



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

FELIPE DE BARROS DA SILVA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS TERNÁRIOS DE
Ni-Co-Mn COM ESTRUTURA ESPINÉLIO**

FORTALEZA

2016

FELIPE DE BARROS DA SILVA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS TERNÁRIOS DE Ni-Co-Mn COM
ESTRUTURA ESPINÉLIO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciências de Materiais do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciências de Materiais. Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. José Marcos Sasaki
Co-Orientador: Dr. Cássio Morilla dos Santos

FORTALEZA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- S58s Silva, Felipe de Barros da.
Síntese e caracterização de óxidos ternários de Ni-Co-Mn com estrutura espinélio / Felipe de Barros da Silva. – 2016.
79 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2016.
Orientação: Prof. Dr. José Marcos Sasaki.
Coorientação: Prof. Dr. Cássio Morilla dos Santos.
1. Espinélio. 2. Refinamento Rietveld. 3. Magnetização. I. Título.

CDD 620.11

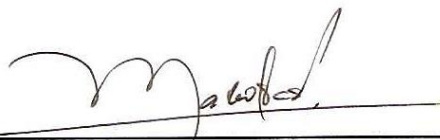
**Síntese e Caracterização de Óxidos Ternários de Ni-Co-Mn com
Estrutura Espinélio**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia e Ciência de Materiais
do Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Universidade Federal do Ceará,
como parte dos requisitos
necessários para a obtenção do
título de Mestra em Engenharia e
Ciência de Materiais.

Área de concentração: Processos de
Transformação e Degradação de
Materiais

Aprovado em: 12/07/ 2016.

BANCA EXAMINADORA



Prof. José Marcos Sasaki (Orientador)
Universidade Federal do Ceará



Prof. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof. João Maria Soares
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN)

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a minha família, que sempre esteve ao meu lado;

Aos meus Orientadores Prof. Dr. José Marcos Sasaki e Dr. Cássio Morilla dos Santos, pelos ensinamentos e pela paciência que tiveram;

Ao grupo do Laboratório de Raios-X e da UFC: Adanny Filipe Martins, Ana Claudia Abreu, Anderson Marcio de Lima Batista, Antônio Nelcione de Carvalho, Diego Felix Dias, Edilan Silva Lima, Edipo Silva de Oliveira, Francisco Tiago Leitão Muniz, Guilherme Vieira, Laylla Kessya Rodrigues, Marcus Aurélio Miranda, Matheus Falcão de Sousa, Thainara Freires, Ticiane Vieira de Paula Souza, Valeria Sousa dos Santos e Welton Silva, por discussões filosófica e abstratas, ou por simplesmente estar em sua companhia em algum momento aleatório no período em que passei desenvolvendo as atividades do projeto de mestrado;

A todos os membros do Laboratório Langmuir, que me receberam de braços abertos. Agradeço a disposição em me ajudar, as risadas e os bons momentos.

A todos os meus colegas do Departamento de Metalurgia e Materiais da UFC;

Gostaria de agradecer ao Laboratório de Análises Óticas e Magnéticas da Universidade Estadual do Rio Grande do Norte Campus de Mossoró, pois sempre estiveram de portas abertas para que fossem feitas todas as medidas magnéticas e as microscopias de varredura, Gostaria de agradecer ainda ao Professor Dr. João Maria e ao seu aluno de Pós-Doutorado Rodolfo Bezerra, pela paciência e pelos ensinamentos passados por eles na minha estadia lá;

Ao Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho pela contribuição científica por meio do auxílio na interpretação dos resultados das medidas magnéticas;

Aos professores Dr. João Maria Soares e Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu pela participação da banca examinadora, pelas valiosas colaborações e sugestões.

Ao LNLS pela utilização da Linha 10DB-XPD.

A CAPES pelo apoio financeiro dado para o desenvolvimento do trabalho.

RESUMO

Os compostos de estrutura espinélio podem apresentar uma simetria cúbica de face centrada ou tetragonal de corpo centrado, nas quais os cátions metálicos estão distribuídos entre os sítios tetraédricos e octaédricos. Suas propriedades físicas dependem não só da natureza dos íons metálicos, mas também da distribuição desses íons nos sítios. Nesse trabalho, o método dos precursores polimérico modificado foi utilizado para a síntese de amostras $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$, com $x = 0, 0,15, 0,25, 0,5, 0,75, 0,85$ e 1 . Sendo o xerogel calcinado à 900°C por 3 horas, com fluxo de ar de 50 ml/s e rotação de 20 RPM . Os resultados da difração de raios X mostraram que para maiores concentrações de níquel a fase cúbica do espinélio se torna predominante. E com o aumento no teor de cobalto o espinélio passa a apresentar ambas as simetrias, cúbica e tetragonal, sendo a fase tetragonal predominante com o aumento na substituição atômica. Com a difração de raios X, foi possível verificar que o aumento do teor de cobalto no material gerou uma distorção na estrutura do cristal, favorecendo a formação do espinélio tetragonal, efeito explicado pelo efeito Jahn-Teller. As amostras com baixo teor de cobalto apresentaram comportamento ferrimagnético, e com maior teor de cobalto apresentaram transições magnéticas a baixas temperaturas.

Palavras-chave: Espinélio; Refinamento Rietveld; Magnetização.

ABSTRACT

The spinel structure compounds may have a face centered cubic or body centered tetragonal symmetry, in which metal ions are distributed between tetrahedral and octahedral sites. Its physical properties depend not only on the nature of the metal ions, but also the distribution of ions on the sites. In this work, the method of the modified polymeric precursor was used for sample synthesis $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$, with $x = 0, 0,15, 0,25, 0,5, 0,75, 0,85$ and 1. It being the calcined xerogel at 900°C for 3 hours with an air flow of 50 ml/s and 20 rpm rotation. The results of X-ray diffraction showed that for higher nickel concentrations cubic phase of the spinel becomes predominant. And with the increase in cobalt content, the spinel begins to show both symmetry, cubic and tetragonal, being the predominant tetragonal phase with increasing atomic substitution. With the X-ray diffraction, it was verified that the increase of cobalt content in the material, can generate a distortion in the crystal structure, favoring the formation of the tetragonal spinel structure. Effect explained by the Jahn-Teller effect. Samples with low cobalt content present ferrimagnetic behavior and higher cobalt content show magnetic transitions at lower temperatures.

Keywords: Spinel; Rietveld refinement; Magnetization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura do espinélio: As esferas em vermelho representam átomos de oxigênio, e os poliedros em amarelo e azul representam os sítios tetraédricos e octaedros, respectivamente.	16
Figura 2 – Representação esquemática do método dos precursores poliméricos modificado.	20
Figura 3 – Reflexão de Bragg.	22
Figura 4 – Processo de síntese.	32
Figura 5 – Análise termogravimétrica (eixo da esquerda e abaixo) e térmica diferencial (eixo da direita e cima) para amostras pré-calcinadas a 250°C.	35
Figura 6 – Análise de difração de raios X para a amostra N85CM250 em diferentes patamares de temperatura, para a família de planos {311}.	38
Figura 7 – Área e FWHM em função da temperatura para a família de planos {311}.	39
Figura 8 – Difrátogramas das amostras calcinadas a 900°C.	41
Figura 9 – Difrátogramas das amostras NM900, N85CM900 e N50CM900 com radiação de comprimento de onda na borda de absorção do níquel.	44
Figura 10 – Difrátogramas das amostras NM900, N85CM900 e N50CM900 com radiação de comprimento de onda na borda de absorção do cobalto.	45
Figura 11 – Difrátogramas das amostras NM900, N85CM900 e N50CM900 com radiação de comprimento de onda na borda de absorção do manganês.	46
Figura 12 – Difrátogramas simulados da estrutura do tipo espinélio cúbico para radiação na borda de absorção do manganês, para as distribuições de número 9, 20, 23 e 24 da tabela 6.	48
Figura 13 – Difrátograma experimental (preto), calculado (vermelho), a diferença entre o calculado e o observado (verde) e o background (azul), para a amostra NM900.	51
Figura 14 – Difrátograma experimental (preto), calculado (vermelho), a diferença entre o calculado e o observado (verde) e o background (azul), para a amostra N85CM900.	51
Figura 15 – Difrátograma experimental (preto), calculado (vermelho), a diferença entre o calculado e o observado (verde) e o background (azul), para a amostra N75CM900.	52
Figura 16 – Difrátograma experimental (preto), calculado (vermelho), a diferença entre o calculado e o observado (verde) e o background (azul), para a amostra N50CM900.	53

Figura 17 –Difratograma experimental (preto), calculado (vermelho), a diferença entre o calculado e o observado (verde) e o background (azul), para a amostra N25CM900.	54
Figura 18 –Difratograma experimental (preto), calculado (vermelho), a diferença entre o calculado e o observado (verde) e o background (azul), para a amostra N15CM900.	54
Figura 19 –Difratograma experimental (preto), calculado (vermelho), a diferença entre o calculado e o observado (verde) e o background (azul), para a amostra CM900.	55
Figura 20 –Octaedro Regular.	58
Figura 21 –Difratograma experimental (preto), calculado (vermelho), a diferença entre o calculado e o observado (verde) e o background (azul), para a amostra NM900 analisada com radiação na borda de absorção do níquel ($1,4934\text{\AA}$).	59
Figura 22 –Difratograma experimental (preto), calculado (vermelho), a diferença entre o calculado e o observado (verde) e o background (azul), para a amostra NM900 analisada com radiação na borda de absorção do manganês ($1,9077\text{\AA}$).	60
Figura 23 –Difratograma experimental (preto), calculado (vermelho), a diferença entre o calculado e o observado (verde) e o background (azul), para a amostra N85CM900 analisada com radiação na borda de absorção do níquel ($1,4934\text{\AA}$).	61
Figura 24 –Difratograma experimental (preto), calculado (vermelho), a diferença entre o calculado e o observado (verde) e o background (azul), para a amostra N85CM900 analisada com radiação na borda de absorção do cobalto ($1,6099\text{\AA}$).	62
Figura 25 –Difratograma experimental (preto), calculado (vermelho), a diferença entre o calculado e o observado (verde) e o background (azul), para a amostra N85CM900 analisada com radiação na borda de absorção do manganês ($1,9077\text{\AA}$).	63
Figura 26 –Micrografia da amostra NM900.	65
Figura 27 –Micrografia da amostra N85CM900.	66
Figura 28 –Medida de magnetização à baixa temperatura sob campo externo de 10kOe da amostra N85CM900.	67
Figura 29 –Histerese sob campo externo de 10kOe da amostra N85CM900 para 10K.	68
Figura 30 –Histerese sob campo externo de 10kOe da amostra N85CM900 para 140K.	68
Figura 31 –Histerese sob campo externo de 10kOe da amostra N85CM900 para 300K.	69
Figura 32 –Medida de magnetização à baixa temperatura sob campo externo de 10kOe da amostra N50CM900.	70

Figura 33 –Histerese sob campo externo de 10kOe da amostra N50CM900 para 10K.	71
Figura 34 –Histerese sob campo externo de 10kOe da amostra N50CM900 para 180K.	71
Figura 35 –Histerese sob campo externo de 10kOe da amostra N50CM900 para 300K.	72
Figura 36 –Medida de magnetização à baixa temperatura sob campo externo de 10kOe da amostra CM900.	73
Figura 37 –Histerese sob campo externo de 10kOe da amostra CM900 para 300K. . .	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Partes real e imaginária do espalhamento atômico anômalo dos átomos de manganês, níquel e cobalto e fator de estrutura para algumas reflexões do espinélio cúbico, para o comprimento de onda característico do anodo de cobre, na borda de absorção do Mn, Ni e Co.	24
Tabela 2 – Nomenclatura das amostras.	31
Tabela 3 – Materiais usados no processo de síntese.	31
Tabela 4 – Estruturas para o refinamento.	34
Tabela 5 – Fluorescência de raios X das alíquotas calcinadas a 900°C	37
Tabela 6 – Possíveis ocupações dos átomos de níquel, cobalto e manganês nos sítios tetraédrico e octaédrico em uma estrutura espinélio cúbico.	47
Tabela 7 – Parâmetros de rede a, b e c (Å), volume V (Å ³), fração mássica das fases FM (%), tamanho de cristalito D (nm) e indicador estatístico “goodness of fit” (χ^2) para o refinamento dos difratogramas obtidos com tubo de cobre.	56
Tabela 8 – Parâmetros de rede, fator de ocupação e fator de convergência para o refinamento das amostras NM900 e N85CM900 analisadas com comprimento de onda na borda de absorção do níquel, cobalto e manganês.	63

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔE	variação de energia
β	largura a meia altura do pico de difração
λ	Comprimento de onda
λ_{Ni}^E	Comprimento de onda com energia na borda da absorção do níquel
λ_{Co}^E	Comprimento de onda com energia na borda da absorção do cobalto
λ_{Mn}^E	Comprimento de onda com energia na borda da absorção do manganês
δ	Variação na quantidade de oxigênio na formula molecular do espinélio
χ^2	Parâmetro de convergência do método de Rietveld
d	Distância interplanar
$Y(\text{Obs})$	Intensidade observada
$Y(\text{Calc})$	Intensidade calculada
Φ_{rsi}	Função que corrige a rugosidade superficial da amostra calculada no i-ésimo
S	Fator de escala
J_h	Fator de multiplicidade da reflexão no plano h
Lp_{hn}	Fator de Lorentz e polarização
F_h	Fator de estrutura
G_{nhi}	Valores da função de perfil no i-ésimo ponto
a_{hni}	Valores da função de assimetria no i-ésimo ponto
P_{hn}	Função que corrige a orientação preferencial
D	Tamanho de cristalito
ϵ	Microdeformação
y_{bi}	Intensidade da radiação de fundo
P_{hk}	Função para corrigir a orientação preferencial
R_{wp}	Fator R ponderado
R_{exp}	Fator R esperado
fn	Fator de espalhamento
HKL	Índices de Miller
f'	Parte real para o espalhamento anômalo
f''	Parte imaginária para o espalhamento anômalo
a_j, b_j, c_j	coeficientes para a correção do fator de espalhamento do átomo j
ν	frequência de um fóton de raios X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	15
2.1	Objetivo geral	15
2.2	Objetivos específicos	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	Espinélio	16
3.2	Método dos Precursores Poliméricos Modificado	19
3.3	Os raios X	20
3.4	Produção de raios X	20
3.5	Difração de raios X	21
3.6	Fatores que influenciam os picos de difração	22
3.6.1	<i>Fator de Estrutura</i>	23
3.6.2	<i>Orientação preferencial</i>	24
3.6.3	<i>Tamanho de cristalito</i>	25
3.6.4	<i>Fatores instrumentais</i>	25
3.7	O método de refinamento Rietveld	26
3.8	Magnetismo	29
4	MATERIAL E MÉTODOS	31
4.1	Síntese das amostras	31
4.2	Difratometria de raios X	32
4.3	Refinamento pelo Método de Rietveld	33
4.4	Análise química por fluorescência de raios X	33
4.5	Análise termogravimétrica	34
4.6	Microscopia eletrônica de varredura	34
4.7	Magnetometria de amostra vibrante	34
5	RESULTADOS e DISCUSSÕES	35
5.1	Análises Térmicas	35
5.2	Fluorescência de raios X	37
5.3	Difração de raios X com câmara de temperatura	38
5.4	Difração de raios X com radiação convencional	40
5.5	Difração de raios X com radiação Síncrotron	43
5.6	Refinamento pelo método de Rietveld	50
5.6.1	<i>Radiação de Cobre</i>	50
5.6.2	<i>Radiação na borda de absorção do níquel, cobalto e manganês</i>	58
5.7	Microscopia eletrônica de varredura(MEV)	65
5.8	Análise magnética	67

6	CONCLUSÃO	75
7	TRABALHOS FUTUROS	75
	REFERÊNCIAS	76
	ANEXO A – Fichas cristalográficas das fases identificadas na difração de raios X	80

1 INTRODUÇÃO

Os óxidos binários e ternários do tipo espinélio são materiais cerâmicos que vem se destacando, pois podem apresentar aplicações em diversas áreas, como materiais magnéticos, semicondutores, pigmentos e refratários. Isso ocorre devido à sua capacidade de acomodar uma grande quantidade diferente de cátions (XAVIER, 2006).

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, 2005).

Neste trabalho foram sintetizadas amostras de óxidos ternários com composição nominal $(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$ que apresentaram estrutura do tipo espinélio. O método empregado na síntese dos materiais foi o método dos precursores polimérico modificado, e a caracterização estrutural foi realizada por difratometria de raios X com refinamento estrutural pelo método de Rietveld. A temperatura de formação cristalina foi determinada utilizando métodos de análises termogravimétrica e termodiferencial. Além disso, para a caracterização magnética das amostras foi utilizado um magnetômetro de amostra vibrante. Sendo assim, diante dos procedimentos experimentais adotados e dos resultados obtidos foi desenvolvida esta dissertação, que, além dessa introdução geral, apresenta mais cinco capítulos organizados da seguinte maneira:

No capítulo 2 estão presentes os objetivos gerais e específicos, os quais representam as diretrizes para o plano de atividades desenvolvidas no projeto.

O capítulo 3 apresenta uma revisão bibliográfica da estrutura estudada, do processo de síntese, da caracterização estrutural por difração de raios X e do refinamento estrutural pelo método de Rietveld das estruturas cristalinas do tipo espinélio.

Os procedimentos experimentais adotados no processo de síntese das diferentes amostras, da difração de raios X e do refinamento estrutural pelo método de Rietveld, das análises termogravimétricas e termodiferenciais, medidas de fluorescência de raios X e medidas magnéticas estão descritos no Capítulo 4.

O Capítulo 5 apresenta os resultados obtidos e as discussões e descreve a caracterização estrutural, as análises térmicas, análises químicas, análises magnéticas e a caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura.

No Capítulo 6 são elencadas as conclusões obtidas a partir das discussões dos resultados experimentais.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Síntese e caracterização de sistemas óxidos ternários nanoparticulados do tipo espinélio contendo manganês, níquel e cobalto, utilizando o método dos precursores polimérico modificado.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos, são:

- Determinação da influência com diferentes concentrações de manganês, níquel e cobalto na estrutura cristalina;
- Análise dos eventos térmicos ocorridos durante a síntese das amostras, por meio de análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA);
- Identificação de fases do material por meio da difração de raios X obtidas com radiação Síncrotron e caracterização estrutural usando o método de refinamento Rietveld;
- Estudo das respostas magnéticas das fases obtidas, através de medidas magnéticas utilizando Magnetometria de Amostra Vibrante (Vibrating Sample Magnetometer - VSM).

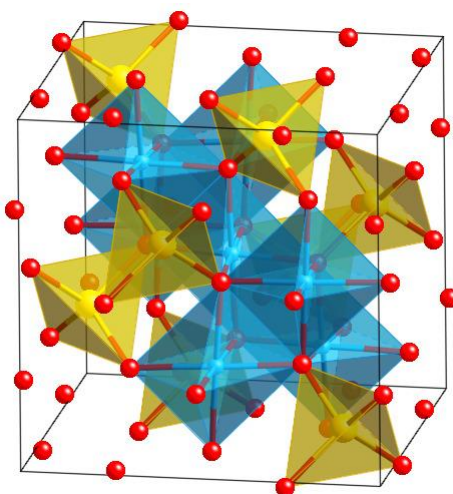
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Espinélio

Compostos com a estrutura do tipo espinélio já são estudados há algumas décadas. Em 1915, esse tipo de estrutura foi determinada na fase MgAl_2O_4 , de forma independente por Bragg e Nishikawa (BRAGG, 1915; NISHIKAWA, 1915). Após essa descoberta foi observado, que muitos outros óxidos também adotavam a mesma estrutura (XAVIER, 2006).

Os espinélios são óxidos complexos com estrutura regular de empacotamento denso, usualmente classificado como: normal, inverso ou aleatório (ou parcialmente invertido), dependendo do parâmetro de inversão. Na Figura 1 pode-se observar a cela unitária de uma estrutura do tipo espinélio, com seus sítios tetraédricos (de coordenação 4) e octaédricos (de coordenação 6).

Figura 1 – Estrutura do espinélio: As esferas em vermelho representam átomos de oxigênio, e os poliedros em amarelo e azul representam os sítios tetraédricos e octaedros, respectivamente.



Fonte: Autoria própria.

A fórmula química do espinélio pode ser escrita como $(\text{A}_{1-x}\text{B}_x)[\text{A}_x\text{B}_{2-x}]\text{O}_4$, onde os parênteses representam sítios tetraédricos, os colchetes sítios octaédricos e x representa o parâmetro de inversão. Com a estrutura cúbica, sua cela unitária contém 8 cátions A, 16 cátions B e 32 átomos de oxigênio. Sendo que essa variação na distribuição de cátions nas posições A e B podem acarretar em mudanças nas propriedades físicas (KALAI-SELVAN *et al.*, 2003).

Os espinélios podem apresentar estruturas do tipo cúbico de face centrada (CFC) ou tetragonal de corpo centrado (TCC). Nos compostos com essas estruturas, os íons óxidos ocupam posições preferenciais, enquanto que os cátions metálicos (A^{+2} e B^{+3}) se distribuem nos sítios tetraédricos e octaédricos. Aqueles compostos que adotam uma

estrutura cúbica apresentam grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (ASBRINK *et al.*, 1997), enquanto os que adotam uma simetria tetragonal o grupo espacial $I41/amd$ (ZHANG e CHEN, 2006). Sendo que essa distorção de simetria cúbica para tetragonal é atribuída ao efeito Jahn-Teller (KUKURUZYAK *et al.*, 2006).

O efeito Jahn-Teller, segundo a teoria do campo cristalino, decorre da tendência dos elétrons dos cátions metálicos e dos ânions oxigênio ocuparem posições tão afastadas quanto possíveis umas das outras dentro do sítio octaedro. A repulsão entre os elétrons do cátion metálico e dos seis ânions de oxigênio no octaedro desdobram os orbitais do átomo metálico nos níveis t_{2g} e e_g , levando a uma correspondente repulsão entre os elétrons dos orbitais do cátion metálico e do ânion oxigênio (LEE, 2003).

Quando os elétrons do cátion metálico estão dispostos simetricamente, a repulsão sentida por todos os seis ligantes será a mesma, e a estrutura continuará sendo um octaedro perfeitamente regular. Entretanto, quando os elétrons d do cátion metálico estão dispostos assimetricamente, estes repelem com diferentes intensidades os elétrons dos ânions oxigênio, ocasionando uma distorção nos octaedros (LEE, 2003).

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

A distorção da simetria cúbica pode ser detectada por íons com coordenação octaédrica e configuração eletrônica d_4 , d_7 e d_9 . Portanto, uma possível distorção tetragonal pode ser usada para identificação destes íons (ASBRINK *et al.*, 1997).

Como materiais magnéticos, os espinelos podem ser utilizados em algumas técnicas médicas, mais notavelmente, na separação para purificação e ensaios imunológicos, no processamento de imagens de ressonância magnética e hipertermia (KIM *et al.*, 2005).

A hipertermia é um procedimento terapêutico, que é usado para criar um aumento de temperatura em uma região do corpo afetada pelo câncer, em torno de 42 a 46°C. O desafio deste método está em restringir o local de aquecimento do tumor, sem prejudicar os tecidos saudáveis ao seu redor. Isto pode ser parcialmente realizado pelo fenômeno físico de perda de calor de histerese, em materiais ferromagnéticos alocados

dentro do tecido canceroso, aquecidos utilizando-se baixa-freqüência de campo eletromagnético alternado. A temperatura adequada para hipertermia pode ser alcançada por diversos métodos, utilizando-se radio freqüência, microondas, ultra-som ou infravermelho (KIKUKAWA *et al.*, 2004).

Como semicondutor podem ser utilizados em termistores termicamente sensíveis, cujas características físicas levam à mudança na resistência elétrica com a variação da temperatura, devido principalmente à concentração de portadores de carga (FAGAN e AMARAKOON, 1993).

Lisboa-Filho em 2005 (LISBOA-FILHO *et al.*, 2005) descrevem um estudo realizado para $\text{NiMn}_2\text{O}_{4\pm\delta}$, referente a suas propriedades magnéticas em função das valências de seus íons metálicos e, conseqüentemente, suas estequiometrias de oxigênio. Neste trabalho os autores relataram uma variação na estrutura magnética. Eles também demonstraram, através desses estudos, que Mn^{2+} e Mn^{3+} eram os responsáveis pela interação antiferromagnética a baixas temperaturas, enquanto a temperaturas próximas da transição magnética, os estados de oxidação Mn^{3+} e Mn^{4+} eram os mais relevantes.

Estudo semelhante, mas para CoMn_2O_4 , também foi realizado por Zhang (ZHANG e CHEN, 2006), onde demonstraram a importância dos diferentes estados de oxidação apresentados pelos elementos Co e Mn nas respostas magnéticas do material. Os autores demonstraram por meio de medidas de XPS a existência desses elementos nos estados de oxidação Co^{2+} , Co^{3+} , Co^{4+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} e Mn^{4+} , sendo que o aumento dos íons Co^{3+} , Co^{4+} , Mn^{2+} e Mn^{4+} eles indicaram como sendo devido à diminuição do tamanho de partículas das manganitas de CoMn_2O_4 sintetizadas e relacionaram o tamanho de partícula com as respostas magnéticas apresentadas pelo material. Eles verificaram que a temperatura de bloqueio diminuía com o aumento do tamanho de partícula.

Em estudo apresentado por Kanade e Puri em 2006 (KANADE e PURI, 2006), foi demonstrada uma dependência de certas propriedades em relação à composição do material. Nestes estudos os autores sintetizaram materiais com composição $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, com $x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ e $1,0$, e relatam que um termistor com composição $\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{Mn}_2\text{O}_4$ apresentou alta constante termistora e baixa resistividade.

Ferreira e colaboradores em 2014 (FERREIRA *et al.*, 2014), estudaram um óxido com Ni e Mn com estrutura do tipo espinélio parcialmente invertido $(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)[\text{Ni}_x\text{Mn}_{2-x}]\text{O}_4$ com grau de inversão (x) = 0,8, produzido pelo método dos precursores poliméricos modificado. Na temperatura ambiente a fase se cristalizou com o grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ com parâmetro de rede igual a 8,392 Å. Combinando medidas magnéticas com medidas de difração de nêutrons, demonstram que a estrutura sintetizada apresenta comportamento ferrimagnético com interação entre os reticulados ferromagnéticos e antiferromagnéticos que coexistem devido à presença dos cátions em ambos os sítios tetraédricos e octaédricos.

3.2 Método dos Precursores Poliméricos Modificado

Os métodos de síntese para óxidos cerâmicos podem ser divididos em dois grandes grupos. Os métodos físicos, nos quais se destacam as técnicas de reação em estado sólido, metalurgia em pó, processo de fluxo alcalino, síntese por combustão no estado sólido e síntese por plasma. E os métodos químicos, compreendendo as técnicas de secagem de solução, de co-precipitação, processos sol-gel, *spray-drying*, *freeze-drying*, processo aerosol, técnica por combustão de solução e técnica pirofórica (PATHAK e MISHRA, 2005); (MOTTA, 2009).

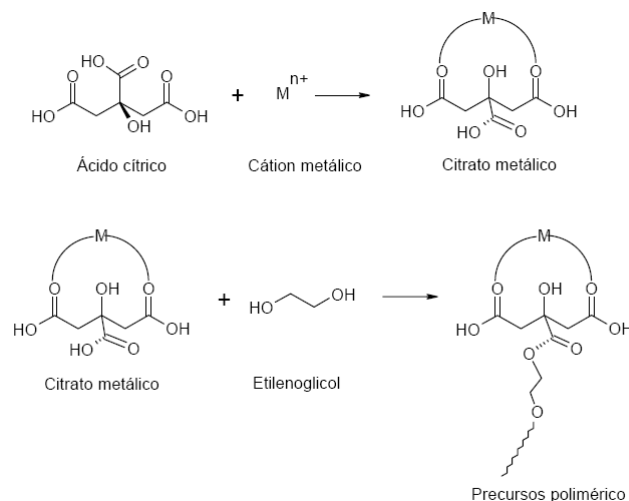
As rotas físicas são conhecidas por propiciar amostras menos homogêneas, com fases secundárias indesejáveis, grãos relativamente grandes e consequentemente pouco reativos. Além disso, mesmo em altas temperaturas, a baixa difusão atômica pode tornar difícil a homogeneização da estequiometria no interior dos grãos.

Em contrapartida, os métodos químicos de preparação de óxidos metálicos permitem produzir amostras de excelente homogeneidade, bastante superiores às amostras preparadas por rotas físicas (LIVAGE, HENRY, e SANCHEZ, 1988); (MOTTA, 2009); (YANG *et al.*, 1989).

A metodologia utilizada neste trabalho está classificada nas chamadas rotas sol-gel, que consiste no preparo de uma solução precursora (sol), e na transformação deste em um gel. Um sol é o conjunto formado por partículas sólidas dispersas em um líquido em movimento *Browniano*. Um gel, por sua vez, pode ser definido como um sólido semi-rígido que tem um líquido como componente em sua estrutura (FERREIRA, 2010); (ATKINS, 1994).

O processo utilizado é denominado de Método de Pechini ou Método dos Precursores Polimérico Modificado. Este se baseia na habilidade de certos ácidos polihidro-carboxílicos, como ácido cítrico, ácido acético ou ácido maleico, em formar quelatos com íons metálicos. Posteriormente é adicionado a este quelatos um poliálcool, como o etilenoglicol, que sob aquecimento e agitação, leva ao processo de esterificação, resultando na formação de uma resina polimérica após a remoção do excesso de solvente (figura 2). O aquecimento do polímero causa uma expansão da resina formando o carvão (ou *puff*, termo usado em inglês). O carvão ou resina expandida, constitui-se de um material semi-carbonizado macroscópico e frágil semelhante a uma espuma. Posteriormente, o material passa por uma calcinação para eliminação da parte orgânica residual e obtenção da fase desejada. Uma vantagem desse método é que, o polímero formado apresenta grande dispersão dos íons metálicos, possibilitando a formação de materiais mais homogêneos (COSTA *et al.*, 2007).

Figura 2 – Representação esquemática do método dos precursores poliméricos modificado.



Fonte: Autoria própria.

3.3 Os raios X

Segundo Als-Nielsen McMorrow (2011), os raios-X foram descobertos por Wilhelm Conrad Röntgen em 1895. Desde sua descoberta, os raios X se estabeleceram como uma ferramenta imprescindível para a medicina e na investigação da estrutura da matéria (ALS-NIELSEN e McMORROW, 2011).

A natureza ondulatória dos raios X foi estabelecida em 1912 por Max von Laue, Walter Friedrich e Paul Knipping, que demonstraram que os raios X podiam ser difratados por um cristal de sulfato de cobre penta-hidratado, que agia como uma grade de difração tridimensional. Os raios X, ou raios Röntgen, são radiações eletromagnéticas com comprimentos de onda de aproximadamente 0,05 a 100 Å (VAN GRIEKEN e MARKOWICZ, 2002).

3.4 Produção de raios X

Os raios X podem ser produzidos acelerando-se átomos de um cátodo em direção a um ânodo. Os fenômenos resultantes da desaceleração dos elétrons são muito complexas, e os raios X resultam de dois tipos gerais de interação dos elétrons com os átomos do material alvo. Um elétron de alta velocidade pode colidir e deslocar um elétron fortemente ligada no interior do átomo perto do núcleo, assim ionizando o átomo. Quando uma determinada camada interior de um átomo foi ionizado desta maneira, os elétrons de uma camada exterior podem saltar para o lugar vago, com a emissão resultante de uma radiação característica de raios X do átomo alvo (KLUG e ALEXANDER, 1974).

Um elétron de alta velocidade pode ser desacelerado por outro processo. Em vez de colidir com um elétron no interior de um átomo do material alvo, ele pode sim-

plesmente ser desacelerado passando através do campo eléctrico forte perto do núcleo de um átomo. Este é também um processo quântico, a variação na energia ΔE do elétron aparece como um fóton de raios X de frequência ν como dada pela equação de Einstein (KLUG e ALEXANDER, 1974).

$$h\nu = \Delta E, \quad (1)$$

Onde $h = 6,62607 \times 10^{-34} \text{ m}^2\text{kg/s}$ é a constante de Planck.

A produção de raios X pode ser originada em tubos de raios X. Nos difratômetros convencionais são normalmente utilizados ânodos de Fe, Cr, Cu ou Co. Quando os raios provenientes do alvo são analisados, encontramos uma mistura de diferentes comprimentos de onda, sendo que a variação de intensidade com o comprimento de onda depende da voltagem do tubo (CULLITY, 1956).

A maior parte da energia cinética que atinge o alvo é convertida em calor, menos que 1% é transformada em raios X (CULLITY, 1956).

Quando a tensão sobre um tubo de raios X supera um certo valor crítico, característica do metal alvo, intensidades acentuadas aparecem em determinados comprimentos de onda no espectro de raios X, sobrepostos ao espectro contínuo. Estas intensidades caem em várias séries, referidos como K, L, M, etc., na ordem de aumento de comprimentos de onda, todas as linhas juntas formam o espectro característico do metal utilizado como o alvo (CULLITY, 1956).

Normalmente, somente as linhas K são úteis na difração de raios X, as linhas com comprimentos de onda mais longo são facilmente absorvidos. Existem várias linhas no conjunto de K, mas apenas as três mais fortes são observados em trabalhos de difração normal. estes são os $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ e $K\beta_1$.

3.5 Difração de raios X

Por muitos anos, mineralogistas e cristalógrafos haviam acumulado conhecimento sobre cristais, principalmente através da medição de seus ângulos interfaciais, análises químicas, e pela determinação de propriedades físicas. Apesar do pouco conhecimento sobre a estrutura interna dos cristais, haviam algumas suposições de que os cristais poderiam ser formados por uma repetição periódica com cerca de 1 ou 2 Å de distancia.

Segundo Cullity (1956) (CULLITY, 1956), em 1912 o físico alemão von Laue propôs que, se os cristais eram compostos de átomos regularmente espaçados, e se os raios X são ondas eletromagnéticas de comprimento de onda com valor próximo à distância interatômica dos átomos, então esses poderiam atuar como centros espalhamento de raios X possibilitando a difração dos raios X por meio dos cristais. A comprovação dessas hipóteses foi possível através do experimento realizado com um cristal de sulfato de cobre

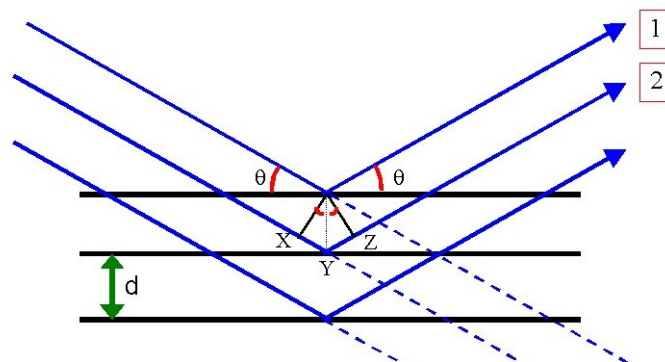
colocado no caminho de um feixe paralelo de raios X. Esta foi uma das experiências que comprovaram, a natureza ondulatória dos raios X e a periodicidade do arranjo dos átomos dentro de um cristal.

Um campo elétrico oscilante associado ao feixe de raios X que incide sobre um elétron, obriga este elétron a oscilar em torno da sua posição de equilíbrio. Sabemos que toda partícula carregada acelerada emite radiação. Assim o elétron, submetido a um campo elétrico oscilante, emite uma onda eletromagnética, que possui o mesmo comprimento de onda da radiação incidente (CULLITY, 1956).

Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicos e que os fenômenos de difração dos raios X podem ser observados em vários ângulos.

Na Figura 3 está presente de forma ilustrativa, o processo de difração de raios X por três planos paralelos de átomos. As condições para que ocorra interferência construtiva vai depender da diferença de fase dos feixes de raios X espalhados, e do comprimento de onda da radiação incidente.

Figura 3 – Reflexão de Bragg.



Fonte: Adaptado de CULLITY (1956).

Esta condição é expressa pela lei de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$), Onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, n a um numero inteiro (ordem de difração), d a distancia interplanar para o conjunto de planos hkl da estrutura cristalina e θ ao ângulo de incidência dos raios X.

3.6 Fatores que influenciam os picos de difração

De acordo com Rohrer (ROHRER, 2004), o fator de estrutura é o que exerce a influência mais importante na intensidade do feixe difratado, contudo, há outros fatores que devem ser considerados. Se quisermos realizar uma comparação detalhada das intensidade, devemos considerar também o fator de espalhamento, a orientação preferencial, fator de absorção, extinções, fator de Lorentz-Polarização, entre outros.

Abaixo, são apresentados apenas alguns fatores, que são pertinentes para a discussão dos resultados do trabalho.

3.6.1 Fator de Estrutura

Cada átomo é um ponto de espalhamento dentro da célula unitária, e a forma como estes estão arranados influencia na intensidade do feixe difratado. A amplitude do pico de difração é, portanto, expressa como uma função das coordenadas atômicas dos átomos da base, conhecido como o fator de estrutura (F_{hkl}) (ROHRER, 2004).

Observa-se na equação 2, que a magnitude do fator de estrutura depende da disposição relativa dos N átomos na célula unitária, e de seus respectivos fatores de espalhamento.

$$F_{hkl} = \sum_n^N f_n \exp[2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)], \quad (2)$$

onde:

$$f_n = f_0 \exp[-B_n(\sin\theta/\lambda)^2], \quad (3)$$

onde f_n é fator de espalhamento, B_n é o deslocamento do enésimo átomo, f_0 é o fator de espalhamento para o átomo em repouso, hkl são os índices de Miller para um plano no espaço recíproco e x_n , y_n e z_n é a posição do átomo n no espaço real.

O fator de espalhamento atômico f_0 varia com $\sin(\theta)/\lambda$ e é calculado pela equação 4

$$f_0 = \left(\sum_j a_j \exp(b_j S^2) + c_j \right) + f' + if'', \quad (4)$$

onde a_j , b_j , e c_j são os coeficientes para a correção do fator de espalhamento do átomo “j”, e f' e f'' são as partes real e imaginária para o espalhamento anômalo, e $S = \sin(\theta)/\lambda$. Os coeficientes para a dispersão anômala dependem da energia da radiação, e particularmente causam uma grande diferença quando a radiação está na região da borda de absorção de um dado elemento químico (PAIVA-SANTOS, 2009).

Átomos com número atômicos próximos são idênticos para alguns comprimentos de onda dos raios X. O espalhamento decai com o ângulo, por isso são observadas baixas intensidades nos difratogramas em altos ângulos. Além disso, é importante considerar que átomos vizinhos na tabela periódica podem apresentar fatores de espalhamento

com valores muito próximos para uma dada radiação. Desse modo, torna-se importante a utilização de radiação ressonante (PAIVA-SANTOS, 2009).

No caso estudado, os átomos níquel, cobalto e manganês apresentam seu número atômico próximos entre si, e portanto, o espalhamento deles é praticamente o mesmo para o comprimento de onda da radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha_1 = 1,5405 \text{ \AA}$), disponível na grande maioria dos difratômetros de pó, impossibilitando a determinação da ocupação dos sítios na estrutura espinélio. Por essa razão, para a determinação da ocupação dos sítios, foram usadas radiações com comprimento de onda que apresentassem contraste entre os espalhamentos para os três elementos. É possível atingir esses comprimentos de onda com a radiação Síncrotron na borda de absorção do níquel ($\lambda_{E_{Ni}} = 1,4934 \text{ \AA}$), cobalto ($\lambda_{E_{Co}} = 1,6099 \text{ \AA}$) e manganês ($\lambda_{E_{Mn}} = 1,9077 \text{ \AA}$) como podemos ver na tabela 1.

Tabela 1 – Partes real e imaginária do espalhamento atômico anômalo dos átomos de manganês, níquel e cobalto e fator de estrutura para algumas reflexões do espinélio cúbico, para o comprimento de onda característico do anodo de cobre, na borda de absorção do Mn, Ni e Co.

Átomos	$\lambda_{E_{Mn}}$		$\lambda_{E_{Ni}}$		$\lambda_{E_{Co}}$		$\text{CuK}\alpha_1$	
	$\mathbf{f}'$	$\mathbf{f}''$	$\mathbf{f}'$	$\mathbf{f}''$	$\mathbf{f}'$	$\mathbf{f}''$	$\mathbf{f}'$	$\mathbf{f}''$
Mn	-4,834	0,467	-0,377	2,667	-0,806	3,011	-0,53	2,805
Ni	-1,334	0,747	-5,263	0,481	-2,264	0,551	-3,004	0,509
Co	-1,640	0,643	-1,751	3,441	-6,696	0,474	-2,365	3,614
O	0,070	0,050	0,047	0,030	0,053	0,035	0,049	0,032
Reflexões	$ F_{\lambda_{E_{Mn}}} $		$ F_{\lambda_{E_{Ni}}} $		$ F_{\lambda_{E_{Co}}} $		$ F_{\text{CuK}\alpha_1} $	
111	64,87		65,40		68,53		67,91	
220	148,08		150,16		160,62		158,56	
311	226,54		230,17		247,83		244,35	
222	183,75		188,67		209,22		205,15	
400	193,60		195,22		205,46		203,42	
422	104,04		106,17		116,05		114,09	
511	190,44		193,85		210,58		207,26	
440	324,95		330,75		359,66		353,91	

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.6.2 Orientação preferencial

Um efeito que produz modificações consideráveis em intensidades difratadas são as orientações distribuídas, de forma não aleatória em um agregado policristalino (PARDO e RICOTE, 2011).

Conforme Rohrer (ROHRER, 2004), cada pico em um difratograma é causado pela difração de toda uma família de planos, e sua intensidade é uma função do ângulo entre o feixe difratado e a superfície da amostra. A superfície, devido ao método de preparo da amostra no porta-amostra, pode apresentar cristais preferencialmente orientados em certas direções. Mencionado por Borie (1981), o efeito dessa orientação é a modificação

da intensidade espalhada.

3.6.3 *Tamanho de cristalito*

A análise de difração de raios X exige certos cuidados importantes na preparação das amostras. Problemas encontrados para partículas grossas incluem extinção, baixa estatística de partículas e absorção. O tamanho de partículas também influencia o grau de orientação preferencial.

Por outro lado, materiais submetidos à moagem excessiva podem causar alargamento das reflexões (efeitos de moagem anisotrópica), e produção de pequenas quantidades de material amorfo na superfície (GOBBO, 2009).

Em 1918, Scherrer notou que a largura da linha de difração variava com o inverso dos tamanhos dos cristalitos da amostra. Esta observação deu origem à famosa equação de Scherrer. Alguns anos depois em 1949 Bragg reescreveu a equação Scherrer (SCHERRER, 1918) de forma mais simplificada, baseada nos princípios da óptica de difração, (Equação 5).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (5)$$

onde D é o tamanho de cristalito, k uma constante que depende da forma dos cristais e da reflexão, λ o comprimento de onda dos raios X, β a largura a meia altura dos picos de difração e θ o ângulo de Bragg.

A equação de Scherrer, apesar de ser bastante aplicada em pesquisas, considera que a largura dos picos de difração está associado somente ao tamanho do cristalito, sem levar em consideração o efeito da microdeformação, levando a erros no valor do tamanho (GONÇALVES, 2011).

3.6.4 *Fatores instrumentais*

O zero do goniômetro, valor determinado durante a calibração do equipamento de difração, deve apresentar valor abaixo de $0,02^\circ$, visando reduzir os efeitos de deslocamento de picos (GOBBO, 2009).

O deslocamento da amostra devido à fuga do ponto focal da óptica do difratômetro pode ocorrer também, devido à dificuldade da prensagem do pó na altura dos suportes compatíveis com o arranjo geométrico do equipamento (geometria de Bragg-Brentano), provocando um deslocamento na posição dos picos e um alargamento assimétrico dos perfis (JENKINS e SNYDER, 1996).

As características geométricas e espectrais do instrumento utilizado também são importantes, tubos de raios X emitem uma banda considerável de energias e radiação

não paralela. Para corrigir estas imperfeições várias técnicas experimentais existem, por exemplo, o uso do próprio fenômeno de difração para selecionar um comprimento de onda. Monocromadores constituídos de dois ou mesmo três cristais de silício ou germânio unidos a espelhos parabólicos, que tornam o feixe paralelo, fornecem bons resultados na produção de feixes incidentes altamente paralelos e monocromáticos.

A linha D10B-XPD, instalada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron em 2004 está voltada para as análises de difração em policristais. Como característica básica, a linha trabalha com energias críticas de fótons da ordem de $2,08 \text{ keV}$, operando na região espectral de raios X duros de energia da ordem de 5 a 14 keV (FERREIRA *et al.*, 2014).

A alta resolução angular da linha D10B-XPD, permite a melhor visualização das linhas de Bragg, uma vez que a sobreposição de picos vizinhos é minimizada, reduzindo a perda de informações estruturais. Também o alto fluxo de fótons que permite medidas em intervalos de tempos menores, comparados aos difratômetros convencionais que utilizam tubos de raios X. A linha D10B-XPD pode ser utilizada também para o estudo de materiais com baixo grau de cristalinidade. Além disso, uma vez que é possível escolher a energia do feixe utilizado, e conseqüentemente seu comprimento de onda, radiações na borda de absorção dos elementos podem ser utilizadas, permitindo um contraste nos fatores de espalhamento dos átomos.

3.7 O método de refinamento Rietveld

O físico holandês Hugo M. Rietveld desenvolveu seu método de refinamento, inicialmente, usado estruturas cristalinas a partir de dados de difração de nêutrons (RIETVELD, 1969). O Método de Rietveld consiste em um ajuste do padrão de difração calculado a partir de informações cristalográficas, com seu padrão de difração medido experimentalmente.

Esse ajuste de parâmetros (refinamento) é realizado para que os dados calculados se aproximem o mais possível dos dados experimentais. Sendo, portanto, os dados calculados, uma representação mais fiel possível das propriedades cristalográficas e físicas da amostra analisada. O processo de refinamento leva em consideração sobreposição de picos de difração das possíveis fases presentes, bem como as contribuições da radiação de fundo (*background*). Durante o refinamento, parâmetros globais e específico de cada fase refinada e, por vezes, parâmetros instrumentais que afetam as larguras dos picos, podem ser considerados, calculados e compensados.

Segundo Paiva-Santos (2009) (PAIVA-SANTOS, 2009), a equação da intensidade calculada atualmente usada no método de Rietveld, considerando todas as reflexões que contribuem para a intensidade do ponto i , e a superposição provocada por todas as fases cristalinas presentes na amostra, é:

$$y_{ci} = \Phi_{rsi} \sum_k S_k \sum_{hk} j_h L_{ph} |F_{hk}|^2 G_{hki} a_{hki} P_{hk} + y_{bi}, \quad (6)$$

onde Φ_{rsi} é a correção da rugosidade superficial calculado no i -ésimo ponto i , S é o fator de escala, J_h é a multiplicidade da reflexão h , L_{ph} é o fator de Lorentz e de polarização, F_h é o fator de estrutura, G_{hi} e a_{hi} são respectivamente os valores da função de perfil e da função assimetria, P_h é a função para corrigir a orientação preferencial, e y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo. O sinal $\sum_k$ indica que a intensidade calculada (y_{ci}) corresponde à soma de todas as reflexões (hkl) que contribuem para a intensidade de difração em uma mesma posição do difratograma.

O que o método de Rietveld faz é uma variação de parâmetros, de forma a fazer com que a soma do quadrado da diferença entre a intensidade observada (y_{oi}) e a calculada (y_{ci}), ($\epsilon_i = y_{oi} - y_{ci}$) seja um valor mínimo. Ou seja, os parâmetros serão refinados através do método de mínimos quadrados, onde a quantidade a ser minimizada é dada pela equação M abaixo, chamada função minimização (PAIVA-SANTOS, 2009).

$$M = \sum_j w_j (y_{oi} - y_{ci})^2 = \sum_j w_j (\epsilon_j)^2, \quad (7)$$

Como a equação da intensidade calculada não é linear, o cálculo é repetido até que as correções para todos os parâmetros refinados sejam menores que uma determinada fração do respectivo desvio padrão (SCHELLER, 2010). A verificação da convergência do refinamento se dá por indicadores estatísticos, os mais comuns são:

Fator R ponderado, R_{wp} :

$$R_{wp} = 100 * \left(\frac{\sum_j w_j (y_{oj} - y_{ci})^2}{\sum_j w_j y_{oj}^2} \right)^{1/2}. \quad (8)$$

Esse fator indica a convergência conforme o refinamento é realizado, e possui como denominador a função minimizada.

Fator R_{exp} :

$$R_{exp} = 100 * \left(\frac{n - p}{\sum_j w_j y_{oi}^2} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (9)$$

onde n é o numero de pontos do difratograma e p o número de variáveis. Este fator é o valor mínimo para o R_{wp} que pode ser esperado estatisticamente (SCHELLER, 2010).

Segundo Scheller (2010) (SCHELLER, 2010), a razão entre o R_{wp} e o R_{exp} é chamado de “goodness of fit”. Este deve atingir um valor próximo de 1 ao final do refinamento, significando que nada mais pode ser melhorado, pois o R_{wp} já atingiu seu valor limite. No GSAS esse parâmetro é chamado de χ^2 .

Fator RF^2 :

$$RF^2 = \frac{\sum |F_{obs}^2 - SF_{calc}^2|}{\sum |F_{obs}^2|}, \quad (10)$$

onde S é o fator de escala. Esse fator é semelhante ao fator R_{wp} , tendo como o denominador a função minimizada para o fator de estrutura.

3.8 Magnetismo

Todos os materiais apresentam algum comportamento magnético, evidenciado muitas vezes pela presença de um campo magnético externo. Essa característica magnética dos materiais, é devida aos momentos magnéticos dos átomos que formam os materiais. O comportamento magnético dos materiais em relação à aplicação de um campo magnético é caracterizado pela susceptibilidade magnética, que indica o comportamento e a orientação dos momentos magnéticos em regiões chamadas de domínios magnéticos, sob a influência de um campo magnético (KITTEL, 1978).

As propriedades magnéticas dos materiais são resultados da interação ou não dos seus momentos magnéticos com um campo magnético externo aplicado. De acordo com essa interação o material pode ser classificado como:

- **Diamagnético:** Os materiais diamagnéticos são aqueles que apresentam o valor da susceptibilidade magnética negativa, não interagindo com o campo magnético externo (ASKELAND e PHULÉ, 2003).
- **Paramagnético:** Os materiais paramagnéticos são aqueles que apresentam o valor da susceptibilidade magnética positiva, mas com baixo valor de acoplamento entre os momentos magnéticos. Na ausência de um campo magnético externo estes momentos magnéticos estão orientados aleatoriamente. Sujeitos à aplicação de um campo magnético externo, os momentos magnéticos tendem a se alinhar na direção do campo magnético, mas com o aumento da temperatura, o efeito da desordem térmica tende a desorientar estes momentos magnéticos, levando o valor da susceptibilidade magnética à zero (KITTEL, 1978).
- **Ferromagnético:** Os materiais ferromagnéticos são aqueles que possuem um forte ordenamento dos momentos magnéticos dos átomos, na mesma direção e mesmo sentido, mesmo na ausência de um campo magnético externo (KITTEL, 1978).
- **Antiferromagnético:** Os materiais antiferromagnéticos são aqueles nos quais os momentos magnéticos paralelos e antiparalelos se anulam na ausência de um campo magnético, exibindo susceptibilidade nula. Com o aumento da temperatura, os momentos magnéticos tendem a se desalinhar ao campo magnético externo aplicado, diminuindo o valor da susceptibilidade magnética. Este máximo ocorre na chamada temperatura de Néel (TN), a partir da qual os momentos tendem a um comportamento paramagnético (KITTEL, 1978).
- **Ferrimagnético:** Os materiais ferrimagnéticos são aqueles nos quais os momentos magnéticos paralelos e antiparalelos não se anulam completamente, exibindo algum valor inicial de susceptibilidade magnética, mesmo na ausência de um campo magnético externo aplicado.

Materiais com estrutura espinélio (SICKAFUS, WILLS, e GRIMES, 1999); (GAMA *et al.*, 2003) são de especial interesse na física e química de materiais pela grande

possibilidade de ocupação dos diferentes sítios cristalográficos e consequente relação entre a estrutura cristalográfica e magnética (LISBOA-FILHO *et al.*, 2005); (PEÑA *et al.*, 2007).

Em um estudo realizado por Shen e colaboradores em 2002, observou-se uma transição magnética para NiMn_2O_4 à 120 K. Também notou-se que a magnetização indicava a característica de um material com uma mistura ferro-ferrimagnético com, pelo menos, três subredes magnéticas possivelmente proveniente da presença de Ni^{+2} , Mn^{+2} e Mn^{+3} (SHEN *et al.*, 2002).

Outro estudo realizado por Borges e colaboradores em 2006, com a estrutura do tipo espinélio cúbico, onde foram feitas medições de magnetização em função da temperatura em amostras MnCo_2O_4 . Os pesquisadores notaram um comportamento anormal da histerese magnética em uma amostra calcinada a 900°C. Este comportamento anormal da histerese magnética foi associada a movimentos irreversíveis da parede de domínio (BORGES *et al.*, 2006).

O equipamento utilizado neste trabalho para verificar as propriedades magnéticas dos óxidos produzidos, foi o magnetômetro de amostra vibrante (*vibrating sample magnetometer* - VSM). O funcionamento de um VSM basicamente começa com o gerador de sinais o qual gera um sinal senoidal com frequência conhecida e é conectada ao alto-falante com o objetivo de fazer a amostra oscilar no interior do campo magnético criado pelo eletroímã. O eletroímã será alimentado por amplificador de potencia. A voltagem através do resistor de potencia é diretamente proporcional a corrente que flui pelas espiras do eletroímã para uma temperatura constante. Um computador acoplado tanto a um amplificador quanto ao eletroímã apresentará dentre outras, a saída do detector em função do campo magnético aplicado, ou seja, os parâmetros que caracterizam a magnetização nas amostras, tais como o momento dipolar magnético, a susceptibilidade magnética, a magnetização, etc.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Síntese das amostras

As amostras foram sintetizadas visando obter óxidos de estrutura espinélio normal, com formula molecular $(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$ para $x=1; 0,85; 0,75; 0,5; 0,25; 0,15$ e 0. O cálculo estequiométrico das amostras sugere que o níquel e o cobalto ocuparão o sitio tetraédrico, enquanto que o manganês o sitio octaédrico. A tabela 2 apresenta a nomenclatura das amostras, calcinadas a 900°C , conforme as porcentagens dos cations metálicos de níquel e cobalto

Tabela 2 – Nomenclatura das amostras.

% Níquel	% Cobalto	Amostra
100	0	NM900
85	15	N85CM900
75	25	N75CM900
50	50	N50CM900
25	75	N25CM900
15	85	N15CM900
0	100	CM900

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para a realização dos experimentos foram utilizados os materiais descritos na tabela 3:

Tabela 3 – Materiais usados no processo de síntese.

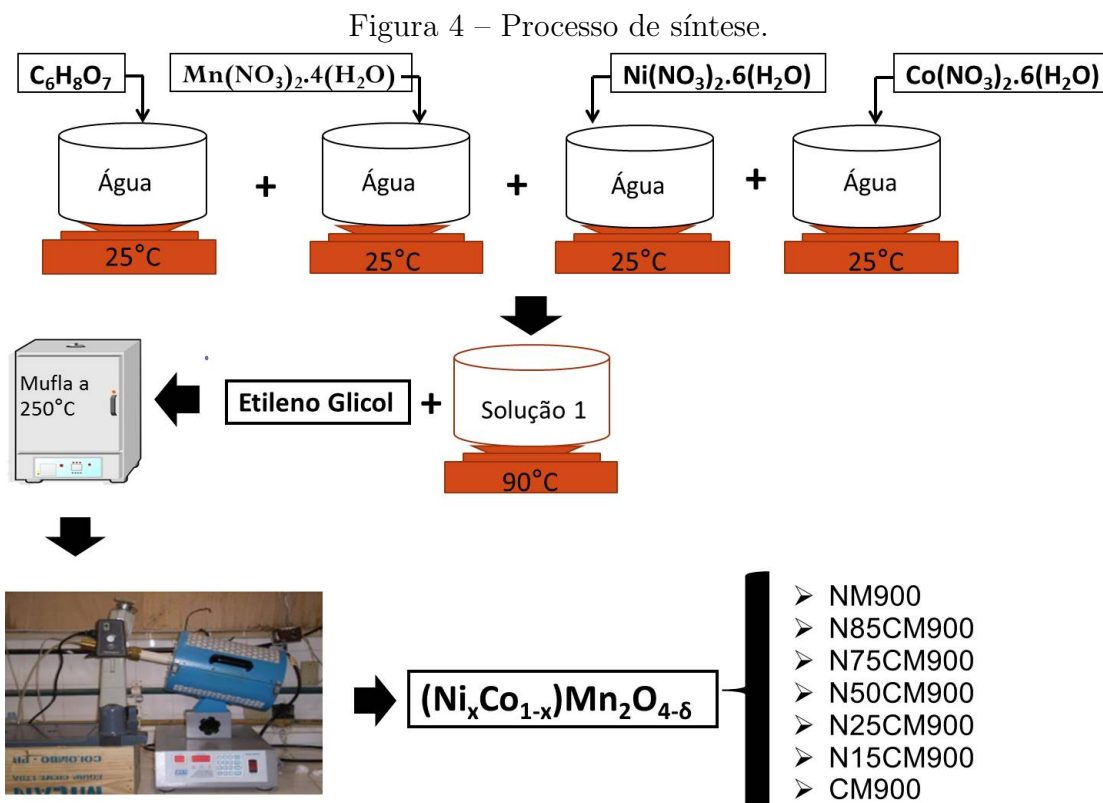
Material	Fórmula molecular	Pureza %	Fornecedor
Nitrato de manganês tetrahidratado	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$	≥ 97	Sigma-Aldrich
Nitrato de níquel hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$	≥ 97	Sigma-Aldrich
Nitrato de cobalto hexahidratado	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$	≥ 98	Sigma-Aldrich
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	99,5	Vetec
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	99,5	Vetec
Água destilada	H_2O	-	-

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para síntese foram utilizados: nitrato de manganês tetrahidratado ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$), nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$), nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$), ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) e água destilada.

Inicialmente foram dissolvidos separadamente os sais metálicos e o ácido cítrico em água destilada, em temperatura ambiente e constante agitação. Em seguida, os sais metálicos foram adicionados ao ácido cítrico, e a solução mantida em constante agitação em 90°C durante 48 horas. Após a homogeneização da solução, foi adicionado etilenoglicol. Finalmente, após a polimerização, a solução foi mantida em um forno mufla a 250°C por

1 hora. Alíquotas das amostras foram calcinadas a 900°C por 3 horas com fluxo constante de ar (50 mL/s), utilizando-se um tubo de alumina e rotação constante de 20 RPM. A figura 4 ilustra esquematicamente, o processo de síntese dos óxidos ternários contendo manganês, níquel e cobalto.



Fonte: Autoria própria.

Nas análises iniciais, foram usadas alíquotas da pré-calcinação para análises térmicas e microestruturais. E continuando com as caracterizações, as amostras calcinadas a 900°C foram analisadas por difração de raios X e por magnetometria de amostra vibrante.

4.2 Difratometria de raios X

Todas as amostras foram analisadas pela difração de raios X, sendo o preenchimento e a prensagem do pó no porta-amostra realizado pelo método *front-loading*. Segundo (KÖNIG, PÖLLMANN, e ANGÉLICA, 2002) o método *front-loading* reduz o efeito de orientação preferencial das partículas.

A obtenção dos difratogramas das amostras calcinadas a 900°C, foi realizado por meio do método do pó, em um difratômetro para amostras policristalinas da marca Panalytical, modelo X'Pert Pro (MPD), presente no laboratório de Raios-X (LRX) da Universidade Federal do Ceará (UFC). A radiação usada neste equipamento foi proveniente de um tubo de raios X com alvo metálico de cobre (Cu), com configuração para tensão

e corrente de 40kV e 45 mA, respectivamente. Os dados foram coletados utilizando-se um detector com tecnologia de estado sólido, modelo Pixcel (segunda geração Panalytical de detector). Além disso, os dados foram coletados no intervalo angular de 10 a 100°, passo de 0,013° e tempo de 200 s por passo.

Ao equipamento foi acoplado uma câmara de temperatura, que permite fazer o ensaio de difração de raios X sob aquecimento. Para a amostra N85CM250, especificamente no ângulo em que somente a família de planos {311} possa ser analisada, foram feitas rampas de temperatura, sendo que ao final de cada rampa, nas temperaturas de 25 (ambiente), 300, 320, 360, 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000°C, foi realizada uma análise de difração.

Também foram realizadas medidas na linha 10DB-XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), com energias nas bordas de absorção do níquel (8,3079 keV), do cobalto (7,7067 keV) e do manganês (6,5036 keV). Na análise foram utilizados como monocromador um cristal de germânio, passo de 0,02° e tempo de contagem dependente do número de fótons. Além mais, foi utilizado um padrão instrumental de silício (NIST), para o refinamento de cada comprimento de onda utilizado.

A identificação das fases foi feita através da comparação do difratograma obtido pela difração de raios X, em cada amostra, com as fichas dos dados de minerais PDF (Powder Diffraction Data) do ICDD (International Centre for Diffraction Data), utilizando o programa X'PERT HighScore da Panalytical.

4.3 Refinamento pelo Método de Rietveld

Para o refinamento dos dados coletados no LNLS foi utilizado o programa GSAS (LARSON e VON DREELE, 2004) e a interface gráfica EXPGUI (TOBY, 2001).

Os parâmetros globais aplicados ao refinamento foram: polinômio de Shifted Chebyshev de quinta ordem e o zero do goniômetro. Para os parâmetros específicos foram refinados: fator de escala, parâmetros de cela unitária, posições atômicas, deslocamentos atômicos e parâmetros de perfil relacionados à microestrutura. Os refinamentos foram realizados utilizando-se a função de perfil pseudo-voigt número 4, que permite uma análise anisotrópica da microestrutura.

No refinamento de cada parâmetro, foram feitas constantes avaliações dos valores de χ^2 , R_{wp} e RF^2 , para avaliar a coerência dos resultados.

As fases que participaram do refinamento, com as referências de cada padrão do ICSD estão representados na Tabela 4.

4.4 Análise química por fluorescência de raios X

A análise química das alíquotas calcinadas a 900°C foi realizado em um espectrômetro de fluorescência de Raios X da marca Rigaku, modelo ZSX Mini II, capaz

Tabela 4 – Estruturas para o refinamento.

Fase	Cód. ICSD
NiMn ₂ O ₄	09403
MnCo ₂ O ₄	201314
Mn ₃ O ₄	68174

Fonte: Elaborada pelo autor.

de identificar elementos na faixa entre flúor e urânio, instalado no laboratório de Raios-X (LRX) da Universidade Federal do Ceará (UFC). A radiação usada neste equipamento foi proveniente de um tubo de raios X com alvo metálico de paládio (Pd), com configuração para tensão e corrente de 40 kV e 1,2 mA, respectivamente.

4.5 Análise termogravimétrica

Foram realizadas medidas de análises térmicas nas amostras pré-calcinadas a 250°C, com o intuito de se determinar para quais faixas de temperatura ocorriam perdas de massa, e associar aos eventos energéticos observados. Isso foi realizado para se estabelecer quais temperaturas seriam usadas para a etapa de calcinação.

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento Shimadzu com detector tipo DTG-60H, presente no Laboratório de Ciências e Tecnologia dos Materiais do Departamento de Física da UFC. A análise foi realizada utilizando-se cadinho de alumina, atmosfera de ar sintético e de fluxo de 40 mL/min.

4.6 Microscopia eletrônica de varredura

Para análise de microscopia eletrônica de varredura foi utilizado um microscópio da marca FEI, modelo quanta 450, com canhão de elétrons de emissão de campo Cold FEG de alta resolução, da Central Analítica da Universidade Federal do Ceará. As amostras foram recobertas com ouro para melhorar a condutividade elétrica na amostra e possibilitar obter imagens melhores.

4.7 Magnetometria de amostra vibrante

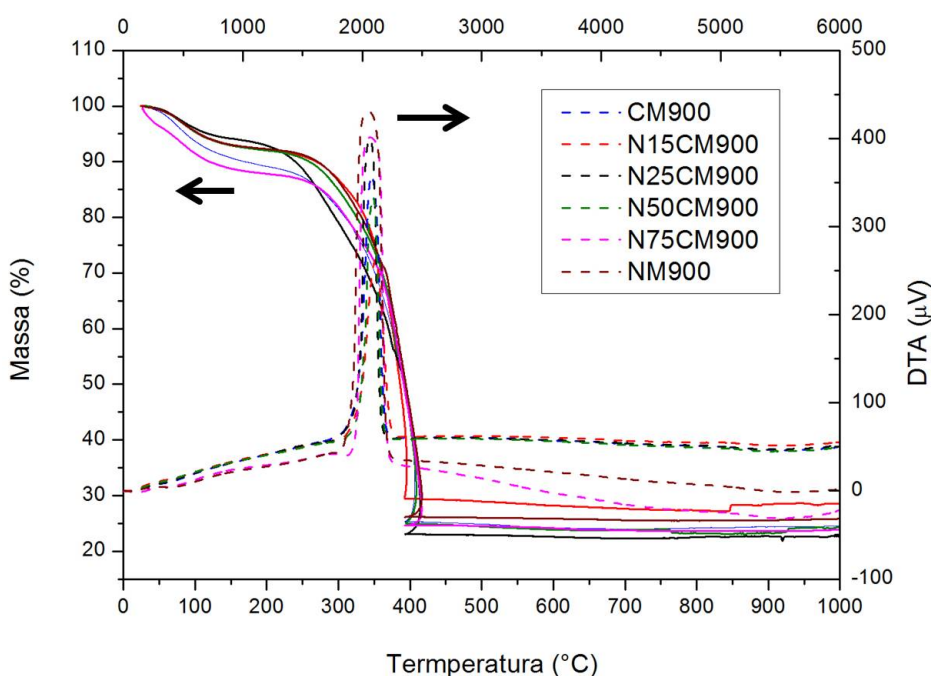
A fim de determinar as propriedades magnéticas das fases obtidas, foram feitas medidas de magnetometria de amostra vibrante (VSM), de temperatura ambiente e a baixa temperatura (10 K). Aplicando um campo externo de 10 kOe (1T), as medidas foram realizadas no Laboratório de Análises Magnéticas e Ópticas do Departamento de Física da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, campus de Mossoró.

5 RESULTADOS e DISCUSSÕES

5.1 Análises Térmicas

A análise termogravimétrica (TG) presente na figura 5 mostra a perda percentual de massa das amostras CM250 (linha contínua azul), N15M250 (linha contínua vermelha), N25M250 (linha contínua preta), N50M250 (linha contínua verde), N75M250 (linha contínua rosa) e NM250C (linha contínua amarela) em função da temperatura. Na figura pode se observar também a análise térmica diferencial (DTA) para as amostras, representada por linhas pontilhadas.

Figura 5 – Análise termogravimétrica (eixo da esquerda e abaixo) e térmica diferencial (eixo da direita e cima) para amostras pré-calcinadas a 250°C.



Observando as linhas contínuas, verifica-se dois eventos principais de decréscimo de massa, em aproximadamente 100 e entre 250 e 400°C. A primeira refere-se à saída de água residual, devido a utilização de sais hidratados na síntese, onde as amostras perdem entre 6,47 e 13,1% de sua massa inicial, enquanto que a segunda sugere a saída de gases contendo carbono, ou seja, a parte orgânica residual que não saiu na pré-calcinação, tendo perdas entre 61,64 e 70,16% da massa.

Com relação às linhas pontilhadas nota-se um evento exotérmico entre 340 e 380°C, corroborando com a idéia de saída de gases contendo carbono. Como não há outro evento enérgico, até a faixa de temperatura considerada, sugere-se que a saída da matéria orgânica acontece concomitantemente com a formação do óxido cristalino, ou seja, o início do pico de DTA representa o processo de cristalização do material.

Resultados semelhante podemos ver em um trabalho de Wang em 2005 (WANG *et al.*, 2007) com pós nanocristalinos de $\text{NiCo}_{0,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$, onde mostra por curvas de DSC e TG que o processo de combustão do gel seco pode ser dividido em duas etapas. O primeiro passo é a decomposição e a auto-combustão do gel. A combustão e decomposição ocorrem em cerca de 200°C. O segundo passo é a combustão e decomposição do carboxilato remanescente a cerca de 290°C. Acima de 300°C, a massa da amostra se mantém inalterada.

Também vemos em Borges 2006 (BORGES *et al.*, 2006) observações semelhantes, em análises de TG, onde a matéria orgânica foi queimada de forma contínua a partir de aproximadamente 300°C até 700°C.

5.2 Fluorescência de raios X

A tabela 5 relaciona os valores de análise química obtida por fluorescência de raios X, para as alíquotas calcinadas a 900°C. Notamos que a composição química de cada amostra, corresponde ao esperado, onde de baixo para cima há um acréscimo de cobalto na solução global que formará o material, o que corresponde em uma porcentagem maior desse conforme em cada linha.

Tabela 5 – Fluorescência de raios X das alíquotas calcinadas a 900°C

Amostras	Co(%)	Co(Mol)	Ni(%)	Ni(Mol)	Mn(%)	Mn(Mol)
CM900	34,032	1,002	3,248	0,097	62,007	2
N15CM900	26,183	0,721	5,742	0,160	67,570	2
N25CM900	25,039	0,731	10,185	0,299	63,846	2
N50CM900	20,993	0,687	20,171	0,664	56,911	2
N75CM900	7,648	0,210	23,680	0,652	67,909	2
N85CM900	5,547	0,155	27,388	0,766	66,540	2
NM900	1,754	0,030	45,015	1,610	52,281	2

Fonte: Elaborada pelo autor.

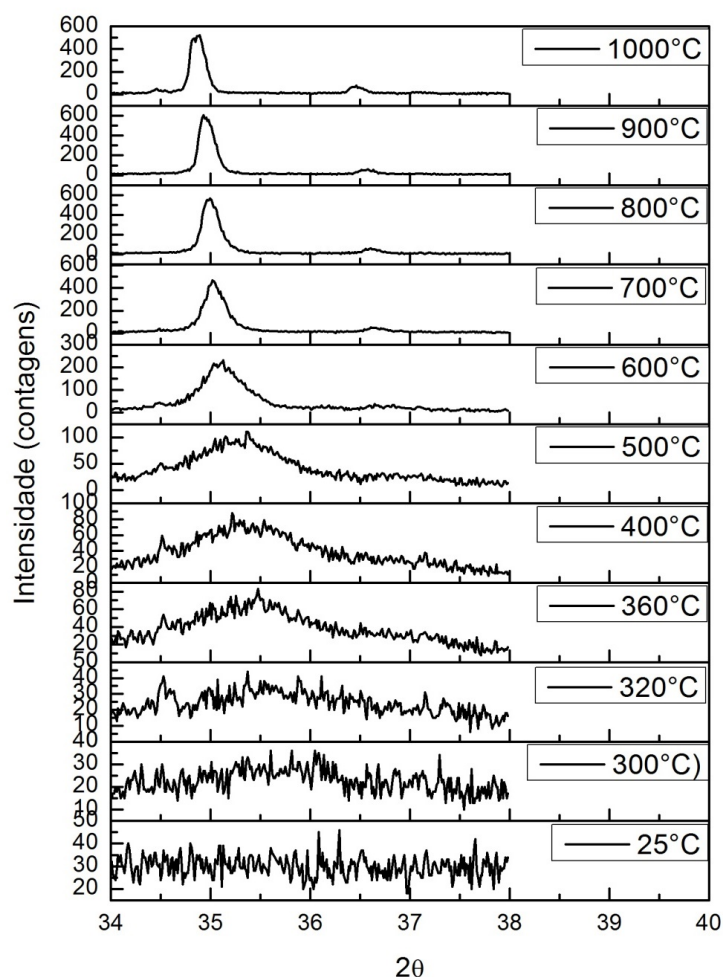
Podemos ver na tabela 5 uma pequena porcentagem de níquel na amostra CM900, assim como para a amostra NM900 tem uma porcentagem de cobalto, considerando que na preparação de cada uma dessas amostras não foi adicionado sais dos elementos correspondentes. A presença dessa porcentagem inesperada, provavelmente, está relacionada a etapa de calcinação, onde foi usado um tubo de alumina que, apesar de passar por limpezas com soluções ácidas, pode acumular resíduos de sínteses anteriores.

5.3 Difração de raios X com câmara de temperatura

Os resultados de DRX com câmara de temperatura auxiliaram, na determinação da temperatura de formação das fases. Com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, a amostra N85CM250 foi analisada em diferentes patamares de temperatura. Seus difratogramas foram obtidos no intervalo de 25 a 1000°C , como mostra a Figura 6, em medidas de 35 min em cada uma. Como intervalo em 2θ , considerou-se somente a família de planos $\{311\}$. A partir de 360°C , aproximadamente na temperatura indicativa de saída de espécies voláteis contendo carbono, de acordo com a análise térmica, percebemos a saída de matéria orgânica da amostra, que sugere o início do processo de nucleação dos cristais.

Em 600°C notamos a formação de picos que indicam a cristalização da fase. Abaixo dessa temperatura, as amostras se apresentaram amorfas.

Figura 6 – Análise de difração de raios X para a amostra N85CM250 em diferentes patamares de temperatura, para a família de planos $\{311\}$.



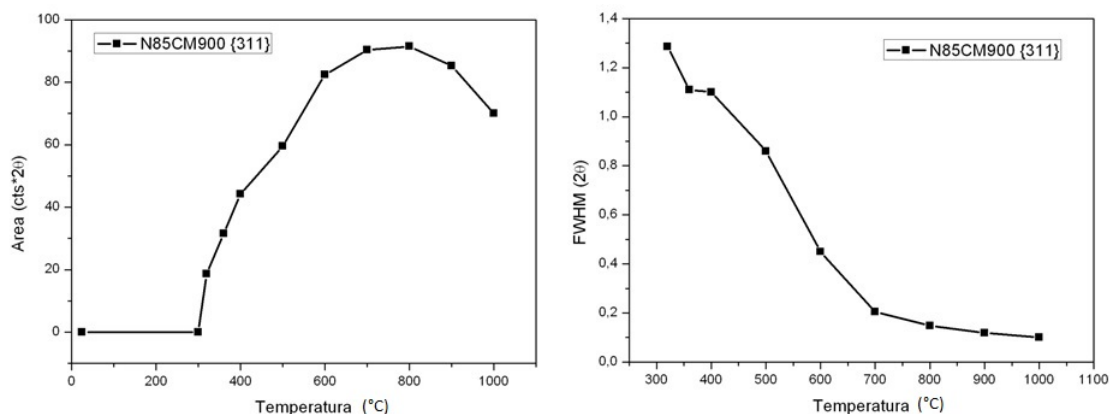
Fonte: Autoria própria.

Com o aumento de temperatura verificou-se a redução na largura e o aumento na intensidade dos picos de difração. Considera-se que o aumento da temperatura acarreta no aumento na taxa de nucleação e no crescimento dos cristais, tornando os domínios cada

vez maiores.

Na Figura 7 estão presentes gráficos que evidenciam a evolução na área e na largura a meia altura do pico de difração em função da temperatura, considerando a família de planos {311}.

Figura 7 – Área e FWHM em função da temperatura para a família de planos {311}.



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 7 pode-se destacar três características da área do pico em relação à temperatura. Inicialmente, nota-se que até 300°C a área é nula, pois a amostra contém em sua maior parte matéria orgânica que não apresenta estrutura cristalina. Em seguida, nota-se que com o aumento de temperatura cresce a área do pico de difração. Sugere-se que no intervalo de 360°C a 600°C temos uma substancial saída de matéria orgânica e o processo de nucleação, no intervalo de 600 a 800°C a formação dos cristalitos e acima de 800°C, onde há uma queda na área, os cristalitos começaram a se unir formando grãos maiores, semelhante a um processo de sinterização.

Para os valores de FWHM verificamos uma queda mais acentuada até 700°C. Acima dessa temperatura sua variação tende a se tornar constante, evidenciando uma redução na variação das propriedades microestruturais.

Em um trabalho sobre aplicação de óxidos ternários com manganês, níquel e cobalto em termistores negativos, realizado por Vidales e colaboradores em 1998 (MARTÍN DE VIDALES *et al.*, 1998), observou-se que amostras, com composição nominal $\text{Mn}_{1,5}\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,9}\text{O}_4$, calcinadas à 200°C durante 12 horas apresentam duas estruturas cristalinas, e acima de 500°C o material se torna monofásico.

5.4 Difração de raios X com radiação convencional

Posteriormente a síntese das amostras calcinadas a 900°C, as mesmas foram submetidas à difração de raios X, e seus respectivos difratogramas estão presentes na Figura 8, de modo a poder visualizar alterações estruturais conforme a variação de cobalto ou níquel.

A fase identificada para os três primeiros difratogramas (NM900, N85CM900 e N75CM900), compreende ao espinélio cúbico de grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (PDF: 00-036-0083). Nesses difratogramas, foram identificadas as famílias de planos contando da esquerda para direita, correspondente a cada pico, $\{111\}$, $\{220\}$, $\{311\}$, $\{222\}$, $\{400\}$, $\{422\}$, $\{511\}$, $\{440\}$, $\{620\}$, $\{533\}$, $\{444\}$, $\{642\}$ e $\{731\}$. Fica evidente que, os três primeiros difratogramas são muito semelhantes, nas quais pequenas quantidades de cobalto não tiveram efeito significativo de alteração na estrutura cristalina.

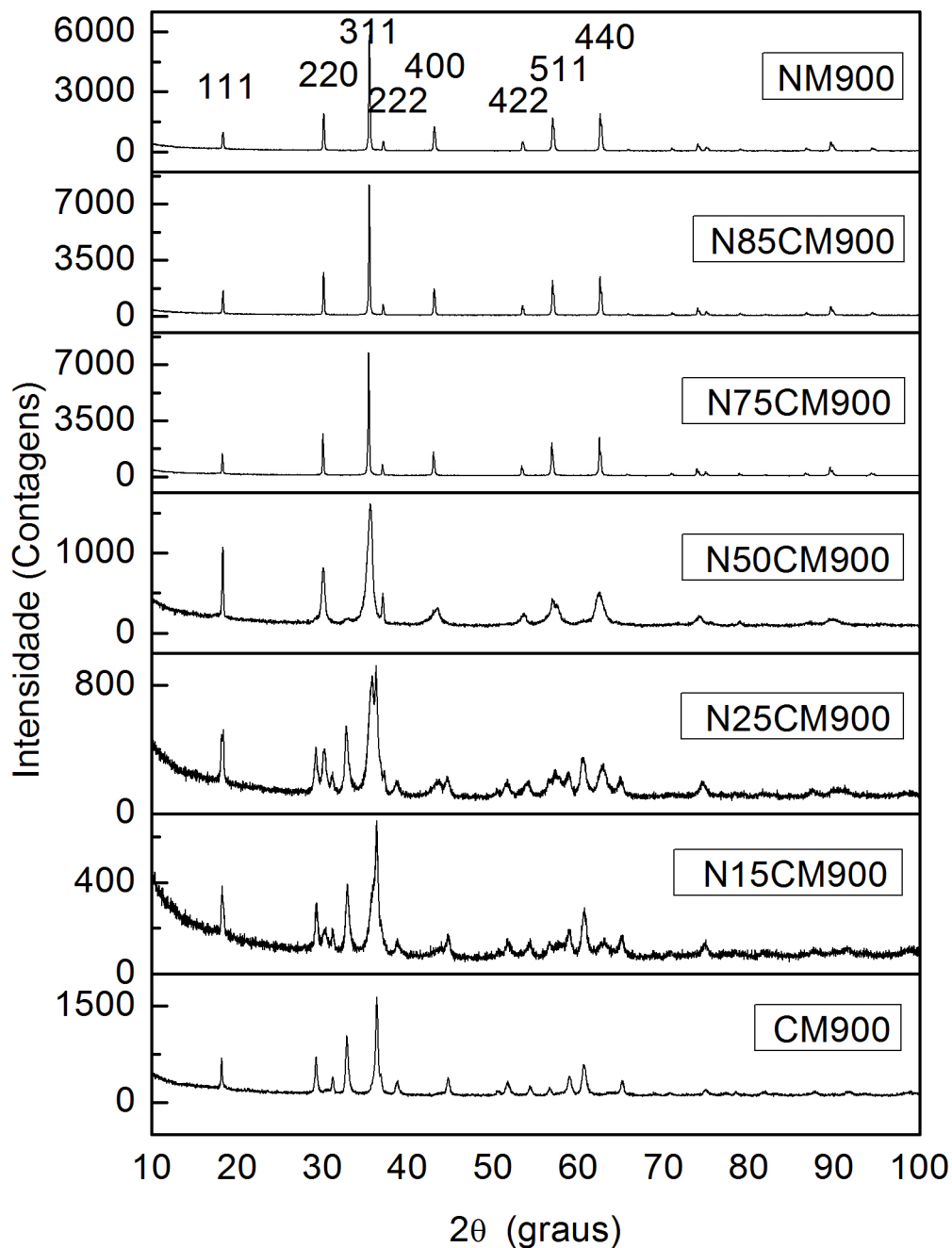
Para a amostra contendo 50% de níquel e 50% de cobalto (N50CM900), foram identificadas duas fases espinélio cúbico de grupo espacial $Fd\bar{3}m$. A primeira, com um átomo de níquel bivalente (Ni^{+2}), para dois átomos de manganês trivalentes (Mn^{+3}), considerando a fórmula molecular com quatro oxigênios. A segunda, contendo dois átomos de cobalto trivalentes (Co^{+3}) para um átomo de manganês bivalente (Mn^{+2}). Novamente como na configuração de espinélio normal, considerando que a fórmula molecular do composto possui apenas 4 átomos (PDF: 00-036-0083 e PDF: 01-084-0482, respectivamente).

A presença da segunda fase citada no parágrafo anterior está evidenciada por alguns motivos. Em primeiro temos a posição dos picos no eixo 2θ , uma vez que as duas fases apresentam a mesma família de planos, mas com uma pequena diferença de ângulo. O segundo motivo que podemos evidenciar ocorre na família de planos $\{511\}$, onde se observa o pico com um “ombro”, o que na verdade corresponde a dois picos com posições muito próximas. Nos outros picos só percebemos a presença de uma segunda fase devido à largura, quando comparada a largura dos picos das amostras com menos cobalto.

Nessa mesma amostra também foi identificada outra fase, apresentando apenas um pico distinguível e de baixa intensidade em aproximadamente em 33° (PDF: 00-018-0408). Essa foi identificada como sendo um espinélio tetragonal de grupo espacial $I4_1/amd$, na qual o manganês aparece na forma bivalente e trivalente, dividindo a ocupação dos sítios tetragonal e octaedral com átomos de cobalto e de níquel.

Nas amostras N25CM900 e N15CM900 foram identificadas as mesmas 3 estruturas da amostra N50CM900, sendo a fase espinélio tetraédrica predominante sobre as duas fases espinélio cúbico secundária. Na amostra N25CM900 é mais evidente a presença das fases cúbicas, onde o pico principal, da família de planos $\{311\}$, tem uma separação do pico principal da fase tetraédrica, que também representa a mesma família de planos. Sugere-se que a organização estrutural tem a mesma configuração para as três fases, mas tendo uma deformação da forma cúbica em tetragonal, ou seja, uma cristalização

Figura 8 – Difratomogramas da amostras calcinadas a 900°C.



Fonte: Autoria própria.

não homogênea, onde a estrutura mistura partes cúbicas com tetragonais. E na amostra N15CM900 observa-se a predominância da fase tetragonal comparada com a amostra N25CM900, uma vez que a diminuição da quantidade das fases de estrutura cúbica, essas aparecem apenas como um “ombro” ao lado esquerdo do pico principal da fase tetragonal.

Com a difração de raios X, pode-se afirmar que o aumento no teor de cobalto gerou uma maior distorção, favorecendo a formação do espinélio de estrutura tetragonal, fenômeno explicado pelo efeito Jahn-Teller. O cobalto é um metal de transição de estado de valência d_7 , que é um estado degenerado instável, onde é possível haver a quebra dessa degenerescência. Isso gera a alteração de um dos eixos da molécula considerada, tornando a deformada, alongada ou comprimida, e mais estável.

E para a amostra CM900 foram identificadas três fases, uma espinélio tetragonal (00-018-0408) predominante, um espinélio cúbico (01-084-0482) e um óxido de cobalto com composição Co_3O_4 (PDF: 01-073-1701) secundários. Percebe-se que o difratograma dessa amostra está mais “limpo”, com pouco ruído e background (linha de base) reduzido, quando comparada às amostras N25CM900 e N15CM900, sugerindo uma maior homogeneidade estrutural.

As duas fases secundárias identificadas para amostra CM900 são pouco perceptíveis. A fase óxido é determinada por apenas um pico localizado ao lado do pico principal da fase predominante. Além disso, foi verificado que o primeiro pico correspondente à família de planos $\{111\}$, que está presente em todas as fases do tipo espinélio, tanto cúbica como tetragonal, tem variações em sua intensidade relativa, conforme o aumento de cobalto.

Com a Figura 8 podemos concluir, levando em consideração a amostra NM900 como ponto de partida que possui homogênea e monofásica a estrutura espinélio cúbico, e que com a adição de cobalto no material houve uma transição parcial de fase para a estrutura espinélio tetragonal, pois ainda é perceptível a fase cúbica na amostra CM900.

5.5 Difração de raios X com radiação Síncrotron

As amostras NM900, N85CM900 e N50CM900 foram submetidas à difração de raios X, com comprimento de onda na borda de absorção dos elementos níquel, cobalto e manganês.

A Figura 9 apresenta os difratogramas das amostras analisadas com comprimento de onda na borda de absorção do níquel ($\lambda_{Ni} = 1,4934 \text{ \AA}$). O processo de indexação revelou a presença das famílias de planos $\{111\}$, $\{220\}$, $\{311\}$, $\{222\}$, $\{400\}$, $\{422\}$, $\{511\}$, $\{440\}$, $\{620\}$, $\{533\}$, $\{444\}$, $\{642\}$ e $\{731\}$. Contudo, estão somente explicitadas famílias mais pertinentes para discussão do trabalho.

Comparando as Figuras 8 e 9, pode-se observar que não há muita diferença nas intensidades relativa dos picos para os difratogramas das amostras NM900 e N85CM900,. Contudo, nota-se uma melhora na resolução obtida nas amostras analisadas no laboratório nacional de luz Síncrotron, o que enfatiza o fato das duas amostras apresentarem apenas uma fase.

Para a amostra N50CM900, ao comparar as figuras, pode-se ver uma diferença mais significativa nas intensidades relativas dos picos, principalmente para os que correspondem às famílias de planos $\{111\}$ e $\{222\}$. Diferença essa observada, pois, os fatores de espalhamento são semelhantes para os átomos, na radiação convencional. Com a radiação na borda de absorção do níquel temos diferentes fatores de espalhamento.

No difratograma dessa amostra percebemos que existem três picos muito estreitos $\{111\}$, $\{222\}$ e $\{511\}$, o que pode enfatizar a presença de fases do tipo espinélio cúbico, formadas em composições diferentes (descritas na seção 5.4), uma mais cristalina em contraste com outra de menor cristalinidade de picos com maior largura. Considerando que dois desses picos mais estreitos pertencem a mesma família de planos, o que podemos sugerir que o cristal de uma das fases cresceu de forma anisotrópica.

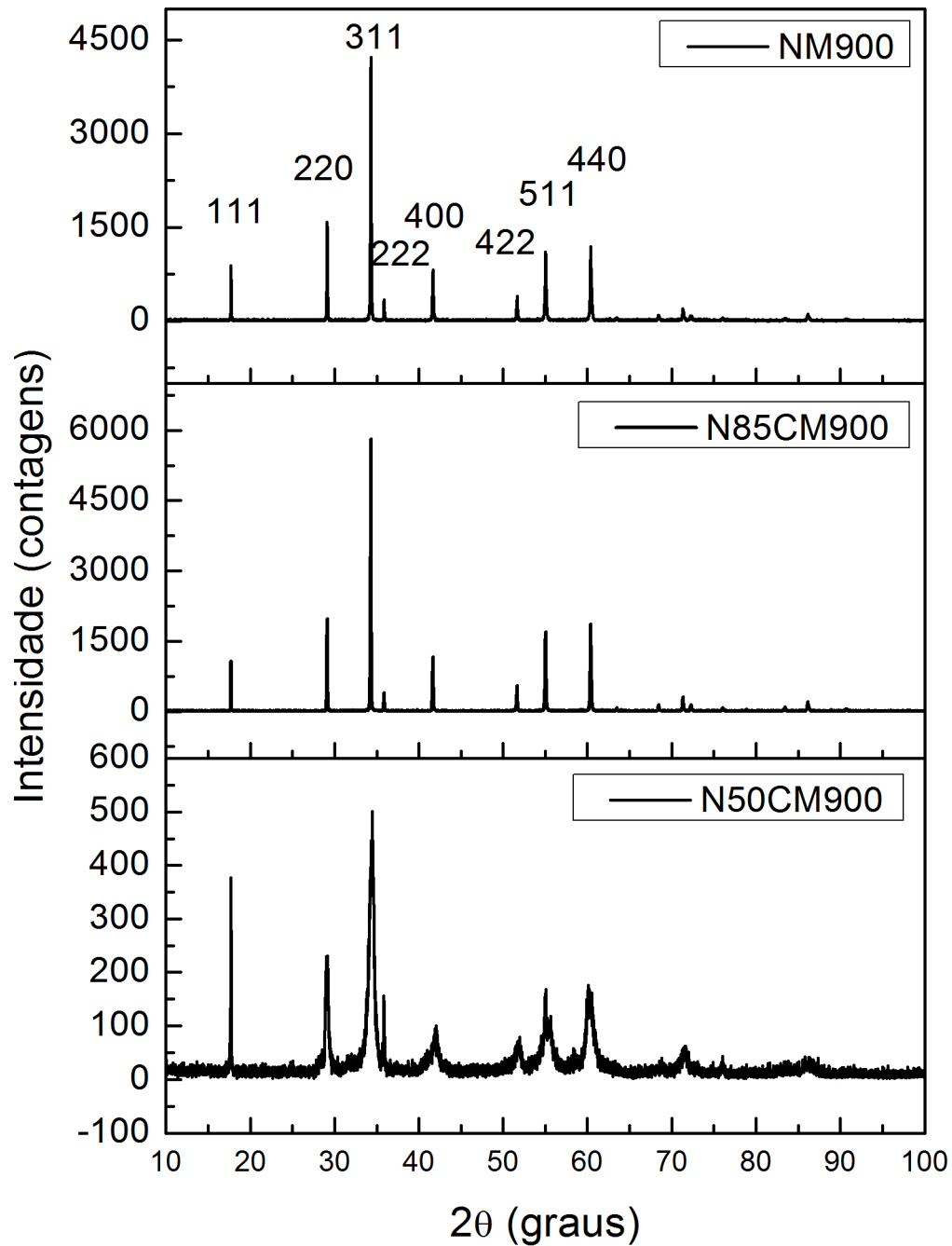
A Figura 10 apresenta os difratogramas das amostras submetidas ao ensaio de difração, com comprimento de onda na borda de absorção do cobalto ($\lambda_{Co} = 1,6099 \text{ \AA}$).

Comparando as Figuras 9 e 10, considerando as amostras NM900 e N85CM900, observa-se uma diferença nas intensidades relativas dos picos das famílias $\{111\}$ e $\{222\}$. Além disso, observa-se também o deslocamento no eixo 2θ , decorrente do comprimento de onda da radiação utilizada.

Para a amostra N50CM900, fica evidente uma maior diferença para as intensidades relativas dos picos de famílias de planos $\{111\}$ e $\{222\}$ em relação aos picos das famílias $\{220\}$ e $\{311\}$. Sugerindo que uma das fases do tipo espinélio cúbico se caracteriza pela maior participação de Co. Corroborando com as fases identificadas na seção 5.4 Difração de Raios X com Radiação Convencional.

A Figura 11 apresenta os difratogramas das amostras, submetidas ao ensaio de difração, com comprimento de onda na borda de absorção do manganês ($\lambda_{Mn} = 1,9077$

Figura 9 – Difratogramas das amostras NM900, N85CM900 e N50CM900 com radiação de comprimento de onda na borda de absorção do níquel.

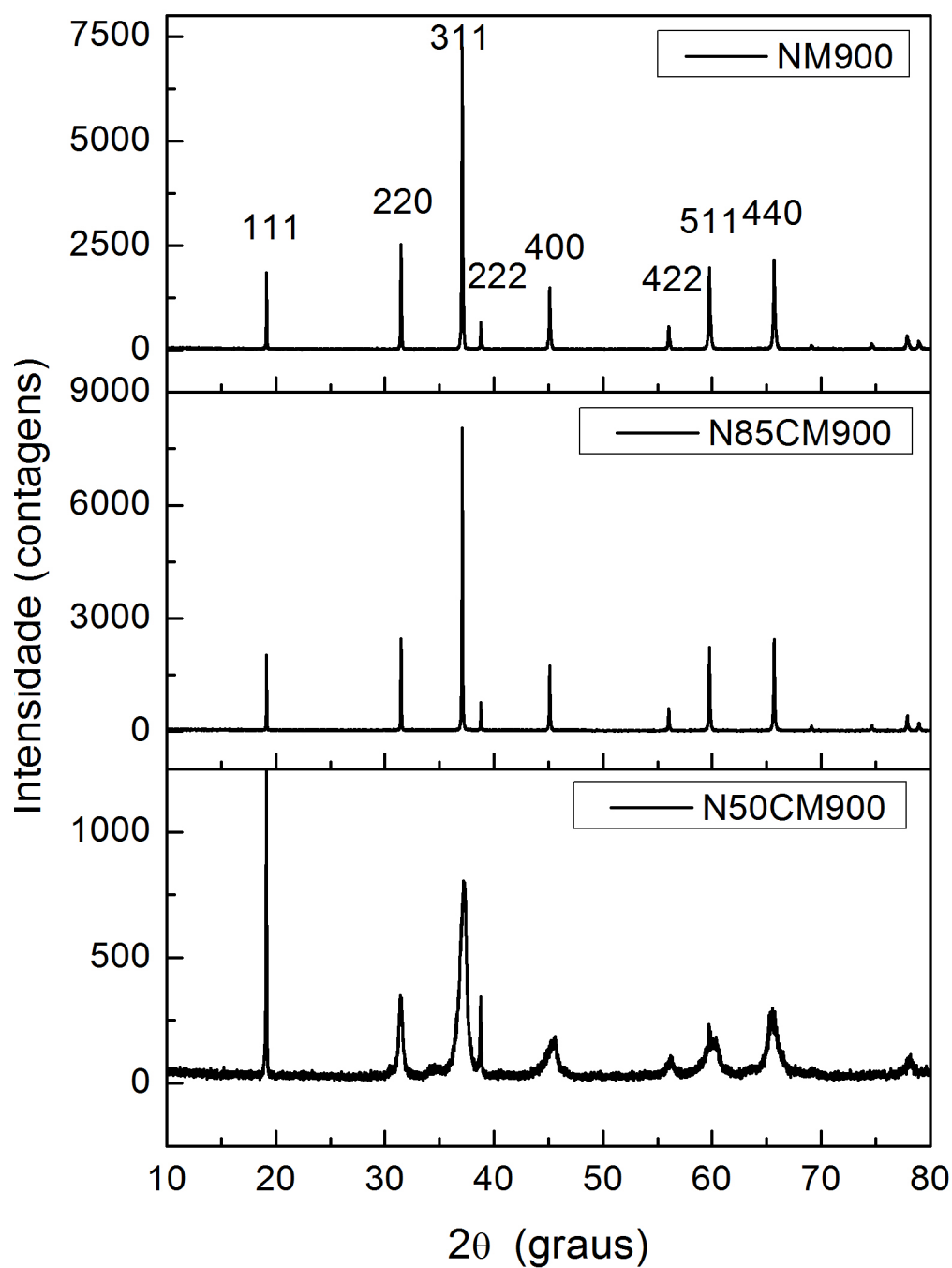


Fonte: Autoria própria.

Å).

Comparando as Figuras 10 e 11, observa-se agora uma significativa diferença na intensidade relativa dos picos para os difratogramas das três amostras. Principalmente

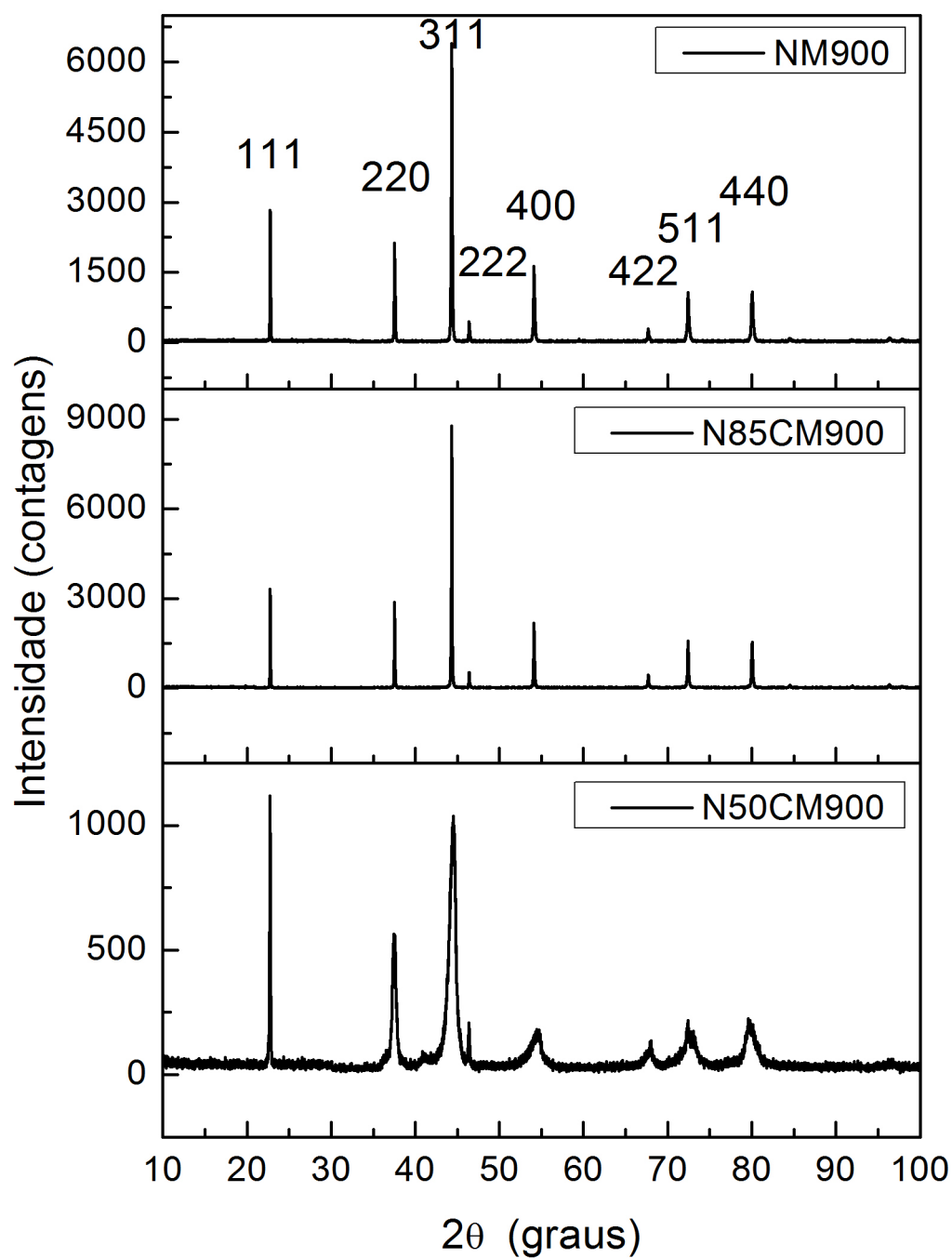
Figura 10 – Difratogramas das amostras NM900, N85CM900 e N50CM900 com radiação de comprimento de onda na borda de absorção do cobalto.



Fonte: Autoria própria.

para o pico que corresponde à família de planos $\{111\}$, que agora supera a intensidade do pico da família de planos $\{220\}$. Da mesma forma, apenas para as amostras monofásicas (NM900 e N85CM900), a intensidade do pico que corresponde a família de planos $\{511\}$,

Figura 11 – Difratomogramas das amostras NM900, N85CM900 e N50CM900 com radiação de comprimento de onda na borda de absorção do manganês.



Fonte: Autoria própria.

supera a intensidade do pico da família de planos {440}. Evidenciando assim uma maior concentração de manganês para estes planos.

Considerando essa diferença nas intensidades relativas, para as amostras NM900

e N85CM900, que são monofásicas, foram geradas hipóteses sobre a ocupação dos sítios tetraédricos e octaédricos, através da simulação da fase identificada com comprimento de onda na borda de absorção do manganês.

A Tabela 6 mostra possíveis distribuições dos átomos de níquel, cobalto e manganês nos sítios tetraédricos e octaédricos, de uma fase espinélio cúbico, contendo átomos manganês, níquel e cobalto, de grupo espacial $Fd\bar{3}m$.

Tabela 6 – Possíveis ocupações dos átomos de níquel, cobalto e manganês nos sítios tetraédrico e octaédrico em uma estrutura espinélio cúbico.

Simulação	tetraédrico			Octaédrico		
	Ni	Co	Mn	Ni	Co	Mn
1	0	1	0	0,5	0	0,5
2	0,5	0	0,5	0	1	0
3	0	1	0	0,3333	0,3333	0,3333
4	0,3333	0,3333	0,3333	0,3333	0,3333	0,3333
5	0	0,5	0,5	0,3333	0,3333	0,3333
6	0,5	0,5	0	0,3333	0,3333	0,3333
7	0,5	0	0,5	0,3333	0,3333	0,3333
8	1	0	0	0,3333	0,3333	0,3333
9	0	0	1	0,3333	0,3333	0,3333
10	0,3333	0,3333	0,3333	0	0,5	0,5
11	0,3333	0,3333	0,3333	0,5	0	0,5
12	0,3333	0,3333	0,3333	0,5	0,5	0
13	0,3333	0,3333	0,3333	0	1	0
14	0,3333	0,3333	0,3333	1	0	0
15	0,3333	0,3333	0,3333	0	0	1
16	0,5	0	0,5	0	0,5	0,5
17	0,5	0,5	0	0	0,5	0,5
18	0	0,5	0,5	0,5	0	0,5
19	0,5	0,5	0	0,5	0	0,5
20	0	0,5	0,5	0,5	0,5	0
21	0,5	0	0,5	0,5	0,5	0
22	0,5	0,5	0	0	0	1
23	0	0	1	0,5	0,5	0
24	0	0,5	0,5	1	0	0
25	1	0	0	0	0,5	0,5

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para comparação dos resultados de difração ressonante, foram feitas simulações da fase espinélio cúbico, variando a distribuição dos átomos nos sítios da estrutura, para o comprimento de onda na região da borda de absorção do manganês. Todas as simulações foram feitas utilizando o programa GSAS e a interface do EXPGUI.

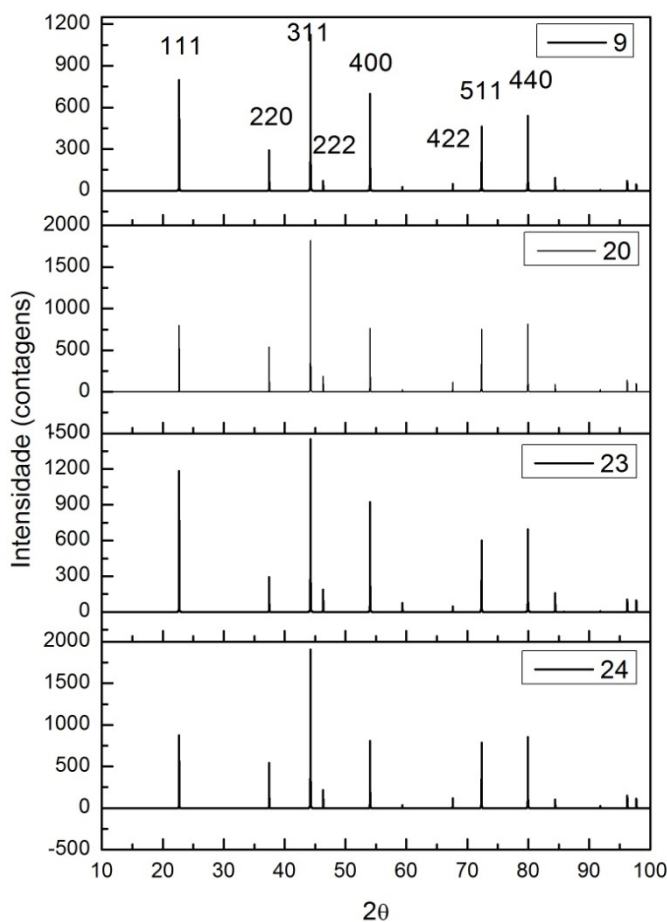
Para todas as 25 distribuições de átomos em sítios apresentadas na Tabela 6, foram feitas simulações dos difratogramas da estrutura para o comprimento de onda na borda de absorção do manganês. Em seguida, foram feitas comparações entre os

difratogramas obtidos nos ensaios de difração com as simulações. Foi observado que apenas nas distribuições de número 2, 9, 14, 20, 21, 23 e 24, a intensidade relativa do pico correspondente à família de planos $\{111\}$, superou em intensidade do pico correspondente à família de planos $\{220\}$ (primeiro e segundo pico, respectivamente, da Figura 11).

Com isso, pode-se afirmar que há uma predominância dos átomos de manganês nos sítios tetraédricos. E para os átomos de níquel e cobalto, uma distribuição entre ambos os sítios.

A Figura 12 mostra os difratogramas simulados para a distribuição de 9, 20, 23 e 24, tendo essas apresentadas maiores semelhanças em relação ao difratograma obtido experimentalmente.

Figura 12 – Difratogramas simulados da estrutura do tipo espinélio cúbico para radiação na borda de absorção do manganês, para as distribuições de número 9, 20, 23 e 24 da tabela 6.



Fonte: Autoria própria.

Comparando as simulações com os difratogramas experimentais (Figuras 11 e 12), é possível notar que os difratogramas simulados com distribuição de número 9 e 23 (Tabela 6), se aproximam mais dos difratogramas experimental. Dessa forma, é possível afirmar que as estruturas, principalmente para a amostra N85CM900, apresentaram uma predominância dos átomos de manganês ocupando todos (ou quase todos) sítios

tetraédricos, enquanto que os átomos dos três elementos dividem de forma igualitária os sítios octaédricos.

5.6 Refinamento pelo método de Rietveld

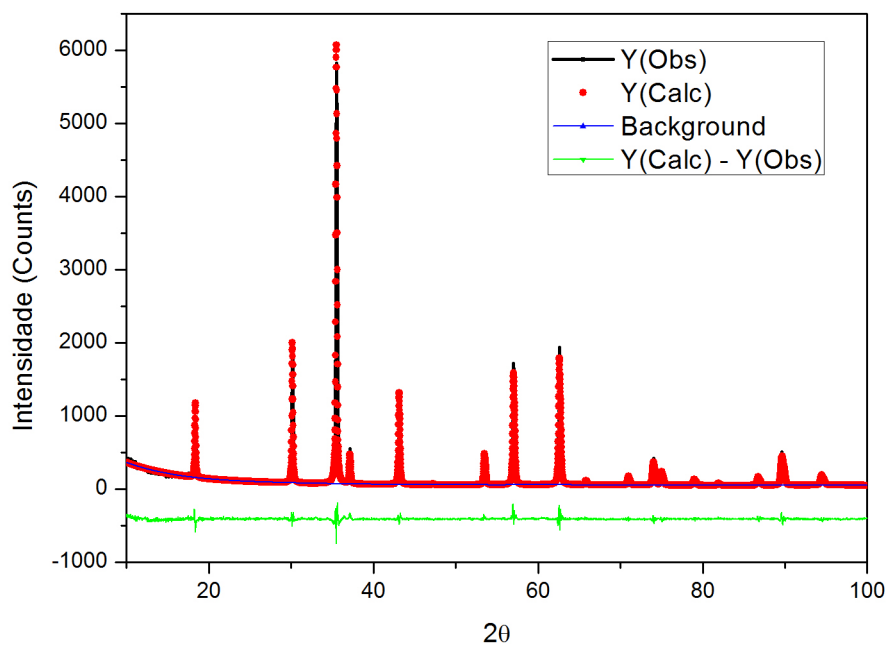
Os difratogramas obtidos com radiação de comprimento de onda do cobre, e na borda de absorção dos elementos níquel, cobalto e manganês foram refinados pelo método de Rietveld.

5.6.1 *Radiação de Cobre*

Os fatores refinados para as amostras analisadas com radiação de cobre foram: parâmetros de célula unitária, deslocamento em 2θ devido a posição no porta amostra, largura lorentziana relacionada ao tamanho do cristalito e à microdeformação da rede, anisotropia do tamanho de cristalito, largura gaussiana relacionada à microdeformação da rede, deslocamento atômico e a posição atômica do oxigênio. Para avaliação do padrão instrumental nas análises realizadas com radiação convencional, foi realizado o refinamento do padrão de Si do NIST.

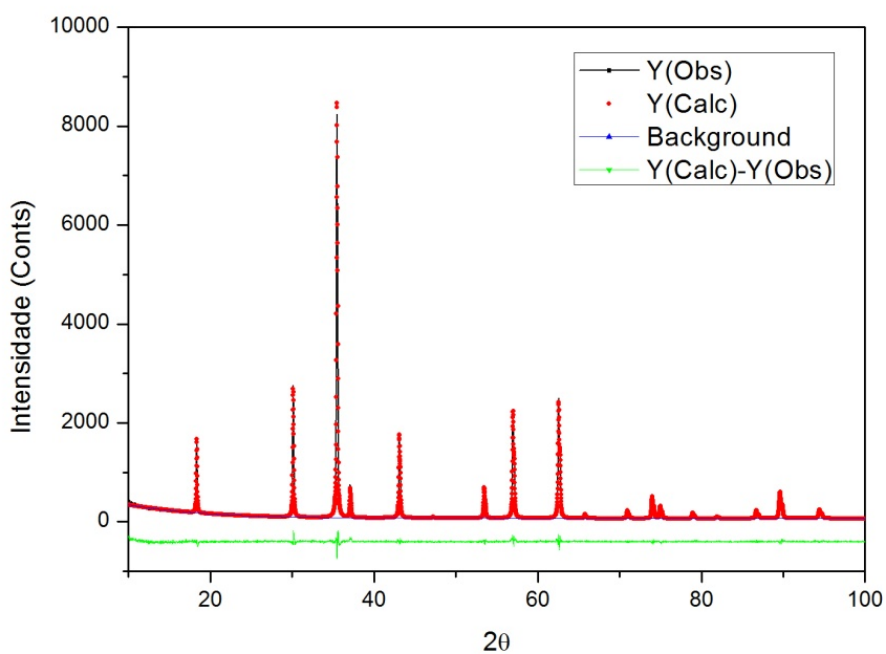
Nas Figuras 13, 14 e 15 é apresentado o refinamento das amostras NM900, N85CM900 e N75CM900, para a fase NiMn_2O_4 , respectivamente, cujo padrão de difração é muito semelhante entre as três amostras, uma vez que as mesmas possuem a mesma estrutura. No refinamento, comparando os dados observados e calculados, verifica-se o bom ajuste dos pontos pelos indicadores estatísticos, e observando-se também a linha verde no gráfico. A mais, a Tabela 7 resume algumas informações obtidas com os refinamentos, bem como os indicadores estatísticos.

Figura 13 – Difratoograma experimental (preto), calculado (vermelho), a diferença entre o calculado e o observado (verde) e o background (azul), para a amostra NM900.



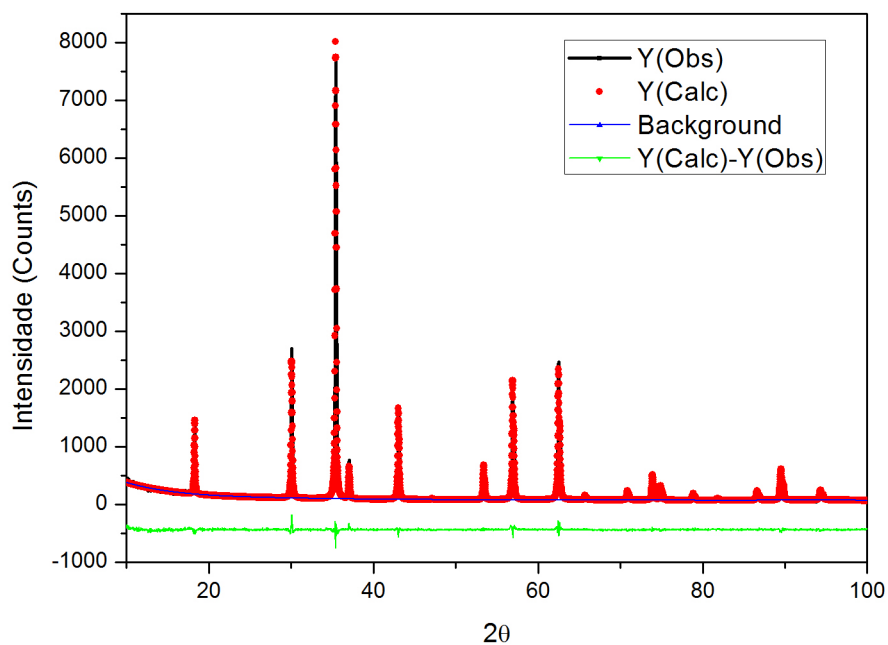
Fonte: Autoria própria.

Figura 14 – Difratoograma experimental (preto), calculado (vermelho), a diferença entre o calculado e o observado (verde) e o background (azul), para a amostra N85CM900.



Fonte: Autoria própria.

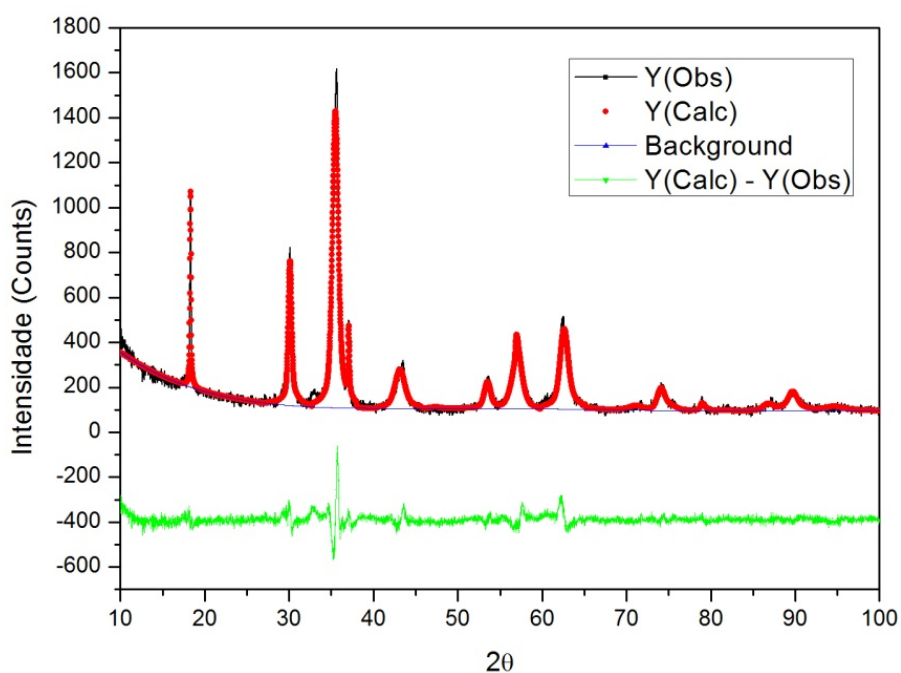
Figura 15 – Difratoograma experimental (preto), calculado (vermelho), a diferença entre o calculado e o observado (verde) e o background (azul), para a amostra N75CM900.



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 16 está presente o refinamento da amostra N50CM900, para as fases NiMn_2O_4 e Co_2MnO_4 . No refinamento, comparando os dados observado e calculado, verifica-se um razoável ajuste dos pontos, tendo em vista a presença de picos pertencentes à outra fase.

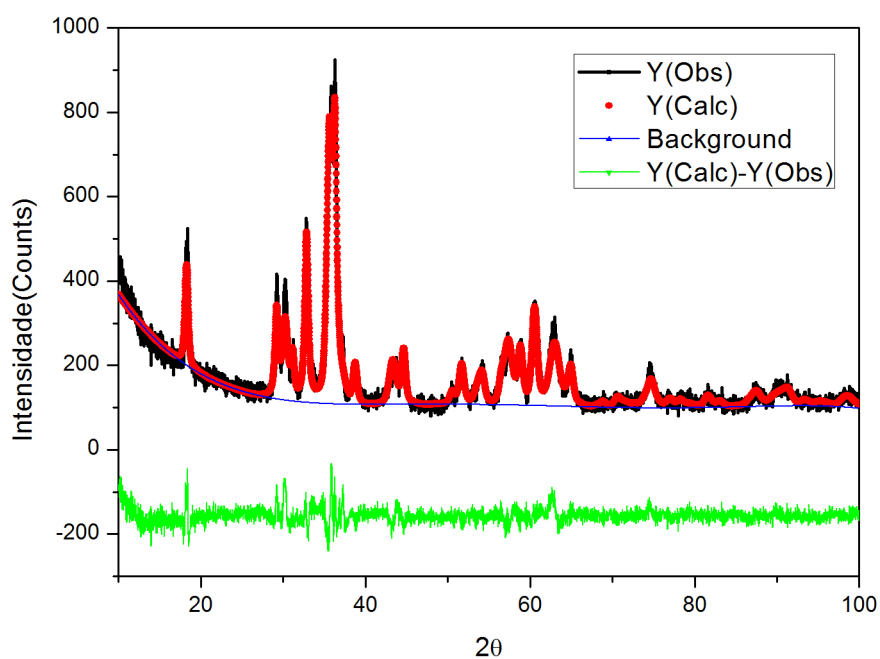
Figura 16 – Difratoograma experimental (preto), calculado (vermelho), a diferença entre o calculado e o observado (verde) e o background (azul), para a amostra N50CM900.



Fonte: Autoria própria.

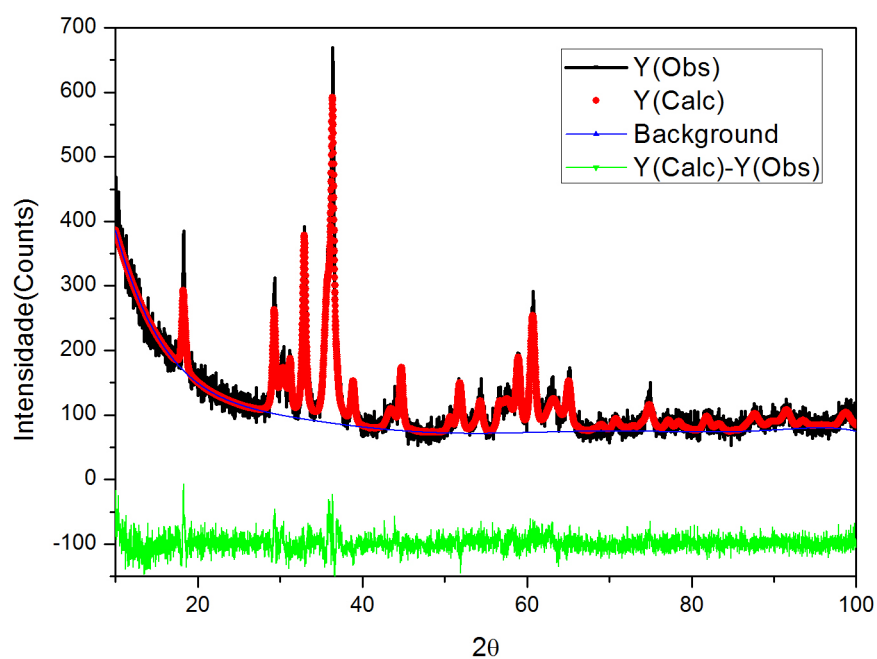
Nas Figuras 17, 18 e 19 é apresentado o refinamento das amostras N25CM900, N15CM900 e CM900, para as fases $(\text{Mn,Co})[\text{Mn,Co}]_2\text{O}_4$ e Co_2MnO_4 , respectivamente, que são muito semelhantes entre si, devido a variação estrutural não ser significativa. Novamente foi observado um bom ajuste, como mostra os indicadores estatísticos, Tabela 7.

Figura 17 – Difratoograma experimental (preto), calculado (vermelho), a diferença entre o calculado e o observado (verde) e o background (azul), para a amostra N25CM900.



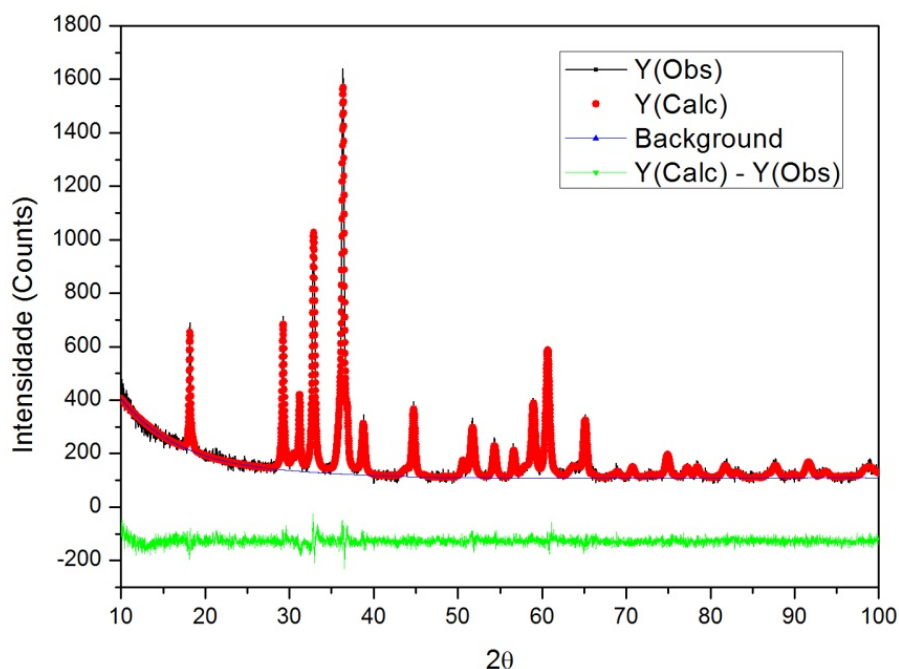
Fonte: Autoria própria.

Figura 18 – Difratoograma experimental (preto), calculado (vermelho), a diferença entre o calculado e o observado (verde) e o background (azul), para a amostra N15CM900.



Fonte: Autoria própria.

Figura 19 – Difratoograma experimental (preto), calculado (vermelho), a diferença entre o calculado e o observado (verde) e o background (azul), para a amostra CM900.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 7 representa os resultados para os parâmetros de rede, frações mássicas, tamanho de cristalito (calculados pela equação de Scherrer), e indicadores estatísticos.

Os indicadores estatísticos mostraram um fator χ^2 no intervalo de 0.87 a 1.84. Como indicador estatístico seu valor deve se aproximar do valor unitário, embora valores inferiores a cinco sejam considerados satisfatórios, como mencionado nos trabalhos de GOBBO (2009) e ?. Observou-se dessa forma que foi possível realizar bons refinamentos, dando confiabilidade aos resultados obtidos.

Na tabela 7, é possível observar que os parâmetros de rede entre as amostras NM900 e N85CM900, sendo que essas amostras são monofásicas, e apresentam a mesma estrutura cristalina, verificamos um acréscimo no parâmetro de rede para a amostra com maior teor de cobalto, sendo para aresta um aumento de aproximadamente 0,0005 Å e para o volume de aproximadamente 0,1 Å³. Da mesma forma podemos comparar a amostra N75CM900, que também apresenta a mesma estrutura e simetria das supracitadas, percebendo um acréscimo de aresta de 0,0049 Å em relação a primeira e de aproximadamente 0,0044 Å em relação a segunda. Ao observar o volume da cela unitária, percebemos que com o acréscimo de cobalto houve um aumento da estrutura cristalina.

Sendo a amostra N50CM900 polifásica, e duas das fases são do tipo espinélio de mesmo grupo espacial, contribuindo para as mesmas reflexões, ou seja, compartilham o mesmo pico de difração com uma diferença angular (uma das fases corresponde a porção

Tabela 7 – Parâmetros de rede a, b e c (Å), volume V (Å³), fração mássica das fases FM (%), tamanho de cristalito D (nm) e indicador estatístico “goodness of fit” (χ^2) para o refinamento dos difratogramas obtidos com tubo de cobre.

amostra	Fases	a(Å)	c(Å)	FM (%)	D (nm)	RF ²	χ^2
NM900	NiMn ₂ O ₄	8,400071 (14)	8,400071 (14)	100	72	0,4727	1,202
N85CM900	NiMn ₂ O ₄	8,400575 (4)	8,400575 (4)	100	96	0,1807	1,043
N75CM900	NiMn ₂ O ₄	8,404992 (7)	8,404992 (7)	100	99,7	0,4318	1,009
N50CM900	NiMn ₂ O ₄	8,402506 (9)	8,402506 (9)	53	14,6	0,1368	1,845
	Co ₂ MnO ₄	8,405258 (4)	8,405258 (4)	47	28,9		
N25CM900	(Co,Mn)(Co,Mn) ₂ O ₄	5,744859 (4)	9,297616 (9)	53	22	0,0789	1,124
	NiMn ₂ O ₄	8,351405 (6)	8,351405 (6)	47	15,2		
N15CM900	(Co,Mn)(Co,Mn) ₂ O ₄	5,737489 (28)	9,275960 (8)	68	24,5	0,0901	0,87
	NiMn ₂ O ₄	8,327343 (11)	8,327343 (11)	32	12,3		
CM900	(Co,Mn)(Co,Mn) ₂ O ₄	5,729254 (12)	9,287130 (33)	88	31,1	0,0726	0,912
	Co ₂ MnO ₄	8,256287 (15)	8,256287 (15)	12	12,3		

Fonte: Elaborada pelo autor.

a esquerda do pico e a outra a porção de maior ângulo 2θ), podemos fazer considerações pertinentes ao compará-la com as amostras monofásicas.

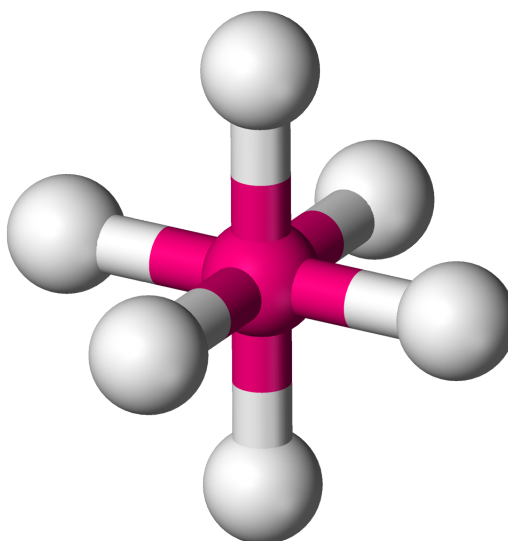
Primeiro para a porção a esquerda dos picos, referente a fase Co_2MnO_4 que corresponde a 57% do material, verificamos um aumento nos parâmetros de rede, para aresta, de aproximadamente $0,0052 \text{ \AA}$ e volume de $0,5 \text{ \AA}^3$ em relação a amostra NM900. Isso indica que com maior teor de cobalto no material a rede tende a aumentar, mas, considerando que agora o cristal é formado de maneira diferente e obtém outra configuração eletrônica.

Segundo para a porção de maior ângulo do pico, referente a fase NiMn_2O_4 , verificamos que o parâmetro de rede aumenta em relação as amostras NM900 e N85CM900, mas é inferior em relação a amostra N75CM900.

Para as amostras N25CM900 e N15CM900, que apresentam 47 e 32%, respectivamente, da fase espinélio cúbico no material, podemos perceber um decréscimo significativo nos parâmetros de rede em relação as amostras monofásicas, para aresta de aproximadamente $0,049$ e $0,073 \text{ \AA}$, respectivamente. Comparando as razões mássicas das estruturas, podemos notar que com o aumento de cobalto no material a cristalização tende a formar a estrutura tetragonal, assim como, para amostra CM900, passando de 53% para 88%. Levando em consideração apenas a fase tetragonal percebemos que com a diminuição de Ni há uma redução nos parâmetros de rede em ambos os eixos.

Para sistemas óxidos cristalinos temos a distribuição eletrônica na formula estrutural em formas geométricas bem definidas, segundo as leis de estabilidade da natureza. Uma destas formas é o octaedro regular, Figura 20, muito frequente em estruturas com ângulo de 90° entre as arestas, como a cubica e a tetragonal. Levando em consideração o parâmetro de rede a , que pode representar os eixos x e y do octaedro, vemos que quando adicionamos 75% de cobalto no material há uma contração nestes, concomitantemente ocorre uma expansão no parâmetro de rede c , que pode representar o eixo z , aparecendo o sistema tetragonal no material, o que pode evidenciar o efeito Jahn-Teller ocorrendo, corroborando com os resultados de difração em tubo de cobre convencional.

Figura 20 – Octaedro Regular.



Fonte: Autoria própria.

Também é possível notar, na tabela 7, que o tamanho do cristalito é maior para as amostras NM900, N85CM900 e N75CM900 com valores acima de 70 nm, enquanto que para as amostras com maior concentração de cobalto temos valores entre 12 e 28 nm.

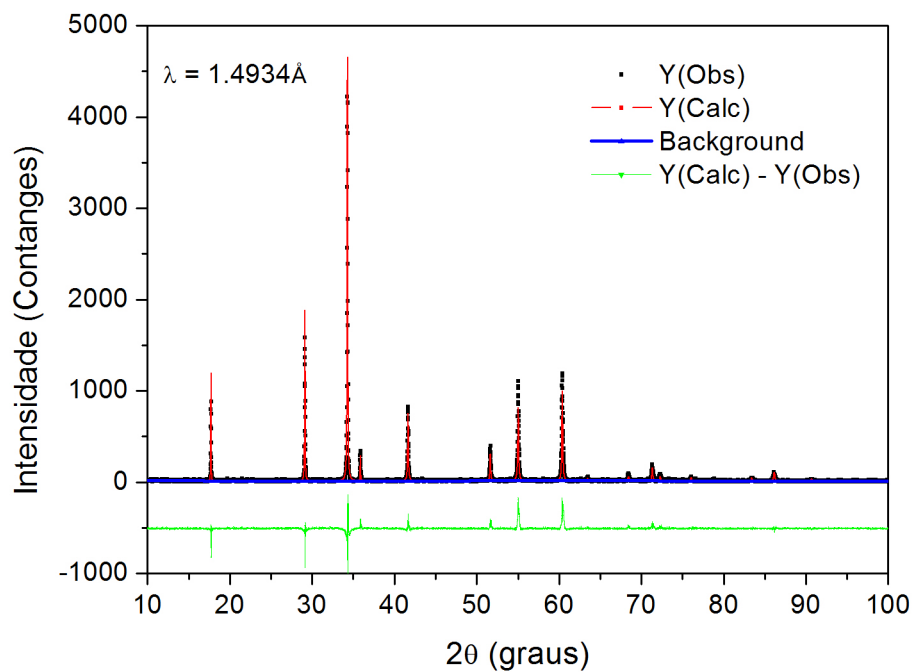
5.6.2 *Radiação na borda de absorção do níquel, cobalto e manganês*

Com o intuito de refinar os fatores de ocupação dos sítios tetraédricos e octaédricos, foram realizadas medidas de difração com radiação Síncrotron nas bordas de absorção do níquel, cobalto e manganês. Para isso, foi realizado simultaneamente o refinamento dos difratogramas coletados com cada energia, possibilitando determinar os sítios preferenciais de ocupação para cada metal. Utilizando-se radiação de tubo convencional de cobre não é possível realizar tal experimento, uma vez que para essa energia níquel, cobalto e manganês espalham a radiação de forma muito parecida com 2θ .

Para se determinar os fatores de espalhamento foi utilizado o software FPrime, desenvolvido por Von Dreele em 2008, para que os mesmos pudessem ser incluídos no início dos refinamentos. Os valores dos coeficientes f' e f'' estão listados na Tabela 1.

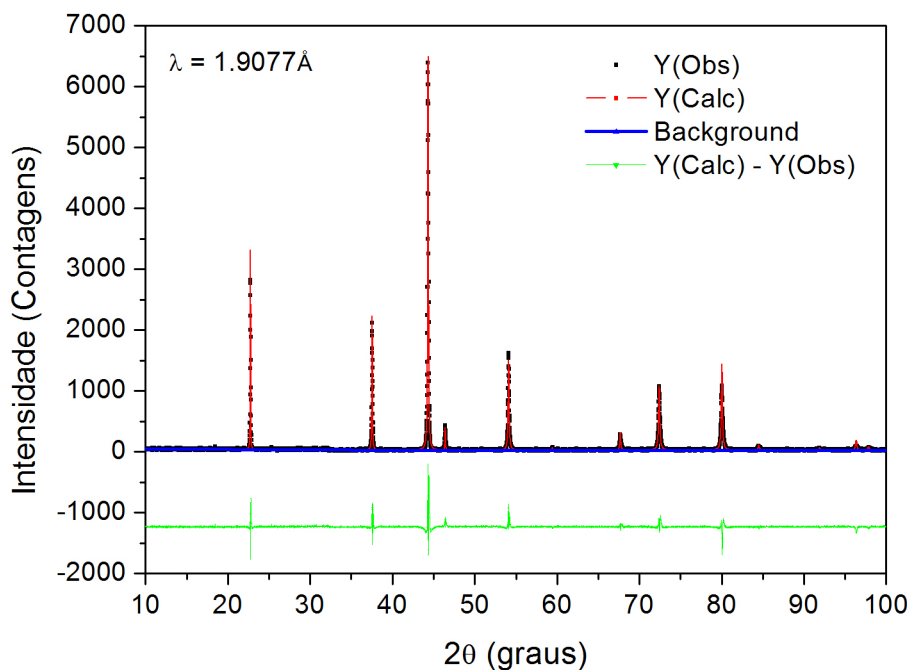
As Figuras 21 e 22 mostram os refinamentos da amostra NM900, analisado com os comprimentos de onda na borda de absorção do níquel e do manganês, respectivamente, utilizando-se o programa GSAS e os valores presentes na Tabela 1.

Figura 21 – Difratoograma experimental (preto), calculado (vermelho), a diferença entre o calculado e o observado (verde) e o background (azul), para a amostra NM900 analisada com radiação na borda de absorção do níquel ($1,4934\text{\AA}$).



Fonte: Autoria própria.

Figura 22 – Difratoograma experimental (preto), calculado (vermelho), a diferença entre o calculado e o observado (verde) e o background (azul), para a amostra NM900 analisada com radiação na borda de absorção do manganês (1,9077Å).

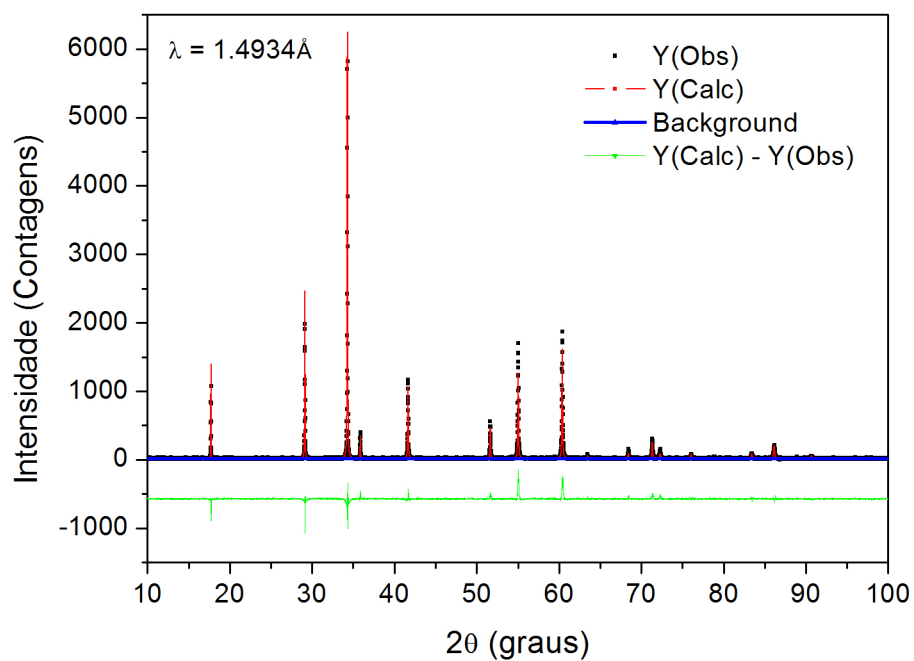


Fonte: Autoria própria.

Comparando os difratogramas observados com os calculados, verifica-se para ambos os refinamentos, que houve um bom ajuste dos dados, tendo os indicadores estatísticos $\chi^2 = 3,385$, $RF^2_{(\lambda Ni)} = 0,2505$ e $RF^2_{(\lambda Mn)} = 0,1055$, assim como, o gráfico da diferença tendo poucas variações verticais. Na Tabela 8 podem ser observados os parâmetros de rede, as ocupações e o tamanho médio de cristalito calculado. Além disso, fase sintetizada apresentou a estrutura química a seguir.

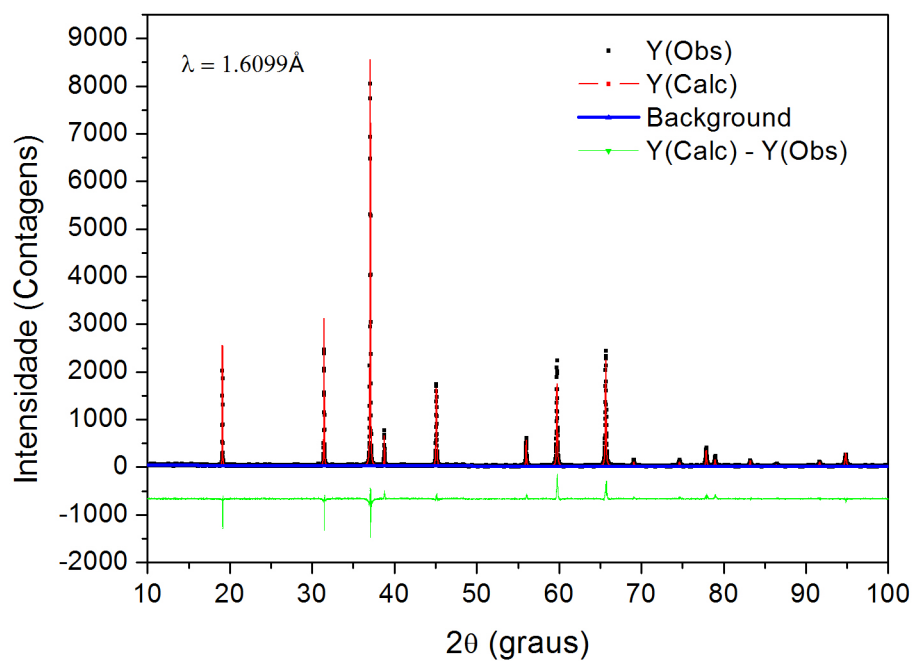
Nas Figuras 23, 24 e 25 estão apresentados o refinamento da amostra N85CM900, com o comprimento de onda na borda de absorção do níquel, cobalto e manganês, respectivamente.

Figura 23 – Difratoograma experimental (preto), calculado (vermelho), a diferença entre o calculado e o observado (verde) e o background (azul), para a amostra N85CM900 analisada com radiação na borda de absorção do níquel ($1,4934\text{\AA}$).



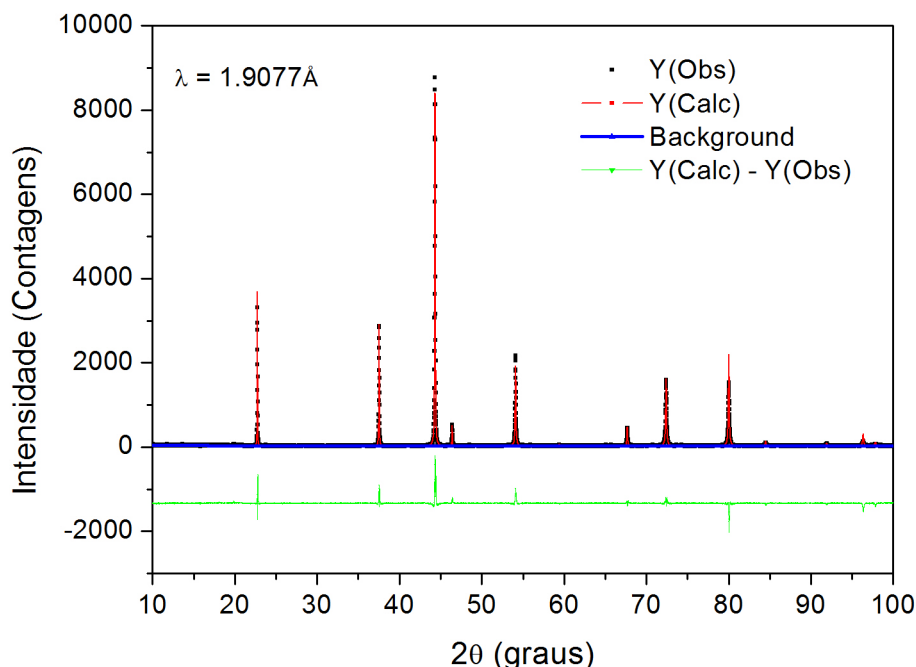
Fonte: Autoria própria.

Figura 24 – Difratoograma experimental (preto), calculado (vermelho), a diferença entre o calculado e o observado (verde) e o background (azul), para a amostra N85CM900 analisada com radiação na borda de absorção do cobalto ($1,6099\text{\AA}$).



Fonte: Autoria própria.

Figura 25 – Difratoograma experimental (preto), calculado (vermelho), a diferença entre o calculado e o observado (verde) e o background (azul), para a amostra N85CM900 analisada com radiação na borda de absorção do manganês (1,9077Å).



Fonte: Autoria própria.

Novamente, foi observado um bom ajuste dos dados, tendo os indicadores estatísticos e $\chi^2 = 2,538$, $RF^2_{(\lambda Ni)} = 0,2314$, $RF^2_{(\lambda Co)} = 0,1928$ e $RF^2_{(\lambda Mn)} = 0,1393$ como critério. Na Tabela 8 podem ser observados os parâmetros de rede, as ocupações e o tamanho médio de cristalito calculado. Além disso, fase sintetizada apresentou a estrutura química a seguir.

Tabela 8 – Parâmetros de rede, fator de ocupação e fator de convergência para o refinamento das amostras NM900 e N85CM900 analisadas com comprimento de onda na borda de absorção do níquel, cobalto e manganês.

amostra	a(Å)	Tetraédrico			Octaédrico			D(nm)	χ^2
		Ni	Co	Mn	Ni	Co	Mn		
NM900	8,39651 (8)	0,0935	0	0,9152	0,4532	0	0,5424	148,4	3,4
N85CM900	8,39703 (4)	0,0667	0,1567	0,7888	0,39160	0	0,6056	189,3	2,9

Fonte: Elaborada pelo autor.

Comparando os resultados dos refinamentos com a das simulações, junto à Tabela 8, é possível verificar que há uma predominância de átomos de manganês ocupando os sítios tetraédricos. Na amostra NM900 mais de 90%, e na amostra N85CM900 79% do sítio, compartilhado com uma pequena quantidade de níquel. O cobalto ocupa preferencialmente os sítios tetraédricos, entretanto, para a solução encontrada não foi possível notar sua presença nos sítios octaédricos. Já para o níquel há uma preferência pelos sítios

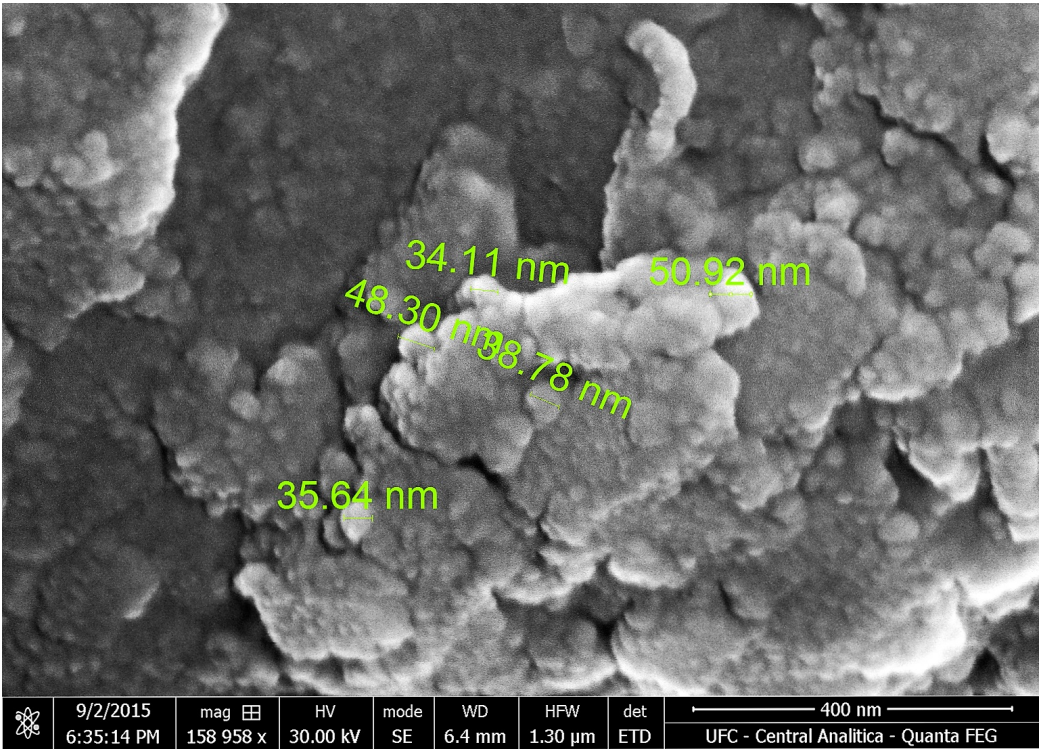
octaédricos ocupando na amostra NM900 aproximadamente 45% do sitio e para amostra N85CM900 0,39%, tendo baixa ocupação dos sítios tetraédricos.

Podemos notar, na tabela 8, que há uma aumento no parâmetro de rede para a amostra com maior teor de cobalto, o que converge com o resultado da sub-seção 5.6.1, de que com o aumento de cobalto no material a estrutura cristalina teve um aumento em suas dimensões. Como o raio atômico do cobalto somente é maior do que o do manganês, sugere-se que ao adicionar o cobalto na solução esse substitui os átomos de manganês nos sítios tetraédricos.

5.7 Microscopia eletrônica de varredura(MEV)

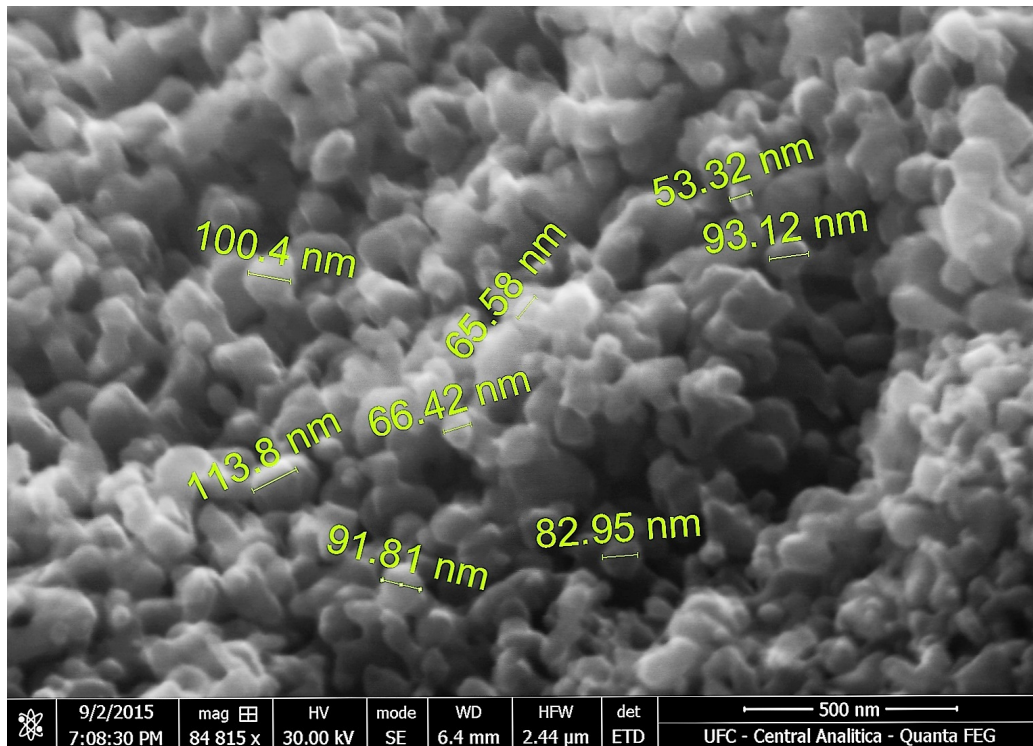
As análises por microscopia eletrônica de varredura foram feitas para as amostras NM900 e N85CM900. As Figuras 26 e 27 mostram as micrografias de regiões analisadas de NM900 e N85CM900, respectivamente.

Figura 26 – Micrografia da amostra NM900.



Fonte: Autoria própria.

Figura 27 – Micrografia da amostra N85CM900.



Fonte: Autoria própria.

A partir destas micrografias pode-se notar que os grãos do material formaram aglomerados que não se distribuíram de forma homogênea. Foram feitas estimativas do tamanho dos grãos, para a amostra NM900 temos valores entre 50 a 80 nanômetros, para a amostra N85CM900 entre 85 a 114 nanômetros, o que difere comparando aos tamanhos calculados pelo refinamento.

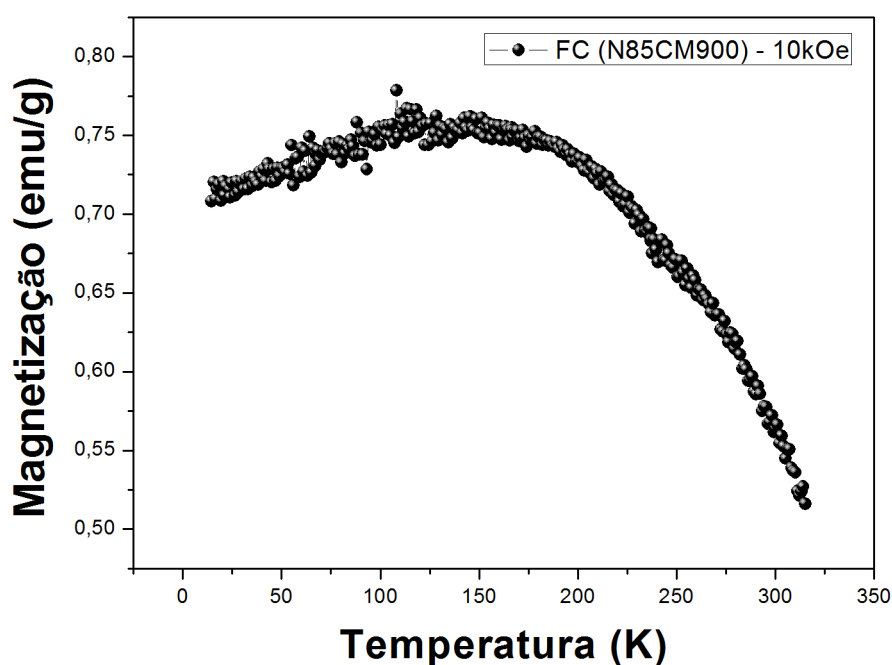
Nas micrografias pode se verificar, que devido à alta temperatura de tratamento térmico das amostras e o elevado tempo na quais elas foram tratadas, elas sofreram sinterização e os grãos estão aglomerados.

5.8 Análise magnética

Para analisar o comportamento magnético das amostras N85CM900, N50CM900 e CM900 foram feitas análises de *field cooled* (FC), onde as amostras foram resfriadas a 10K sob a presença de um campo externo de 10kOe, posteriormente foram feitas análises de curvas de histerese em várias temperaturas para verificar a magnetização remanente.

Analisando a curva FC para a amostra N85CM900 (Figura 28) podemos notar um comportamento paramagnético, pelo aspecto da curva de magnetização. A magnetização apresenta um valor abaixo de 1emu/g.

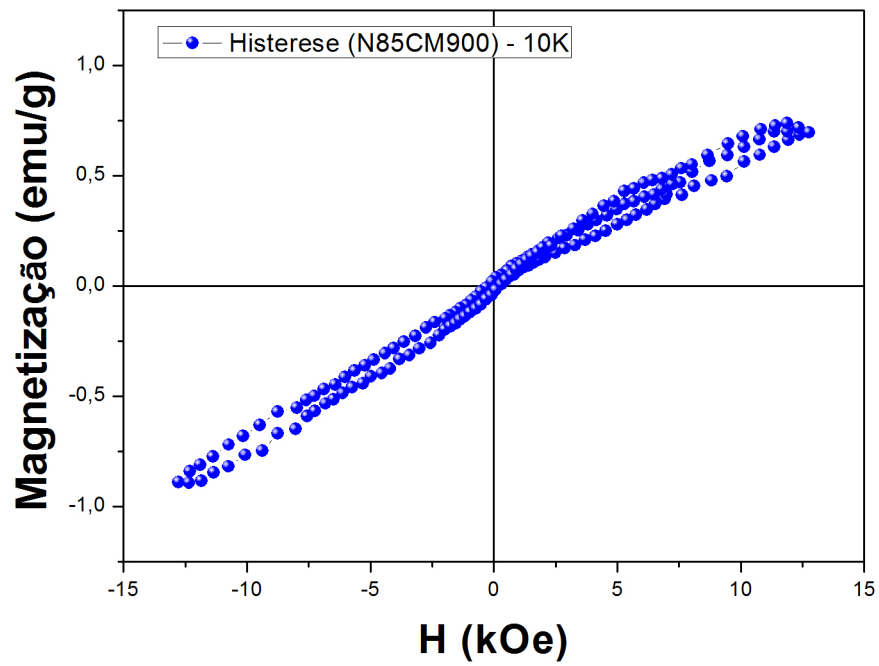
Figura 28 – Medida de magnetização à baixa temperatura sob campo externo de 10kOe da amostra N85CM900.



Fonte: Autoria própria.

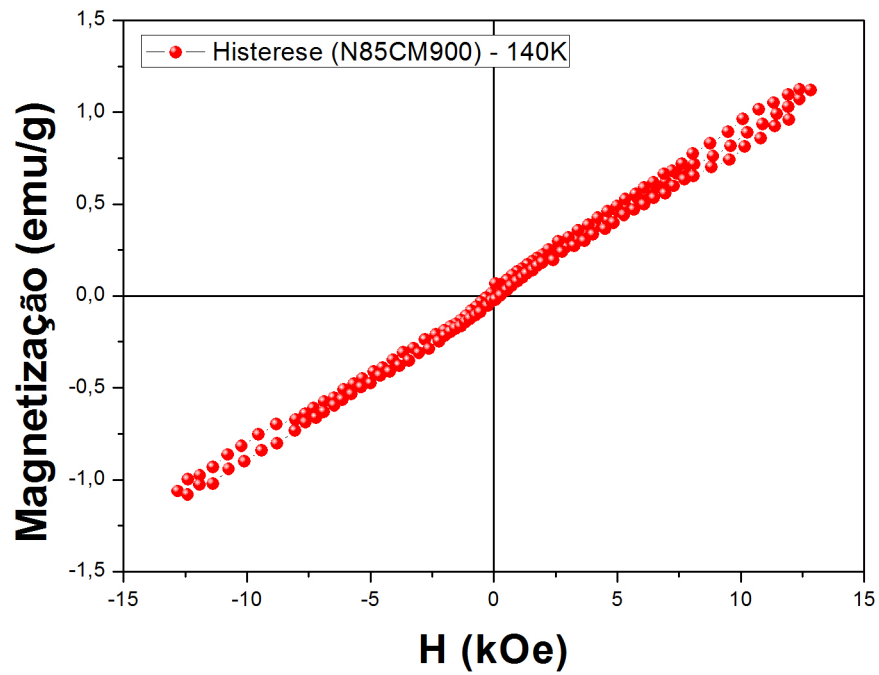
Para a amostra N85CM900 na figura 28, podemos notar que a partir de 140K o material começa a desmagnetizar. As figuras 29, 30 e 31 apresentam medidas de histerese dessa amostra, para as temperaturas de 10, 140 e 300K, respectivamente.

Figura 29 – Histerese sob campo externo de 10kOe da amostra N85CM900 para 10K.



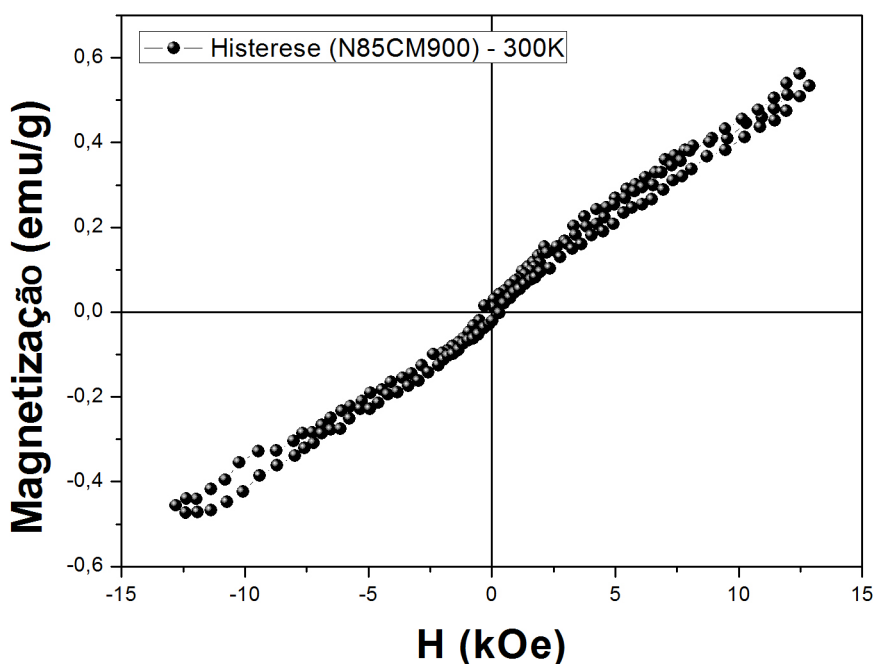
Fonte: Autoria própria.

Figura 30 – Histerese sob campo externo de 10kOe da amostra N85CM900 para 140K.



Fonte: Autoria própria.

Figura 31 – Histerese sob campo externo de 10kOe da amostra N85CM900 para 300K.

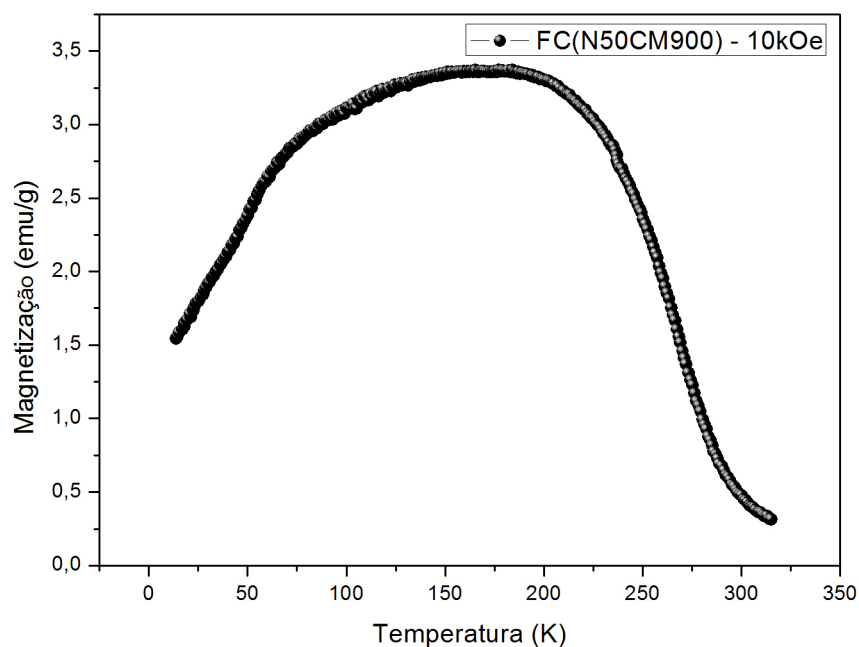


Fonte: Autoria própria.

As histereses não apresentam saturação, sugerindo que o material não retém magnetização, desalinhando os domínios concomitantemente com a retirada do campo aplicado, isso ocorre pelo fato do material ser magneticamente muito mole. E como histereses lineares são características de materiais paramagnéticos enfatiza o comportamento identificado na medida FC.

Analisando a curva FC para a amostra N50CM900 (Figura 32) podemos notar dois tipos acoplamentos magnéticos, um abaixo de 50K e outro aproximadamente a 225k, passando de um comportamento ferrimagnético para um comportamento paramagnético. A magnetização apresenta um valor de aproximadamente 3,5emu/g. Considerando que usualmente nos sistemas espinélio temos uma "concorrência" de sub-redes magnéticas, que é característica dos ferrimagnetos, e que para a amostra N50CM900 temos uma cristalização cuja configuração eletrônica é diferente das obtidas para amostras com menor teor de cobalto, podemos afirmar então que, dependendo dos sítios de substituição, o cobalto pode reforçar o comportamento ferrimagnético.

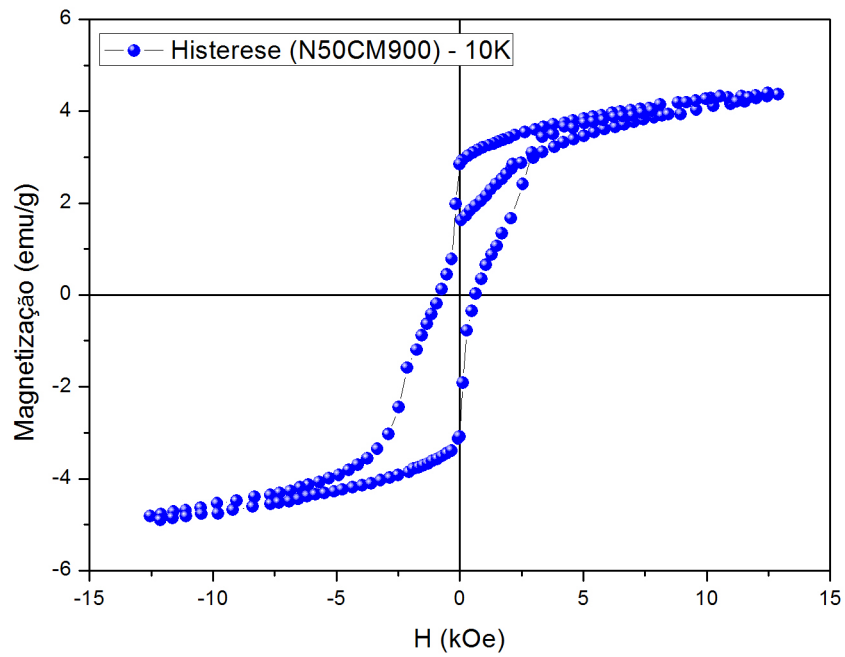
Figura 32 – Medida de magnetização à baixa temperatura sob campo externo de 10kOe da amostra N50CM900.



Fonte: Autoria própria.

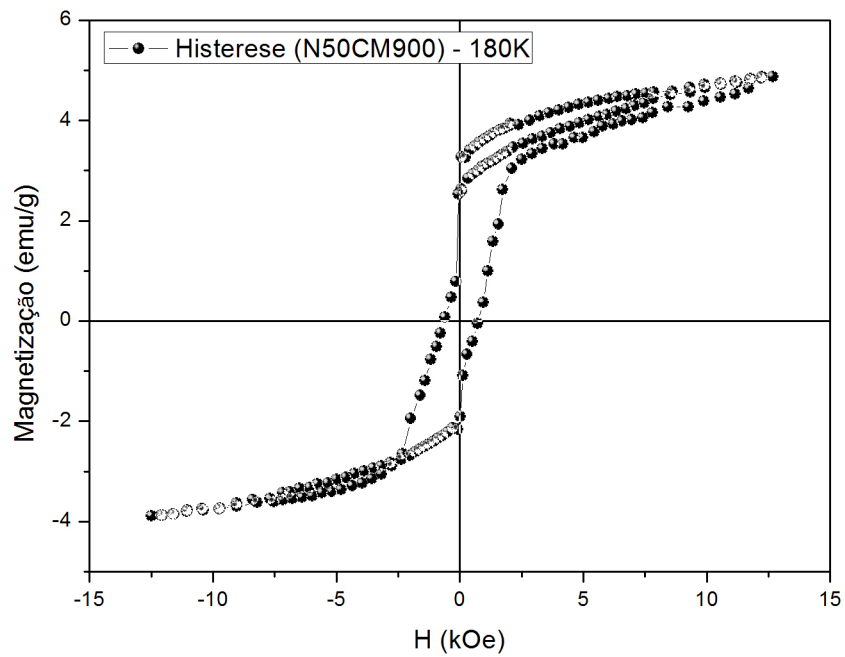
Para a amostra N50CM900 na figura 32, podemos notar que a desmagnetização ocorre a partir de 180K. As figuras 29, 30 e 31 apresentam medidas de histerese dessa amostra, para as temperaturas de 10, 180 e 300K, respectivamente.

Figura 33 – Histerese sob campo externo de 10kOe da amostra N50CM900 para 10K.



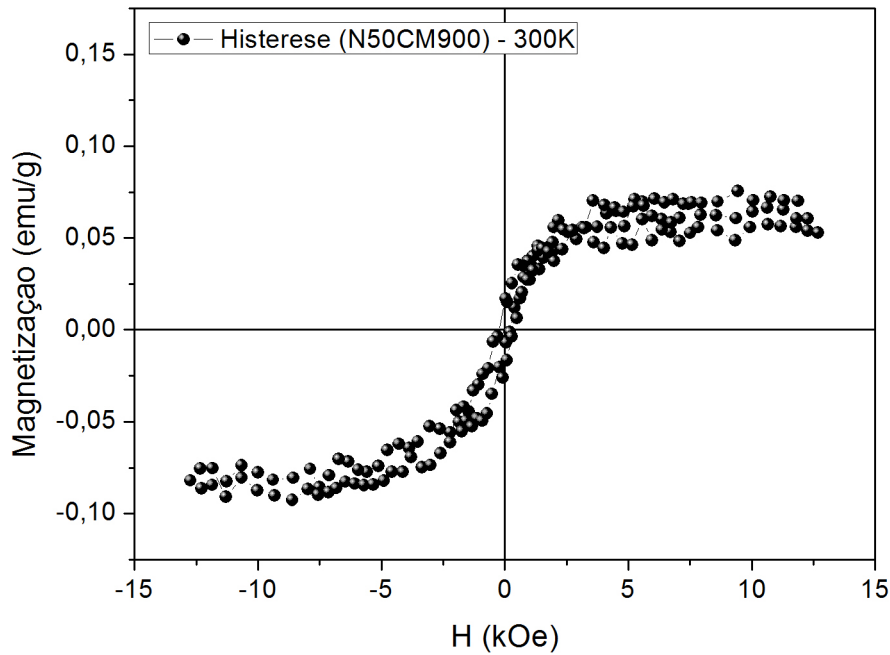
Fonte: Autoria própria.

Figura 34 – Histerese sob campo externo de 10kOe da amostra N50CM900 para 180K.



Fonte: Autoria própria.

Figura 35 – Histerese sob campo externo de 10kOe da amostra N50CM900 para 300K.



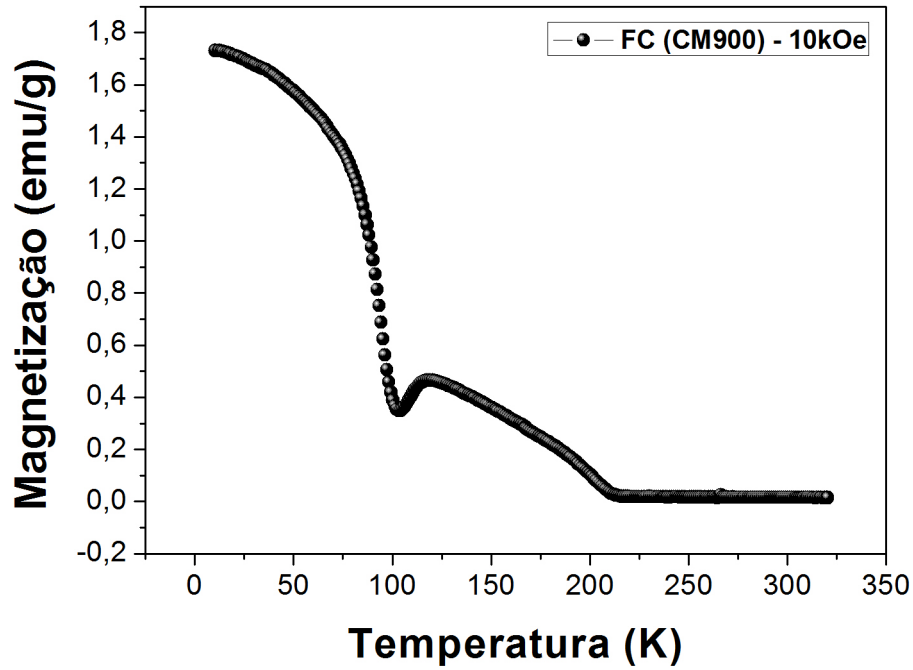
Fonte: Autoria própria.

Em 300K (figura 35) a saturação magnética ocorre em aproximadamente 0,8 emu/g, mostrando uma resposta magnética fraca. Em 10K (figura 33) e 180K (figura 34) a saturação ocorre em aproximadamente 5 emu/g e notamos que há uma competição entre uma fase magneticamente mole e uma magneticamente dura, pelo deslocamento no ciclo da histerese magnética, o que pode ser explicado pela presença de duas fases identificadas por DRX, sendo NiMn_2O_4 magneticamente mole e Co_2MnO_4 magneticamente dura.

Na figura 34 notamos um deslocamento no eixo da magnetização, esse fato está relacionado a um artefato da medida, onde a amostra já apresenta magnetização devido "enxergar" o campo remanente na bobina.

Para a amostra CM900, temos a figura 36 que mostra a curva da análise FC, onde podemos notar que a amostra inicialmente apresenta um comportamento ferromagnético até aproximadamente 100K onde ocorre um bloqueio magnético, a partir de aproximadamente 215K a amostra apresenta um comportamento paramagnético. Podemos notar também que a amostra CM900 apresenta uma baixa magnetização.

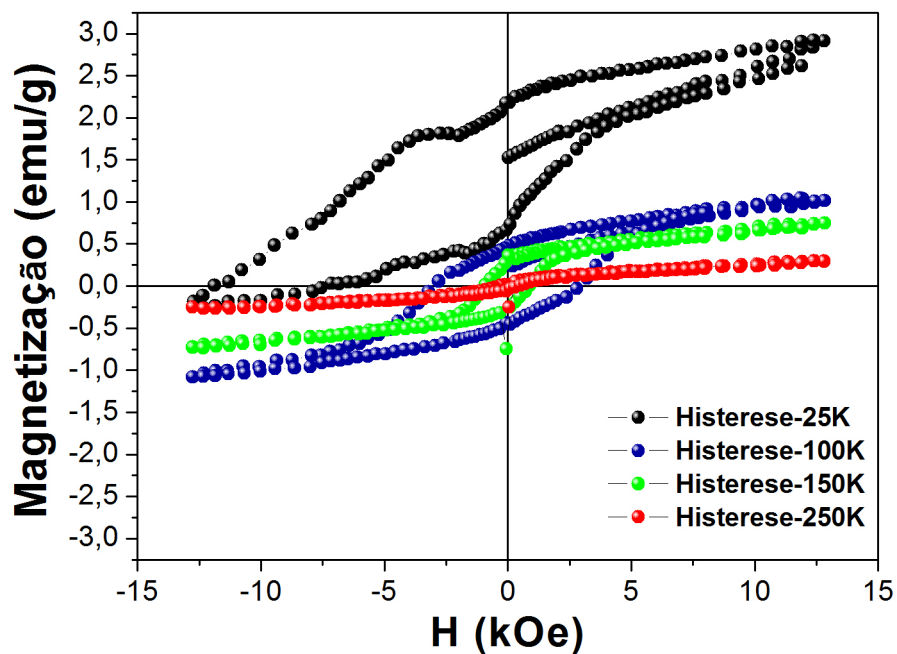
Figura 36 – Medida de magnetização à baixa temperatura sob campo externo de 10kOe da amostra CM900.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 37 mostra as curvas de histerese nas temperaturas 25, 100, 150 e 250K, sob a presença de um campo externo de 10kOe.

Figura 37 – Histerese sob campo externo de 10kOe da amostra CM900 para 300K.



Fonte: Autoria própria.

Na figura 37 observamos que com o aumento de temperatura há uma diminuição no eixo de magnetização para 100K notamos que a saturação é de aproximadamente 1emu/g, sugerindo a perda da força da fase ferrimagnética. Em 250K a saturação é de aproximadamente 0,25emu/g, apresentando um comportamento paramagnético devido a característica linear da histerese.

Na histerese a 25K nota-se um deslocamento do centro no eixo de magnetização e de coercividade. Podemos relacionar ao fenômeno de *exchange bias* o deslocamento no eixo de coercividade, pela presença das duas fases identificadas por DRX. O deslocamento no eixo da magnetização pode estar relacionado a alta anisotropia no acoplamento magnético de uma das fases identificadas, no qual foi necessário um alto campo coercivo para reduzir a magnetização do material.

6 CONCLUSÃO

A formação de estruturas cristalinas para todas as amostras aconteceu concomitantemente com a saída da matéria orgânica a uma temperatura entre 300 a 350°C, produzindo um material aglomerado e que não se distribuem de forma homogênea.

A fase identificada nas amostras com pouco ou nada teor de cobalto é o espinélio cúbico de grupo espacial $Fd\bar{3}m$. Para as amostras com maior teor de cobalto foi identificada a presença de mais de uma fase uma do tipo espinélio tetragonal de grupo espacial $I4_1/amd$, predominante seguida de uma cúbica com grupo espacial $Fd-3m$, ocorrendo uma precipitação em forma de óxido de cobalto na amostra CM900.

Na estrutura do tipo espinélio cúbico sintetizada há uma predominância dos átomos de manganês para o sítio tetraédrico, compartilhado com uma pequena quantidade de níquel e cobalto. A maior parte dos átomos níquel ocupa preferencialmente os sítios octaédricos que divide com a menor parte dos átomos de manganês.

O método de Rietveld se mostrou muito eficiente e atende as necessidades para caracterização estrutural das fases dos sistemas óxidos ternários, mas exige conhecimentos algébricos, mineralógicos e cristalográficos para um rápido desempenho de suas funções.

As amostras com até 50% de cobalto apresentam comportamento ferrimagnético e dependendo dos sítios de substituição, o cobalto pode reforçar esse comportamento.

7 TRABALHOS FUTUROS

Sintetizar um número maior de amostras, com um controle maior das variáveis, que podem influenciar na composição e morfologia do material, como pH e rampa de temperatura;

Calcular a energia de ativação e cinética por métodos não isotérmicos utilizando a equação de Kissinger modificado;

Realizar medidas de valência atômica para determinar a razão de Mn^{+3}/Mn^{+4} , para relacionar com as medidas de magnetismo;

Aplicar as nanopartículas dos óxidos ternários de manganês, níquel e cobalto em termistores.

REFERÊNCIAS

- ALS-NIELSEN, J.; McMORROW, D. **Elements of Modern X rays Physics**. 2nd ed. John Wiley and Sons, Ltd, 2011.
- ASBRINK, S.; WASKOWSKA, A.; DROZD, M.; TALIK, E. 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.
- ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **The Science and Engineering of Materials**. 4. ed. Thomson Books/Cole., 2003.
- ATKINS, P. W. **Físico-química**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1994.
- BORGES, F. M. M.; MELO, D. M. A.; CÂMARA, M. S. A.; MARTINELLI, A. E.; SOARES, J. M.; ARAÚJO, J. H.; CABRAL, F. A. O. Magnetic behavior of nanocrystalline MnCo_2O_4 spinels. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 302, p. 273–277, 2006.
- BRAGG, W. H. The structure of the spinel group of crystal. *Philosophical Magazine*, v. 30, n. 176, p. 305–315, 1915.
- COSTA, A. C. F. M.; RAMALHO, M. A. F.; NEIVA, L. S.; ALVE JR, S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 23, n. 7, p. 14–19, 2007.
- CULLITY, B. D. **Elements of X-ray Diffraction**. Addison Wesley Publishing Company. Inc, New York, 1956.
- FAGAN, J. G; AMARAKOON, V. R. W. Reliability and reproducibility of ceramics sensors: Part 1: NTC Thermistor. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v. 72, 1993.
- FERREIRA, R. A. **Estudo de síntese e caracterização em sistemas magnéticos de estrutura do tipo espinélio: NiMn_2O_4 e CoMn_2O_4** . 2010. 89 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade Estadual Paulista , Bauru, 2010.
- FERREIRA, R. A.; TEDESCO, J. C. G.; BIRK, J. O.; KALCEFF, W.; YOKAICHIYA, F.; RASMUSSEN, N.; PEÑA, O.; HENRY, P. F.; SIMEONI, G. G.; BORDALLO, H. N.; LISBOA FILHO, P. N. Ferrimagnetism and spin excitation in a Ni-Mn partially inverted spinel prepared using a modified polymeric precursor method. *Materials Chemistry and Physics*, v. 146, n. 7, p. 58–64, 2014.
- GAMA, L.; PAIVA SANTOS, C. O.; VILA, C.; LISBOA FILHO, P. N.; LONGO, E.

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

GOBBO, L. A. **Aplicação da Difração de raios-X e Método de Rietveld no Estudo de Cimento Portland** 2009. Tese de Doutorado (Instituto de Geociências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

GONÇALVES, N. de S. **Síntese e caracterização de nanopartículas de ferritas de níquel e de cobalto preparadas pelo método sol-gel proteico**. 2011. 120 P. Tese de Doutorado em Física (Programa de Pós-Graduação em Física) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

JENKINS, R; SNYDER, R. L. **Introduction to X-ray Powder Diffractometry**. John Wiley, New York, 1996.

KALAI-SELVAN, R.; AUGUSTIN, C. O.; BERCHMANS, L. J.; SARASWATHI, R. Combustion synthesis of CuFe_2O_4 . *Material Research Bulletin*, v. 38, p. 41–54, 2003.

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

KIKUKAWA, N.; TAKEMORI, M.; NAGANO, Y.; SUGASAWA, M.; KOBAYASHI, S. Synthesis and magnetic properties of nanostructured spinel ferrites using a glycine–nitrate process. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 284, p. 206–214, 2004.

KIM, D. H.; LEE, S.-H.; KIM, K.-N.; KIM, K.-M.; SHIM, I.-B.; LEE, Y.-K. Temperature change of various ferrite particles with alternating magnetic field for hyperthermic application. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 293, p. 320–327, 2005.

KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Solido**. 5 ed. Guanabara Dois, 1978.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-ray Diffraction Procedures.:** for Polycrystalline and Amorphous Materials. 2nd ed. John Wiley and Sons, Inc., 1974.

KÖNIG, U.; PÖLLMANN, H.; ANGÉLICA, R. S. O Refinamento de Rietveld como um método para o controle de qualidade de minérios de ferro. *Revista Escola de Minas*, v. 55, n. 2, 2002.

KUKURUZNYAK, D. A.; MOYER, J. G.; NGUYEN, N. T.; STERN, E. A.; OHUCHI, F.S. 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.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. General Structure Analysis System (GSAS).

Los Alamos National Laboratory Report LAUR, p. 86–748, 2004.

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

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

LIVAGE, J.; HENRY, M.; SANCHEZ, C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Prog. Solid St. Chem*, v. 18, n. 7, p. 259–341, 1988.

MARTÍN DE VIDALES, J. L.; GARCÍA-CHAIN, P.; ROJAS, R. M.; VILA, E.; O., GARCÍA-MARTÍNEZ. Preparation and characterization of spinel-type Mn-Ni-Co-O negative temperature coefficient ceramic thermistors. *Journal of Materials Science*, v. 33, p. 1491 – 1496, 1998.

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

NISHIKAWA, S. Structure of some crystals of the spinel group. *Proceedings of the Physico-Mathematical Society*, v. 8, p. 199–209, 1915.

PAIVA-SANTOS, C. O. **Aplicações do Método de Rietveld e Potencialidades do Método de Scarlett-Madsen**. Instituto de Química. UNESP, São Paulo-SP, 2009.

PARDO, L.; RICOTE, J. **Multifunctional Polycrystalline Ferroelectric Materials Processing and Properties**. Springer, The Netherlands, UK, 2011.

PATHAK, L. C.; MISHRA, S. K. A. A review on the synthesis of Y-Ba-Cu-oxide powder. *Superconductor Science Technology*, v. 18, p. 67–89, 2005.

PEÑA, O.; CAILLEAUX, X.; PIRIOU, B.; DEL CANTO, M.; ABARCA, S.; RIOS, E.; ORTIZ, J.; GAUTIER, J. L.; LISBOA FILHO, P. N.; MOURE, C. Magnetic properties of $\text{Cu}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ and $\text{Ni}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ solid solutions. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 27, n. 13-15, p. 3911–3914, 2007.

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

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

ROHRER, G. S. **Structure and Bonding in Crystalline Materials**. Cambridge

University, 2004.

SCHELLER, T. **O Método Rietveld: Fundamentos Teóricos e Aplicação Usando o Programa FullProf.** Pós Graduação em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará., 2010.

SCHERRER, P. Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Mathematisch-Physikalische Kl, Nachr Ges Wiss Göttingen, Germany*, p. 98–100, 1918.

SHEN, Y.; NAKAYAMA, T.; ARAI, M.; YANAGISAWA, O.; IZUMI, M. Magnetic phase transition and physical properties of spinel-type nickel manganese oxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 63, p. 947–950, 2002.

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

TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. *Journal of Applied Crystallography*, v. 34, p. 210 – 213, 2001.

VAN GRIEKEN, R. E.; MARKOWICZ, A. A. **Handbook of X-ray spectrometry.** 2nd, Marcel Dekker, New York, Basel, 2002.

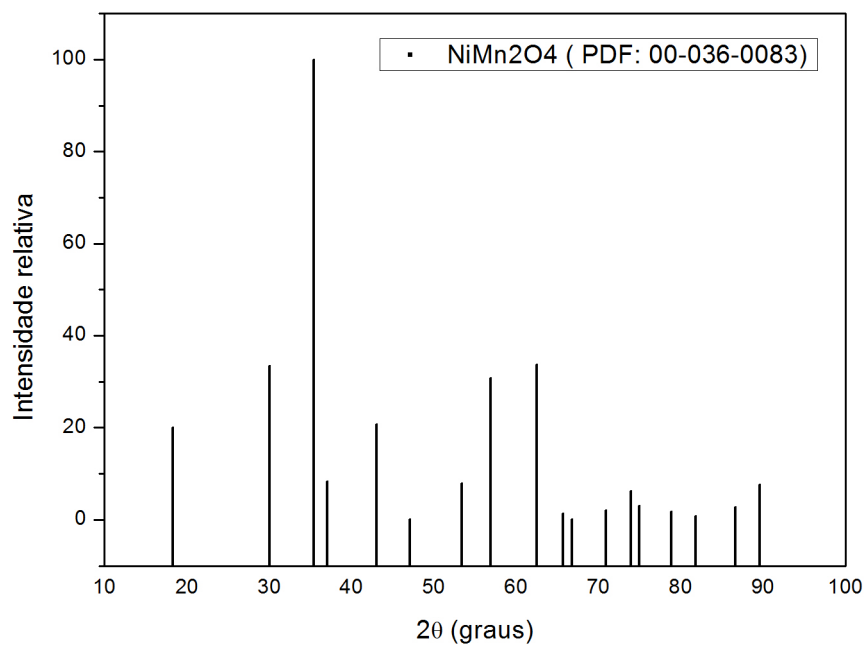
WANG, W.; LIU, X.; GAO, F.; TIAN, C. Synthesis of nanocrystalline $\text{NiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ powders for NTC thermistor by a gel auto-combustion process. *Ceramics International*, v. 33, p. 459–462, 2007.

XAVIER, C. S. **Pigmentos nanométricos, constituídos por ferritas, obtidos pelo método dos precursores poliméricos.** 2006. 96 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

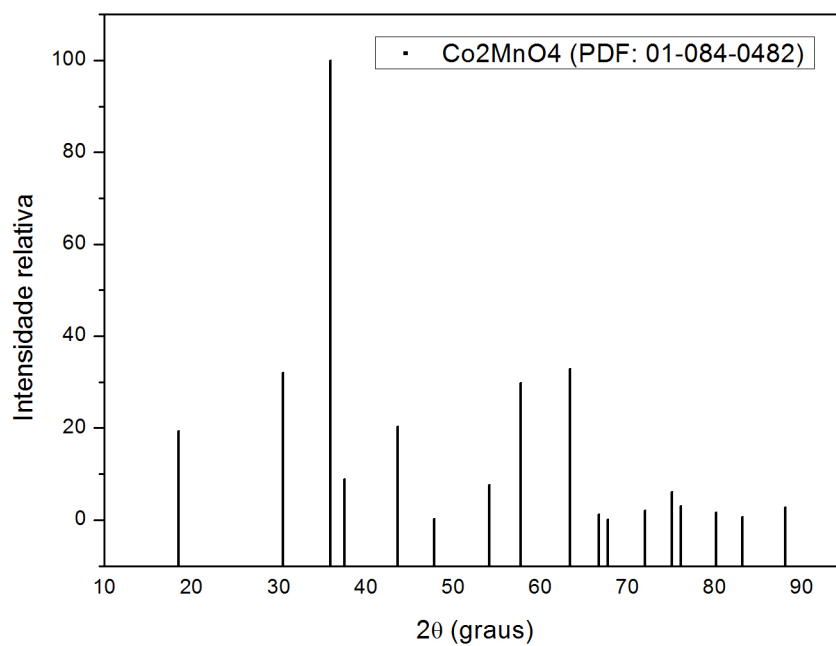
YANG, Y. M.; OUT, P.; ZHAO, B. R.; ZHAO, Y. Y.; LI, L.; RAN, Q. Z.; Y., JIN R. Characterization of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ bulk samples prepared by citrate synthesis and solid-state reaction. *Journal of Applied Physics*, v. 66, n. 1, p. 312–315, 1989.

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

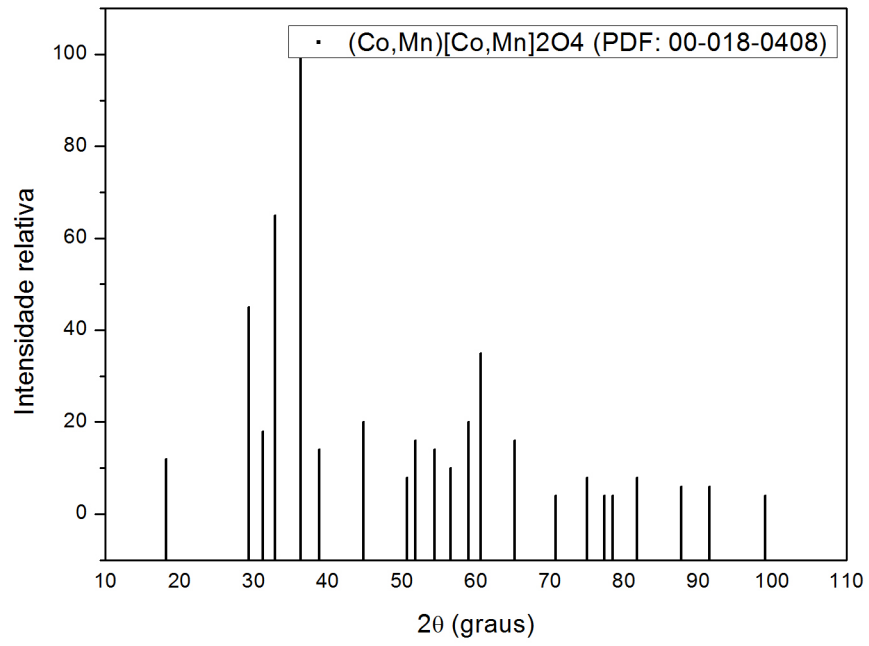
ANEXO A – Fichas cristalográficas das fases identificadas na difração de raios X.



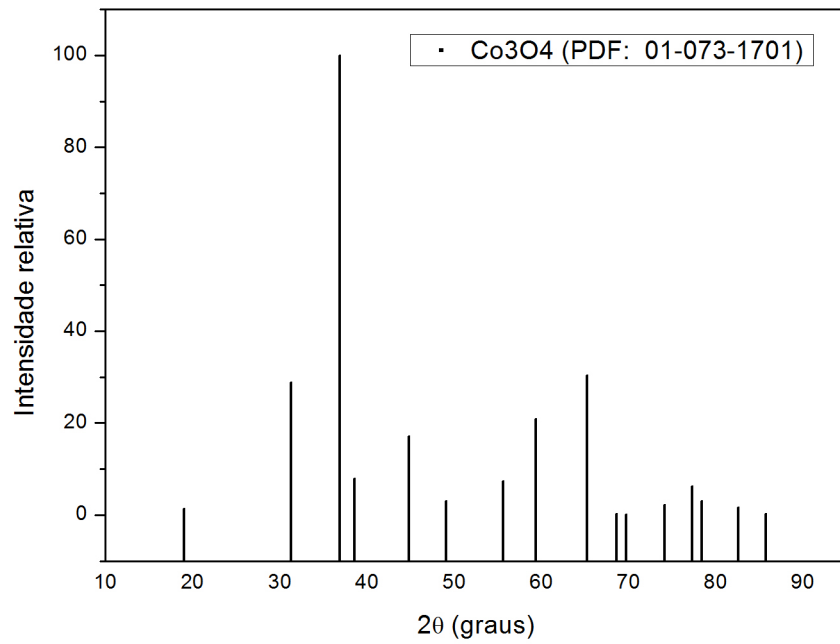
Fonte: (International Centre for Diffraction Data, 1997).



Fonte: (International Centre for Diffraction Data, 1997).



Fonte: (International Centre for Diffraction Data, 1997).



Fonte: (International Centre for Diffraction Data, 1997).