síntese e caracterização em sistemas magnéticos de estrutura do tipo espinélio: NiMn_2O_4 e CoMn_2O_4 /Rafael Aparecido Ferreira, 2010.

89 f. Il. (CDROM)

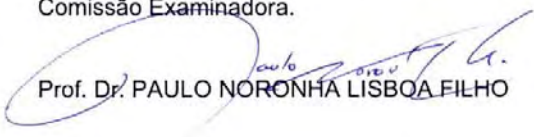
Orientador: Paulo Noronha Lisboa Filho

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2010

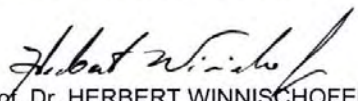
1. Síntese Química. 2. Refinamento Rietveld
3. Espinélio. 4. I. Universidade Estadual Paulista.
Faculdade de Ciências. II. Título.

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

Aos 29 dias do mês de julho do ano de 2010, às 14:30 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-Graduação, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Profa. Dra. MARCIA TSUYAMA ESCOTE do(a) Centro de Engenharia e Ciências Sociais Aplicadas / Universidade Federal do ABC, Prof. Dr. HERBERT WINNISCHOFER do(a) Departamento de Química / Universidade Federal do Paraná, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de RAFAEL APARECIDO FERREIRA, intitulado "ESTUDO DE SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO EM SISTEMAS MAGNÉTICOS DE ESTRUTURA DO TIPO ESPINÉLIO: NiMn_2O_4 E CoMn_2O_4 ". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO


Profa. Dra. MARCIA TSUYAMA ESCOTE


Prof. Dr. HERBERT WINNISCHOFER

Dedico este trabalho a toda minha **família**, em especial aos meus **pais**, que sempre me orientaram de maneira a escolher o melhor, e sempre, levando em consideração as consequências dessas escolhas.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho não somente pela orientação, **paciência**, dedicação, e **paciência**, mas também por seus conselhos, confiança e amizade, e pela oportunidade de desenvolver esse trabalho e de me indicar os caminhos que eu poderia escolher, com a maior imparcialidade possível, e é claro pela sua insistência em acreditar no meu potencial mesmo quando nem eu acreditava.

Aos amigos, companheiros de laboratório, Cássio Morilla dos Santos pelas discussões sempre produtivas sobre o refinamento pelo método de Rietveld, pela sua paciência e prontidão, a Larisa Baldo, pelo seu exemplo na capacidade de realizar tarefas e pela amizade, a Ariadne Catto, Ana Cláudia, Mauro César Pascolati e Melania Cristina Manzini pelos momentos de silêncio, e pelos momentos de conversa. Sem a convivência pacífica entre nós, creio eu, esse trabalho não teria sido desenvolvido.

Agradecimentos ao Prof. Dr. Wilson Aires Ortiz pela utilização do PPMS, aos companheiros e amigos do GSM do DF da UFSCar, César Vanderlei Deimling, e Maycon Motta pela ajuda na operação do PPMS e hospitalidade quando estive em São Carlos.

A todos os amigos e colegas do POSMAT/Unesp e das unidades da UNESP, Bauru e Botucatu, que sempre me apoiaram e incentivaram a desenvolver esse projeto, e seria injusto citar nomes e por ventura esquecer de algum, sintam-se todos homenageados com esses agradecimentos.

Ao LNLS pela utilização da Linha 10DB-XPD, e ao Prof. Dr. Pedro Magalhães Padilha do IBB de Botucatu pela ajuda nas medidas de análise.

Ao CNPQ pela concessão da bolsa de Mestrado que foi fundamental para o desenvolvimento do projeto, e a FAPESP pelo apoio financeiro aos projetos do grupo, e aos POSMAT como programa de Pós-Graduação.

Resumo

Materiais óxidos avançados com composição nominal NiMn_2O_4 e CoMn_2O_4 obtidos pelo métodos dos precursores poliméricos foram tratados termicamente em diferentes temperaturas (800°C /4h e 1000°C /16h) com a finalidade de obter um material monofásico, condição essa ideal para o estudo das propriedades cristalográficas, estruturais e magnéticas destes compostos.

A obtenção de materiais monofásicos é importante para uma melhor interpretação das suas propriedades magnéticas. O método dos precursores poliméricos permitiu obter amostras com quantidades mínimas de fases secundárias, confirmadas por difração de raios X e refinamento estrutural pelo método de Rietveld. As medidas de magnetização indicam que tanto as amostras NiMn_2O_4 e CoMn_2O_4 apresentam uma competição entre duas sub-redes, uma com resposta ferromagnética, e outra com resposta antiferromagnética e isso deve se a ocupação dos cátions dentro dos sítios tetraédricos e octaédricos do espinélio.

Para a determinação das fases do NiMn_2O_4 e do CoMn_2O_4 , foi utilizada a técnica de difração de raios X (DRX), a qual mostra a formação de duas fases para a composição NiMn_2O_4 : uma fase predominante de NiMn_2O_4 (ICSD-9403) com estrutura cúbica do tipo espinélio e uma fase secundária de NiO (COD 9008693) arranjada em estrutura do tipo cúbica. Já a composição CoMn_2O_4 se cristaliza como um espinélio com sistema tetragonal (JCPDS - 77-0471) como fase principal.

Para os estudo do comportamento magnético das amostras foram realizadas medidas magnéticas com procedimento ZFC-FC de 10 K a 300 com campos aplicados de 100 Oe, 500 Oe and 1 kOe. Para um campo aplicado de 100 Oe a amostra de NiMn_2O_4 exibe uma resposta antiferromagnética na curva ZFC, enquanto um comportamento ferromagnético pode ser observado na curva FC. A amostra CoMn_2O_4 mostra um comportamento ferromagnético em curvas FC com $T_c \sim 80$ K, e em procedimento do tipo ZFC o material possui comportamento antiferromagnético.

Para as duas amostras as medidas magnéticas indicam que existe uma competição entre as respostas antiferromagnética e ferromagnética devido a competição entre duas sub-redes.

Palavras Chave: Síntese Química, Refinamento Rietveld, Espinélio, Magnetismo.

Abstract

Advanced oxide materials with nominal composition NiMn_2O_4 and CoMn_2O_4 obtained by polymeric precursors method was heat-treated at different temperatures ($800^\circ\text{C}/4\text{h}$ and $1000^\circ\text{C}/16\text{h}$) in order to obtain a single-phase material, being the ideal condition for the magnetic measurements and structural refinement by the Rietveld method to be performed.

In order to obtain single-phase materials is important to better explaining the magnetic behavior of the sample. The polymeric precursor method allowed obtaining samples with minimal amounts of secondary phase, confirmed by X-ray diffraction technique and structural refinement by the Rietveld method. The magnetic measurements indicate that the samples NiMn_2O_4 and CoMn_2O_4 presents a competition between ferromagnetic and antiferromagnetic responses for the different magnetic sublattice, this should be the occupation in the tetrahedral and octahedral sites of spinel.

For the determination of the NiMn_2O_4 and CoMn_2O_4 phases, was used XRD technique, which showed the formation of two phases for the composition NiMn_2O_4 : a predominant phase NiMn_2O_4 (ICSD-9403) with spinel arranged in a cubic system and a secondary phase of NiO (COD 9008693) with cubic type structure. Otherwise, the CoMn_2O_4 composition showed the crystallization in a tetragonal system (JCPDS - 77-0471), as a main crystallographic phase.

Magnetization curves were obtained as a function of the temperature in ZFC-FC procedure in magnetic fields of 100 Oe, 500 Oe and 1 kOe. For a field applied of 100 Oe the sample showed an antiferromagnetic response in the ZFC curve, while in the FC curve a ferromagnetic behavior can be observed for the NiMn_2O_4 composition. Magnetization curves showed ferromagnetic behavior for the CoMn_2O_4 in FC procedure with $T_c \sim 80\text{ K}$, in ZFC procedure the material showed antiferromagnetic behavior.

Obtaining single-phase samples with spinel structure is of great importance for better determination of the magnetic properties of these materials. The polymeric precursor method allowed obtaining samples with minimal amounts of secondary phase, confirmed by X-ray diffraction and structural characterization by Rietveld refinement. The magnetic measurements

indicate that the sample NiMn_2O_4 and CoMn_2O_4 presents a competition between ferromagnetic and antiferromagnetic responses for the different magnetic sublattice.

Keywords: Chemical Synthesis, Rietveld Refinement, Spinel, Magnetism.

Lista de Figuras

Figura 1- Diagrama ternário da relação AC/EG (TAI; LESSING, 1992)	22
Figura 2 - Diagrama pseudo-binário da composição AC/EG (TAI; LESSING, 1992)	23
Figura 3 - Difração de raios X por um cristal.	25
Figura 4 - Picos de difração do Si com estrutura CFC.	26
Figura 5 - Estrutura espinélio AB_2O_4	27
Figura 6 - Representação de um espinélio $CuMn_2O_4$ nas formas (a)cúbica e (b)tetragonal (OHUCHI et al., 2006).	29
Figura 7 - Fluxograma do método de determinação do Mn_t pelo método potenciométrico.	37
Figura 8 - Fluxograma para o método de determinação do Mn_{oxi} pelo método iodométrico.	37
Figura 9 - Reação de formação do quelato metal-EDTA.	38
Figura 10 - Susceptibilidade magnética inversa dos compostos $(Ni, Cu, Co)_{1+x}Mn_{2-x}O_{4-\delta}$ para diferentes campos aplicados (PEÑA et al, 2007).	41
Figura 11 - Fluxograma da síntese dos materiais obtidos pelos métodos dos precursores poliméricos. Adaptado de Silva (2009).	43
Figura 12- Aparato experimental para determinação de Mn_{oxi}	48
Figura 13- Evolução dos padrões de difração de raios X, em função da temperatura de calcinação para a amostra $NiMn_2O_4$	54
Figura 14 - Dados experimentais x Padrão de difração da amostra $NiMn_2O_4$ obtidas em diferentes temperaturas.	55
Figura 15 - Refinamento Rietveld para amostra $NiMn_2O_4$ (B) para a amostra tratada em ar a $1000^\circ C$ por 16 h.	57
Figura 16 - Refinamento Rietveld para amostra $NiMn_2O_4$ (A) para a amostra tratada em ar a $1000^\circ C$ por 16 h.	57
Figura 17 - Refinamento Rietveld para amostra $NiMn_2O_4$ (B) para a amostra tratada em ar a $800^\circ C$ por 4 h.	60
Figura 18 (a). Refinamento Rietveld para amostra $NiMn_2O_4$ (B) tratada em ar a $1200^\circ C/16h$ coletadas com energia na borda de absorção do Mn ($1,8962 \text{ \AA}$).	62

Figura 19 - Evolução dos padrões de difração de raios X, em função da temperatura de calcinação para a amostra CoMn_2O_4 .	64
Figura 20 (a). Espectro obtido por EDX da superfície do pó de NiMn_2O_4 tratado a 1000°C por 16h.	71
Figura 21. Espectro obtido por EDX da superfície do pó de CoMn_2O_4 tratado a 1000°C por 16h.	71
Figura 22. Micrografia do pó de NiMn_2O_4 tratado a 1000°C por 16 horas com magnificação de 100x.	74
Figura 23. Micrografia do pó de NiMn_2O_4 tratado a 1000°C por 16 horas com magnificação de 5000x.	74
Figura 24. Micrografia do pó de NiMn_2O_4 tratado a 1000°C por 16 horas com magnificação de 10000x.	74
Figura 25. Micrografia do pó de NiMn_2O_4 tratado a 1000°C por 16 horas com mapeamento dos elementos dos elementos químicos.	74
Figura 26. Micrografia do pó de CoMn_2O_4 tratado a 1000°C por 16 horas com magnificação de 100x.	75
Figura 27. Micrografia do pó de CoMn_2O_4 tratado a 1000°C por 16 horas com magnificação de 5000x.	75
Figura 28. Micrografia do pó de CoMn_2O_4 tratado a 1000°C por 16 horas com magnificação de 10000x.	75
Figura 29. Micrografia do pó de NiMn_2O_4 tratado a 1000°C por 16 horas com mapeamento dos elementos dos elementos químicos.	76
Figura 30- Curvas MxT da amostra NiMn_2O_4 em campos de 100 Oe	78
Figura 31 - Curvas MxT da amostra NiMn_2O_4 em campos de 500 Oe.	78
Figura 32. Curvas MxT da amostra NiMn_2O_4 em campos de 1 kOe	79
Figura 33 - Curvas $1/\chi \times T$ da amostra NiMn_2O_4 em campos de 500 Oe.	80
Figura 34 - Curvas $1/\chi \times T$ da amostra NiMn_2O_4 em campos de 1 kOe.	80
Figura 35 - Curvas MxT da amostra CoMn_2O_4 em campos de 100 Oe.	82
Figura 36 - Curvas MxT da amostra CoMn_2O_4 em campos de 500 Oe.	82
Figura 37. Curvas MxT da amostra NiMn_2O_4 em campos de 1 kOe.	83

Lista de Tabelas

Tabela 1. Resultados do Refinamento por Rietveld para a amostra $\text{NiMn}_2\text{O}_4(\text{B})$ tratada termicamente a 1000°C por 16 horas.	58
Tabela 2. Resultados do Refinamento por Rietveld para a amostra $\text{NiMn}_2\text{O}_4(\text{A})$ tratada termicamente a 1000°C por 16 horas.	58
Tabela 3. Resultados do Refinamento por Rietveld para a amostra $\text{NiMn}_2\text{O}_4(\text{B})$ tratada termicamente a 800°C por 4 horas.	61
Tabela 4. Resultados do Refinamento por Rietveld para a amostra $\text{NiMn}_2\text{O}_4(\text{B})$ tratada termicamente a 1000°C por 16 horas.	62
Tabela 5. Dados obtidos da análise complexométrica da amostra NiMn_2O_4	67
Tabela 6. Dados obtidos da análise permanganométrica da amostra NiMn_2O_4	68
Tabela 7. Dados obtidos da análise ICP da amostra NiMn_2O_4	69
Tabela 8. Dados obtidos da análise iodométrica da amostra NiMn_2O_4	69
Tabela 9. Análise da Composição Estequiométrica dos óxidos tratados a $1000^\circ\text{C}/16\text{h}$ por EDS.....	71

Lista de símbolos e abreviações

()	denotação para campo tetraédrico
η	parâmetro de forma de perfil
(A)	amostra A
(B)	amostra B
(C)	amostra C
ϕ_{rsi}	correção de rugosidade superficial
T_C	temperatura de Currie
T_N	temperatura de Néel
B_j	deslocamento atômico
F_h	fator de estrutura
G_{hi}	função de perfil
J_h	multiplicidade de reflexão
P_h	fator de correção para a orientação preferencial
W_i	fator de peso para os pontos medidos
a_{hi}	função de assimetria
f_j	fator de espalhamento atômico
f_{jo}	fator de espalhamento para o átomo em repouso
x_{jr}	coordenada fracionária do átomo
y_{bi}	intensidade da radiação de fundo
y_{ci}	intensidade calculada
y_i	intensidade observada
y_{jr}	coordenada fracionária do átomo
z_{jr}	coordenada fracionária do átomo
α_{y-4}	constante de estabilidade adicional
μ_0	permeabilidade magnética no vácuo
μ_B	magnéton de Bohr
[]	denotação para campo octaédrico
Δp_j	variação dos parâmetros
A	cátion em posição tetraédrica
B	cátion em posição octaédrica
CFC	cúbica de face centrada

χ^2	parâmetro de convergência do método de Rietveld
CIF	crystallographic information file
d	distância entre os planos interatômicos de uma estrutura cristalina
DOS	Sistema Operacional em Disco
DRX	difratometria de raios X
EDTA	ácido etilenodiaminotetracético
FC	field cooling
FWHM	Largura do pico a meia altura
G(X)	função Gaussiana
GSAS	General Structure Analysis System
H	campo magnético externo
h	primeiro índice de Miller
<i>i</i>	grau de inversão do espinélio
ICP OES	espectrofotometria induzida por plasma
ICSD	International Center of Standard Data
k	segundo índice de Miller
K_f	constante de formação
l	terceiro índice de Miller
L(X)	função Lorentziana
Mn _{oxi}	manganês no estado de oxidação (III) e (IV)
Mn _t	manganês total na amostra
MPPM	método dos precursores poliméricos modificado
MR	método de Rietveld
N	número de pontos utilizados no refinamento Rietveld
Oe	Orsted unidade de medida de campo magnético
P	número de parâmetros refinados
pH	potencial hidrogeniônico
PPMS	Sistema de medidas de propriedades físicas
PRM	arquivo com dados instrumentais do difratômetro
R _{bragg}	Parâmetro de convergência do Método de Rietveld
RES	Reação em Estado Sólido
R _{wp}	Parâmetro de convergência do Método de Rietveld
T	temperatura

TCC	estrutura tetragonal de corpo centrado
TCHZ	função de pseudo-Voigt
T_F	temperatura de Curie Ferrimagnética
V	volume
ZFC	zero field cooling
θ	temperatura de Currie-Weiss
Lp_h	fator de Lorentz e de polarização
λ	comprimento de onda dos raios X
σ_j	desvio padrão dos parâmetros
χ	susceptibilidade magnética

Sumário

1 - Introdução	17
2 - Revisão Bibliográfica e Introdução Teórica	19
2.1- Síntese dos Materiais	19
2.2 - Difração de raios-X e Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld	24
2.3 Análises Químicas por via úmida.....	35
2.4 Respostas Magnéticas em Espinélios	39
3 - Materiais e Métodos	42
3.1 - Síntese dos Materiais	42
3.2 - Tratamento Térmico	44
3.3 - Difratomia de raios X e Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld.....	44
3.4 - Caracterização Magnética	46
3.5 - Análises Químicas por via úmida.....	47
3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia de raios x (EDX)	51
4. Resultados e Discussões	52
4.1 Síntese dos Materiais	52
4.2 Caracterização Estrutural por DRX e refinamento estrutural pelo Método de Rietveld.....	53
4.2.1 Estudo da Composição NiMn_2O_4	53
4.2.2 Estudo da Composição CoMn_2O_4	63
4.3 Determinação da Estequiometria de oxigênio	66
4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia de raios x (EDX)	71
4.5 Caracterização Magnética	77
4.5.1 Caracterização Magnética da amostra NiMn_2O_4	77
4.5.2 Caracterização Magnética da amostra CoMn_2O_4	81
5. Conclusões.....	84
Referências Bibliográficas	86

1 - Introdução

Dentre os materiais óxidos, os que são conhecidos como materiais magnéticos possuem um amplo espectro de respostas magnéticas, tais como supercondutividade, magnetoresistência colossal, ferromagnetismo, antiferromagnetismo, multiferroicidade, dentre outros. Por essa razão, esses materiais possuem alto potencial de utilização em dispositivos eletro-eletrônicos. Atualmente alguns dispositivos, tais como junções Josephson supercondutoras e junções magnéticas de efeito túnel têm sido construídos tendo como base filmes de óxidos supercondutores e magnéticos (OGALE *et al*, 2005).

A aplicação desses materiais em dispositivos depende fortemente tanto do entendimento dos mecanismos físicos fundamentais em nível quântico, quanto do controle preciso da sua microestrutura. O controle das condições de preparação e processamentos destes materiais, da ocorrência de defeitos e tensões, dentre outros; provocam alterações significativas em suas propriedades eletrônicas e magnéticas e, conseqüentemente, na suas aplicações (RAVEAU *et al.*, 2005).

Neste trabalho foram sintetizadas amostras de manganitas óxidas com composição nominal $\text{NiMn}_2\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoMn}_2\text{O}_{4-\delta}$ que apresentaram estrutura do tipo espinélio. O método empregado na síntese dos materiais foi o método dos precursores poliméricos modificado e a caracterização estrutural foi feita por difratometria de raios X com refinamento estrutural pelo método de Rietveld, a estequiometria de oxigênio nas composições foi determinada utilizando métodos de análises químicas por via úmida e instrumental, bem como foi realizada a caracterização magnética das amostras com medidas de magnetização feitas em um magnetômetro PPMS.

Sendo assim, diante dos procedimentos experimentais adotados e dos resultados obtidos foi desenvolvida esta dissertação, que, além dessa introdução geral, apresenta mais quatro capítulos organizados da seguinte maneira:

O Capítulo 2 apresenta uma introdução teórica e uma revisão bibliográfica dos processos de síntese, da caracterização estrutural por difração de raios X e

do refinamento estrutural pelo método de Rietveld das estruturas cristalinas do tipo espinélio, dos métodos químicos de análise por via úmida empregados na determinação da estequiometria de oxigênio e das propriedades magnéticas das manganitas óxidas.

Os procedimentos experimentais adotados no processo de síntese das diferentes amostras, da difração de raios X e do refinamento estrutural pelo método de Rietveld e também das análises químicas por via úmida e das medidas magnéticas estão descritos no Capítulo 3.

O Capítulo 4 apresenta os resultados obtidos e as discussões dos mesmos, e está dividido em três partes que são: caracterização estrutural, determinação da estequiometria por análises químicas por via úmida e caracterização magnética.

No Capítulo 5 são elencadas as conclusões obtidas a partir das discussões dos resultados experimentais.

2 - Revisão Bibliográfica e Introdução Teórica

2.1- Síntese dos Materiais

Os métodos químicos de preparação de amostras de óxidos metálicos têm sido utilizados há vários anos como uma excelente alternativa à tradicional Rota de Reação em Estado Sólido (RES), tida como a rota convencional para a preparação de amostras cerâmicas que produz, invariavelmente, amostras inomogêneas com fases cristalográficas secundárias indesejáveis e grãos grandes e, conseqüentemente, pouco reativos.

Nessa rota, óxidos metálicos ou carbonatos são estequiometricamente misturados e posteriormente aquecidos até altas temperaturas para a difusão dos cátions. Como o tamanho médio dos grãos obtidos por esta técnica é grande, entre 50 e 100 μ m, a difusão dos átomos dentro dos grãos é difícil o que também dificulta o acerto e a homogeneização da estequiometria de oxigênio no interior do grão.

Por outro lado, os chamados métodos químicos de processamento de cerâmicas permitem produzir amostras de excelente homogeneidade, bastante superiores às amostras convencionais preparadas via RES. Isto se deve principalmente à obtenção de homogeneidade em escala atômica nas chamadas Rotas Sol-Gel.

O Sol é um colóide, em que um sólido encontra-se disperso em um líquido, ou seja, um conjunto formado por partículas sólidas dispersas no líquido e que possuem movimento Browniano (ATKINS, 2004). Um Gel, por sua vez, pode ser definido como um sistema semi-rígido que tem um líquido como componente em sua estrutura, ou seja, um sistema no qual o meio de dispersão penetrou nas partículas de sol (ATKINS, 2004).

Uma síntese por meio de um método Sol-Gel é o procedimento que leva à conversão do Sol em um Gel. A condição necessária para que tal transformação seja possível é que as interações entre as partículas do disperso e do dispersante sejam suficientemente fortes.

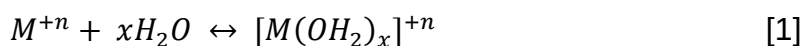
Embora os Sois sejam, do ponto de vista termodinâmico, instáveis, é possível estabilizá-los criando-se uma barreira energética que impeça a

formação de estados ligados entre as partículas. A maneira mais eficiente de estabilizar um Sol é a solvatação.

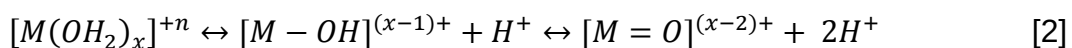
A energia consumida na estabilização do Sol durante a solvatação é utilizada para separar as camadas de líquido em volta das partículas e assim permitir que elas entrem em contato. Em uma visão simplificada, uma síntese Sol-Gel de óxidos é um processo em várias etapas, que envolve a conversão de uma solução precursora em um Gel e subsequentemente, deste para um composto óxido.

Esta síntese pode logo de início seguir duas rotas distintas, variando-se o líquido da suspensão. Aquelas que utilizam água como suspensão no processo devem partir de sais metálicos, enquanto que as que usam um álcool partem de um alcóxido metálico.

Para descrever o processo de obtenção dos géis pode se comparar os mesmos com o processo de solvatação de cátions metálicos em água. Os metais de transição M, em solução aquosa, se coordenam às moléculas de água conforme Equação 1 abaixo, onde x é o número de coordenação do cátion metálico.



O compartilhamento dos elétrons para a solvatação do íon metálico é fortemente dependente do pH da solução, pois a presença de hidroxilas OH^- levam a formação de ligantes do tipo oxo, pois deslocam o equilíbrio da esquerda para a direita conforme Equação [2]:



Posteriormente, com a diminuição da quantidade de água através da sua evaporação e com o aumento do pH começam a ser retiradas as barreiras que impediam a formação de estados ligados entre as partículas, dando início ao processo de obtenção de um composto metal-oxo que pode levar em condições controladas a formação de um Gel (CUSHING *et al.*, 2004).

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

Em trabalhos publicados pelo nosso grupo tem-se utilizado uma variação do método Sol-Gel como rota de fabricação de policristais. Trata-se do processo conhecido Método dos Precursores Poliméricos Modificado (MPPM), (LISBOA-FILHO *et al.*, 2008)

O MPPM, uma modificação do método de Pechini (PECHINI *et al.*, 1967), baseia-se na formação de quelatos, que neste caso são os produtos da reação de cátions metálicos com um ácido policarboxílico, com uma subsequente poliesterificação com a adição de poliálcool ao sistema e com controle da temperatura e do pH.

O ácido cítrico (AC) é um ácido orgânico com três grupos carboxila, e bastante solúvel (133 g/100 ml H₂O (20°C)), que em solução aquosa na presença de metais possui a capacidade de atuar como ligante para formar compostos de coordenação com cátions metálicos. Como esse ácido possui mais de um ligante por molécula, ele é classificado como ligante polidentado. O composto formado entre o metal e o ácido cítrico é um quelato na forma de citrato metálico que possui uma constante de formação (K_f) maior que aqueles compostos de coordenação monodentados, como os compostos formados pela hidratação do metal conforme a Equação 1, que possui apenas um ligante.

Após a formação do citrato metálico, é adicionado ao sistema um poliálcool, o etilenoglicol (EG), com a finalidade de promover a poliesterificação das cadeias dos citratos metálicos. O sistema reacional é então mantido sob agitação e tem o seu pH ajustado em 3 com a adição lenta de etilenodiamina; esse controle de pH evita a precipitação de fases secundárias como o MnO₂.H₂O, formado quando o pH é muito baixo, (KUTTY *et al.*, 1999).

A morfologia do pó óxido obtido durante a síntese pelo MPPM é profundamente dependente das quantidades entre AC/EG, conforme estudos realizados por Tai e Lessing (TAI e LESSING, 1992), e é principalmente

influenciada pela morfologia de sua resina intermediária também chamada de modo vulgar de carvão ou *puff*.

Tai e Lessing realizaram estudos para a determinação da composição otimizada da mistura poliméricos AC-EG e como ela influencia a morfologia da resina intermediária neste tipo de processo. No início era utilizada a composição representada por “P” no diagrama ternário da Figura 1, sendo o objetivo de Tai e Lessing, o de estudar a formação e a caracterização de misturas poliméricas contendo somente AC e EG sem a presença de nitratos, como se observa ao longo do lado direito do diagrama ternário.

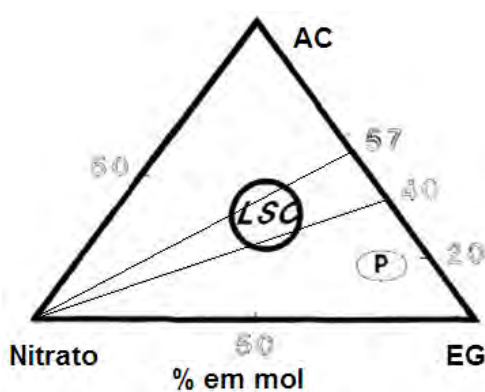


Figura 1 – Diagrama ternário da relação AC/EG (TAI; LESSING, 1992)

O ponto de gel representa uma composição crítica de AC/EG na qual começa se formar um gel polimérico insolúvel na solução precursora padrão. No ponto de gel, a solução perde significativamente sua solubilidade, o que implica na formação de uma rede tridimensional do produto da poliesterificação.

Tai e Lessing calcularam pontos teóricos de gel em uma mistura acidificada de AC e EG. Esse cálculo indica que para poliesterificar um mol de AC deveria ser adicionado 3/4 de mol de EG na mistura. Da mesma forma, 2/3 de mol de AC são necessários para 1 mol de EG para formar um gel altamente polimerizado.

Composições teóricas para uma otimização na poliesterificação dentro sistema AC/EG ficam entre 40 e 57% em mol de AC e entre 43 e 60% mol de EG, como mostra a Figura 2. É importante saber que o cálculo foi feito para

uma poliesterificação simples entre AC e EG, enquanto possíveis reações entre o ácido nítrico e AC ou EG não foram consideradas.

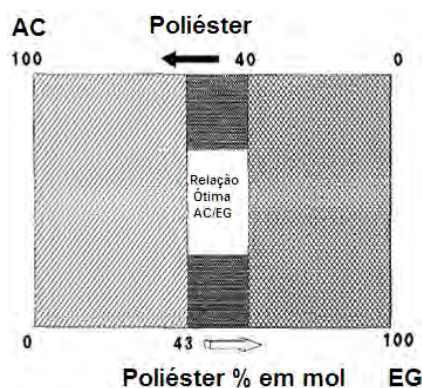


Figura 2 - Diagrama pseudo-binário da composição AC/EG (TAI; LESSING, 1992)

Materiais óxidos com boa homogeneidade sem a segregação de fases, porosidade regular, podem ser obtidos pelo MPPM com a relação AC/EG nas faixas calculadas por Tai e Lessing, além de reduzir o tempo e a temperatura de tratamento térmico requerido na preparação das amostras. Em se tratando de uma rota química, produz, como foi mencionado acima, um pó cerâmico extremamente homogêneo, bastante fino, livre de aglomerados e reativo em temperaturas até 30% mais baixas que os pós obtidos pelas rotas cerâmicas tradicionais.

Para sua estruturação na forma de um sólido, promove-se então a pirólise do poliéster por aquecimento lento na faixa de 100°C a 400°C, resultando em um pó cerâmico óxido multicomponente, o *puff*, com estequiometria extremamente homogênea. O pó resultante passa pelo processo de calcinação, com várias moagens intermediárias, com o objetivo de queimar a matéria orgânica residual e promover a cristalização do material.

2.2 - Difração de raios-X e Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld

Quando elétrons com alta energia cinética são rapidamente desacelerados após atingirem um átomo alvo, um elétron da camada K do átomo alvo é liberado na forma de fotoelétron fazendo com que exista uma vacância nessa camada. Para ocupar essa vacância, outro elétron de uma camada mais externa passa a ocupar a camada K, liberando energia na forma de um fóton de raio X. A energia desse fóton corresponde à diferença de energia entre as duas camadas (CULLITY; STOCK, 1978).

Quando os raios X provenientes do alvo são analisados, é possível observar que eles são uma combinação de diferentes comprimentos de onda, onde cada linha refere-se à transição entre os níveis de energia formando o espectro característico do metal alvo.

A radiação K_{α} corresponde a uma transição eletrônica da camada L para a camada K. Quando o elétron faz a transição da camada M para a camada K a radiação emitida é denominada K_{β} . O conjunto de radiação é filtrado ou monocromado para que somente raios com determinado comprimento de onda incidam sobre a amostra e, para que ocorra a difração dessa radiação por um cristal, o mesmo deve possuir planos atômicos paralelos entre si separados por uma distância chamada de distância interplanar d , que deve ser constante.

Então, para que haja o processo de difração pelo cristal é necessário que os planos do cristal reflitam de forma especular, mesmo que parcialmente à radiação incidente. E que os raios refletidos por planos sucessivos interfiram construtiva e destrutivamente, sendo que a interferência construtiva possa ser detectada.

Observa-se na Figura 3 que a diferença entre o caminho óptico de dois raios X que incidiram sobre planos sucessivos é de $2d\sin\theta$. Para que haja uma interferência construtiva, é necessário que esta diferença na trajetória seja igual a um múltiplo inteiro de comprimento de onda da radiação utilizada como na Equação 3. Essa relação é conhecida como Lei de Bragg.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad [3]$$

Onde:

d = espaçamento entre os planos atômicos do cristal;

λ = comprimento de onda do raio X;

n = número inteiro;

θ = ângulo de difração.

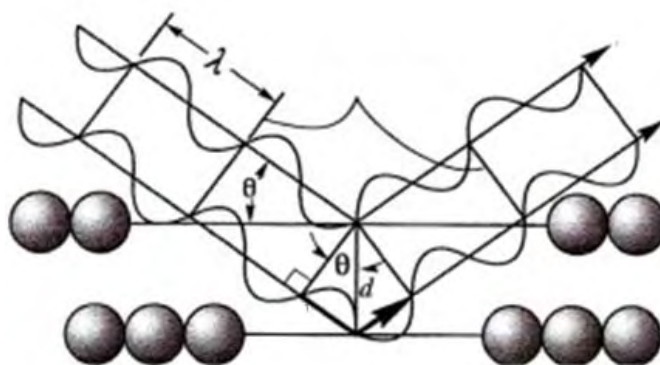


Figura 3 - Difração de raios X por um cristal.

Para um feixe monocromático, haverá apenas um número limitado de ângulos possíveis para os quais ocorrerá difração.

O método do pó, ou de Debye-Scherrer, é empregado quando a amostra é reduzida a um pó muito fino, mas de tal forma que os grãos ainda são grandes se comparados às dimensões atômicas ou de uma cela unitária.

Como cada partícula do pó é um pequeno cristal orientado aleatoriamente com relação à direção do feixe incidente. Os eixos cristalinos dos grãos individuais são orientados ao acaso. Alguns cristais podem estar orientados de forma que seus planos (110), por exemplo, difratem o feixe incidente, já outros podem estar orientados de forma que planos (111) difratem e assim por diante. Assim, todos os cristais possuem planos de rede que estão dispostos de alguma forma para difratar o feixe incidente. O padrão de difração ou diagrama produzido pelo pó é aquele que se obteria combinando-se todas as difrações possíveis para todas as orientações possíveis de um monocristal.

Fazendo-se uma variação contínua do ângulo de incidência do feixe de raios X e do detector concomitantemente em que θ é o ângulo do feixe incidente ou detector em relação à superfície da amostra e pó, a Lei de Bragg é

respeitada e obtém-se o padrão de difração que fornece informações sobre a estrutura cristalina da amostra.

A posição ou padrão dos picos de difração por um cristal depende apenas das dimensões e formas da unidade repetitiva deste e do comprimento de onda do feixe incidente de raios X. Por outro lado, a intensidade dos picos de difração depende do tipo de átomos presentes no cristal e, portanto não há dois cristais que tenham exatamente o mesmo modelo ou padrão de difração.

Um exemplo desse padrão de difração está na Figura 4, na qual apresentamos os picos de difração do Silício (Si), um material com estrutura cúbica de face centrada (CFC), com seu conjunto característico de planos, posição e das intensidades dos picos de difração.

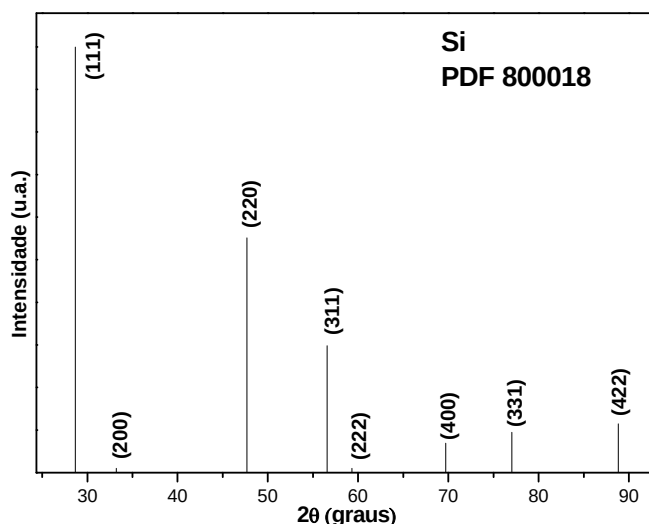


Figura 4 – Picos de difração do Si com estrutura CFC.

Dentre os materiais óxidos policristalinos com propriedades magnéticas ainda pouco exploradas, se destacam os com estrutura espinélio que são definidos de duas formas: uma primeira forma, como exemplificada na Figura 5, com fórmula $(A)[B_2]O_4$, onde um cátion A ocupa uma posição no sítio tetraédrico denotado por () com quatro oxigênios como vizinhos mais próximos, e dois outros cátions B que ocupam posições octaédricas denotadas por [] com seis átomos de oxigênio como vizinhos mais próximos.

Por sua vez, a segunda estrutura possui fórmula $(B)[AB]O_4$ e é conhecida como espinélio perfeitamente invertido. De fato, existe uma série de

possibilidades intermediárias representadas por $(A_{i-1}B_i)[A_iB_{2-i}]O_4$, onde i denota o grau de inversão estrutural que depende do tratamento térmico da amostra.

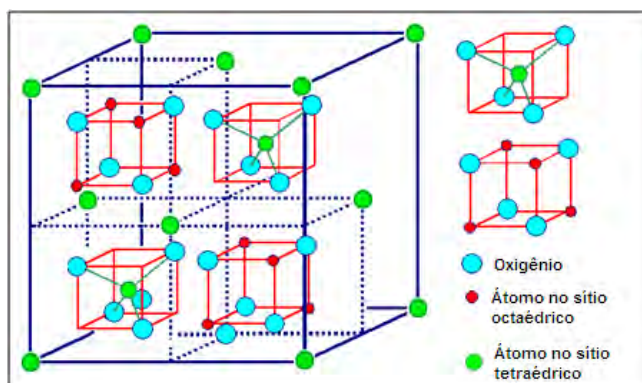


Figura 5 - Estrutura espinélio AB_2O_4 .

Os espinélios cristalizam se com estruturas do tipo CFC ou tetragonal de corpo centrado (TCC). Nos compostos com essas estruturas, os íons óxidos ocupam as posições preferenciais e os cátions metálicos (A^{+2} e B^{+3}) se distribuem normalmente nos sítios tetraédricos e octaédricos; aqueles com forma cúbica apresentam grupo espacial $Fd-3m$ (ASBRINK *et al.*, 1997) e os que cristalizam na forma tetragonal com grupo espacial $I4_1/amd$ (ZHANG e CHEN, 2006), essa distorção de simetria cúbica para tetragonal deve-se ao efeito Jahn-Teller que alguns cátions podem sofrer (OHUCHI *et al.*, 2006).

O efeito Jahn-Teller, segundo a teoria do campo cristalino, decorre da tendência dos elétrons dos cátions metálicos e dos ânions oxigênios ocuparem as posições mais afastadas possíveis dentro de um octaedro. Nesse octaedro o metal ocupa a posição central e os ânions ocupam os vértices com um número de coordenação igual a seis.

Como os cinco orbitais d podem ser divididos entre aqueles que ocupam posições sobre os eixos (d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$) e entre os eixos (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}), então, quando são perturbados pelo campo cristalino do ligante que é formado pelos ânions que coordenam o cátion metálico, eles perdem a degenerescência e se dividem em dois grupos com energias distintas, os e_g (d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$) e o t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}).

Em um sítio octaédrico se os elétrons dos orbitais d estiverem distribuídos assimetricamente, ou seja, com distribuição desigual dentro dos

orbitais, os orbitais se desdobram nos níveis e_g e t_{2g} , sendo o e_g o de maior energia e o t_{2g} o de menor energia, pois os orbitais d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$ apontam diretamente para os ligantes.

Os orbitais e_g (d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$), se estiverem assimetricamente preenchidos, eles perdem o caráter de degenerescência, e os dois orbitais não terão mais a mesma energia.

Se o orbital d_z^2 tiver um elétron a mais que o orbital $d_{x^2-y^2}$, e os ligantes se aproximarem pelas direções $-z$ e $+z$, esse irá repelir a carga do ligante com maior intensidade. A repulsão e consequente distorção levam a um alongamento do octaedro nas direções z e $-z$, essa distorção é chamada de distorção tetragonal. Entretanto, se o elétron adicional estiver no orbital $d_{x^2-y^2}$, o alongamento ocorrerá nas direções x e y . Isso faz com que exista uma maior repulsão ao longo desses eixos e, consequentemente uma contração do octaedro, chamada de contração tetragonal.

O alongamento tetragonal é mais comum que a contração tetragonal, não sendo possível prever qual delas irá ocorrer sem a realização de medidas experimentais, para exemplificar como ocorre a distorção de Jahn-Teller nos espinélios uma representação ilustrativa para os dois tipos de estrutura (cúbica e tetragonal) em amostras do tipo Cu-Mn-O foi proposta por (OHUCHI *et al.*, 2006).

Conforme se observa na Figura 6, existem duas estruturas diferentes para as redes de Cu-Mn na estrutura espinélio, uma para o material obtido a baixa e outra a alta temperatura.

As coordenadas atômicas do óxido obtido a baixa temperatura são muito próximas às de um espinélio de forma cúbica $Fd-3m$ com coordenadas atômicas do oxigênio $u = 0,270$. Neste caso, observa-se pela Figura 6 que os cátions Cu^{1+} ocupam sítio tetraédrico e os Mn^{4+} o sítio octaédrico e os mesmos não apresentam significativas distorções Jahn-Teller, porém quando tratados a alta temperatura os cátions sofrem variação de valência conforme a reação de oxirredução na Equação 4.



A Equação 4 evidencia que o cobre na forma de cátions Cu^{2+} leva a formação do Mn^{3+} , que por sua vez ocupa os sítios octaédricos e possui a tendência de sofrer a distorção Jahn-Teller, decorrente da distribuição dos elétrons nos seus orbitais.

Essa distorção promove uma contração do tetraedro ocupado pelos íons Cu^{2+} e um alongamento dos sítios octaedrais ocupados pelos cátions Mn^{3+} . Nessas condições, as coordenadas atômicas de fase são semelhantes aos do espinélio CuMn_2O_4 tetragonal $I4_1/amd$.

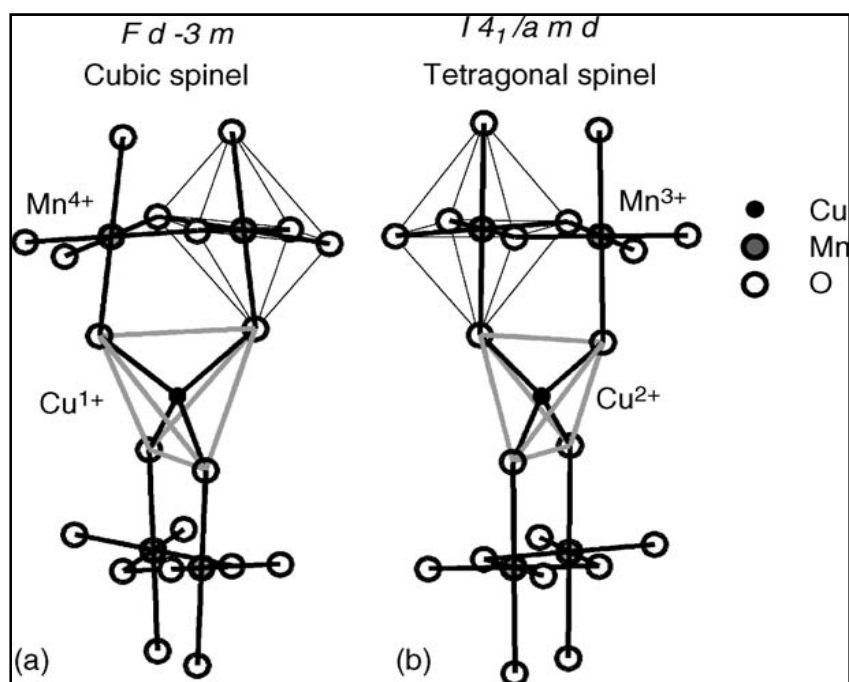


Figura 6 - Representação de um espinélio CuMn_2O_4 nas formas (a)cúbica e (b)tetragonal (OHUCHI et al., 2006).

Uma maneira de determinar a concordância dos ângulos de ligação, dos parâmetros de rede da cela unitária e das intensidades dos picos de difração é comparando o difratograma experimental com um difratograma teórico, que fornece a concordância entre os parâmetros de rede e as posições atômicas, o que explica nesse caso do espinélio CuMn_2O_4 a distorção de cúbica para tetragonal devido ao Efeito Jahn-Teller.

O processo de refinamento da estrutura cristalina de um material é um dos estágios da análise estrutural e permite obter informações sobre as posições dos átomos e dos comprimentos e ângulos das ligações. Uma

poderosa ferramenta utilizada para realizar o refinamento estrutural de dados obtidos por DRX é o método de Rietveld (MR), que é um tratamento matemático que faz uso da cristalografia e que emprega métodos numéricos baseados no método dos mínimos quadrados. Dessa forma, os mesmos têm analisados os dados experimentais da forma como foram fornecidos pelo difratômetro e esses dados são comparados com valores teóricos disponíveis em fichas cristalográficas encontradas em bases de dados.

Nesse procedimento podem ser realizados simultaneamente, refinamento de cela unitária e da estrutura cristalina, análise da microestrutura e quantitativa de fases, determinação de orientação preferencial e do fator de ocupação (PAIVA-SANTOS, 2004).

Para o refinamento estrutural o difratograma deve ser coletado em um processo de varredura $\Delta 2\theta$ constante e os parâmetros a serem refinados se dividem basicamente em dois tipos, os estruturais e os instrumentais, tais como os parâmetros de rede, posições atômicas, fator de ocupação, deslocamentos atômicos, fator de polarização e divergência dos feixes de raios X.

O MR é aplicado então no refinamento dos parâmetros estruturais e instrumentais, através do uso da equação [5], na qual é obtida a minimização da soma dos quadrados da diferença entre a intensidade calculada e a intensidade observada.

$$R_y = \sum W_i (y_i - y_{ci})^2 \quad [5]$$

Na equação [5] W_i é um fator de peso para cada ponto medido, y_i é a intensidade observada em cada passo, y_{ci} é a intensidade calculada em cada passo.

A intensidade calculada y_{ci} para cada ponto é dada pela Equação [6].

$$y_{ci} = \phi_{rsi} S J_h L p_h |F_h|^2 G_{hi} a_{hi} P_h + y_{bi} \quad [6]$$

Onde:

ϕ_{rsi} é a correção de rugosidade superficial

S é o fator de escala

J_h é a multiplicidade de reflexão

Lp_h é o fator de Lorentz e de polarização

F_h é o fator de estrutura

G_{hi} e a_{hi} são a função de perfil e função de assimetria respectivamente

P_h é o fator de correção para a orientação preferencial

y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo

A superposição de picos é muito comum e para considerar os pontos nessas regiões podemos calcular y_{ci} de uma maneira geral pela Equação [7].

$$y_{ci} = \phi_{rsi} S \Sigma_h J_h Lp_h |F_h|^2 G_{hi} a_{hi} P_h + y_{bi} \quad [7]$$

A somatória envolve a soma sobre todas as reflexões que contribuem para a intensidade do ponto. Mais uma somatória deve ser incluída para levar em conta a superposição devido à presença de mais de uma fase cristalina. A Equação [8] é a atualmente usada no método de Rietveld (PAIVA-SANTOS, 2004).

$$y_{ci} = \phi_{rsi} \Sigma_{\phi} S_{\phi} \Sigma_{h\phi} J_{h\phi} Lp_{h\phi} |F_{h\phi}|^2 G_{h\phi i} a_{h\phi i} P_{h\phi} + y_{bi} \quad [8]$$

Quando analisamos um difratograma de raios X, a posição ou padrão dos feixes difratados pelo material dependem das dimensões e das formas das unidades repetitivas (planos e ângulos) e do comprimento de onda do feixe incidente de raios X, e a intensidade dos feixes difratados depende do tipo de átomos presentes no cristal. Porém, como pode se observar na equação da intensidade utilizada pelo método de Rietveld, são vários os fatores que interferem nas intensidades dos picos de difração (BLEICHER *et al.*, 2000).

Dentre os fatores que interferem nas intensidades dos picos de difração está o fator de estrutura que é a função de onda do raio X refletido pelo plano (hkl) de uma cela unitária do cristal. O seu módulo corresponde à 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 [9]

$$F_{(hkl)} = \sum_{j=1}^N n_j f_j \sum_r \exp[2\pi i(hx_{jr} + ky_{jr} + lz_{jr})] \quad [9]$$

Onde:

$$f_j = f_{jo} \exp[-B_j(\sin \theta / \lambda)^2] \quad [10]$$

O termo f_j , na equação [10] é o fator de espalhamento atômico. Esse fator indica o quanto um átomo pode espalhar a radiação incidente a um dado ângulo e certo comprimento de onda. Normalmente seus valores são dados em termos de $\sin \theta / \lambda$. Este valor expressa o quociente entre a amplitude da onda espalhada por um átomo e a amplitude da onda espalhada por um elétron. O termo B_j corresponde ao deslocamento atômico e o termo f_{jo} corresponde ao fator de espalhamento para o átomo em repouso.

O fator de Lorentz e o fator de polarização são fatores geométricos que afetam a intensidade difratada. Ambos interferem na intensidade de um pico de difração, sendo expressos em conjunto de acordo com a Equação [11] a seguir.

$$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad [11]$$

Além dos dois fatores geométricos, sabe-se que, por exemplo, planos que têm a mesma distância interplanar difratam no mesmo pico de difração. Como, por exemplo, os planos (100), (010) e (001) em uma cela cúbica. Considerando os termos que possuam o valor -1 , temos um total de seis planos contribuindo para a mesma reflexão. Isso implica em um fator de multiplicidade igual a seis. Sendo assim, temos mais de um plano contribuindo para a mesma reflexão, o que interfere na intensidade dos picos.

Os picos de Bragg obtidos experimentalmente têm a forma que se aproxima de uma função Pseudo-Voigt. Entretanto, o perfil de um pico de difração não pode ser modelado por apenas uma função, uma vez que sua forma é definida por vários efeitos, cada um descrito por uma função distinta.

Então, é comum que várias funções sejam utilizadas, uma função para a forma geral, outra para os parâmetros estruturais e outra para os parâmetros instrumentais e de perfil (PAIVA-SANTOS, 2004).

Na literatura são encontrados diversos trabalhos que utilizam a função chamada de Pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hasting modificada por Young (YOUNG, 1998), que permite a determinação da microestrutura isotrópica, representada pela Equação [12].

$$PV-TCHZ = \eta L(X) + (1 - \eta)G(X) \quad [12]$$

Nesta equação, $L(X)$ e $G(X)$ são respectivamente as funções Lorentziana e Gaussiana e η corresponde ao parâmetro de forma de perfil.

A largura a meia altura dos picos de difração podem ser decompostos nas contribuições de Gauss (H_G) e de Lorentz (H_L), sendo estas descritas como:

$$H_G = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + Z/\cos^2 \theta)^{1/2} \quad [13]$$

e

$$H_L = X \tan \theta + Y/\cos \theta \quad [14]$$

Nas quais os parâmetros V e W estão relacionados ao alargamento instrumental, os parâmetros U e X ao alargamento devido aos efeitos das microdeformações, e os parâmetros Z e Y ao alargamento devido ao tamanho de cristalitos (PAIVA-SANTOS, 2004).

Uma vez que o refinamento realizado convirja para um mínimo da função de minimização, os valores dos parâmetros refinados poderão fornecer, por exemplo, os índices de Miller das reflexões, os parâmetros de rede da cela unitária, as posições atômicas, as distâncias e ângulos entre os átomos, os fatores de ocupação e a largura a meia altura dos picos (FWHM).

A convergência do método deve ser acompanhada através de alguns índices calculados ao final de cada ciclo de refinamento. Esses índices são o R

ponderado (R_{wp}), linearidade (χ^2) e R_{BRAGG} . Os cálculos realizados pelos programas do método de Rietveld comparam o desvio padrão de cada parâmetro (σp_j) com a variação desses parâmetros (Δp_j) após cada ciclo de refinamento. O usuário define um valor ε , e se a razão $\Delta p_j / \sigma p_j$ para todos os parâmetros for menor que o ε definido, então o refinamento é interrompido e uma mensagem com o aviso é enviado ao usuário (PAIVA-SANTOS, 2004).

O R_{wp} é definido como:

$$R_{wp} = 100 \left(\frac{\sum_j w_j (y_{oj} - y_j)^2}{\sum_j w_j y_{oj}^2} \right)^{1/2} \quad [15]$$

O denominador da Equação 15 é exatamente a função minimização. 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 e ao final do refinamento ele não deve mais estar variando, indicando que o mínimo já foi atingido.

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad [16]$$

onde R_{exp} é o valor esperado estatisticamente para o R_{wp} , e χ^2 deve estar próximo de 1 ao final do refinamento. R_{exp} é dado por:

$$R_{exp} = 100 \left[\frac{(N - P)}{\sum w_j (y_{oj})^2} \right]^{1/2} \quad [17]$$

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

Para avaliar a qualidade do modelo estrutural refinado, deve-se calcular R_{BRAGG} , dado pela Equação [18].

$$R_{BRAGG} = 100 \left[\frac{(\sum |I_0 - I_c|)}{(\sum I_0)} \right] \quad [18]$$

Como a intensidade integrada está relacionada com os parâmetros estruturais, esse é o índice a ser considerado ao avaliar a qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina.

2.3 Análises Químicas por via úmida.

A fim de determinar as quantidades dos íons metálicos Co^{2+} e Ni^{2+} , bem como dos íons Mn(III) e Mn(IV) , que são necessárias para a determinação da estequiometria de oxigênio, é de fundamental importância que análises químicas quantitativas das composições dos materiais NiMn_2O_4 e CoMn_2O_4 sejam realizadas.

Análises químicas por via úmida e instrumentais para materiais sólidos com propriedades magnéticas e catalíticas têm sido relatadas na literatura, Andersen e colaboradores (ANDERSEN *et al.*, 1994), descreveram um método de análise de $(\text{La,Sr})_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_3$, para a quantidade de manganês total (M_{nt}), que consiste na redução do Mn^{+3} e Mn^{+4} para Mn^{+2} em meio ácido e uma posterior titulação potenciométrica, conforme Figura 7.

Pelo método descrito por Andersen e colaboradores, uma determinada massa da amostra do material é aberta com uma solução ácida extremamente oxidante formado por 10 mL de H_2SO_4 0,5 mol/L e 10 de H_2O_2 30%, no qual o volume da solução é ajustado para 100 mL. Nesse meio reacional, todo manganês da amostra é reduzido para o estado de oxidação II. Sob aquecimento e agitação constante o anidrido sulfúrico (SO_3) formado na solução é eliminado e o resíduo é lavado com água deionizada; a esse conjunto damos o nome de solução A.

Em outro aparato, é preparada uma solução B, com a dissolução de uma quantidade estequiométrica de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ para o preparo de 150 mL de uma solução saturada, em que o pH da mesma foi ajustado para 7-7,5 com

H₂SO₄ concentrado. As soluções A e B foram misturadas, o pH do meio foi levado a 6,5 e o sistema foi chamado de solução C. Essa solução foi titulada por potenciometria com KMnO₄; o método de análise do Mn_t, apesar de apresentar resultados satisfatórios, mostra-se inviável, pois acarreta em um alto consumo de materiais e reagentes.

Andersen e colaboradores também descreveram um método simples que permite a quantificação relativa de manganês nos estados de oxidação III e IV (Mn_{oxi}) através do método de titulação iodométrica.

Nessas análises, pequenas quantidades das amostras dos materiais, aproximadamente 100 mg, foram abertas com 15 mL de HCl concentrado em um balão de fundo redondo com três bocas paralelas, em que em uma delas há um contra fluxo de um gás inerte (N₂) e em uma outra boca há saída do gás cloro (Cl₂) formado na redução do manganês (Figura 8). Então, o gás cloro foi conduzido para um outro aparato com solução de iodeto de potássio (KI) 10% (m/v) para uma maior eficácia da análise e garantia de que todo o gás cloro foi de fato arrastado para a solução de iodeto de potássio. O contra fluxo de gás inerte foi mantido por no mínimo 30 minutos.

Na solução de iodeto de potássio, o iodeto é oxidado a iodo (I₂) e logo em seguida, a quantidade de I₂ é determinada por titulação com uma solução de tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃) que é padronizada previamente. E antes do ponto de equivalência, foram adicionadas ao sistema 1 mL da solução de amido como indicador do ponto final da titulação. As reações que ocorrem na determinação iodométrica podem ser observadas na Figura 8. Esse método também pode ser usado para determinar a estequiometria de oxigênio em materiais supercondutores do tipo YBa₂Cu₃O_x (VOGEL *et al.*, 1997).

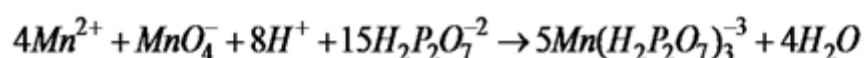
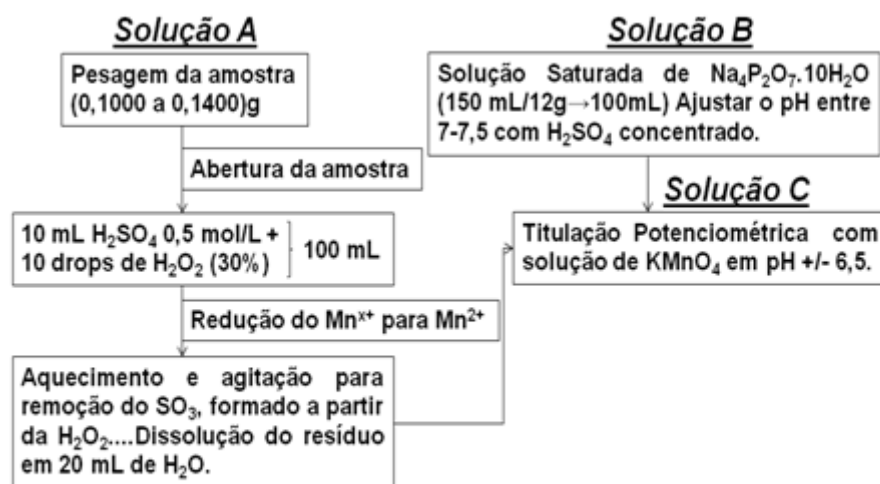


Figura 7 - Fluxograma do método de determinação do Mn_t pelo método potenciométrico.

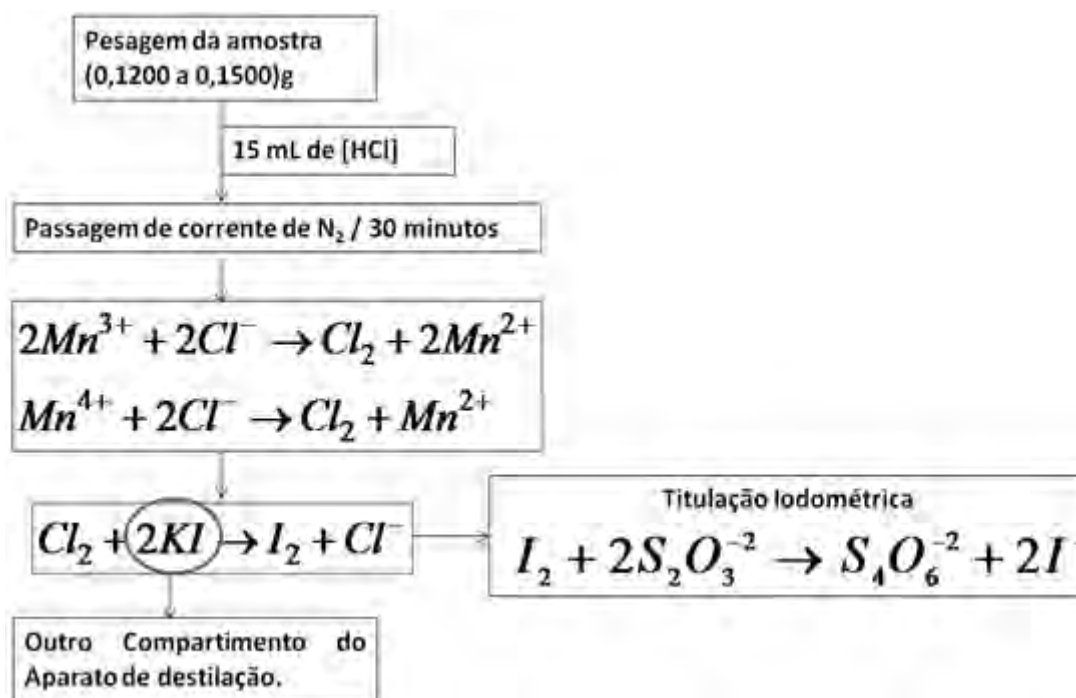


Figura 8 - Fluxograma para o método de determinação do Mn_{oxi} pelo método iodométrico.

Um método viável para as análises do Mn_t, Cu⁺², Co⁺² e Ni⁺² nas amostras do material é a titulação complexométrica. A complexação consiste na reação entre o metal livre, presente em uma solução preparada pela digestão do material em meio ácido, com uma solução de EDTA, que reagem para formar um composto de coordenação estável na forma de um quelato, conforme a Figura 9 e Equação [19]. A constante de equilíbrio da reação,

também chamada de constante de formação do complexo K_f , é definida na Equação [21].

O quelato estável de cada metal é formado em uma solução com pH característico e controlado por solução tampão, o que elimina a interferência dos demais cátions metálicos na análise do íon metálico de interesse, pois as K_f dos compostos pode ser encontrada usando a constante de estabilidade $\alpha_{Y^{4-}}$ adicional que considera que todo o EDTA da solução tenha suas carboxilas desprotonadas, conforme Equação [19]. Usando as Equações [20] e [21] podemos utilizar a constante de formação adicional como na Equação [22] que elimina dos cálculos a interferência do pH e dos outros metais livres na solução, e nessas titulações são utilizados indicadores cromóforos que evidenciam o ponto de final da titulação.

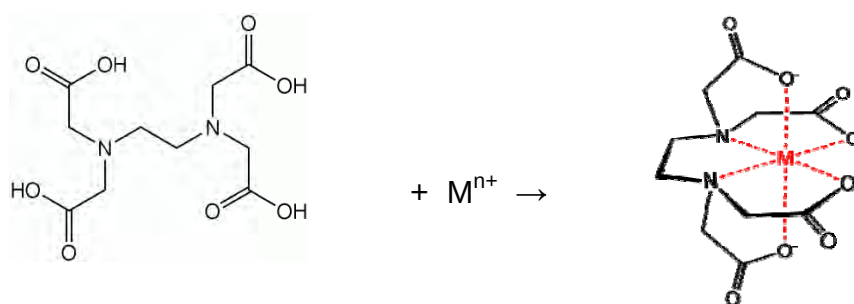


Figura 9 - Reação de formação do quelato metal-EDTA



$$[Y^{4-}] = \alpha_{Y^{4-}} [EDTA] \quad \text{Equação [20]}$$

$$K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}]\alpha_{Y^{4-}}[EDTA]} \quad \text{Equação [21]}$$

$$K'f = \alpha_{Y^{4-}} K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][EDTA]} \quad \text{Equação [22]}$$

Na determinação da quantidade dos cátions em amostras de $YBaCuO_{7-\delta}$ (VOGEL *et al.*, 1997), fez uso da titulação complexométrica com EDTA para determinação dos cátions Y^{3+} e Cu^{2+} e da técnica de potenciometria para determinação do Ba^{2+} . Os resultados foram validados com uso de voltametria e fotometria em que os erros apresentaram valores menores que 0,5%.

Para amostras do tipo espinélio com composição $LiMn_{2-y}Ti_yO_4$, Rojas e seus colaboradores (ROJAS *et al.*, 2009) utilizaram os dados obtidos na determinação da quantidade de Mn^{n+} por complexometria, de Li e Mn por espectroscopia de absorção atômica, e de Ti e Mn por fluorescência de raios X para estabelecer um paralelo com os dados obtidos por difração de raios X e refinamento estrutural pelo método de Rietveld. Os resultados obtidos permitiram estabelecer uma relação entre a posição dos cátions metálicos nos sítios substitucionais do espinélio e a estequiometria de oxigênio.

Uma vez determinada as quantidades relativas dos metais (Co^{+2} e Ni^{+2}) do Mn_t e do Mn_{oxi} , a flutuação na composição em relação ao oxigênio e o número de vacâncias poderão ser determinados e os resultados obtidos poderão ser utilizados em conjunto com os dados obtidos por difração de raios X nos refinamentos pelo método de Rietveld.

2.4 Respostas Magnéticas em Espinélios

Os resultados da interação dos materiais com um campo magnético aplicado permitem que se observem mudanças no próprio campo magnético aplicado e na vizinhança das amostras, o que possibilita classificar os materiais em:

- Diamagnéticos; quando os momentos magnéticos dos átomos se opõem ao campo aplicado, o que gera uma indução magnética, em relação ao vácuo, reduzida.

- Paramagnéticos; quando os momentos magnéticos dos átomos são atraídos pelo campo aplicado, o que gera uma indução magnética, em relação ao vácuo, aumentada.
- Ferromagnéticos; quando os momentos magnéticos dos átomos são fortemente atraídos pelo campo aplicado, o que gera uma indução magnética, em relação ao vácuo, muito aumentada.

O efeito devido à formação de defeitos e respectivas flutuações na razão Mn^{+3}/Mn^{+4} foram investigados até o momento para diferentes materiais óxidos com estrutura espinélio, na qual o objetivo é estudar alterações na temperatura da anomalia presente em baixas temperaturas e na temperatura de Curie e classificar os materiais de acordo com suas respostas magnéticas.

Os materiais magnéticos com estrutura espinélio são mais complexos que aqueles com estrutura perovskita em termos de substituição através da inserção de dopantes ou defeitos, e conseqüentemente do diagrama de fases magnéticas, (SICKAFUS *et al.*, 1999) esses compostos também se apresentam como de especial interesse na física e química de materiais pela grande possibilidade de ocupação dos diferentes sítios cristalográficos e conseqüente relação entre a estrutura cristalográfica e magnética (SICKAFUS *et al.*, 1999; PEÑA, O. *et al.*, 2007).

Em estudos com compostos $(Ni, Cu, Co)_{1+x}Mn_{2-x}O_{4-\delta}$, (PEÑA *et al.*, 2007), revelaram que os mesmos apresentam resposta volumétrica ferrimagnética com altos valores de θ (Constante de Curie-Weiss) de aproximadamente -200K devido a fortes interações antiferromagnética somadas a correlações ferromagnéticas próximas às temperaturas de transição. Tal comportamento pode ser observado na Figura 10.

Ajustes lineares na faixa de temperatura entre 250 a 400K forneceram valores de $6,2 \mu_B$, indicando, que substituições de Co nos sítios de Mn são acompanhadas pela simultânea transformação de valência de Mn^{+3} para Mn^{+4} e Co^{+3} para Co^{+2} . Peña e colaboradores também realizaram estudos semelhantes para amostras contendo Ni e Cu. Esses outros sistemas da série apresentam curvas de susceptibilidade inversa parecidas com os do material com Co e os resultados estão na Figura 10b.

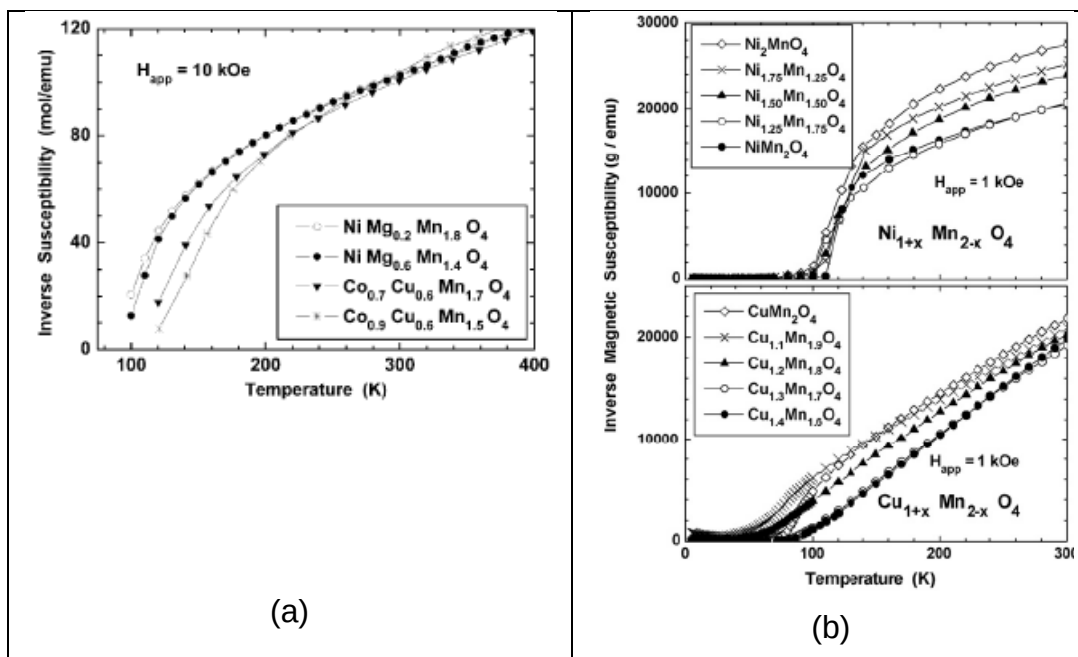


Figura 10 - Susceptibilidade magnética inversa dos compostos $(\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Co})_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-\delta}$ para diferentes campos aplicados (PEÑA et al, 2007).

Examinando a Figura 10a, é possível observar que os efeitos substitucionais devido ao cobalto são maiores que aqueles observados nas amostras contendo níquel na temperatura de transição de ferromagnético para paramagnético. Tal observação é consistente com o fato de haver diferentes valores para as configurações eletrônicas e os momentos magnéticos, $d^8(\text{Ni}^{2+})$ e $d^7(\text{Co}^{2+})$ que correspondem a diferentes valores de momento magnético para os compostos ($2.83\mu_B$ para Ni^{2+} e $3.87\mu_B$ para o Co^{2+}).

O objetivo do presente trabalho foi desenvolver óxidos cerâmicos com as composições $\text{NiMn}_2\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoMn}_2\text{O}_{4-\delta}$ utilizando o MPPM. Através da revisão da literatura podemos observar a necessidade da aplicação de metodologias de análises químicas por via úmida e analítico instrumentais nesses compostos, para a determinação da estequiometria de oxigênio.

A caracterização estrutural do material foi feita pela técnica de DRX com refinamento estrutural pelo MR e os estudos das propriedades magnéticas foram realizados via PPMS (MxT). Os resultados foram analisados de forma a correlacionarem-se com os dos refinamentos do método de Rietveld, das análises químicas, com os da caracterização magnética.

3 - Materiais e Métodos

Ao longo desse capítulo foram descritos o método de síntese das amostras, as metodologias utilizadas para a caracterização estrutural e magnética, bem como as empregadas nas análises quantitativas dos metais por via úmida e instrumental para os cálculos da estequiometria de oxigênio.

3.1 - Síntese dos Materiais

O processo de síntese empregado neste trabalho para a preparação das amostras dos óxidos cerâmicos foi o método dos precursores poliméricos modificado (MPPM). Nesses processos empregaram-se reagentes de pureza analítica e água deionizada.

Quantidades estequiométricas dos reagentes, MnCO_3 (99,9%) Aldrich, $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%) Aldrich e Ni_2O_3 (99,99%) Vetec, necessárias para a preparação de dois gramas de amostra foram pesadas e posteriormente abertas com 2 mL de ácido nítrico concentrado sob agitação constante a uma temperatura de 70°C.

Após a verificação da formação das soluções dos cátions metálicos através da abertura dos óxidos/nitrato, ao meio reacional foi adicionado uma solução de ácido cítrico de forma que a quantidade de ácido cítrico respeitasse a proporção de um mol de metal para três mols do mesmo ácido.

O sistema reacional foi mantido por agitação por no mínimo uma hora, para garantir a formação do citrato metálico e então, somente sob essas condições, foi adicionado ao sistema o poliálcool (etilenoglicol) com a finalidade de promover a poliesterificação das cadeias dos citratos metálicos. A relação entre a quantidade em massa de ácido cítrico e etileno glicol utilizada foi de 60/40; o sistema reacional foi então mantido sob agitação e temperatura e teve o seu pH ajustado em 3 com a adição lenta de etilenodiamina.

A morfologia do óxido obtido durante a síntese pelo MPPM é profundamente dependente das quantidades entre AC/EG, conforme estudos realizados por Tai e Lessing, (TAI e LESSING,1992). A solução assim obtida foi

mantida sob agitação a temperatura de 70°C até a completa eliminação de voláteis e água, com a qual foi possível observar a formação de um gel polimérico homogêneo que evidencia a formação de uma solução precursora garantindo a não segregação de fases secundárias durante a calcinação e uma distribuição homogênea e tridimensional dos cátions metálicos. As reações envolvidas no processo podem ser observadas na Figura 11.

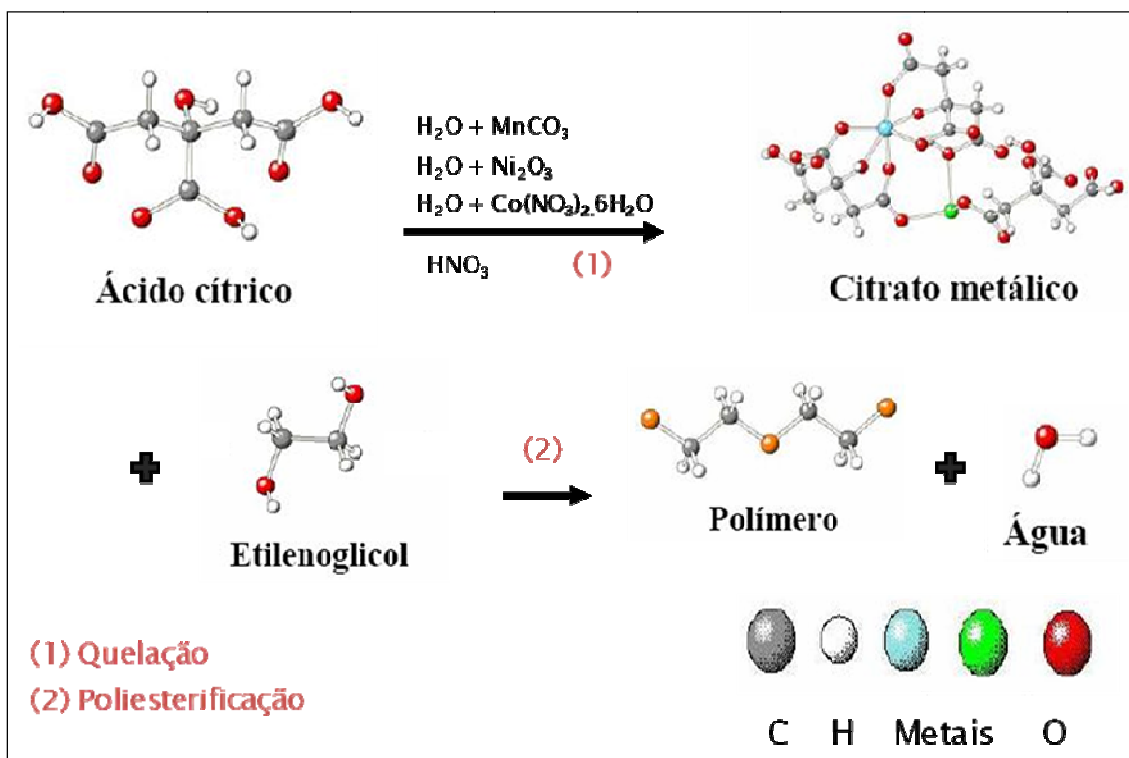


Figura 11 - Fluxograma da síntese dos materiais obtidos pelos métodos dos precursores poliméricos. Adaptado de Silva (2009).

3.2 - Tratamento Térmico

O gel precursor obtido conforme descrito na seção 3.1 foi levado a mufla para tratamento térmico e secagem completa a 350°C por 4 horas sob atmosfera de ar, com uma dinâmica de aquecimento de 10°C/minuto. Esse tratamento prévio faz-se necessário para garantir a secagem da solução e eliminação de orgânicos voláteis.

Os *puffs* obtidos de cada amostra foram macerados em almofariz de ágata e acondicionados em porta amostras para posteriores tratamentos térmicos.

Utilizaram-se duas diferentes temperaturas de calcinação: 800°C por um tempo fixo de quatro horas e a 1000°C por mais 16 horas. A taxa de aquecimento foi mantida em 10°C/minuto e sob atmosfera de ar. Os pós obtidos durante cada uma das etapas de calcinação foram triturados em almofariz de ágata para ensaios futuros.

3.3 - Difratometria de raios X e Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld

Neste trabalho, o objetivo na utilização desta técnica foi o de investigar a formação das fases em função da temperatura da calcinação, bem como as estruturas cristalográficas dos materiais obtidos e também uma análise quantitativa das fases secundárias quando formadas.

Para a análise por DRX o equipamento foi utilizado um difratômetro da marca Rigaku, modelo Sistema D/MAX-2100/PC, com radiação K_{α} do Cu (1,5406 Å) acelerado por um potencial de 40 kV e uma corrente de 20 mA, com radiação K_{β} filtrada com níquel. O goniômetro vertical varreu a amostra entre os ângulos 2θ de 10° a 100° no modo de tempo fixo de 1,6 s e passo de 0,02°. Também foram realizadas medidas em um difratômetro da linha XPD-10DB do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) com energia na borda de absorção do ferro (1,66503 Å) e do manganês (1,8962Å), e como monocromador um cristal de germânio com passo de 0,02° e tempo controlado pelo monitor de feixe direto.

Já para o procedimento no refinamento estrutural pelo método de Rietveld, (RIETVELD *et al.*, 1969) foi utilizado o software GSAS, (LARSON *et al.*, 2004) tendo como base de dados para identificação das fases o PDF (*Powder Diffraction File - PDF2-2003* distribuído por *Joint Committee on Powder Diffraction Standards - JCPDS*) e para os modelos de estrutura cristalina, já o ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database - Database Version: December 2003*) e o software *Crystallographica Search-Match* versão 2.1.1.1 da Oxford Cryosystems foram utilizados para a identificação das fases através da posição dos picos.

O GSAS é um aplicativo do Windows que é formado por um conjunto de programas em sistema DOS. A interface gráfica do GSAS no Windows é o EXPGUI que facilita o acesso aos programas e também na manipulação dos dados que permite o processamento e análise de estruturas cristalinas obtidas através do método do pó, estes obtidos por difração de raios X ou de nêutrons.

Desse modo, são fornecidos para o programa, além do arquivo contendo os dados experimentais, mais dois tipos de arquivos. O primeiro arquivo, também chamado de arquivo CIF (*Crystallographic Information File*) contém os dados da fase como, por exemplo, os parâmetros de cela unitária, grupo espacial, e operações de simetria; já o segundo arquivo, também chamado de arquivo PRM, contém os parâmetros de alargamento instrumentais do difratômetro utilizado.

Uma vez fornecido para o programa o modelo estrutural, o arquivo experimental e as informações instrumentais, procede-se com o refinamento dos seguintes parâmetros:

- Instrumentais: Background, fator de escala, e deslocamento da amostra;
- Estruturais: Parâmetros de rede, assimetria, coordenadas atômicas, deslocamentos atômicos, fator de ocupação, rugosidade superficial, e orientação preferencial;
- Mistos: Parâmetros da função de perfil.

A resolução instrumental do difratômetro (largura das reflexões $V_S 2\theta$) foi obtida a partir do refinamento da medida de uma amostra padrão de Y_2O_3 tratada a 1200°C por 72 horas em atmosfera de ar. Esse procedimento é

necessário, pois minimiza os efeitos dos alargamentos instrumentais (background, assimetria dos picos e deslocamento da amostra) que são característicos do equipamento de medida de DRX e também permitem uma maior eficácia para obter as microdeformações da rede e de tamanho de cristalito quando se pretende analisar a estrutura da amostra (ARAUJO., *et al*/ 2007).

O perfil de difração das amostras foi modelado usando uma função *pseudo-Voigt* TCHZ (Equação 12) que é uma convolução das funções de Gauss (Equação 13) e de Lorentz (Equação 14).

3.4 - Caracterização Magnética

A resposta magnética de amostras de óxidos de metais de transição pode ser determinada por medidas de magnetização em função da temperatura para diferentes campos magnéticos externos aplicados ($M \times T$) e através de curvas de magnetização versus campo magnético aplicado a uma temperatura constante ($M \times H$). Esta resposta está diretamente ligada às mudanças no comportamento dos momentos magnéticos dos elétrons dos metais distribuídos em sítios octaédricos e tetraédricos no caso dos espinelos.

As medidas de magnetização por campo e temperatura das amostras foram realizadas na opção de magnetização em um magnetômetro PPMS (*Physical Property Measurements System*) Quantum Design modelo 6000 do Grupo de Supercondutividade e Magnetismo da UFSCar.

As medidas ZFC (*Zero Field Cooling*), em que a amostra é resfriada na ausência de um campo magnético externo e as medidas FC (*Field Cooling*), em que a amostra é resfriada com um campo magnético externo, foram feitas com medidas no intervalo de 2K na faixa de temperatura de 10K a 300K, com campos aplicados 100 Oe, 500 Oe e 1 kOe.

3.5 - Análises Químicas por via úmida

Para as análises químicas por via úmida foram empregados métodos volumétricos como a complexometria, a iodometria, permanganometria e a técnica instrumental de análise ICP OES.

Como as amostras NiMn_2O_4 e CoMn_2O_4 são distintas por possuírem elementos químicos diferentes na sua composição, requerem diferentes técnicas de análise para os cátions Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn_t e Mn_{oxi} .

As análises foram realizadas para a amostra NiMn_2O_4 . Já para a amostra CoMn_2O_4 está discutida a metodologia a ser empregada quando um material monofásico for obtido.

3.5.1 Determinação do Mn_{oxi} .

A análise do Mn_{oxi} , que consiste na determinação do Mn nos estados de oxidação III e IV nas amostras foi realizada através da técnica da iodometria. Nesse procedimento foi utilizado um conjunto de vidrarias especialmente fabricado para que o experimento tivesse a maior eficácia possível, uma descrição desse conjunto de vidrarias será feito a seguir.

O conjunto reacional consiste em um sistema conforme descrito abaixo.

Um balão de fundo redondo com três bocas paralelas e esmerilhadas com capacidade para 250 mL, que foi trabalhado para que pudessemos introduzir na boca central um funil de adição adaptado. Nesse funil, no lugar da torneira, o mesmo possui uma bagueta em que o HCl é introduzido na amostra e também permite que durante a reação os gases evoluídos não escapem do meio reacional.

As duas entradas nas laterais têm a seguinte função: em uma delas existe uma conexão que permite a entrada de um fluxo de gás inerte (N_2) e a outra entrada tem a função de permitir que os gases formados durante a reação difundam para a solução de KI.

A conexão entre o cilindro de gás N_2 e o balão de onde evoluirá o gás cloro é feita com uma mangueira de silicone. A conexão entre o balão e o erlenmeyer adaptado para que o gás cloro formado na reação entre em contato

com a solução de KI, também é de silicone. A Figura 12 reporta o aparato experimental.

Nessas análises, pequenas quantidades das amostras dos materiais, aproximadamente 100 mg, foram abertas com 15 mL de HCl no balão de fundo redondo com três bocas paralelas. O gás de arraste gerou um contra fluxo de N_2 que permitiu que o gás cloro formado pela reação de redução do manganês (III) e (IV) para manganês (II) fosse conduzido para o *erlenmeyer* com 100 mL de uma solução de iodeto de potássio (KI) 10% (m/v). Para uma maior eficácia da análise e garantia de que todo o gás cloro foi de fato arrastado para a solução de iodeto de potássio, o contra fluxo de gás inerte foi mantido por no mínimo 30 minutos.



Figura 12- Aparato experimental para determinação de Mn_{oxi} .

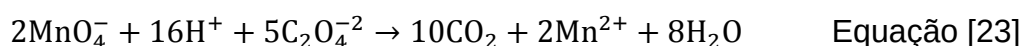
No *erlenmeyer* o iodeto é oxidado a iodo (I_2) e logo em seguida a quantidade de I_2 foi determinada por titulação com uma solução de tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$) que foi padronizada previamente. E antes do ponto de equivalência foram adicionadas ao sistema 1 mL da solução de amido como indicador do ponto final da titulação.

3.5.2 Determinação do Mn_t

Na determinação do Mn_t foi utilizada permanganometria, na qual, em um primeiro momento, 0,100 mg da amostra do material foram digeridas em água régia; após a digestão, a solução contendo os íons Mn²⁺ foi transferida quantitativamente e diluída para um volume de 100 mL em um balão volumétrico.

Na seqüência três alíquotas de 10 mL da solução preparada anteriormente foram transferidas quantitativamente com o auxílio de pipeta volumétrica para três *erlenmeyers* de 250 mL, na qual houve a adição de mais 50 mL de água deionizada com auxílio de um balão volumétrico e 1 mL de H₂SO₄ concentrado e 0,010 g de KIO₄. O sistema foi mantido sob temperatura acima de 60°C para promover a oxidação do Mn²⁺ a íons permanganatos MnO₄⁻ de coloração púrpura.

Uma vez formados os íons MnO₄⁻, os mesmos podem ser titulados com solução padrão de oxalato. A reação representada pela Equação [23], que governa o processo é a seguinte:



Para calcular a quantidade de íons Mn²⁺ presentes na solução fizemos os cálculos levando em consideração que a quantidade de oxalato titulado é igual a 2,5 vezes a quantidade de permanganato presente na solução.

3.5.3 Determinação do Ni²⁺

A determinação de Ni²⁺ nas amostras NiMn₂O₄ utiliza a complexometria. Nas análises dos íons Ni²⁺ em um primeiro passo, 100 mg da amostra do material foram digeridos em água régia. Após a digestão a solução contendo os íons Ni²⁺ foi transferida quantitativamente para balão volumétrico de 100 mL com o volume ajustado no menisco.

Na sequência três alíquotas de 10 mL da solução preparadas anteriormente foram transferidas quantitativamente com o auxílio de pipeta

volumétrica para três *erlenmeyers* de 250 mL, nos quais houve a adição com auxílio de um balão volumétrico de mais 50 mL de água deionizada e uma pequena massa do indicador murexida.

O pH das soluções contidas nos *erlenmeyers* foi ajustado em torno de 7 com a adição lenta de solução diluída de NH_4OH . Após esse procedimento foi introduzido 2 mL da solução de cloridrato de hidroxilamina 5% (m/v), e 2 mL do tampão amônio/amônia pH=10.

As soluções então foram tituladas com solução padrão de Na_2EDTA de concentração $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ e o ponto final da titulação foi visualizado com a viragem da cor da solução de amarela para vermelha.

3.5.4 Determinação do Co^{2+}

Para a determinação do Co^{2+} , nas amostras CoMn_2O_4 também foi empregada a complexometria. Nas análises dos íons Co^{2+} 100 mg da amostra do material foram digeridos em água régia e após a digestão a solução contendo os íons Co^{2+} foi transferida quantitativamente para um balão de 100 mL.

Na sequência três alíquotas de 10 mL da solução preparadas anteriormente foram transferidas quantitativamente com o auxílio de pipeta volumétrica para três *erlenmeyers* de 250 mL, nos quais houve a adição de mais 50 mL de água deionizada com auxílio de um balão volumétrico e de duas gotas do indicador alaranjado de xilenol.

O pH das soluções contidas nos *erlenmeyers* foi ajustado em torno de 7 com a adição lenta de solução diluída de NH_4OH . Após esse procedimento foi introduzido 2 mL da solução tampão urotropina 10% (m/v) para que o pH se mantivesse em 6.

As soluções então foram tituladas com solução padrão de Na_2EDTA de concentração $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ e o ponto final da titulação foi visualizado com a viragem de cor da solução de vermelha para amarela pálida.

3.5.5 Determinação do Co^{2+} , Ni^{2+} e Mn_t por espectrometria de emissão ótica com plasma induzido (ICP OES).

Para as medidas das quantidades de níquel, cobalto e manganês por ICP OES, em amostras cerâmicas na forma de pó dos materiais NiMn_2O_4 e CoMn_2O_4 obtidos pelo MPPM e tratados a 1000°C por 16 horas, foi adotado o seguinte procedimento:

As análises quantitativas desses metais foram realizadas em um espectrômetro de emissão ótica com plasma induzido, modelo Vista, da marca Varian, a partir da fusão alcalina das amostras com $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Essas análises foram realizadas no CCDM (Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais) do DEMA da UFSCar.

3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia de raios x (EDX)

As micrografias obtidas pela técnica de MEV-EDX foram realizadas num Microscópio Leo Stereoscan 440, com um canhão do tipo Schottky de fonte de tungstênio (W), no CCDM (Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais) do DEMA da UFSCar.

4. Resultados e Discussões

4.1 Síntese dos Materiais

As amostras dos materiais foram preparadas com três composições nominais diferentes e chamadas de NiMn_2O_4 (A), NiMn_2O_4 (B) e CoMn_2O_4 (C); para a obtenção das mesmas foram adotados os procedimentos descritos nas seções 3.1 e 3.2.

Durante a abertura dos sais e óxidos utilizados como precursores dos cátions metálicos com o ácido nítrico, não foram observadas precipitações. No entanto, para a formação das soluções é requerido um tempo aproximado de 30 minutos sob uma temperatura de aproximadamente 60°C .

Após a formação das soluções dos cátions metálicos ($\text{Ni}^{+2}, \text{Co}^{+2}$), a solução de Ni^{2+} ou de Co^{2+} foi adicionada ao béquer que continha o cátion Mn^{+2} , onde também foi acrescida a solução com o AC com o intuito de promover a quelação dos cátions metálicos através da formação dos citratos metálicos. Nesse passo foi importante observar quando a solução se tornou límpida, pois assim não ocorre a formação de fases segregadas.

Após a formação do citrato metálico foi adicionado ao sistema o EG que promove a poliesterificação das cadeias carbônicas dos citratos metálicos permitindo que os cátions metálicos se distribuam homogeneamente no gel precursor a ser formado. Essa etapa foi realizada de duas maneiras distintas.

Na primeira delas, o EG foi adicionado imediatamente após a solução formada pelos metais, mais o AC, até se tornar límpida. Essas amostras foram chamadas de amostras de NiMn_2O_4 (A).

Na segunda maneira o EG foi adicionado depois de 2 horas da adição do AC à mistura dos metais e as amostras foram chamadas de (NiMn_2O_4 (B) e CoMn_2O_4 (C)).

Essas duas maneiras de adição do EG influenciam na obtenção das monofases dos materiais. Os dados de DRX permitirão discutir melhor esses resultados e estão na seção 4.2.

Após a adição do EG, o sistema foi então submetido à agitação e aquecimento, sob uma temperatura de 60°C . Em seguida, o pH da solução foi

levado a três pela adição lenta de etilenodiamina. No entanto, para as amostras NiMn_2O_4 (B) e CoMn_2O_4 (C) o ajuste de pH foi realizado depois de 16 horas da adição do EG.

Com a eliminação da água, o gel precursor obtido foi calcinado em atmosfera de ar a 350°C por quatro horas e a taxa de aquecimento adotada foi de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Esse procedimento faz-se necessário para garantir a secagem da solução e eliminação dos solventes orgânicos. Os resíduos restantes são eliminados nos tratamentos a que foram submetidos posteriormente então, nesse momento foi obtido o material na forma de pó cerâmico comumente chamado de carvão ou *puff*.

O material seco, *puff*, foi triturado em almofariz de ágata e utilizado nos ensaios posteriores.

Para a calcinação foi utilizada duas temperaturas diferentes de calcinação, 800°C e 1000°C , por um tempo fixado em quatro horas e mais 12 horas em 1000°C , em que a taxa de aquecimento foi mantida em $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Os pós obtidos foram triturados a cada etapa de calcinação.

As temperaturas escolhidas para os tratamentos térmicos estão de acordo com os resultados anteriormente obtidos pelo grupo e de acordo com a literatura, foram confirmados por DRX e serão discutidos na próxima seção.

4.2 Caracterização Estrutural por DRX e refinamento estrutural pelo Método de Rietveld.

4.2.1 Estudo da Composição NiMn_2O_4

O material com composição nominal NiMn_2O_4 obtido pelo métodos dos precursores poliméricos de duas maneiras distintas descritas em 3.1 e com as amostras chamadas de (A) e (B) foi submetido a um tratamento térmico em diferentes temperaturas.

No tratamento térmico foi adotada uma dinâmica de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, com um patamar de quatro horas em 350°C e 800°C e por 16 horas a 1000°C .

A finalidade do tratamento térmico foi obter um material monofásico, condição essa ideal para que as medidas magnéticas, o refinamento estrutural pelo método de Rietveld e a determinação da estequiometria de oxigênio fossem realizados.

A Figura 13 mostra os difratogramas em função da temperatura para amostra de composição NiMn_2O_4 (B) esses difratogramas foram coletados conforme procedimento descrito na seção 3.3.

Os difratogramas da Figura 13 mostram que o material apresenta os picos de difração definidos para o material tratado nas duas temperaturas, nas quais se pode verificar que material mesmo tratado a 800°C já apresenta cristalinidade, ou seja, sugerem a formação de um material com picos de difração definidos mesmo quando a temperatura de calcinação ainda não é elevada.

Em um estudo realizado por Almeida e colaboradores (Almeida *et al.*, 2008), foram obtidas nanopartículas de NiMn_2O_4 por xerogéis. Esse método que é semelhante ao MPPM permitiu que o material se cristalizasse quando tratado termicamente a 600°C . Porém, nessa temperatura, o material apresenta um grande teor de fase secundária identificada como NiO . No entanto, quando tratados sob temperaturas mais elevadas, o teor de fases secundárias diminui chegando a 1% de NiO , devido à sinterização ocorre um aumento no tamanho das partículas.

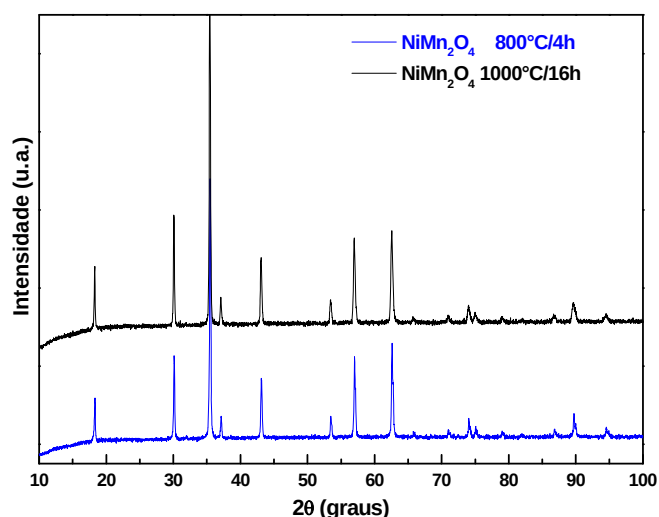


Figura 13- Evolução dos padrões de difração de raios X, em função da temperatura de calcinação para a amostra NiMn_2O_4 .

Para a composição $\text{NiMn}_2\text{O}_4(\text{A})$, o resultado obtido foi parecido e, portanto, não será mostrado.

Na identificação das fases presentes na amostra do material foi utilizado como banco de dados as fichas do PDF (Powder Diffraction File - PDF2-2003) através do programa *Search-Match*, que comparam as posições dos picos dos dados catalogados nas fichas com as posições destes nos difratogramas experimentais.

O difratograma da Figura 14 indica a formação do material com uma estrutura espinélio e com composição nominal NiMn_2O_4 (PDF- 74-1865 e ICSD- 27813), arranjado em um sistema cúbico de face centrada. Porém como a segregação de uma possível fase secundária, o NiO (COD 9008693), com estrutura do tipo cúbica que possui picos de difração que coincidem com as da fase principal é possível, e não pode ser descartada, os planos onde ocorreram a difração por essa fase estão em vermelhos na Figura 14 e a formação da mesma foi verificada com o refinamento estrutural pelo método de Rietveld.

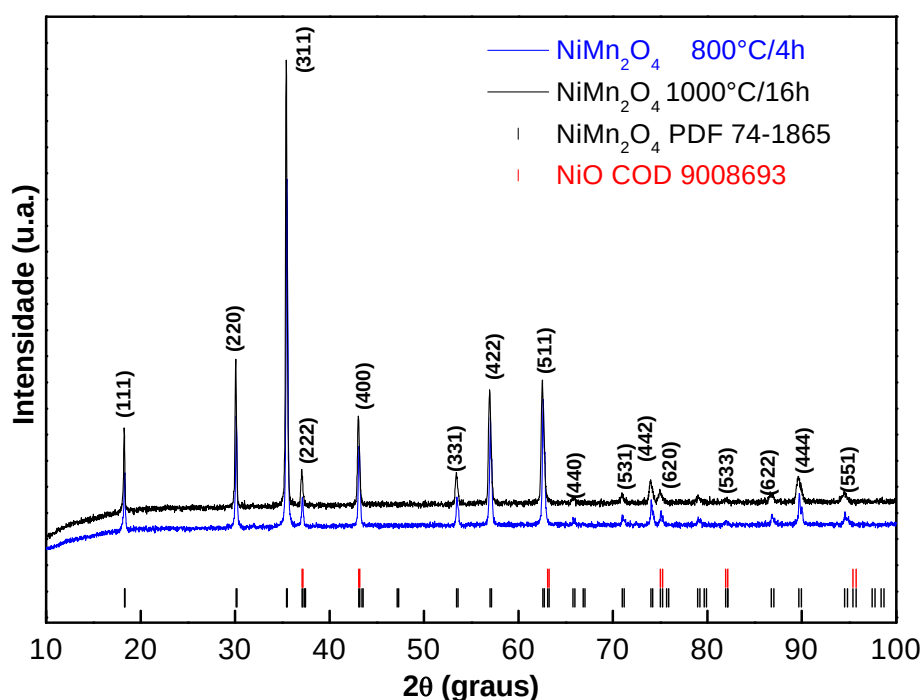


Figura 14 - Dados experimentais x Padrão de difração da amostra NiMn_2O_4 obtidas em diferentes temperaturas.

Os cátions metálicos que ocupam os sítios tetraédricos geralmente são bivalentes. No caso do material, o Ni^{2+} , e os cátions trivalentes ocupam ambos os sítios no caso dos materiais o Mn^{3+} .

Quando se faz um balanço de carga na fórmula $\text{NiMn}_2\text{O}_{4-\delta}$ verifica-se que o manganês possui os estados de oxidação (III) e (IV), devido à variação de estequiometria de oxigênio, sendo que o Mn^{4+} ocupa quaisquer um dos sítios. Entretanto, pode ocorrer inversão nas posições intersticiais que os cátions ocupam, gerando os chamados espinélios invertidos.

Nos refinamentos realizados para as amostras NiMn_2O_4 (A) e (B) mostrados nas Figuras 15 e 16 foram refinados os parâmetros instrumentais, estruturais e mistos como os deslocamentos atômicos, assimetria dos picos, posições atômicas, parâmetros de rede, background, fator de escala e de função de perfil.

Nas Tabelas 1 e 2 estão os dados obtidos pelo refinamento com indicadores do refinamento dados por $R_F=0,1253$ e $\text{Chi}^2=1,211$ para a amostra NiMn_2O_4 (A) e $R_F=0,0582$ e $\text{Chi}^2=1,179$ para a amostra NiMn_2O_4 (B).

Pode-se observar nas Figuras 15 e 16 na curva em azul que indicam a diferença entre as intensidades do difratograma observado e o difratograma calculado teoricamente que o refinamento foi realizado de maneira satisfatória. Os parâmetros de cela de NiMn_2O_4 que foram obtidos do refinamento Rietveld da estrutura cristalina a partir dos dados de DRX corroboram os valores obtidos por das fichas CIF.

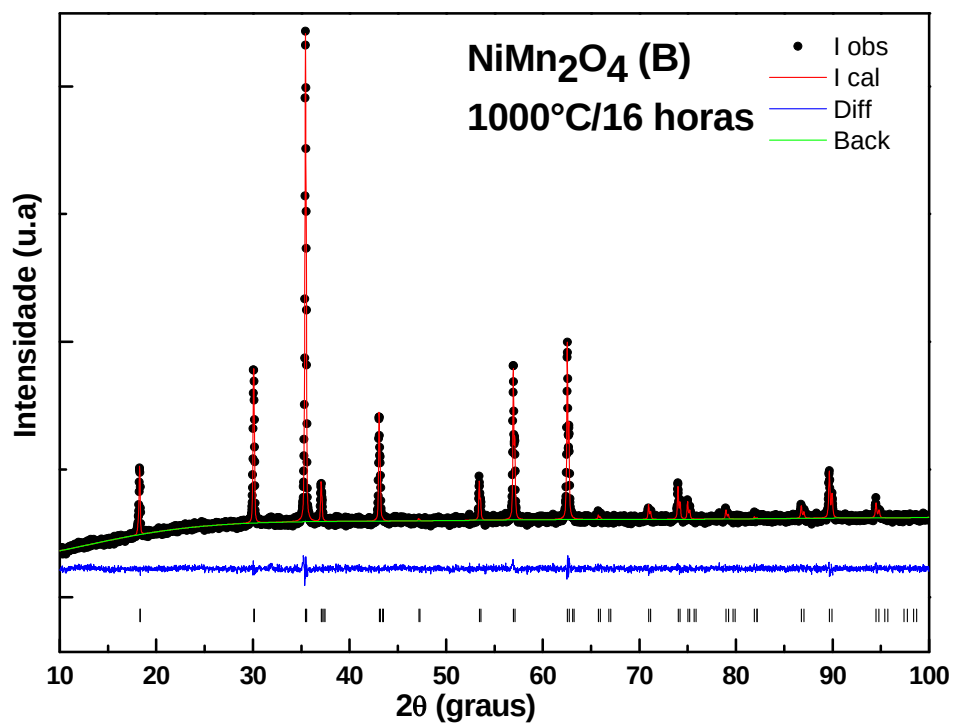


Figura 15 - Refinamento Rietveld para amostra NiMn₂O₄ (B) para a amostra tratada em ar a 1000°C por 16 h.

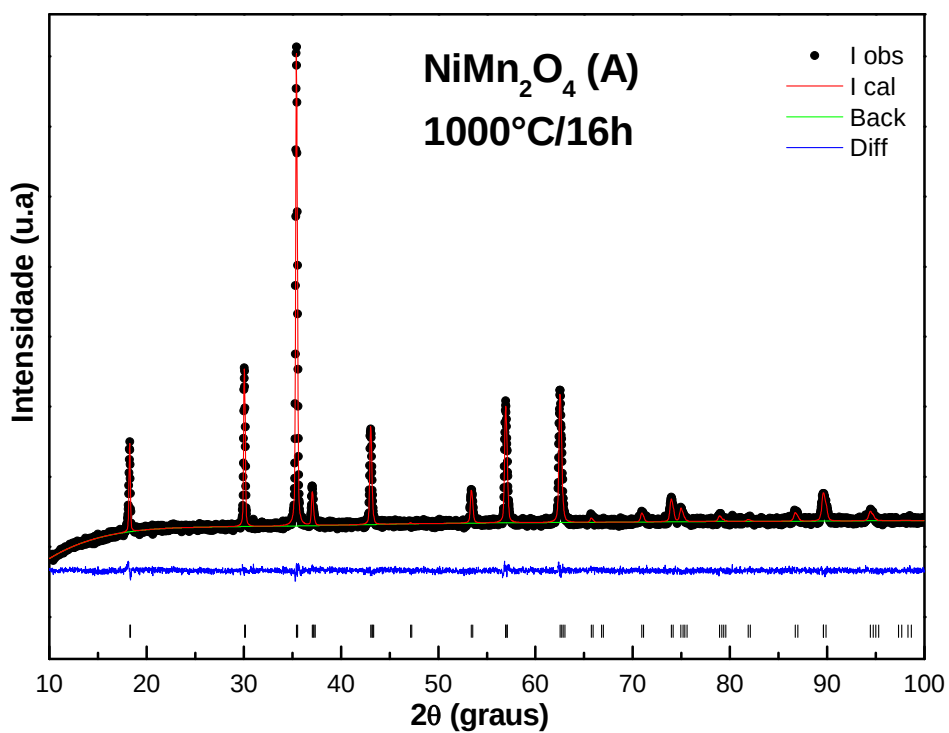


Figura 16 - Refinamento Rietveld para amostra NiMn₂O₄(A) para a amostra tratada em ar a 1000°C por 16 h.

Tabela 1. Resultados do Refinamento por Rietveld para a amostra NiMn₂O₄(A) tratada termicamente a 1000°C por 16 horas.

Fase principal NiMn₂O₄	R_F= 0,1253	Chi²= 1,211	
Grupo Espacial	Fd-3m	α=β=γ=90°	Sistema CFC
Parâmetro de rede (Å)	a=8,396	b=8,396	c=8,396
Volume (Å³)	591,941		
Fração Mássica	98,58 %		
Átomos	x	y	z
O	0,26118	0,26118	0,26118
Mn (tetraédrico)	0,125	0,125	0,125
Ni (tetraédrico)	0,125	0,125	0,125
Mn (octaédrico)	0,5	0,5	0,5
Ni (octaédrico)	0,5	0,5	0,5
Fase Secundária NiO	R_F=0,1253	Chi²=1,211	
Grupo Espacial	Fm-3m	α=β=γ=90°	Sistema CFC
Parâmetro de rede (Å)	a=4,179	b=4,179	c=4,179
Volume (Å³)	73,000		
Fração Mássica	1,42%		
Átomos	x	y	z
O	0,5	0,5	0,5
Ni	0	0	0

Tabela 2. Resultados do Refinamento por Rietveld para a amostra NiMn₂O₄(B) tratada termicamente a 1000°C por 16 horas.

Fase principal NiMn₂O₄	R_F= 0,0582	Chi²= 1,179	
Grupo Espacial	Fd-3m	α=β=γ=90°	Sistema CFC
Parâmetro de rede (Å)	a=8,392	b=8,392	c=8,392
Volume (Å³)	591,017		
Fração Mássica	99,75 %		
Átomos	x	y	z
O	0,25745	0,25745	0,25745
Mn (tetraédrico)	0,125	0,125	0,125
Ni (tetraédrico)	0,125	0,125	0,125
Mn (octaédrico)	0,5	0,5	0,5
Ni (octaédrico)	0,5	0,5	0,5
Fase Secundária NiO	R_F=0,0582	Chi²=1,179	
Grupo Espacial	Fm-3m	α=β=γ=90°	Sistema CFC
Parâmetro de rede (Å)	a=4,165	b=4,165	c=4,165
Volume (Å³)	72,275		
Fração Mássica	0,25%		
Átomos	x	y	z
O	0,5	0,5	0,5
Ni	0	0	0

O aumento ou diminuição dos parâmetros de rede para esse material pode ser associado ao deslocamento dos picos. Como a estrutura é cúbica, $\sin\theta$ é diretamente proporcional aos parâmetros de rede (a, b e c), no qual se observa que, para as amostras obtidas pelo MPPM, houve uma diminuição dos parâmetros de rede se comparados com os valores na ficha CIF, em que o valor catalogado foi de 8,402 Å; enquanto que para as amostras NiMn_2O_4 (A) e NiMn_2O_4 (B), os valores foram de 8,396 Å e 8,392 Å. Isso se deve à formação de defeitos ou vacâncias de oxigênio devido à flutuação de valência de manganês decorrentes do tratamento térmico que a amostra sofreu.

O refinamento estrutural pelo MR não convergia para valores satisfatórios quando as amostras eram tratadas apenas como monofásicas. A inserção das fichas CIF do NiO como fase secundária levou à convergência do refinamento o que evidenciou a formação de fase secundária, porém quando tratadas a altas temperaturas esses valores são muito pequenos sendo de apenas 0,25% de fração mássica para a amostra NiMn_2O_4 (B) e de 1,42% para a amostra NiMn_2O_4 (A), bem abaixo do erro experimental que o equipamento possui. Tais quantidades não são suficientes para interferir nas medidas de magnetização, pois materiais a base de manganitas e dopadas com níquel possuem altos valores de magnetização.

Diante das frações mássicas obtidas observa-se que o método de preparação das amostras quando o EG é adicionado sem que haja a quelação efetiva dos metais pelo citrato, amostra NiMn_2O_4 (A), pode levar à formação de um poliéster com uma distribuição menos homogênea dos cátions pela rede tridimensional, o que promove uma maior segregação de fases secundárias.

Na amostra NiMn_2O_4 (B), o EG foi adicionado somente depois de duas horas da adição do AC e o teor de fase secundárias formadas foi menor e, portanto, essa foi a metodologia utilizada no restante do trabalho.

Nos gráficos da Figuras 15 e 17 pode-se observar os refinamentos Rietveld para as amostras NiMn_2O_4 tratadas em diferentes temperaturas, 800°C por 4 horas e 1000°C por 16 horas. Os dados do refinamento para a amostra NiMn_2O_4 tratada a 800°C esta na Tabela 3.

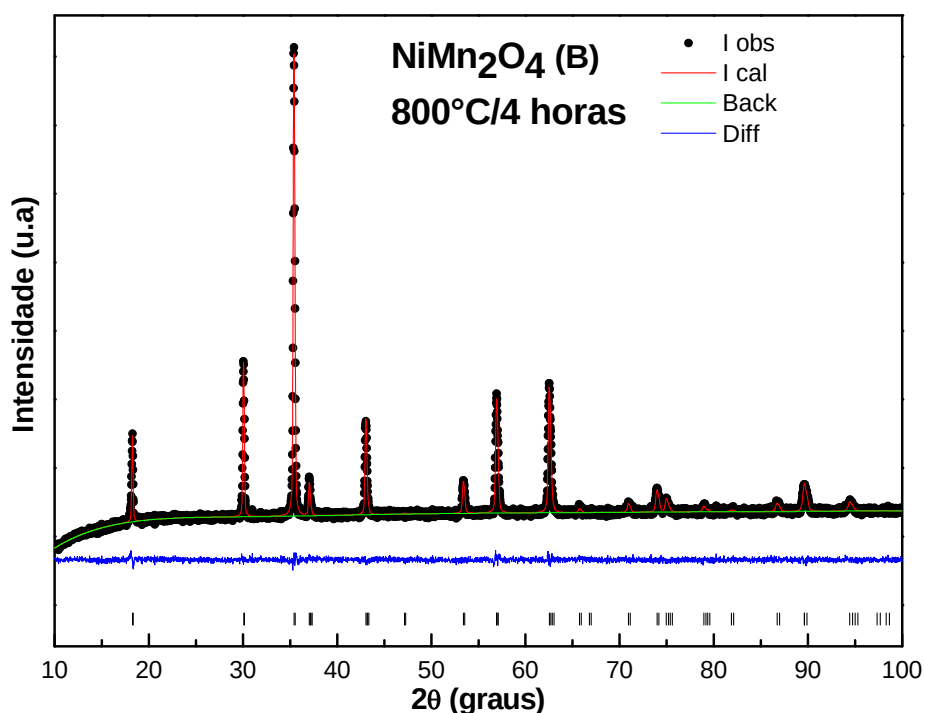


Figura 17 - Refinamento Rietveld para amostra NiMn_2O_4 (B) para a amostra tratada em ar a 800°C por 4 h.

De acordo com os dados da Tabela 3, pode-se verificar que o teor de fase secundária segregada para essa temperatura de tratamento térmico é grande, tendo o NiO 9,88% de fração mássica, o que requer que o material sofra um tratamento térmico em uma temperatura ainda mais elevada, como é caso da amostra tratada a 1000°C por 16 horas que levou a formação de apenas 0,25% de fase secundária.

Embora o aumento da temperatura de tratamento promova a sinterização do material e o aumento do tamanho dos cristalitos (ALMEIDA *et al.*, 2008), se fez necessário para a formação de um material praticamente monofásico.

Tabela 3. Resultados do Refinamento por Rietveld para a amostra $\text{NiMn}_2\text{O}_4(\text{B})$ tratada termicamente a 800°C por 4 horas.

Fase principal NiMn_2O_4	$R_F = 0,0931$	$\text{Chi}^2 = 1,159$	
Grupo Espacial	Fd-3m	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Sistema CFC
Parâmetro de rede (Å)	a=8,387	b=8,387	c=8,387
Volume (Å³)	590,135		
Fração Mássica	90,12 %		
Átomos	x	y	z
O	0,25268	0,25268	0,25268
Mn (tetraédrico)	0,125	0,125	0,125
Ni (tetraédrico)	0,125	0,125	0,125
Mn (octaédrico)	0,5	0,5	0,5
Ni (octaédrico)	0,5	0,5	0,5
Fase Secundária NiO	$R_F = 0,0931$	$\text{Chi}^2 = 1,159$	
Grupo Espacial	Fm-3m	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Sistema CFC
Parâmetro de rede (Å)	a=4,195	b=4,195	c=4,195
Volume (Å³)	73,833		
Fração Mássica	9,88%		
Átomos	x	y	z
O	0,5	0,5	0,5
Ni	0	0	0

Com o intuito de refinar os fatores de ocupação, dos sítios tetraédricos e octaédricos, é possível verificar, com a ajuda do FPrime (DREELE, V. R. B., 1994), que o fator de espalhamento para Ni e Mn na borda de absorção do cobre não permite que o mesmo seja refinado, pois não é possível diferenciar os espalhamentos desses elementos para esse valor de energia de raios X, e portanto foram realizadas medidas de difração com radiação síncrotron com energia nas bordas de absorção do Fe (1,6500 Å) e Mn(1,8962 Å) conforme seção 3.3. Medidas de raios X com esses valores de comprimento de onda permitem obter um espalhamento anômalo diferente para o Ni, Mn e o O em todo o intervalo de medida.

Para calcular os fatores de espalhamento foi utilizado o FPrime, do mesmo autor do GSAS, para que os mesmos fossem incluídos nos refinamentos, os valores dos coeficientes f' e f'' .

Com os dados obtidos foram refinadas a posição do oxigênio, deslocamento atômico (UIO) e o fator de ocupação do Mn e Ni. Nos gráficos da Figura 18 (a) e (b) estão os gráficos do refinamento estrutural, e através do refinamento do fator de ocupação verifica-se que os dois cátions podem ocupar

os sítios tetraédricos e octaédricos. Os resultados finais do refinamento podem ser vistos na Tabela 4.

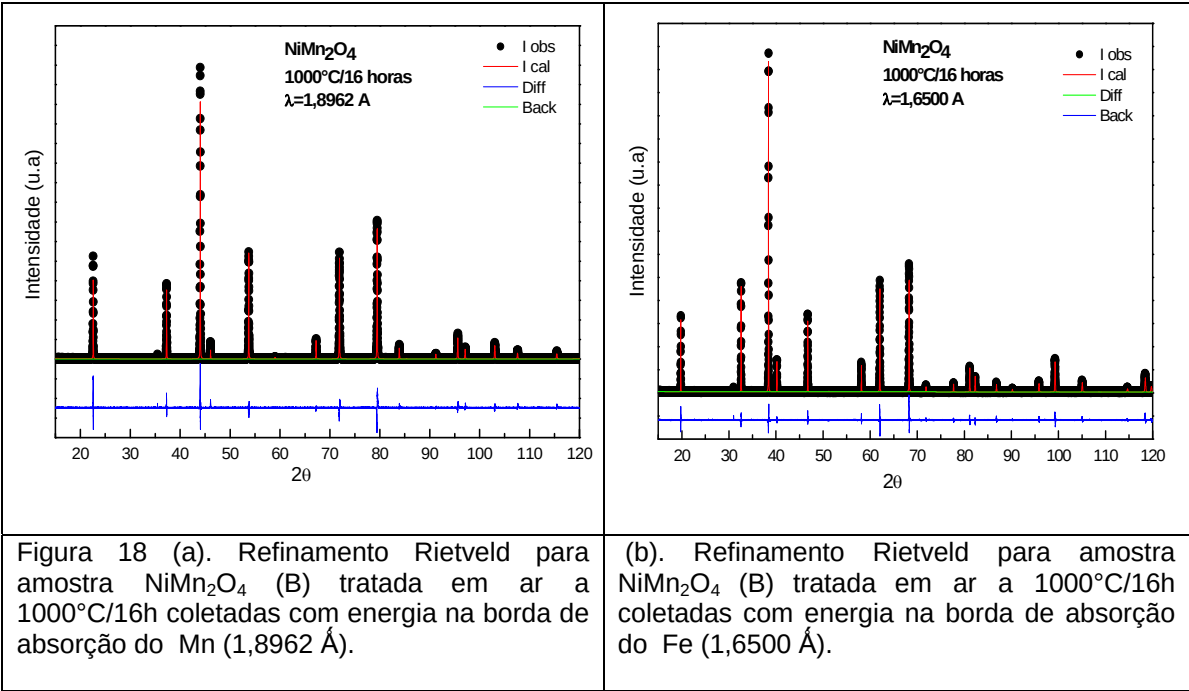


Tabela 4. Resultados do Refinamento por Rietveld para a amostra $\text{NiMn}_2\text{O}_4(\text{B})$ tratada termicamente a 1000°C por 16 horas.

Fase principal			Fe ($1,6500 \text{ \AA}$)	f'	f''
NiMn_2O_4			Ni	-1,964	0,586
Grupo Espacial			Mn	-1,084	3,177
Parâmetro de rede ($\text{\AA}$)			O	0,056	0,038
Volume ($\text{\AA}^3$)			Mn ($1,8962 \text{ \AA}$)	f'	f''
Fração Mássica			Ni	-1,354	0,739
			Mn	-9,009	0,462
			O	0,069	0,050

Átomos	x	y	z	Ocupação	UIISO
O	0,2624	0,2624	0,2624	1	0,028296
Mn (tetraédrico)	0,125	0,125	0,125	0,7979	0,011351
Ni (tetraédrico)	0,125	0,125	0,125	0,2021	0,011351
Mn (octaédrico)	0,5	0,5	0,5	0,5800	0,004206
Ni (octaédrico)	0,5	0,5	0,5	0,4200	0,004206

Com os dados obtidos pelo refinamento verifica-se que os cátions se distribuem pelos sítios, ocorrendo um grau de inversão. Nos espinélios normais os cátions divalentes como é caso do níquel ocupam preferencialmente os sítios tetraédricos e os cátions trivalentes ocupam os sítios octaédricos como é caso do manganês, no entanto verifica-se de acordo com os dados do refinamento da Tabela 4 que os mesmos se distribuem pelos dois sítios

cristalográficos, o que permite dizer que o espinélio sofreu um grau de inversão.

A composição nominal então do espinélio sintetizado pode ser escrita da seguinte maneira:



Esse grau de inversão influencia no comportamento magnético da amostra, pois quando um mesmo cátion ocupa sítios cristalográficos diferentes dentro de uma mesma rede, a perturbação pelo campo cristalino gerado pelos ligantes faz com que esses cátions tenham seus spins orientados contra e a favor do campo magnético aplicado.

Segundo a teoria do campo cristalino, isso ocorre devido a perturbação dos elétrons dos ligantes no caso do espinélio os íons óxidos, na eletrosfera dos cátions, e nos espinélios como os cátions em sítios octaédricos se orientam a favor do campo aplicado e contra o campo aplicado quando ocupa um sítio tetraédrico.

Como se pode observar nos dados obtidos do refinamento, o espinélio possui uma ocupação mista de seus sítios cristalográficos, o que gera espinélios com grau de inversão, essa inversão pode explicar a resposta magnética ferrimagnética que os espinélios de NiMn_2O_4 podem sofrer de acordo com os dados da seção 4.4.1 e de dados da literatura (PEÑA et al, 2007) .

4.2.2 Estudo da Composição CoMn_2O_4

De acordo com o procedimento adotado para a amostra de NiMn_2O_4 , o material com composição nominal CoMn_2O_4 obtido pelo MPPM conforme descrito em 3.1 foi submetido a um tratamento térmico em diferentes temperaturas.

Nos tratamentos térmicos foram adotadas dinâmicas de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ com um patamar de quatro horas em 350°C e 800°C e um patamar de 16 horas a 1000°C com a finalidade de obter um material monofásico.

Os difratogramas da Figura 19 mostram que o material apresenta os picos de difração de maior intensidade definidos para o material tratado nas duas temperaturas, portanto o material se cristaliza nessas temperaturas de tratamento térmico. Porém, a linha de base do difratograma é muito ruidosa e os picos alargados; também é importante relatar que a diferença entre a intensidade dos picos que mais difratam e a linha de base para essa amostra é pequena, se comparada, por exemplo, com as amostras de NiMn_2O_4 .

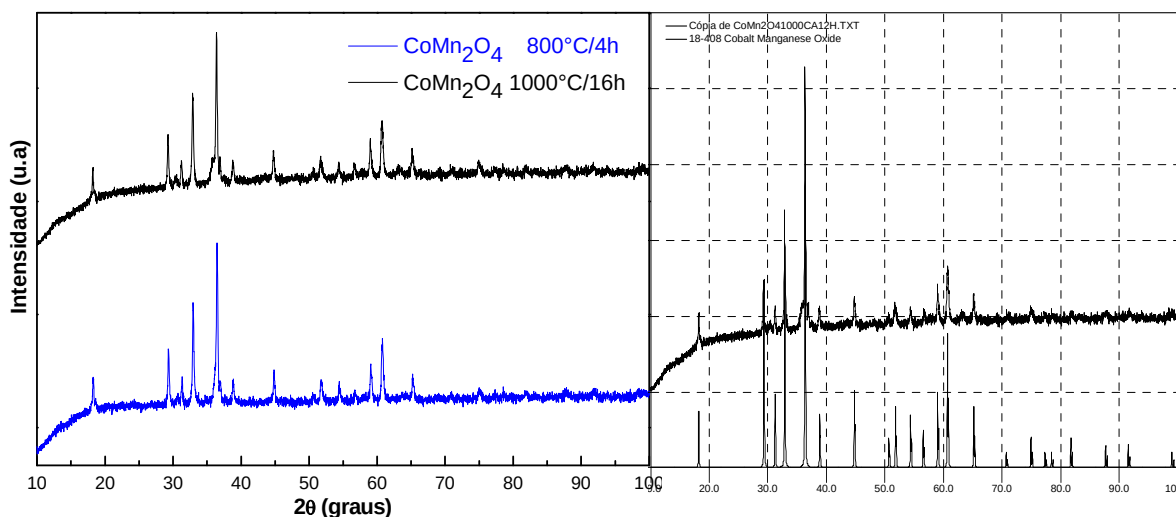


Figura 19 - Evolução dos padrões de difração de raios X, em função da temperatura de calcinação para a amostra CoMn_2O_4 .

O fato de o difratograma observado ser ruidoso na linha de base e a diferença entre a intensidade dos picos que mais difratam e a linha de base dificulta a análise do mesmo.

O observado pode ser atribuído ao fenômeno de fluorescência de raios X, que ocorre em elementos como o cobalto ao serem atingidos por ondas com energia próximas da sua borda de absorção, por exemplo, quando é utilizado o Cu como fonte dos raios X. Uma saída em ensaios futuros é realizar essas medidas em difratômetros com comprimentos de onda de raios X diferentes, como por exemplo, Fe.

Na identificação das fases presentes na amostra do material utilizando o *Search-Match* encontramos a ficha *JCPDS* (18-408), na qual os picos de difração coincidem com os observados experimentalmente.

Essa ficha, porém não traz as informações necessárias para uma indexação mais efetiva do material como, por exemplo, qual o grupo espacial,

que é uma informação necessária durante o refinamento para que sejam realizadas todas as operações de simetria referentes às posições dos átomos na rede.

No entanto, essa ficha nos forneceu informações relevantes como o tipo de estrutura que, no caso, é tetragonal e a confirmação qualitativa de que a fase CoMn_2O_4 foi encontrada.

Em um trabalho realizado por Zhang e Chan (ZHANG e CHAN *et al.*, 2006), amostras nanométricas de CoMn_2O_4 foram obtidas pela decomposição de precursores organometálicos e o padrão de difração obtido foi semelhante ao mostrado na Figura 18.

No trabalho realizado por Zhang e Chan, eles utilizaram para indexação do material a ficha *JCPDS* (77-0471), na qual a mesma indica que o material formado apresenta uma estrutura do tipo espinélio arranjado em um sistema tetragonal de corpo centrado.

Nos relatos de Zhang e Chan a grau de inversão do espinélio influencia diretamente na distorção de Jahn-Teller e essa distorção está diretamente ligada à distribuição dos cátions pelos sítios tetraédricos e octaédricos, onde alguns cátions como o Co^{2+} ocupam os sítios octaédricos e os íons Mn^{3+} ocupam os tetraédricos, resultados parecidos foram obtidos por Ohuchi e colaboradores em espinélios de CuMn_2O_4 (OHUCHI *et al.*, 2006).

Os difratogramas das amostras de CoMn_2O_4 , quando comparados aos da ficha *JCPDS* (18-408), os picos de difração coincidem com maior precisão que para picos da ficha *JCPDS* (77-0471) que foi a utilizada por Zhang e Chan. No entanto, a ficha *JCPDS* (18-408) não possui uma ficha CIF com as informações necessárias para os cálculos de refinamento estrutural, nessa mesma ficha não são definidos os fatores de ocupação e o grau de inversão dos espinélios.

Quando uma tentativa de refinamento pelo MR para a composição era iniciada, devido à dispersão dos pontos na linha de base do difratograma do CoMn_2O_4 , o mesmo não gerava resultados confiáveis segundo os parâmetros R_F e χ^2 , pois não era possível estabelecer uma função background que se ajustasse aos dados experimentais. Isso deve-se ao fato de o método de Rietveld ser um método estatístico e que não converge para resultados

satisfatórios quando são utilizados dados muito dispersos, como os da linha de base do difratograma experimental.

4.3 Determinação da Estequiometria de oxigênio

Uma vez determinada as quantidades relativas dos metais (Co^{2+} e Ni^{2+}) do Mn_t e do Mn_{oxi} , através dos métodos analíticos por via úmida e instrumentais descritos na seção 3.5, a flutuação na composição em relação a estequiometria de oxigênio poderá ser determinada.

As técnicas utilizadas foram a complexometria para determinação da concentração de todos os cátions, a espectrometria ótica induzida por plasma (ICP OES) para determinação dos cátions em separado, a iodometria para determinação do Mn nos estados de oxidação III e IV, o Mn_{oxi} , e permanganometria para determinação do Mn_t .

Para tanto os valores das concentrações dos cátions obtidos pelos métodos acima foram multiplicados pelos seus estados de oxidação a soma da carga desses cátions contrabalanceia a carga do oxigênio, o que permitiu que a flutuação em relação à estequiometria de oxigênio, para que materiais com estrutura do tipo espinélio AB_2O_4 pudesse ser determinada conforme Equação (24) abaixo.

$$4 \pm \delta = [3 + 0,5(\text{Mn}_{\text{oxi}} - \text{Mn}_t) + C] \quad \text{Equação (24)}$$

Em que δ é a estequiometria de oxigênio da amostra; C é o produto da quantidade do Ni ou Co na amostra pelo seu estado de oxidação, (M_{nt}) é a quantidade de manganês total e (Mn_{oxi}) são as quantidades relativas de manganês nos estados de oxidação III e IV.

4.3.1 Análise da amostra NiMn_2O_4

Na análise da amostra NiMn_2O_4 , o Ni^{2+} e o Mn_t na amostra foram determinados pelas metodologias descritas em 3.5.3 e em 3.5.5, que consiste nas técnicas de complexometria e na técnica de ICP OES.

Embora a metodologia empregada em 3.5.3 seja adequada para a determinação do Ni^{2+} , a quantidade Mn_t também é encontrada, pois o EDTA não possui seletividade em relação a esses dois cátions quando se utiliza murexida como indicador e solução com $\text{pH}=10$. Portanto, o volume da solução de EDTA gasto na titulação se refere à soma das concentrações dos cátions e não apenas a quantidade de um desses cátions individualmente.

Os dados das titulações e quantidades encontradas desses metais na amostra que foram obtidos pela complexometria estão na Tabela 5.

Tabela 5. Dados obtidos da análise complexométrica da amostra NiMn_2O_4 .

NiMn_2O_4	Indicador = Murexida Viragem amarelo→vermelho	= pH=10 Tampão (amônio/amônia) [EDTA] = 0,02 mol/L
1ª titulação	$V_{\text{EDTA}} = 6,40 \text{ mL}$	Resultados: mol/100mg amostra
2ª titulação	$V_{\text{EDTA}} = 6,40 \text{ mL}$	Teórico: $(\text{Ni}^{2+} + \text{Mn}_t) = 1,3 \times 10^{-3}$
3ª titulação	$V_{\text{EDTA}} = 6,30 \text{ mL}$	
Média	$V_{\text{EDTA}} = 6,36 \text{ mL}$	Experimental: $(\text{Ni}^{2+} + \text{Mn}_t) = 1,2 \times 10^{-3}$

Para uma massa de 100 mg utilizada da amostra de NiMn_2O_4 , o resultado obtido pela complexometria para as quantidades em mol de $(\text{Ni}^{2+} + \text{Mn}_t)$ foi de $1,272 \times 10^{-3}$ mol, o que é satisfatório, pois está muito próximo do valor esperado, $1,289 \times 10^{-3}$ mol para cada 100 mg amostra.

Portanto, a complexometria permitiu obter de maneira satisfatória as quantidades de metais nas amostras do tipo espinélio como nos relatos de Vogel e colaboradores, que utilizaram a técnica para determinar quantidade dos cátions em amostras de $\text{YBaCuO}_{7-\delta}$ (VOGEL *et al.*, 1997). Essa técnica também foi utilizada para materiais com composição $\text{LiMn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$ em estudos realizados por Rojas e colaboradores (ROJAS *et al.*, 2009), em que a complexometria com EDTA foi empregada na determinação da quantidade de Mn_t de suas amostras.

Como não foi encontrada uma maneira de se titular isoladamente os cátions por complexometria visto que as constantes de formação para o complexo metal-EDTA no caso do Ni^{2+} e do Mn^{2+} são próximas em praticamente todas as faixas de pH, utilizamos para a determinação do Mn_t a permanganometria, uma técnica simples em que os íons Mn^{2+} , formados na digestão da amostra pela água régia, são oxidados íons permanganatos MnO_4^- de coloração púrpura, conforme seção 5.3.2.

O permanganato formado nesse caso foi então titulado com solução padrão de oxalato e a estequiometria para a reação é da reação na Equação 23. Os dados obtidos para essa análise estão na Tabela 6.

Tabela 6. Dados obtidos da análise permanganométrica da amostra NiMn_2O_4 .

NiMn_2O_4	Viragem púrpura $\rightarrow$ incolor	Temperatura $\geq 60^\circ\text{C}$ $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0,02 \text{ mol/L}$
1ª titulação	$V_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 1,70 \text{ mL}$	Resultados: $\text{mol}/100\text{mg}_{\text{amostra}}$
2ª titulação	$V_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 1,70 \text{ mL}$	Teórico: $(\text{Mn}_t) = 8,59 \times 10^{-4}$
3ª titulação	$V_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 1,80 \text{ mL}$	
Média	$V_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 1,73 \text{ mL}$	Experimental: $(\text{Mn}_t) = 1,384 \times 10^{-4}$

No caso da permanganometria existe um erro muito grande entre os valores experimentais e os esperados teoricamente para 100 mg da amostra. Esse erro se deve ao fato de que todos os Mn^{2+} não serem oxidados a íons MnO_4^- . Vários testes foram realizados, em que foi variada a quantidade de ácido sulfúrico utilizado para acidificar o meio, a temperatura da titulação e também a quantidade de KIO_4 adicionada ao sistema, mas em nenhuma delas o resultado foi diferente do mostrado na Tabela 6.

Entretanto, para o cálculo do manganês nos estados de oxidação III e IV é necessário conhecer individualmente a concentração de Mn_t , e para tal não foi utilizada a permanganometria, conforme descrito em 3.5.2. O resultado obtido por essa técnica indica um erro próximo a 84%, portanto os resultados foram descartados.

Para uma determinação efetiva do Mn_t , foi utilizada a técnica de ICP OES com procedimento descrito na seção 3.5.5. Os dados obtidos por essa

técnica serão utilizados para escolher se as técnicas por via úmida são viáveis na análise dos materiais. Os dados obtidos pela técnica estão na Tabela 7.

Tabela 7. Dados obtidos da análise ICP da amostra NiMn_2O_4 .

NiMn_2O_4 1000°C/16h	Resultado: % (m/m)	Resultado: mol/100 mg amostra
Elemento		
Ni	$26,00 \pm 0,53$	$(\text{Ni}^{2+}) = 4,4 \times 10^{-4}$
Mn	-----	$(\text{Mn}_t) = \text{-----}$

O resultado obtido por complexometria é próximo do valor obtido por ICP OES o que permite dizer que a técnica é confiável para a medida das quantidades totais de Ni^{2+} e Mn_t , já que os valores obtidos pelas duas técnicas estão próximos e também perto do valor esperado.

Uma vez conhecida a quantidade Mn_t , é necessário que se determine as quantidades relativas de Mn nos estados de oxidação (III) e (IV), para tanto fizemos o uso da técnica de iodometria descrita na seção 3.5.1. Os valores obtidos estão elencados na Tabela 8.

Tabela 8. Dados obtidos da análise iodométrica da amostra NiMn_2O_4 .

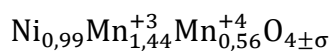
NiMn_2O_4 1000°C/16h	Massa da amostra (g)	$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0,0978 \text{ mol/L}$
1ª titulação	$m_{\text{amostra}} = 0,102\text{g}$	$V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 6,6 \text{ mL}$
2ª titulação	$m_{\text{amostra}} = 0,101\text{g}$	$V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 6,6 \text{ mL}$

Utilizando as equações de oxirredução na Figura 8 calcula-se o Mn_{oxi} como o manganês consumido para oxidar o HCl e Cl_2 .

A quantidade obtida em mol de Mn_{oxi} para o NiMn_2O_4 foi de 0,32 mmol, para 0,100g de amostra, um valor abaixo da quantidade esperada, que deve ser maior que a quantidade de Mn_t , pois a quantidade de Mn^{+4} da amostra é justamente a diferença entre Mn_{oxi} e Mn_t .

Quando obtidos os valores de Ni^{2+} , Mn_t e do Mn_{oxi} é possível determinar a estequiometria de oxigênio por simples inspeção de carga ou nos casos dos espinélios utilizando a Equação 24.

Os cálculos permitem dizer que a amostra de composição nominal NiMn_2O_4 possuem um composição como, por exemplo:



4.3.2 Análise da amostra CoMn_2O_4

A metodologia para a análise da amostra CoMn_2O_4 foi elaborada levando em consideração as particularidades dos elementos presentes na amostra e de maneira semelhante às discussões da amostra NiMn_2O_4 .

O Co^{2+} e o Mn_t na amostra serão determinados pelas metodologias descritas em 3.5.4 e em 3.5.5 que consistem nas técnicas de complexometria e na técnica de ICP.

Embora a metodologia empregada em 3.5.4 seja adequada para a determinação do Co^{2+} , a quantidade Mn_t também é encontrada, pois o EDTA não possui seletividade em relação a esses íons quando utilizamos alaranjado de xilenol como indicador e $\text{pH}=6$. Portanto, como no caso da amostra NiMn_2O_4 , o volume da solução de EDTA gasto na titulação se refere à soma das concentrações desses íons e não apenas a quantidade de um desses cátions individualmente.

Uma vez encontrada a quantidade dos cátions nessa amostra a estequiometria de oxigênio poderá ser determinada, porém é necessário que a síntese de um material praticamente monofásico seja feita.

4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia de raios x (EDX)

As análises por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X foram feitas para os materiais nas composições NiMn_2O_4 e CoMn_2O_4 tratados a 1000°C por 16 horas. As Figuras 20(a) a 21(b) mostram os espectros e as micrografias das regiões analisadas por EDS.

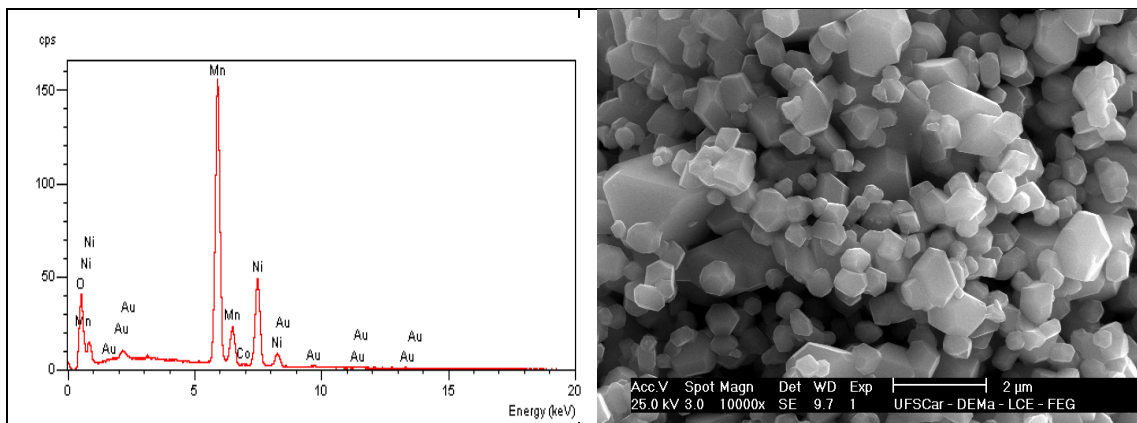


Figura 20 (a). Espectro obtido por EDX da superfície do pó de NiMn_2O_4 tratado a 1000°C por 16h.

(b) MEV da região analisada por EDX (magnificação: 10000X).

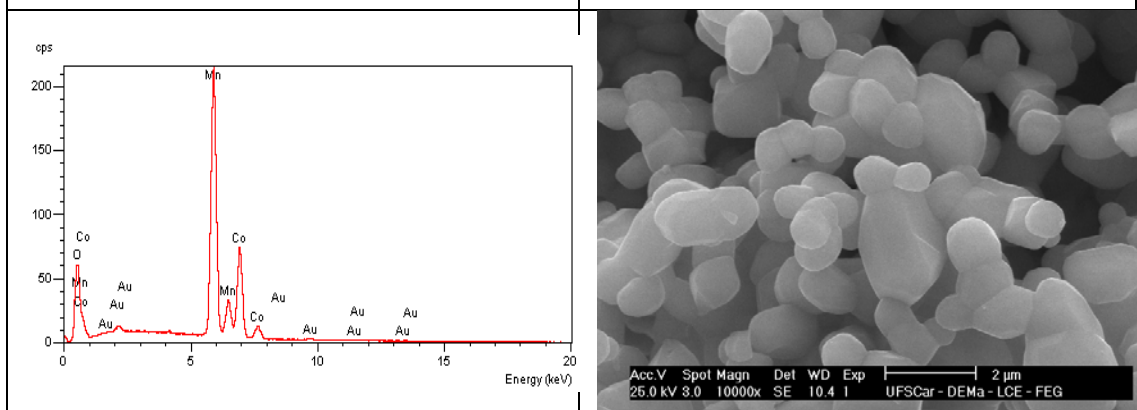


Figura 21. Espectro obtido por EDX da superfície do pó de CoMn_2O_4 tratado a 1000°C por 16h.

b) MEV da região analisada por EDX (magnificação: 10000X).

Tabela 9. Análise da Composição Estequiométrica dos óxidos tratados a $1000^\circ\text{C}/16\text{h}$ por EDX.

Composição Nominal	Índice Estequiométrico (%elemento / %atômica)							
	Ni		Co		Mn		O	
NiMn_2O_4	20,06	9,72	-	-	39,80	19,67	40,14	69,61
CoMn_2O_4	-	-	26,54	17,70	56,10	40,13	15,47	39,07

Os resultados que constam na Tabela 9 são as médias de três medidas realizadas em diferentes regiões da amostra, sendo que em cada medida o feixe de raios-X incidiu sobre a amostra por 1 minuto para a contagem de sinais, e a magnificação utilizada foi de 10000 vezes.

Com os dados da Tabela 9, os materiais que foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos pouco diferem da composição nominal, pois para esses materiais com estrutura do tipo espinélio, a razão entre % elemento ou % atômica entre o Mn/Ni e Mn/Co deve ser igual a dois.

Esses valores foram calculados desconsiderando a quantidade de oxigênio na amostra que possui sinal fraco em análises do tipo EDS devido ao seu número atômico ser baixo e, portanto, a quantidade de oxigênio foi encontrada pela diferença encontrada pelos demais elementos e não pela medida experimental.

Para a amostra NiMn_2O_4 os dados obtidos para a relação Mn/Ni levando em consideração a %elemento e a %atômica é da ordem de 1,98 e 2,02 o que indica que o material possui composição próxima da composição nominal.

Entretanto, para a amostra CoMn_2O_4 os desvios foram um pouco maiores sendo da ordem de 2,11 e 2,26 para a razão Co/Mn em relação a % atômica e % elemento respectivamente. Esse fato deve ao uso no processo de síntese do nitrato de cobalto hexahidratado, que leva a erros intrínsecos de pesagem, pois é muito higroscópico, e mesmo condicionado a vácuo pode sofrer alterações de massa por absorção de água, na estocagem ou durante a pesagem. O uso de outros precursores não é possível, pois os óxidos de cobaltos são estáveis e não sofrem dissociação por ataque químico, para minimizar esse erro seria interessante utilizar medidas termogravimétricas para a determinação da quantidade de água de hidratação, porém o nosso laboratório não possui equipamento para tal.

Outro fato a ser considerado é uma possível segregação de fase secundária de CoO ou Co_2O_3 que pode estar sob a superfície da amostra.

As Figuras 22 a 24 apresentam as micrografias dos pós do material na composição NiMn_2O_4 tratados a 1000°C por 16 horas e triturados em almofariz de ágata, as imagens foram obtidas com magnificação de 100x, 5000x e 10000X.

A partir destas micrografias pode-se notar que os pós do material formam aglomerados e não se distribuem de forma homogênea, mesmo que o intuito das análises não fosse estimar o tamanho das partículas e sim fazer uma análise por EDX das composições da amostra, pode se verificar, que devido à alta temperatura de tratamento térmico das amostras e o elevado tempo na quais elas foram tratadas, elas sofreram sinterização e as partículas estão na ordem de micrômetros.

Essa observação de que a distribuição dos grãos não é homogênea, e que o tamanho desses grãos varia muito, pode ser embasado na análise de Rietveld, que permite dizer que o material é praticamente monofásico, então essa aglomeração e não homogeneidade pode ser atribuída ao fato do tempo e da temperatura de tratamento térmico utilizado que acarretaram na sua sinterização, os grãos sinterizados podem ser melhor observados na Figura 24.

Na Figura 25, observa se que, o mapeamento de elementos químicos por EDX, na área mostrada na parte superior a esquerda, evidencia uma boa distribuição dos elementos por todo o material e, portanto não havendo concentração significativa de nenhum deles em nenhum ponto da micrografia, isso está de acordo com a análise de Rietveld de que o material é praticamente monofásico.

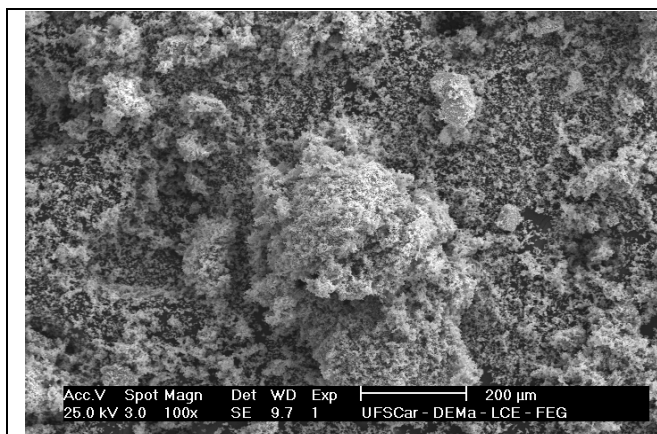


Figura 22. Micrografia do pó de NiMn_2O_4 tratado a 1000°C por 16 horas com magnificação de 100x.

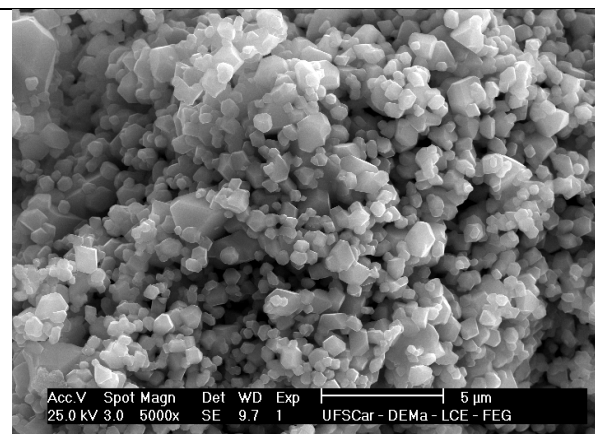


Figura 23. Micrografia do pó de NiMn_2O_4 tratado a 1000°C por 16 horas com magnificação de 5000x.

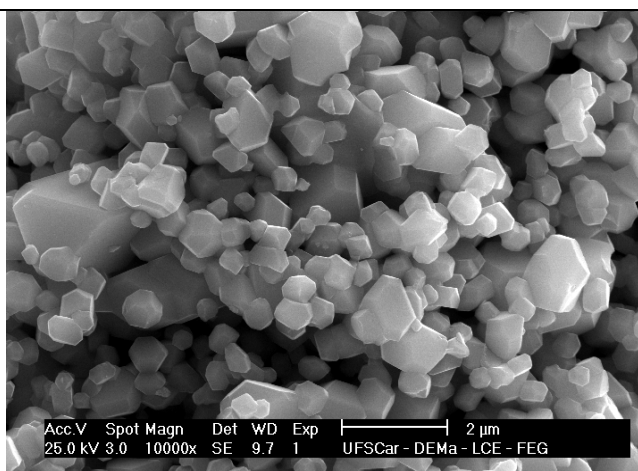


Figura 24. Micrografia do pó de NiMn_2O_4 tratado a 1000°C por 16 horas com magnificação de 10000x.

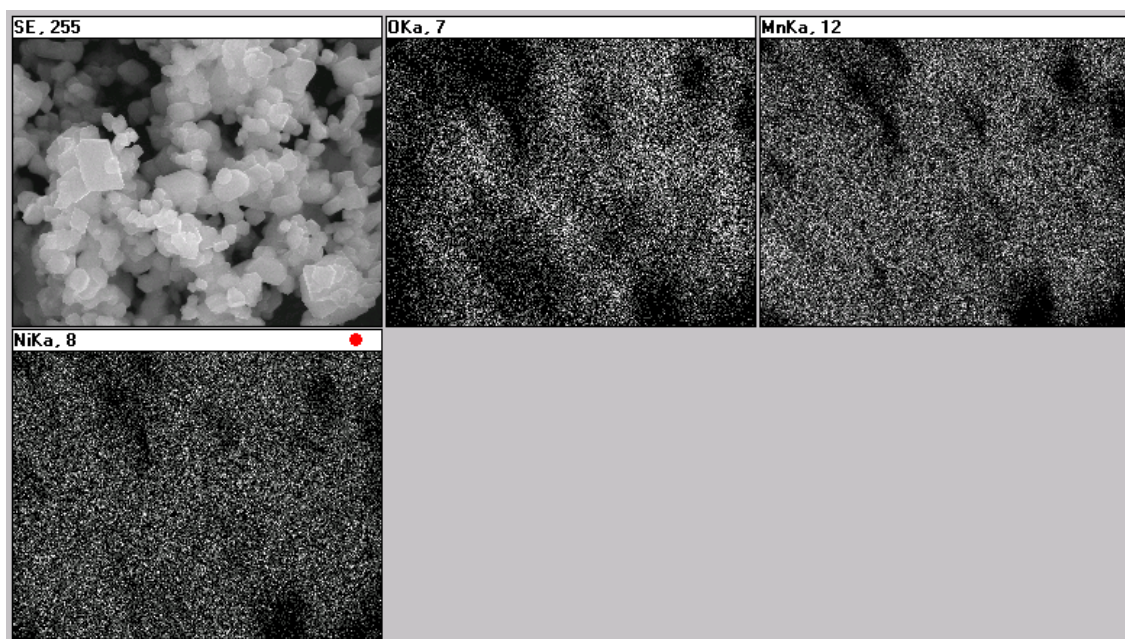


Figura 25. Micrografia do pó de NiMn_2O_4 tratado a 1000°C por 16 horas com mapeamento dos elementos químicos.

Para a composição CoMn_2O_4 , conforme as figuras 26 a 28, preparadas do mesmo modo que NiMn_2O_4 , as imagens foram obtidas também com magnificação de 100x, 5000x e 10000X.

Essas imagens nos permite dizer que também ocorre a sinterização desse material devido a alta temperatura de tratamento térmico, vide Figuras 27 e 28 de maior magnificação, inclusive o tamanho das partículas parece ser maior se comparado aos da amostra NiMn_2O_4 . Como não foi possível realizar um refinamento estrutural pelo método de Rietveld, para a composição não é possível afirmar se existe a segregação de fases secundárias, a distribuição das partículas é bastante homogênea, entretanto é possível se observar aglomerados, conforme a Figura 26.

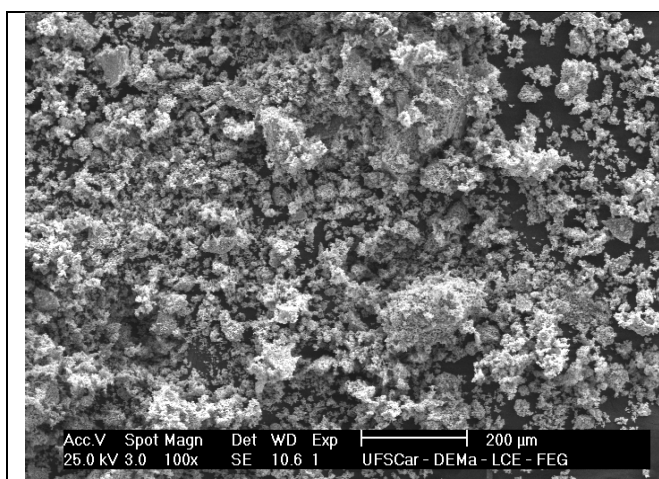


Figura 26. Micrografia do pó de CoMn_2O_4 tratado a 1000°C por 16 horas com magnificação de 100x.

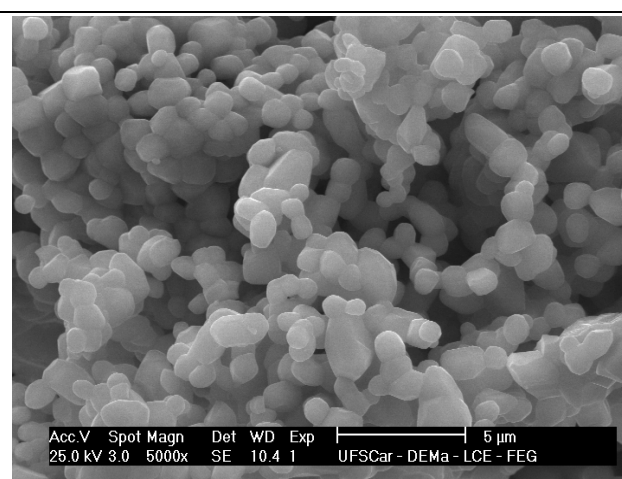


Figura 27. Micrografia do pó de CoMn_2O_4 tratado a 1000°C por 16 horas com magnificação de 5000x.

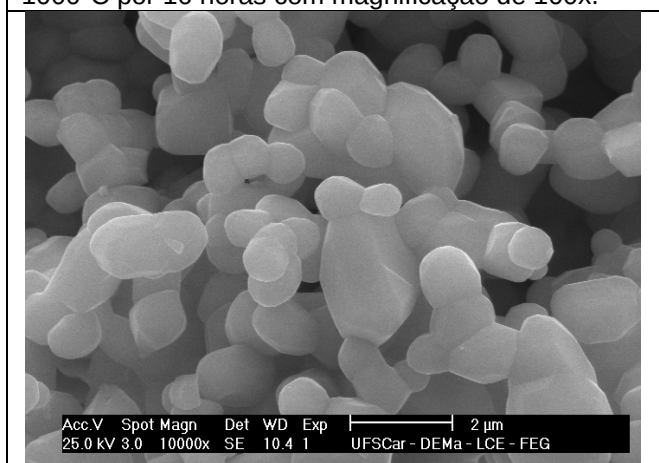


Figura 28. Micrografia do pó de CoMn_2O_4 tratado a 1000°C por 16 horas com magnificação de 10000x.

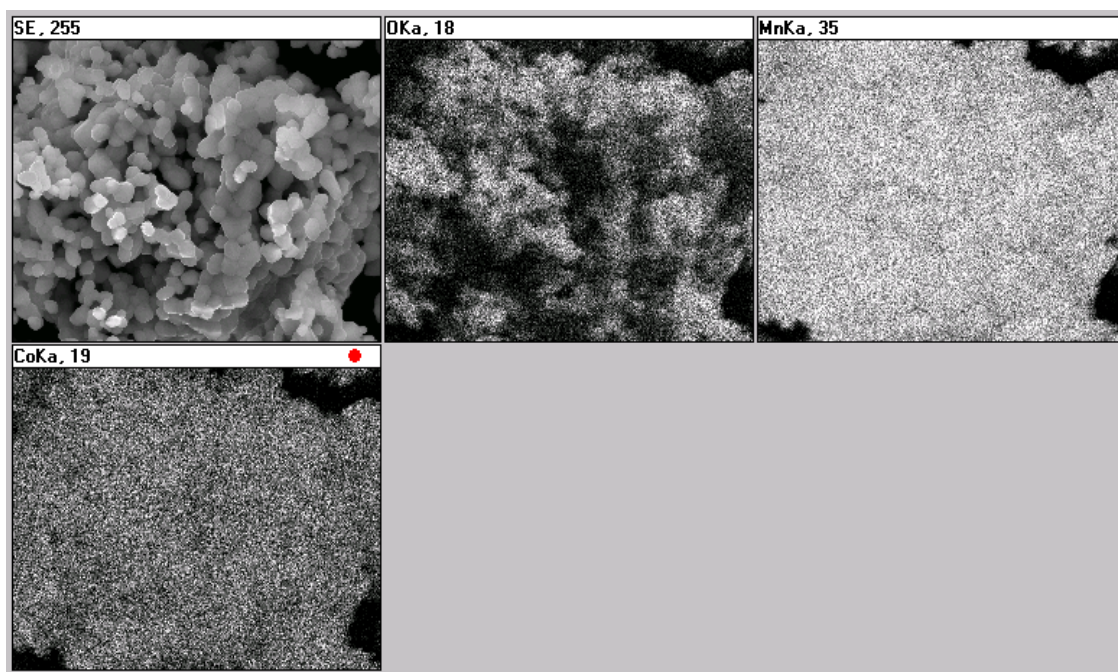


Figura 29. Micrografia do pó de CoMn_2O_4 tratado a 1000°C por 16 horas com mapeamento dos elementos químicos.

Já na Figura 29, o mapeamento de elementos químicos por EDS, mostra uma homogeneidade na distribuição dos elementos por todo o material e como não há concentração significativa de nenhum deles em nenhum ponto da micrografia, então não é possível afirmar sobre a existência de fases secundárias.

Das análises por MEV e EDS podemos dizer que para as duas amostras o material sofreu sinterização, o que acarretou um aumento no tamanho das partículas, quando isso ocorre, a difusão dos átomos dentro dos grãos é difícil o que também dificulta o acerto e a homogeneização da estequiometria de oxigênio no interior do grão, e isso afeta diretamente a resposta magnética do material.

4.5 Caracterização Magnética

4.5.1 Caracterização Magnética da amostra NiMn_2O_4

O material sintetizado pelo MPPM com composição NiMn_2O_4 tratado termicamente a 1000°C por 16 horas, caracterizado por DRX e refinado pelo MR foi submetido a medidas de magnetização por temperatura em procedimentos ZFC e FC para campos magnéticos aplicados de 100 Oe, 500 Oe e 1 kOe na faixa de temperatura de 10K a 300K. Os resultados obtidos podem ser observados nas Figuras 30, 31 e 32.

Para a amostra NiMn_2O_4 se observa nas Figuras 30, 31 e 32 que tanto em regime ZFC ou FC o aumento da magnetização é proporcional ao campo aplicado, sendo que para todas as curvas mostram uma transição magnética próxima a 100 K. Pela análise das curvas ZFC e FC é possível observar que a amostra NiMn_2O_4 apresenta uma resposta típica de sistemas ferrimagnéticos com grande irreversibilidade entre as curvas ZFC e FC (PEÑA *et al.*, 2007),

Em sistemas do tipo espinélio esse comportamento ocorre devido à ocupação de diferentes sítios cristalográficos por um mesmo cátion, o refinamento pelo método de Rietveld, nesse caso indica que tanto os cátions Ni^{+2} e Mn^{+3} e possivelmente o Mn^{+4} se distribuem pelos sítios octaédricos e tetraédricos da amostra.

Na Figura 30, observamos que a curva ZFC apresentou dois comportamentos típicos antiferromagnéticos, sendo que aproximadamente acima da temperatura de 90 K pode ser observada uma transição do tipo antiferromagnética – paramagnética (AF-PM). Por outro lado, na curva FC é possível observar que houve um rearranjo nos acoplamentos magnéticos e que abaixo da temperatura de 70 K há uma concorrência entre um sinal possivelmente ferromagnético com um sinal paramagnético.

Já quando o campo aplicado é de 500 Oe conforme mostra a Figura 31, a curva ZFC mostra uma larga transição, contudo típica de um material antiferromagnético com máximo em 40,5 K. Na Figura 32, observa-se que o campo magnético aplicado de 1kOe já é suficiente para destruir grande parte

das interações magnéticas, restando uma pequena irreversibilidade magnética na temperatura de 28,5 K.

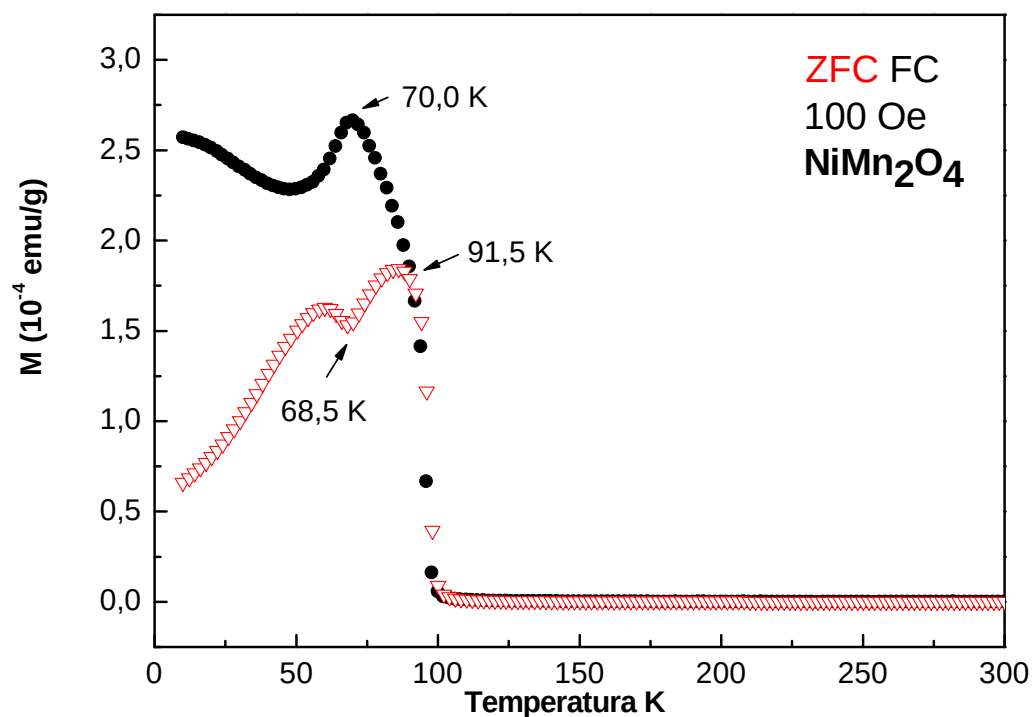


Figura 30- Curvas MxT da amostra NiMn_2O_4 em campos de 100 Oe

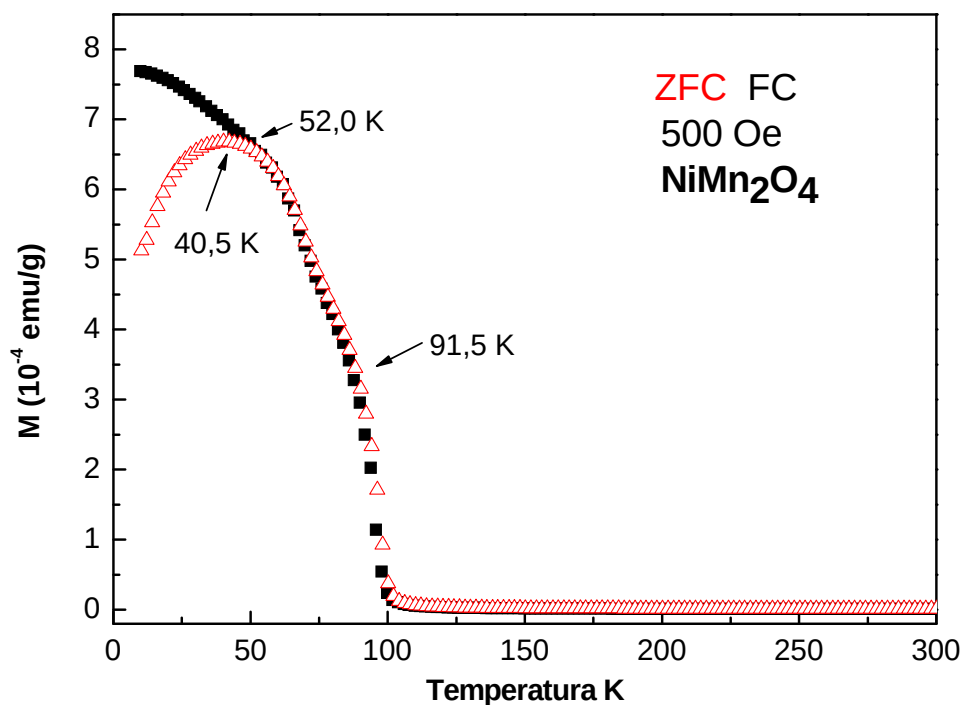


Figura 31 - Curvas MxT da amostra NiMn_2O_4 em campos de 500 Oe.

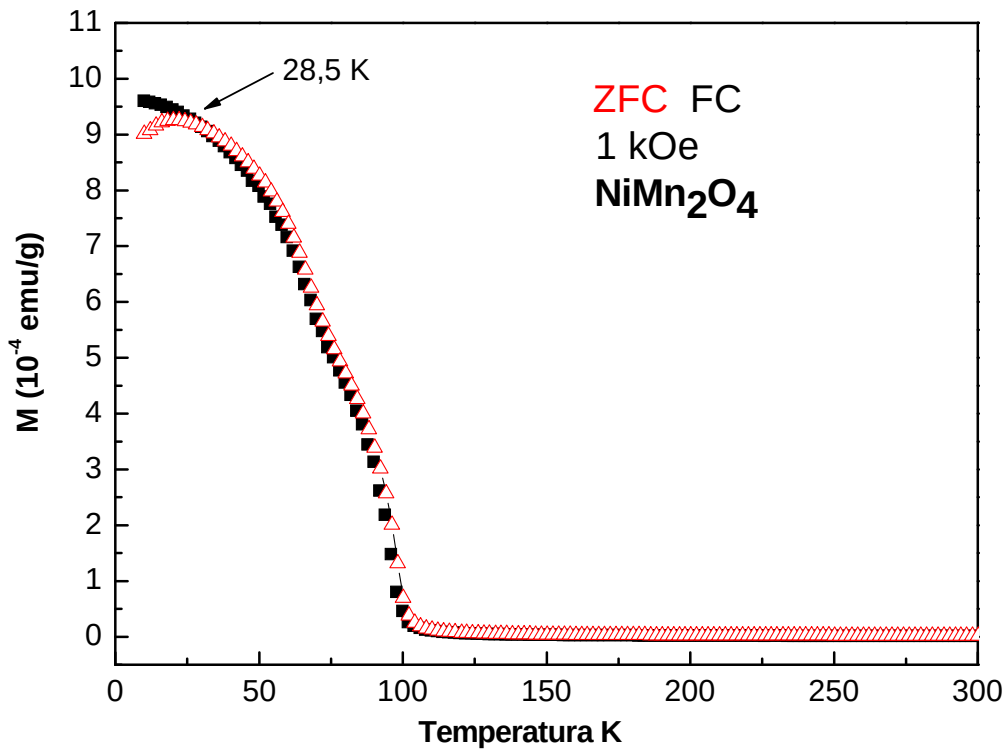


Figura 32. Curvas MxT da amostra NiMn_2O_4 em campos de 1 kOe

Outra maneira de estudar o comportamento magnético de um material é a análise da curva $1/\chi$ vs T. Essa curva diante da extrapolação de uma regressão linear nos permite encontrar θ , a temperatura de Curie-Weiss. Pode-se observar nas Figuras 33, 34 que a extrapolação da curva do inverso das susceptibilidades pelo campo para a amostra nos três campos aplicados indica um comportamento antiferromagnético das amostras e quanto maior a intensidade do campo aplicado, menor se torna θ , de onde se pode afirmar que com o aumento da intensidade do campo ocorre uma transição de comportamento de antiferromagnético para ferromagnético.

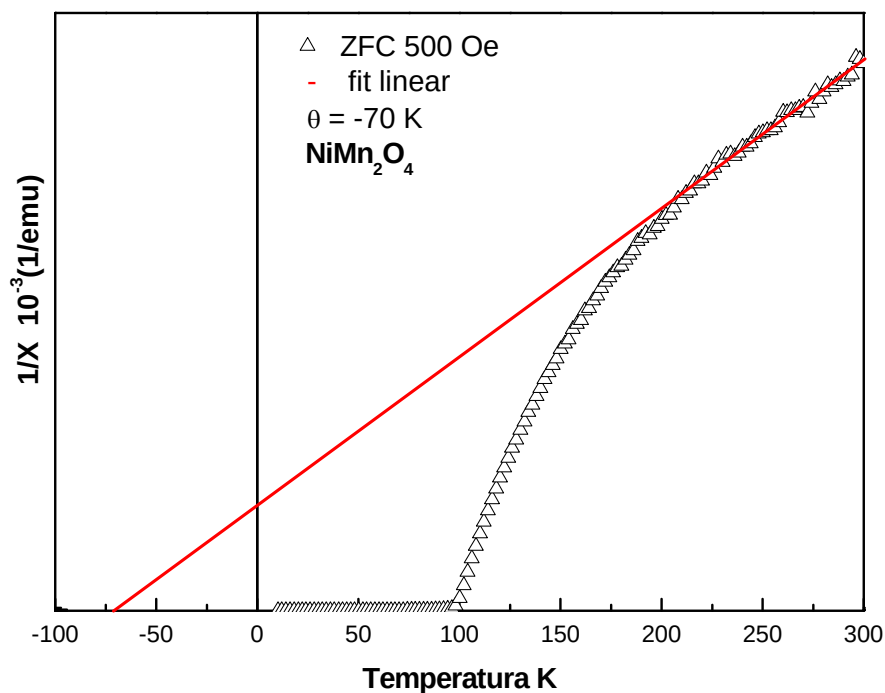


Figura 33 - Curvas $1/\chi \times T$ da amostra NiMn_2O_4 em campos de 500 Oe.

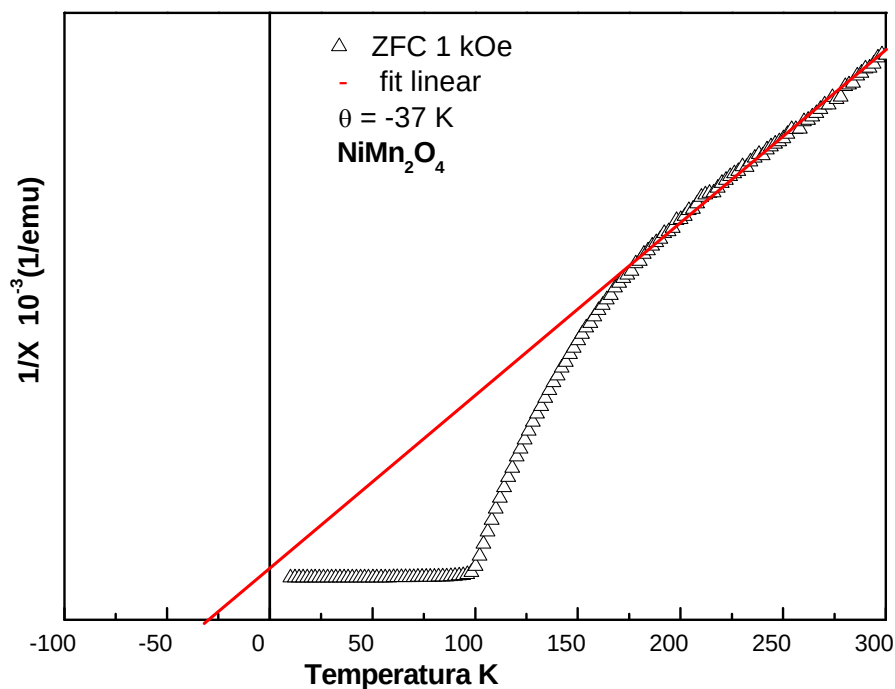


Figura 34 - Curvas $1/\chi \times T$ da amostra NiMn_2O_4 em campos de 1 kOe.

Essas observações em conjunto com os dados obtidos das curvas ZFC–FC indicam que existe uma competição entre duas subredes, uma antiferromagnética e uma ferromagnética e que a queda na magnetização em 100 K é próxima dos valores obtidos por Peña e colaboradores (PEÑA *et al.*,

2007), em que amostras de NiMn_2O_4 apresentaram resposta volumétrica ferrimagnética devido a fortes interações antiferromagnética somadas a correlações ferromagnéticas próximas às temperaturas de transição.

O nanomaterial sintetizado por Almeida e colaboradores (ALMEIDA *et al.*, 2008) apresentou o mesmo comportamento quando o campo aplicado era de 50 Oe e com temperaturas de transição T_c próximas a 110K, muito abaixo das T_c obtidas para monocristais de NiMn_2O_4 . Esse fenômeno, segundo os autores, é observado porque o material com tamanho de partículas na escala nanométrica permite que se formem um número maior de vacâncias de oxigênio, ocorrendo variação de valência no manganês.

4.5.2 Caracterização Magnética da amostra CoMn_2O_4

O material sintetizado pelo MPPM, caracterizado por DRX foi submetido a medidas de magnetização por temperatura do tipo ZFC e FC em campos magnéticos aplicados de 100 Oe, 500 Oe e 1 kOe na faixa de temperatura de 10K a 300K. Os resultados obtidos podem ser observados nas Figuras 35, 36 e 37; os procedimentos adotados são análogos aos empregados para a composição NiMn_2O_4 .

Novamente podem-se observar curvas com grandes irreversibilidades magnéticas entre os procedimentos ZFC e FC. Na Figura 35 é possível observar na curva ZFC uma resposta típica antiferromagnética na temperatura de 87 K e, mas acima, em temperatura próxima a 177K outra transição magnética. Quando da curva FC, observamos que a sub-rede alinhada anteriormente como antiferromagnética, passa agora a apresentar uma forte componente ferromagnética.

Já para as curvas 36 e 37 o mesmo tipo de resposta pode ser observado, com um claro aumento da resposta antiferromagnética em baixas temperaturas em função do campo magnético aplicado.

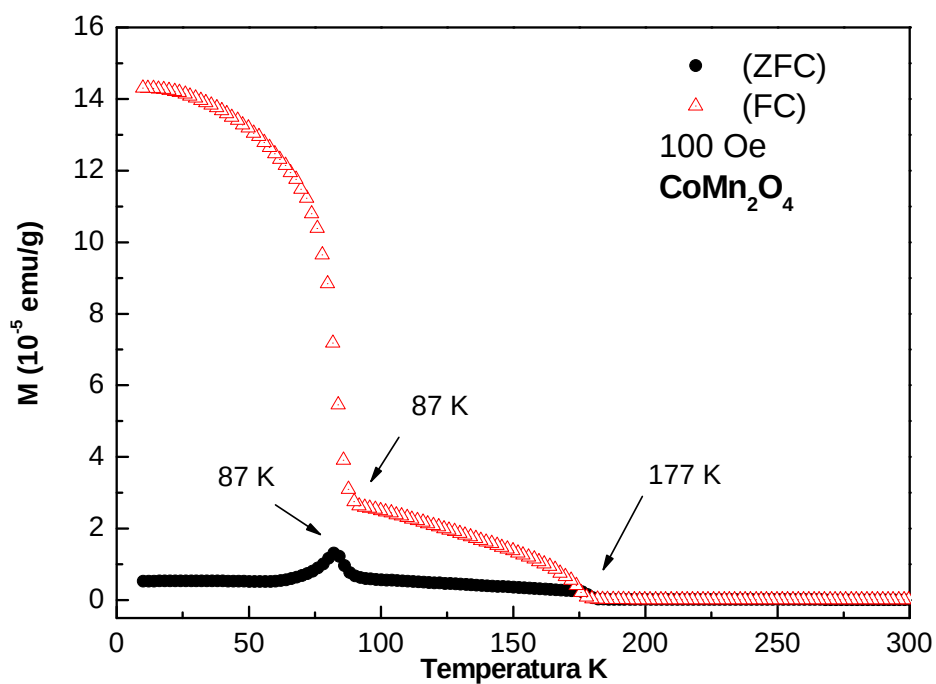


Figura 35 - Curvas MxT da amostra CoMn_2O_4 em campos de 100 Oe.

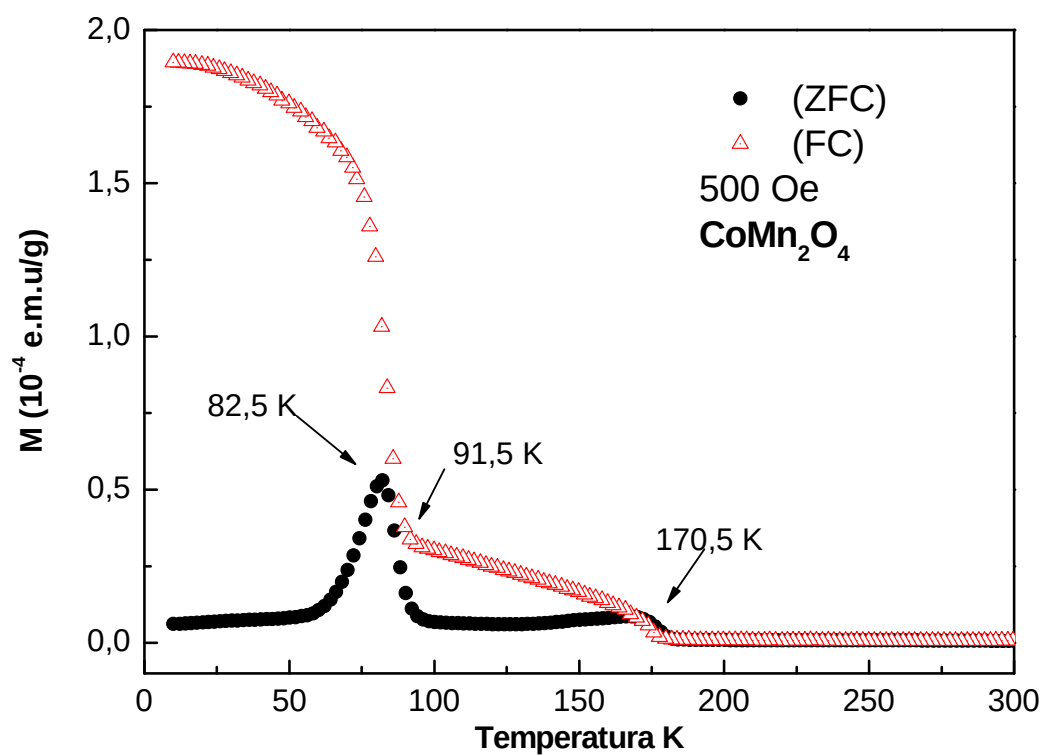


Figura 36 - Curvas MxT da amostra CoMn_2O_4 em campos de 500 Oe.

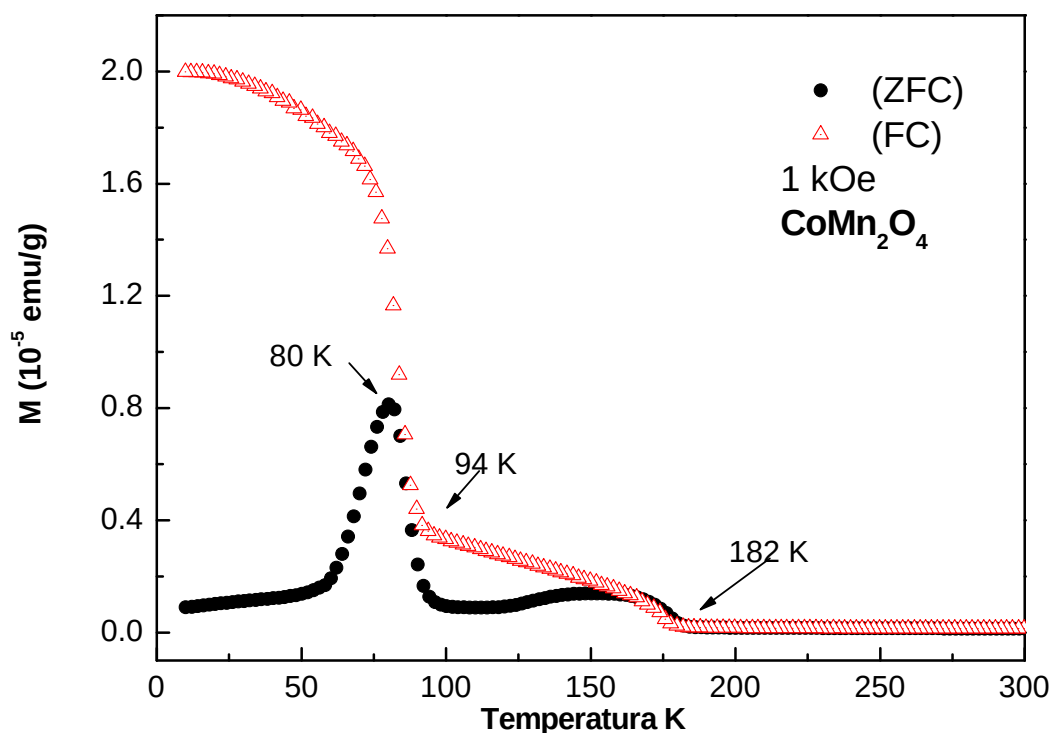


Figura 37. Curvas MxT da amostra NiMn_2O_4 em campos de 1 kOe.

Assim como a amostra NiMn_2O_4 , os espinélio CoMn_2O_4 exibem uma competição entre duas subredes magnéticas, uma ferromagnética e outra antiferromagnética, porém para as amostras com Co, é observada a diminuição da contribuição antiferromagnética e uma maior predominância da subrede ferromagnética.

Em estudos com nanopartículas de CoMn_2O_4 Zhang e colaboradores (ZHANG E CHAN *et al.*, 2006) evidenciam a complexidade do material, em que na temperatura ocorre um aumento na magnetização para campos aplicados no ZFC sendo possível observar um comportamento antiferromagnético. A temperatura de onde ocorre o máximo de transição é chamada de temperatura de *blocking*. De acordo com os autores, é a temperatura quando se sofre uma transição de estado ferromagnético para o estado paramagnético.

5. Conclusões

No decorrer do trabalho foram estudadas as amostras com composição NiMn_2O_4 e CoMn_2O_4 , preparadas pelo método dos precursores poliméricos.

A síntese dos materiais inicialmente foi realizada de duas maneiras onde, o EG foi adicionado em dois momentos distintos. Na primeira delas, que consistiu na adição do EG logo após a solução AC e cátions metálicos tornar-se límpida, e a segunda maneira, na qual a adição de EG foi realizada após duas horas da adição do AC.

Através do refinamento estrutural pelo método de Rietveld, foi verificado que ao se preparar o material da segunda maneira o teor de fase secundária é menor, cerca de 0,25% para a amostra com composição nominal NiMn_2O_4 , enquanto que para a primeira maneira o teor de NiO foi de 1,82% para a amostra com o mesma composição nominal.

Os dados de DRX apontam que as fases NiMn_2O_4 e CoMn_2O_4 puderam ser identificadas qualitativamente, através das fichas PDF-JCPDS (74-1865) e (77-0471) respectivamente, para as amostras tratadas a $800^\circ\text{C}/4\text{h}$ e $1000^\circ\text{C}/16\text{h}$ sob atmosfera de ar.

Entretanto, o refinamento estrutural pelo Método de Rietveld mostra que o método de síntese possibilitou a obtenção de fase espinélio a 800°C , para as duas amostras, temperatura na qual o material já apresenta boa cristalinidade e no caso da amostra NiMn_2O_4 o teor de fase secundária encontrada para o material tratado nessa temperatura foi de 9,88% de NiO.

Quando o material é tratado em temperaturas mais elevadas $1000^\circ\text{C}/16\text{h}$, o MR mostra que, as amostras com composição NiMn_2O_4 possuem uma fração muito pequena de fase secundária, 0,25% de NiO.

A difração de raios X em dois comprimentos de onda distintos também permitiu refinar a ocupação dos sítios cristalográficos da amostra NiMn_2O_4 , e os valores obtidos permitem escrever a fórmula nominal do espinélio da seguinte maneira de $(\text{Ni}_{0,20}\text{Mn}_{0,80})[\text{Ni}_{0,42}\text{Mn}_{0,58}]_2\text{O}_4$.

Para a amostra CoMn_2O_4 , foi realizada apenas uma análise qualitativa da fase espinélio, pois o difratograma obtido possui uma linha de base ruidosa, não convergindo para valores satisfatórios durante o refinamento. A análise

qualitativa das fases indica que o material se cristaliza como TCC com grupo, conforme JCPDS (77-0471).

As análises químicas por via úmida e instrumentais empregadas na determinação da estequiometria de oxigênio foram realizadas e o êxito nessas análises foi obtido para a complexometria e ICP OES.

Quando foram determinadas as quantidades de Ni^{2+} e Mn^{2+} por complexometria, os valores encontrados, 1,2 mmol/0,100g da amostra, estão bem próximos dos valores esperados, 1,3 mmol/0,100g da amostra, o que confirma o êxito da análise.

Entretanto, a permanganometria que foi utilizada com a finalidade de se obter a quantidade do Mnt, não apresentou resultados favoráveis, com erro próximo dos 84%. Tal resultado é devido ao fato de que todos os íons Mn^{2+} não foram oxidados a íons MnO_4^- .

Já na análise iodométrica a quantidade de gás cloro formado está muito abaixo do esperado, fato atribuído a visível reação do gás com as mangueiras de conexão de silicone, o que impede uma análise quantitativa por essa técnica. Um sistema de vidro está sendo projetado e construído para eliminar tal dificuldade.

No que diz respeito às propriedades magnéticas, a análise dos resultados obtidos permitiu observar que as amostras de espinélio sintetizados pelo MPPM, possuem resposta magnética similar com amostras do mesmo material sintetizado por outros métodos, que estão relatadas na literatura.

A composição NiMn_2O_4 em medidas ZFC apresenta comportamento antiferromagnético e em medidas FC comportamento ferromagnético, as curvas ZFC–FC indicam que existe uma competição entre duas subredes, uma antiferromagnética e uma ferromagnética e com T_c próxima de 100K, onde material torna-se paramagnético.

Para o material com composição CoMn_2O_4 , em medidas FC, observamos que o mesmo possui uma resposta ferromagnética com T_c em torno de 80 K independente do campo aplicado, já em medidas ZFC o material possui resposta antiferromagnética, onde ocorre um aumento na magnetização com o aumento do campo magnético aplicado.

Referências Bibliográficas

A.C. LARSON and R.B VON DREELE, General Structure Analysis System, **Los Alamos National Laboratory** Report LAUR, p. 86-748, 2004.

ALMEIDA, J.M.A. et al. Synthesis and characterization of NiMn_2O_4 nanoparticles using gelatin as organic precursor. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** v.320, p. 304–307, 2008.

ANDERSEN, I.G.K. et al. Determination of stoichiometry in Lanthanum Strontium Manganates(III)(IV) by Wet Chemical Methods. **Journal Of Solid State Chemistry**, v.113, p. 320-326, 1994.

ANDERSON, P. W.; HASEGAWA, H. Considerations on double exchange. **Physical Review**, v. 100, p. 675 – 681, 1955.

ARAÚJO, J.C. et al. Análise estrutural de uma hidroxiapatita carbonatada pelo método de Rietveld aplicando funções de perfil diferentes. **Revista Escola de Minas**, v.61, p. 479-484, 2008.

ASBRINK, S. et al. Physical properties and X-ray diffraction of a NiMn_2O_4 single crystal below and above the ferromagnetic transition at $T_c = 145\text{K}$. **Journal of Physical Chemistry of Solids**, v. 58, p.728-729, 1997.

ATKINS, P.W. **Físico- Química**, 7ª edição, Rio de Janeiro: Editora LTC, 1994.

BACCAN, N.; ANDRADE, J.C.; GODINHO, O.E.S.; BARONE, J.S.; **Química analítica quantitativa elementar**, 3ª edição, São Paulo; Edgard Blücher, 2004.

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **Introdução à difração de Raios X em cristais**. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2000.

SILVA, CRISTIANE APARECIDA DA.; **Fases Magnéticas em Compostos $\text{ErCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3\pm\delta}$** , Dissertação de Mestrado em Ciência em Tecnologia dos Materiais, Unesp-Bauru, São Paulo, 2009.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray Diffraction**. New York: Addison-Wesley, 1978.

CUSHING, B.L. et al. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. **Chemical Reviews**, v.104, p.3913, 2004.

.

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: 09 dez. 2009.

GOODENOUGH, J. B. Localized versus collective d electrons and Néel temperatures in perovskite and perovskite-related structures. **Physical Review**, v. 164, p. 785 – 789, 1967.

HARRIS, D.C.; **Análise Química Quantitativa**; 6ª edição; Rio de Janeiro, LTC, 2005.

KAKIHANA, M. “Sol-Gel” Preparation of High Temperature Superconducting Oxides. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 6, p. 7-55, 1996.

KUTTY, T.R.N.; PHILIP. J.; Colossal magnetoresistance of oxide spinels, $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_y$. **Materials Letters**, v.39, p. 311–317, 1999.

LARSON A.C.; DREELE R.B. **General Structure Analysis System**, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, 2004.

LEE, J.D. **Química Inorgânica não tão concisa**, São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1999.

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

LISBOA-FILHO, P.N. *et al.* Influence of processing conditions on the crystal structure and magnetic behavior of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ samples. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 64, p. 583 – 591, 2003.

LISBOA-FILHO, P.N.; VARALDA, J.; RIBEIRO GAP.; et al., Use of AC susceptometry to study magnetoresistive properties of ceramic samples. **Journal of Superconductivity**, v.15, p. 463-468, 2002.

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

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

PAIVA-SANTOS, C. O. **O Método de Rietveld – Módulo 3b**. Disponível em: <<http://labcacc.iq.unesp.br/publicacoes/aplic>>. Acesso: em 15 dez. de 2009.

PECHINI, M. P. **Method of preparing alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. US Patent n. 3.330.697, 1967.

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

PORTA, P. et al. Perovskite-type oxides: I. structural, magnetic, and morphological properties of $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ and $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ solid solutions with large surface area. **Journal Solid State Chemistry**, v. 146, p.291, 1999.

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

RIETVELD, H. M. Profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 10, p. 65-71, 1969.

RIVAS-PADILHA, P. A.; LISBOA-FIHO, P. N.; ORTIZ, W. A. Study of magnetotransport properties in manganites with fixed structural parameters. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, p. 1338 – 1345, 2004.

RODRIGUEZ-MARTINEZ, L. M.; ATTFIELD, J. P. Cation disorder and size effects in magnetoresistive manganese oxide perovskites. **Physical Review B**, v. 54, p. 15622 –15625, 1996.

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

ROSENFELD, H.D. et al. X-ray absorption spectroscopic evidence for the absence of Mn³⁺/Mn⁴⁺ double exchange in the CMR pyrochlore Ti₂Mn₂O₇. **Journal of Solid State Chemistry**, v.125, p. 278-280, 1996.

SALAMON, M. B.; JAIME, M. The Physics of manganites: Structure and transport. **Reviews of Modern Physics**, v. 73, p. 583 – 628, 2001.

TAI, W.L.; LESSING, P.A. Modified resin-intermediate processing of prevskite powders: Part I. Optimization of polymeric precursors. **Journal Material Resources**, v.7, p. 502-519, 1992.

VOGEL, A.I. et al. Titrimetric determination of the stoichiometric composition of ceramic high-temperature superconducting materials. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 357, p. 69-73, 1997.

VOGEL, A.I.; **Análise Química Quantitativa**; 6^a edição; Rio de Janeiro, LTC, 2005.

YOUNG, R.A.; SAKTHIVEL A. Bimodal Distributions of Profile-Broadening Effects in Rietveld Refinement. **Journal of Applied Crystallography**, v. 21, p. 416, 1988.

ZAKHVALINSKII, V. S. et al. Preparation and magnetic properties of LaMnO₃+ δ ($0 \leq \delta \leq 0.154$). **Physics of the Solid State**, v. 48, p. 2300 – 2309, 2006.

ZHANG, H.T; CHEN, X.T. Size-dependent x-ray photoelectron spectroscopy and complex magnetic properties of CoMn₂O₄ spinel nanocrystals. **Nanotechnology**, v.17, p. 1384-1390, 2006.